



HAL
open science

Nanosystèmes fluorescents photoactivables à amplification géante

Nicolas Fabre

► **To cite this version:**

Nicolas Fabre. Nanosystèmes fluorescents photoactivables à amplification géante. Bactériologie. Université Paris-Saclay, 2022. Français. NNT : 2022UPASF020 . tel-03924524

HAL Id: tel-03924524

<https://theses.hal.science/tel-03924524>

Submitted on 5 Jan 2023

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.

Nanosystèmes fluorescents photoactivables à amplification géante

Photoswitchable fluorescent nanosystems with giant amplification

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 571, sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : ENS Paris-Saclay

Thèse préparée au laboratoire de **PPSM (Université Paris-Saclay,
ENS Paris-Saclay, CNRS)**,
sous la direction de **Rémi Métivier**, Directeur de recherche CNRS

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 28 mars 2022, par

Nicolas FABRE

Composition du Jury

Sandrine Lévêque-Fort

Directrice de recherche, Université Paris-Saclay

Présidente

Julien Boixel

Chargé de recherche, Université Rennes 1

Rapporteur & Examineur

Andrey Klymchenko

Directeur de recherche, Université de Strasbourg

Rapporteur & Examineur

Chloé Grazon

Chargée de recherche, Université de Bordeaux

Examinatrice

Michel Sliwa

Directeur de recherche, Université Lille 1

Examineur

Rémi Métivier

Directeur de recherche, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

« Dieu ne joue pas aux dés »

Albert Einstein

À mes parents,

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour avoir évalué ce travail de thèse : Julien Boixel et Andrey Klymchenko en tant que rapporteurs, Chloé Grazon, Sandrine Lévêque-Fort et Michel Sliwa en tant qu'examineurs. Je souhaite également saluer et remercier à nouveau Julien pour son rôle de CST. Les discussions que nous avons pu avoir ont été très profitables.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) de l'École Normale Supérieure Paris-Saclay. Dirigé par le Pr. Fabien Miomandre que je remercie pour son accueil.

Je remercie sincèrement Rémi mon directeur de thèse. Merci de m'avoir fait confiance à l'issue de mon stage de M2 pour poursuivre l'aventure au cours de cette thèse. Merci pour ton aide précieuse au cours de cette thèse. J'ai adoré nos discussions concernant les expériences, les données, le post-thèse, et sur divers sujets. Tu as toujours eu à cœur que tout se déroule dans les meilleures conditions et j'ai appris énormément de choses à tes côtés. Merci !

Je tiens également à saluer les membres de l'équipe "RM". Merci à Guillaume, pour son humour et pour les discussions scientifiques, et surtout celles sur le Japon. Merci à Keitaro pour les discussions sur les DAEs mais aussi sur la cuisine japonaise. Et un énorme merci à Arnaud, le "maître des lasers". Merci pour ta patience, ta disponibilité et ta gentillesse. Sans toi de nombreuses expériences n'auraient pas pu voir le jour.

Je tiens à saluer et remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu côtoyer au laboratoire pour les discussions scientifiques (ou non !) et leurs aides, et en particulier l'ensemble des membres du labo "CA-RM", ce fût un réel plaisir de partager le laboratoire avec vous et de synthétiser des produits dans la bonne humeur. Mention spéciale pour Benjamin avec qui j'ai partagé un séjour au Japon et qui a donné lieu à des expériences chimiques parfois inédites. Merci également à Stéphane pour son aide précieuse pour la purification des composés sur HPLC.

Ces travaux ont pu avancer grâce à des supers collaborateurs. J'adresse un très grand merci au Pr. Tsuyoshi Fukaminato. Je le remercie pour sa disponibilité et surtout sa bienveillance. Et

également merci de m'avoir initié au photochromisme dès mon stage de L3 et de m'avoir fait découvrir de nouvelles choses à Kumamoto. ありがとうございます! Je remercie chaleureusement le Pr. Jiro Abe pour m'avoir accueilli dans son laboratoire au cours de ma thèse. Ce fût très instructif et productif et je le remercie pour tout les conseils qu'il a pu me prodiguer au cours de ce séjour. Je le remercie également pour la découverte de la culture japonaise, les restaurants, karaoké et tant d'autres. Je salue également Katsuyah Mutoh pour son aide précieuse concernant la synthèse et son efficacité redoutable. Je remercie aussi Aya Kometani qui m'a énormément aidé dans ce nouveau laboratoire et qui a su m'orienter pour que je puisse mener a bien mes synthèses et pour les visites de Tokyo. Merci aussi à Ayako pour ses conseils et à Yuki pour les ramens ! Et il n'y a pas besoin de partir à l'autre bout du monde pour avoir d'excellents collaborateurs, parfois 1h de train sont suffisantes ! Je remercie donc Michel pour son accueil et son aide précieuse pour les expériences d'absorption transitoires. J'ai énormément apprécié nos discussions que ce soit pour déterminer des dynamiques à l'état excité ou sur d'autres sujets. Merci aussi à Lucas pour son support technique et son expertise.

J'ai eu la chance de réaliser une mission d'enseignement au sein du département de chimie de l'ENS et je tiens à saluer toutes personnes que j'ai pu côtoyer au cours cette mission. Je remercie Jonathan Piard pour sa gentillesse et l'aide qu'il a pu m'apporter au cours de ces enseignements. Je remercie également Joanne Xie pour m'avoir fait confiance en me donnant la possibilité de réaliser des cours en licence.

Je souhaite aussi remercier les stagiaires que j'ai encadré et qui ont contribuées à ce travail de thèse. Lysa pour son énergie et sa curiosité débordante. Célia "Princesse Charlotte aux Fraises" pour sa rigueur, motivation et ses dessert délicieux. Léa pour son aide précieuse en fin de thèse, son dynamisme et sa bonne humeur (et bon courage avec Rémi et Keitaro !).

Un énorme merci aussi à mes immergés. Jérôme, Quentin et Sacha. Vous avez été de super immergés, dynamique, rigoureux et surtout très motivés (pleins d'heures supp' !). Je garde d'excellents souvenirs avec vous.

Ensuite, je remercie l'ensemble des doctorants et post-doctorants avec qui j'ai pu échanger au cours de mon passage au laboratoire et qui ont contribué à l'aventure de ma thèse. Merci à Ayedah et Jonathan pour le "pâtisserie challenge", j'ai apprécié manger des desserts avec vous.

Remerciements

Je tiens à saluer Issam, j'ai énormément apprécié nos discussions chimiques, footballistique et en tout genre, rendez-vous au Steak Factory ou à La Boule. Un grand merci à Jonathan, mon voisin de bureau pendant ces années de thèse. Merci pour tes supers montages photos, les raids sur PoGo et les bons moments passés ensemble qu'ils soient chimiques ou non ! Et un énorme merci pour la RMN ! Et merci aussi à Céline, ce fut un réel plaisir de partager cette expérience qu'est la thèse en ta compagnie. Que de chemin parcouru depuis 2014 ! Nos pauses thés dans l'après-midi vont me manquer.

Enfin, je souhaite saluer mes amis de la team "Magistère-ENS" : Anthony, Blaise, Émile, Émilie, Gabriel, Jean-Baptiste, Jimmy, Justine, Lucie, Marie, Meije et Timothé. Merci à tous, vous avez tous été un soutien sans faille depuis notre rencontre. Spécial dédicace également à Maxime et Menzo.

Pour terminer, je souhaite remercier ma famille. Merci à Gérard, Julien, Mélanie, Damien Maxwel et Junior pour votre soutien et encouragements. Merci aussi à Robert, Anne-Marie, Dominique, Franck, Amélie, Mathilde, Morgan, Mimi, Goupsi et Jana. Une mention spéciale à Gus et Kobe pour leur soutien lors de la rédaction. Merci à ma sœur, Mélanie, pour son soutien, ses relectures, cimer Vi' tu gères ! Et enfin, merci à mes parents, Françoise et Jean-Louis, qui m'ont toujours encouragé et accompagné dans tout ce que j'ai entrepris. Vous êtes un soutien indéfectible, merci.

La meilleure pour la fin, merci à Nathalie, ma future femme, de me supporter, de m'épauler, de m'aider à me surpasser. Merci pour tout ce que l'on partage, le meilleur reste à venir.

Table des matières

Liste des abréviations	14
Introduction générale	17
Chapitre 1 : Les (nano)systèmes photochromes et fluorescents : des principes aux applications	21
1. LE PHOTOCHROMISME	22
1.1. Définitions et généralités	22
1.2. Présentation de familles photochromes	24
2. LES DIARYLETHENES	28
2.1. Présentation générale	28
2.2. Étude théorique et dynamique de la réaction photochrome	30
2.3. Propriétés et performances	32
2.4. Applications	38
3. DES HEXAARYLBISIMIDAZOLES AUX COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS	41
3.1. Présentation de la famille des HABIs	42
3.2. Vers des paires de radicaux liées	44
3.3. Obtention des photochromes négatifs	48
4. LA FLUORESCENCE	53
4.1. Absorption et voies de désexcitation	53
4.2. Caractérisations et propriétés de la fluorescence	55
4.3. Inhibition de la fluorescence	56
4.4. Transfert d'énergie résonant par interaction dipôle-dipôle : la théorie de Förster.	60
4.5. Microscopie de fluorescence et techniques de super-résolution	62
4.6. Systèmes photochromes et fluorescents	65
5. VERS DES NANOMATERIAUX PHOTOCHROMES FLUORESCENTS	72
5.1. Nanoparticules photochromes	72
5.2. Nanoparticules photochromes et fluorescentes	74
6. OBJECTIFS DE LA THESE	84
6.1. Utilisation de photochromes positifs : modulation "ON-OFF" avec effet d'amplification géant en NP	85
6.2. Utilisation de photochromes négatifs : modulation "OFF-ON" et prémices d'un effet d'amplification	86
Chapitre 2 : Modulation "ON-OFF" de la fluorescence : synthèse et mécanismes photophysiques de la photocommutation au sein de dyades photochromes-fluorophores	89
1. PRESENTATION DES COMPOSES MODELES DAE ET PDI	90
1.1. Le composé photochrome : le diaryléthène (DAE)	90

Table des matières

1.2.	Le composé fluorescent : le pérylène diimide (PDI)	103
2.	PRESENTATIONS DES DYADES	111
2.1.	Synthèse des dyades	111
2.2.	Préparation et caractérisation des NPs	118
2.3.	Spectroscopie stationnaire	120
2.4.	Détermination du rendement quantique de fluorescence	124
2.5.	Calculs théoriques	125
2.6.	Caractérisation du transfert d'énergie de type Förster	130
3.	MODULATION DE LA FLUORESCENCE SOUS IRRADIATION	132
3.1.	Modulation de fluorescence en solution	133
3.2.	Modulation de fluorescence en NPs : vers un effet d'amplification géant	136
3.3.	Profil de réapparition de la fluorescence	140
4.	PHOTOCINETIQUES DES DYADES	143
4.1.	Nouveau modèle photocinétique	143
4.2.	Applications aux dyades en solution	145
4.3.	Applications aux dyades en NP : obtention d'un "pseudo-ordre zéro"	149
	CONCLUSION	155
Chapitre 3 : Caractérisation des phénomènes de transfert d'énergie par spectroscopie résolue en temps		159
1.	DECLINS DE FLUORESCENCE	160
1.1.	Étude en solution	161
1.2.	Étude en NPs	163
2.	ABSORPTION TRANSITOIRE PAR EXCITATION FEMTOSECONDE	166
2.1.	Résultats en solution	168
2.2.	Résultats en suspension colloïdale dans l'eau	181
3.	ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE	190
3.1.	Objectifs de mesures	190
3.2.	Mesures d'anisotropie stationnaire	191
3.3.	Mesures d'anisotropie résolue en temps	196
	CONCLUSION	199
Chapitre 4 : Microscopie de fluorescence champ large et confocale de nanoparticules individuelles photochromes-fluorescentes		201
1.	ÉTUDE EN MICROSCOPIE CHAMP LARGE	202
1.1.	Présentation du montage de microscopie en champ large	202
1.2.	Résistance au photoblanchiment	204
1.3.	Photomodulation de la fluorescence	205

2.	ÉTUDE EN MICROSCOPIE CONFOCALE	210
2.1.	Présentation du montage	210
2.2.	Résistance au photoblanchiment	211
2.3.	Photomodulation de la fluorescence	213
2.4.	Méthodologie d'auto super-résolution optique	217
	CONCLUSION	220

Chapitre 5 : Synthèse et étude des unités moléculaires photochromes négatifs et fluorophores 223

1.	SYNTHESE DES COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS ET DES FLUOROPHORES	224
1.1.	Synthèse du précurseur des composés photochromes négatifs Bn-Imd-TPA et Bn-Imd-Br .	225
1.2.	Synthèse du composé Bn-Imd-Br	226
1.3.	Synthèse du composé Bn-Imd-TPA	227
1.4.	Synthèse du composé fluorophore BTD-amide	228
2.	ÉTUDE PHOTOPHYSIQUE ET MODELISATION	228
2.1.	Photochrome négatif : le composé Bn-Imd-TPA	228
2.2.	Photochrome négatif : le composé Bn-Imd-Br	236
2.3.	Photochrome négatif : le composé Bn-Pic1	241
2.4.	Photochrome négatif : le composé Bn-Pic2 .	243
2.5.	Fluorophore : le composé BTD-amide	245
2.6.	Fluorophore : le composé Bodipy	246
3.	CARACTERISATION DE L'ESPECE INTERMEDIAIRE BI-RADICALAIRE POUR LES COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS	
	BN-IMD	247
3.1.	Cas du composé Bn-Imd-TPA	248
3.2.	Cas du composé Bn-Imd-Br	250
	CONCLUSION	252

Chapitre 6 : Vers une modulation "OFF-ON" de la fluorescence : combinaison de photochromes négatifs et de fluorophores 255

1.	PRINCIPE	256
2.	MODULATION EN POLYMERE : ETUDES PRELIMINAIRES	257
2.1.	Choix du polymère	257
2.2.	Choix des associations photochromes fluorophores	258
2.3.	Choix de la concentration en espèces photochromes et fluorophores	260
2.4.	Préparation du film mince polymère	262
3.	CAS DU COUPLE BN-PIC1/BTD-AMIDE EN MATRICE POLYMERE	262
4.	CAS DU COUPLE BN-IMD-TPA/ BODIPY EN MATRICE POLYMERE	268
4.1.	Échantillon de Bodipy seul	268

4.2.	Échantillon mixte de Bn-lmd-TPA /BODIPY	268
4.3.	Étude sous irradiation de l'échantillon mixte	270
4.4.	Prémices d'un effet d'amplification géant	277
5.	MODULATION EN NANOPARTICULES	281
5.1.	Choix des systèmes utilisés	281
5.2.	Les NPs organiques	282
5.3.	Les NPs polymères	284
5.4.	Les NPs de silice	287
	CONCLUSION	290
	Conclusion générale et perspectives	293
	Matériel et méthodes	299
1.	PRODUITS ET SOLVANTS	301
2.	PURIFICATION	301
3.	ANALYSES	301
4.	PREPARATIONS DES NP	302
4.1.	NP organiques	302
4.2.	NP de silice	302
4.3.	NP polymères	302
5.	CARACTERISATIONS DES NP	303
5.1.	Microscopie AFM	303
5.2.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	304
5.3.	Nanoparticles tracking analysis (NTA)	304
5.4.	Zétamétrie	304
6.	SOURCES D'IRRADIATION	304
7.	FILTRES INTERFERENTIELS	306
8.	FILTRES PASSE HAUT ET DICHROÏQUE	308
9.	MESURES DE PUISSANCES	309
10.	MESURES DE SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE	309
10.1.	Appareils	309
10.2.	Rendements quantiques de fluorescence	310
10.3.	Rendements quantiques de photochromisme	310
10.4.	Mesures d'absorption et de fluorescence simultanées	311
11.	MESURES DE SPECTROSCOPIE RESOLUES EN TEMPS	312
11.1.	Déclins de fluorescence	312
11.2.	Spectroscopie transitoire femtoseconde	313
11.3.	Spectroscopie transitoire nanoseconde	314

12.	MESURES MICROSCOPIES DE FLUORESCENCE	315
12.1.	Préparation des lamelles de verre	315
12.2.	Microscopie champ large	315
12.3.	Microscopie confocal	315
13.	MODELISATION MOLECULAIRE	316
13.1.	Calculateur et logiciel	316
13.2.	Optimisation de géométrie	316
13.3.	TD-DFT	316
14.	PROTOCOLES DE SYNTHESSES ORGANIQUES	317
14.1.	Synthèses de composés DAE	317
14.2.	Synthèses du composé PDI et ses dérivés	323
14.3.	Synthèses des dyades DAE-PDI , PDI-DAE-PDI et DAE-PDI-DAE	326
14.4.	Synthèses des composés Bn-lmd-TPA et Bn-lmd-Br	329
14.5.	Synthèse du BTD-amide	335
14.6.	Synthèse des composés m1, m2 et P1	336
Annexes		339
1.	PRINCIPE DE L'ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE STATIONNAIRE	340
1.1.	Définition de l'anisotropie	340
1.2.	Théorie de l'anisotropie	341
1.3.	Causes de dépolarisation	344
1.4.	Mesure d'anisotropie	345
2.	IMAGES AFM ET DISTRIBUTIONS DE TAILLES AFM, NTA ET DLS POUR LES DYADES DAE/PDI	347
2.1.	DAE	347
2.2.	PDI	348
2.3.	DAE-PDI-DAE	349
3.	CALCULS TD-DFT DYADES DAE/PDI	350
3.1.	DAE-PDI-DAE	350
3.2.	PDI-DAE-PDI	351
Références		352

Liste des abréviations

ACQ : phénomène d'extinction par agrégation (aggregation-caused-quenching)

AFM : microscopie à force atomique

AIE : émission induite par agrégation

AIEE : exaltation de l'émission induite par agrégation

BODIPY: bore-dipyrométhène

BTD : benzothiadiazole

Bn-Imd : bi-naphyles dimères d'imidazole ponté

Bp-Imd : bis-phényl dimère d'imidazole ponté

Bn-Pic : complexes de bis-naphthyl phénoxy-imidazole

CASSCF : méthode de champ multi-configurationnel auto cohérent

DAE : diaryléthène

DAS : spectres associés à l'évolution temporelle (Decay Associated Spectra)

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DLS : diffusion dynamique de la lumière

EPS-XXX : état photostationnaire à XXX nm

FF: forme fermée

FIFO: "First in First out" mode

FO : forme ouverte

FRET : Transfert d'énergie résonnant de type Förster

FWHM: largeur à mi-hauteur (Full width at half maximum)

GSD: Ground State Depletion

HABI: Hexaaryl-bisimidazole

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

IC : intersection conique

NPs : Nanoparticules

NTA : analyse du suivi individuel de particules

NTO : Orbitale de Transition Naturelle

N-Imd : dimère d'imidazole ponté naphthalène

OFET : transistors à effet de champ organiques

Liste des abréviations

OM : orbitale moléculaire

OPA : oscillateur paramétrique amplifié

P-Dots : "polymer-dots"

PABI : pentaarylbisimidazole

PALM : Photo-Activation Localization Microscopy

PIC : complexes radicalaires phenoxy-imidazole

PC-Imd : dimère d'imidazole ponté paracyclophane

PDI : pérylène diimide

PSF : Fonction d'étalement du point (Point spread function)

RAFT : polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation

RESOLFT: Reversible Saturable Optical Fluorescent Transition

STED: Stimulated Emission Depletion

STORM : Stochastic Optical Reconstruction Microscopy

TCSPC : méthode de comptage de photons uniques corrélés en temps

TD-DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

THF : Tétrahydrofurane

TPIR : radical triphénylimidazole

UV : ultraviolet

Liste des grandeurs physiques

C : Concentration / mol L⁻¹

Φ_{Fluo} : rendement quantique de fluorescence

$\Phi_{\text{A} \rightarrow \text{B}}$: rendement quantique de photochromisme de A vers B

λ : longueur d'onde

R_0 : rayon de Förster

κ^2 : facteur d'orientation

ϵ : coefficient d'absorption molaire /mol⁻¹ L cm⁻¹

k_X : constante de vitesse associé à un phénomène

τ_X : durée de vie associé à un phénomène

α_{FF} : taux de conversion d'un photochrome en forme fermée

N_A : nombre d'Avogadro

h : constante de Planck

c : célérité de la lumière

Introduction générale

Les molécules photochromes ont suscité un très grand intérêt depuis les années 90 grâce à leur capacité à jouer un rôle d'interrupteurs moléculaires photoactivables.^[1] Le changement d'état des molécules photochromes est réversible et s'accompagne de variations de multiples propriétés physico-chimiques du matériau : absorption, indice de réfraction, fluorescence, réponse mécanique... Cette versatilité est un véritable atout pour les composés photochromes, leur conférant un panel de possibilités, en termes d'applications, très variées, telles que les machines moléculaires, les textiles intelligents, la délivrance localisée dans le temps et l'espace de médicaments, ou encore les méthodes d'imagerie super-résolution.^[2]

En particulier, les composés photochromes sont incontournables pour concevoir des systèmes émissifs photoactivables. Bien que certaines molécules photochromes soient également fluorescentes, la plus grande majorité ne l'est pas : il est nécessaire de leur adjoindre une entité moléculaire fluorescente (appelée fluorophore) qui pourra être "allumée" ou "éteinte" grâce à un processus de transfert d'énergie d'excitation résonant de type Förster avec l'un des deux états du photochrome.^[3,4] Quoique très efficace et prometteuse, cette stratégie a été jusqu'à présent relativement peu mise à profit dans le domaine de l'imagerie, car elle se heurte à plusieurs limites qui constituent de grands enjeux du domaine :

1) Amélioration des performances : les systèmes photochromes-fluorophores doivent montrer de meilleures propriétés en termes de brillance, photostabilité, contraste et vitesse de commutation.

2) Maîtrise des propriétés : les processus et dynamiques de transferts d'énergie au sein de ces (nano)systèmes complexes doivent être mieux décrits et décryptés pour être parfaitement contrôlés et optimisés.^[4-6]

3) Accès à la gamme visible : l'utilisation de lumière UV représente une contrainte importante pour l'usage des systèmes photochromes-fluorophores, une activation grâce à la lumière visible uniquement est souhaitable.

Pour répondre aux deux premiers enjeux énoncés ci-dessus, des efforts importants ont été consacrés ces dernières années à la conception de nouvelles molécules composées d'unités photochromes liées à des unités fluorophores. Lorsqu'elles sont rassemblées au sein de nanoparticules, elles présentent des propriétés sans précédent de photo-activation de fluorescence, jusqu'à l'échelle de la nanoparticule individuelle.^[7] Le confinement d'un très grand nombre de photochromes et de fluorophores dans un très petit volume peut conduire à des effets synergétiques et d'amplification, avec pour conséquence de modifier les dynamiques après excitation des entités moléculaires. La compréhension de ces phénomènes et l'optimisation des nanosystèmes constituent le premier principal objectif de ce travail de thèse (chapitres 2, 3, 4).

Par ailleurs, une nouvelle génération de photochromes dont l'état stable se décolore sous l'effet d'une irradiation ultra-violette, dits "négatifs", a été découverte très récemment.^[8] Pour répondre au troisième enjeu énoncé ci-dessus, l'association de molécules photochromes "négatives" avec des fluorophores adaptés ouvre la possibilité de moduler la fluorescence grâce à une unique illumination dans le visible, tout en autorisant des niveaux de contraste plus élevés qu'avec leurs homologues "positifs".^[9] La conception et l'étude des propriétés de premiers exemples de (nano)matériaux combinant des photochromes négatifs et des fluorophores représentent le second objectif de ce travail de thèse (chapitres 5, 6).

Ce travail de thèse porte donc sur l'étude de la combinaison de molécules fluorescentes avec des photochromes en utilisant à la fois des photochromes "positifs" utilisés classiquement, et "négatifs", dans le but d'obtenir des effets coopératifs au sein de nano-objets.

Le chapitre 1 présente les concepts de photochromisme et de fluorescence pour aboutir aux systèmes photochromes-fluorescents. La présentation des familles de molécules photochromes utilisées au cours de ce travail est détaillée. La conception de nanomatériaux à la fois photochromes et fluorescents aux propriétés originales est également introduite tout comme les applications de ces systèmes, notamment en imagerie.

Le chapitre 2 porte sur la synthèse et l'étude de dyades photochromes-fluorescentes à base de diaryléthène (DAE) et de pérylène diimide (PDI). Leurs propriétés, essentiellement caractérisées par spectroscopie stationnaire et calculs théoriques, sont présentées à la fois en solution et au sein de nanoparticules. L'étude détaillée des photocinétiques de conversion du photochrome

ou encore des profils d'extinction et de restauration de la fluorescence ont été quantifiés et confrontés à des modèles faisant intervenir les processus de transferts d'énergie.

Le chapitre 3 propose une caractérisation plus poussée des phénomènes de transferts d'énergie qui peuvent avoir lieu au sein de ces nanoparticules. Des études de fluorescence résolue en temps et de spectroscopie d'absorption transitoire femto-seconde ont été menées pour élucider les dynamiques à l'état excité qui ont lieu suivant l'état du photochrome. Enfin, des expériences d'anisotropie nous ont renseigné sur les migrations d'énergie à l'œuvre dans ces systèmes.

Le chapitre 4 décrit les résultats préliminaires obtenus dans le cadre de l'application de tels systèmes moléculaires à la microscopie de fluorescence en champ large et confocale.

Le chapitre 5 présente la synthèse de molécules photochromes négatives ainsi que l'étude de leurs propriétés en solution.

Enfin, le chapitre 6 propose plusieurs voies permettant de mettre en interaction deux couples de photochromes négatifs / fluorophores, au sein de films polymères et de nano-objets de diverses natures. La modulation de fluorescence résultant de cette interaction est présentée et discutée.

Chapitre 1 : Les (nano)systèmes photochromes et fluorescents : des principes aux applications

Table des matières :

1.	LE PHOTOCHROMISME	22
1.1.	Définitions et généralités	22
1.2.	Présentation de familles photochromes	24
2.	LES DIARYLETHENES	28
2.1.	Présentation générale	28
2.2.	Étude théorique et dynamique de la réaction photochrome	30
2.3.	Propriétés et performances	32
2.4.	Applications	38
3.	DES HEXAARYLBISIMIDAZOLES AUX COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS	41
3.1.	Présentation de la famille des HABIs	42
3.2.	Vers des paires de radicaux liées	44
3.3.	Obtention des photochromes négatifs	48
4.	LA FLUORESCENCE	53
4.1.	Absorption et voies de désexcitation	53
4.2.	Caractérisations et propriétés de la fluorescence	55
4.3.	Inhibition de la fluorescence	56
4.4.	Transfert d'énergie résonant par interaction dipôle-dipôle : la théorie de Förster.	60
4.5.	Microscopie de fluorescence et techniques de super-résolution	62
4.6.	Systèmes photochromes et fluorescents	65
5.	VERS DES NANOMATERIAUX PHOTOCHROMES FLUORESCENTS	72
5.1.	Nanoparticules photochromes	72
5.2.	Nanoparticules photochromes et fluorescentes	74
6.	OBJECTIFS DE LA THESE	84
6.1.	Utilisation de photochromes positifs : modulation "ON-OFF" avec effet d'amplification géant en NP	85
6.2.	Utilisation de photochromes négatifs : modulation "OFF-ON" et prémices d'un effet d'amplification	86

1. Le photochromisme

1.1. Définitions et généralités

Le photochromisme est défini comme une transformation photoinduite, réversible, entre deux isomères A et B d'une même espèce chimique dont les spectres d'absorption sont différents.^[1] Dans la plupart des cas, c'est un processus unimoléculaire, mais il se peut qu'il soit bimoléculaire dans certaines situations. Cette isomérisation peut aussi s'accompagner d'une modification de la géométrie de la molécule, d'un changement de l'indice de réfraction, des propriétés chimiques, de l'émission de fluorescence... Mais c'est la modification du spectre d'absorption, comme le montre la Figure 1.a, qui est la plus visible et la plus impressionnante comme peuvent en attester les photographies de la Figure 2. Différents mécanismes sont alors possibles pour la réaction photochrome selon la famille de molécules considérée : cela peut être par un transfert de proton, une isomérisation *trans-cis*, une rupture homolytique de liaison ou encore une photocyclisation. L'état B ainsi obtenu peut-être stable (à température ambiante et à l'échelle de temps de l'expérimentateur), dans ce cas la réaction retour vers l'état A se fait exclusivement via une irradiation lumineuse à une longueur d'onde où le composé B absorbe. On parle alors de photochromisme de type P (photochimique). En revanche, si l'état B est métastable, la réaction retour vers A se produit également de façon spontanée via un retour thermique. On parle alors de photochromisme de type T (thermique).

On peut distinguer deux autres types de photochromisme qui sont représentés en Figure 1.b-c :

- Le photochromisme positif ou direct, pour lequel, le composé A est incolore et se colore sous irradiation UV.
- Le photochromisme négatif ou inverse, pour lequel, le composé A est coloré et se décolore sous irradiation visible.

Le photochromisme peut être observé à la fois en solution et à l'état solide comme l'illustre la Figure 2.^[10] Mais il est également possible d'observer ces isomérisations en film polymère, cristaux liquides ou encore au sein de nanoparticules (NPs).^[11-13]

1. Le photochromisme

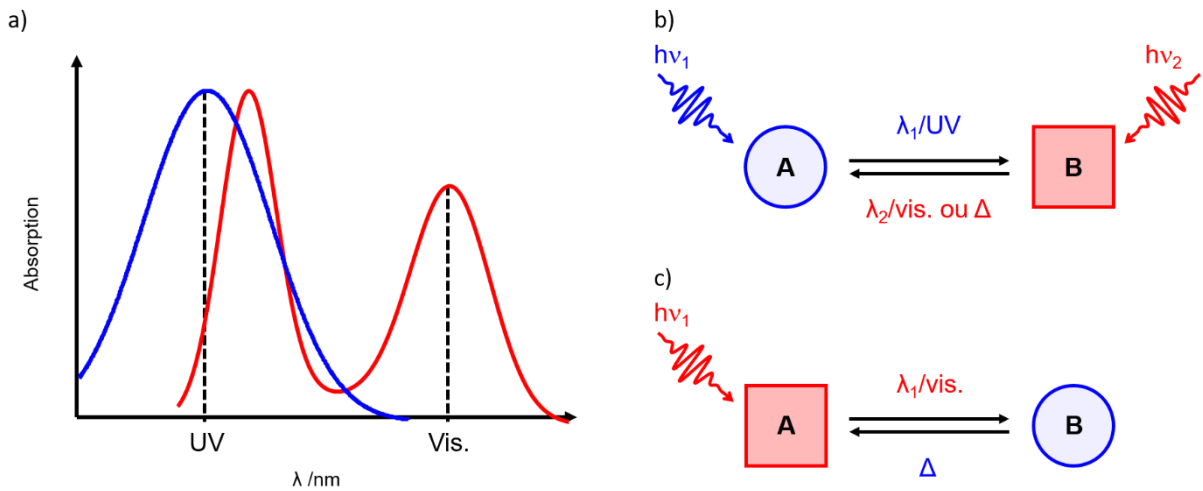


Figure 1. a) Schéma de principe du photochromisme et modification du spectre d'absorption b) dans le cas d'un photochrome positif ou c) dans le cas d'un photochrome négatif.

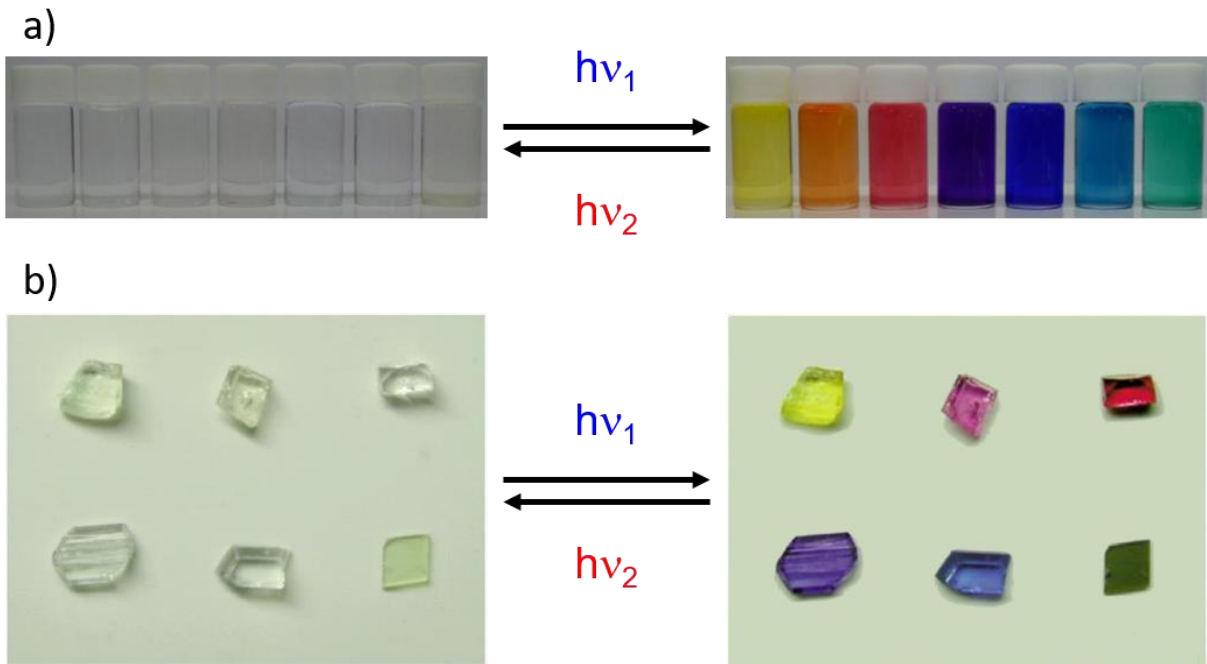


Figure 2. Photographies de composés photochromes a) en solution et b) à l'état solide.^[10]

L'efficacité du photochromisme est quantifiée par le rendement quantique de photochromisme Φ .^[14] Il faut préciser quel sens de la réaction photochrome est considéré. $\Phi_{A \rightarrow B}$ est le rendement quantique de photochromisme pour la réaction photochrome A \rightarrow B et $\Phi_{B \rightarrow A}$ est le rendement quantique de photochromisme pour la réaction photochrome B \rightarrow A.

Le rendement quantique $\Phi_{A \rightarrow B}$ est défini comme suit :

$$\Phi_{A \rightarrow B} = \frac{\text{Nombre de molécules B formées}}{\text{Nombre de photons absorbés par A}}$$

La conversion d'une espèce photochrome peut être totale ou non. Si la conversion n'est pas totale après un temps très long d'irradiation, on obtient un état photostationnaire (EPS). Cet état est obtenu lorsque sous irradiation, les deux espèces photochromes A et B absorbent, ou lorsque pour un photochrome de type T, la réaction de retour thermique entre en compétition avec la réaction A→B photochimique. Ce dernier est constitué d'une proportion non nulle des deux molécules, on peut ainsi définir un taux de conversion α à une longueur d'onde d'irradiation donnée. Dans le cas d'un photochrome de type P, ce taux de conversion α s'exprime sous la forme :

$$\alpha(\lambda_{irr}) = \frac{[B]_{\infty}}{C_{tot}} \quad (1.1)$$

Avec $[B]_{\infty}$ et C_{tot} la concentration totale définie comme $C_{tot}=[A]+[B]$. Enfin, le photochrome est aussi caractérisé par sa résistance à la fatigue. Il s'agit du nombre de cycles A→EPS→A (ou coloration/décoloration) que peut effectuer l'espèce photochrome avec une dégradation limitée.

1.2. Présentation de familles photochromes

Il existe de nombreuses familles de photochromes qui peuvent être classées selon le type de photochromisme, T ou P, qu'il soit positif ou négatif, ou bien par classe de réaction mise en jeu lors de l'isomérisation de A en B. C'est ce dernier choix qui sera utilisé pour la suite de cette partie où les caractéristiques de chaque famille de réactions seront présentées.

1.2.1. Isomérisation *trans-cis*

L'isomérisation *trans-cis* (ou *E-Z*) a lieu pour des composés tel que le stilbène ou les azobenzènes dont les structures et la réaction photochromes sont présentées en Figure 3.a-b. Ces deux composés sont les plus représentatifs de ce type de photochromisme. Dans le cas du stilbène, c'est une double liaison carbone-carbone qui s'isomérisé sous l'effet de la lumière. Pour les azobenzènes et leurs dérivés, c'est une double liaison azote-azote qui est engagée dans la réaction photochrome. La synthèse des composés azobenzènes et de leurs dérivés est assez rapide à mettre en œuvre car elle résulte d'un couplage oxydant des amines aromatiques constituant l'azobenzène.^[15] Les deux isomères de l'azobenzène n'ont pas une différence de conjugaison très importante, ils possèdent généralement des spectres d'absorption assez proches. En revanche, la géométrie entre la forme E et Z est très différente.^[16] Ils sont employés en chimie-biologie liés à des acides aminés pour permettre un dépliement ou repliement des

1. Le photochromisme

protéines ce qui permet d'activer ou de désactiver une fonction biologique.^[17,18] Les azobenzènes trouvent également une application dans la fonctionnalisation de surfaces dont ils peuvent, suivant l'isomère présent, moduler les propriétés telles que l'absorption ou le mouillage.^[19,20] Enfin, ils sont fréquemment utilisés pour réaliser des machines moléculaires.^[21-23] On peut également citer les thioindigoïdes^[24] ou encore les diarylidènes^[25] comme représentés en Figure 3.c-d. Les diarylidènes sont eux utilisés pour confectionner des moteurs moléculaires.^[26] La partie en bleue est appelé "stator", la rouge "axe" et la verte "rotor". Ces molécules présentent une chiralité axiale sur la partie rotor, le sens de rotation du rotor peut être modulé selon la polarisation de la lumière utilisée pour induire la réaction photochrome.^[27] Enfin, le mélange racémique peut être de nouveau obtenu en utilisant une lumière non polarisée.

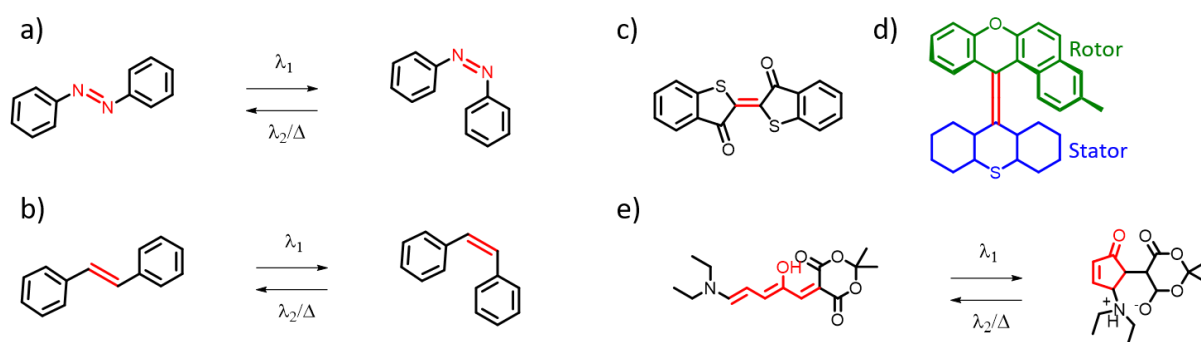


Figure 3. Structures des deux isomères et réaction photochrome a) des azobenzènes, b) du stilbène. c) Structure d'un thioindigoïde. d) Structure d'un diarylidènes avec un vert la partie rotor et en bleue le stator. e) Structure des deux isomères et réaction d'un adduit de Stendhouse.

Les composés adduits de Stendhouse sont également des composés qui subissent une isomérisation photo induite avant de se cycliser comme l'illustre la Figure 3.e. ^[28,29] Ces composés sont des photochromes négatifs, l'isomère stable coloré, se décolore sous absorption de lumière visible pour générer un dérivé cyclopentènone incolore. ^[30] On distingue deux classes de ces composés, les composés dit de première génération qui présentent une forme incolore zwitterionique et les composés dit de deuxième génération qui se distinguent de par leur forme incolore totalement neutre. ^[28,31-33] Ces composés peuvent être utilisés pour délivrer des substances chimiques au sein de milieu biologique, par exemple.^[34] La forme colorée peut être fonctionnalisée pour former des micelles au sein de milieu biologique et encapsuler ainsi une cargaison qui serait hydrophobe, et en utilisant la différences de polarité entre les deux isomères, les micelles disparaissent et délivrent leurs contenu. La différence de polarité entre forme colorée et incolore peut également être utilisée pour un recyclage

catalytique lors d'un transfert de phase dynamique.^[35] Ces composés peuvent aussi être employés comme masque pour de la lithographie.^[36]

1.2.2. Isomérisation par transfert de proton

Les dérivés salicylidene-anilines, appelés anils, sont les composés les plus représentatifs de cette famille de photochromes. Les anils sont de type T.^[37] Ces molécules présentent un photochromisme à la fois en solution et dans certains cas à l'état solide. Elles peuvent également être encapsulées dans certains supports et préserver leur photochromisme.^[38-40] La synthèse de cette famille de molécule est facile et directe. L'aldéhyde salicylique et l'aniline se condensent en milieu acide pour former l'anil choisi.^[41] Des substituants peuvent être introduits sur l'aldéhyde salicylique ou l'aniline pour générer des dérivés aux propriétés différentes.

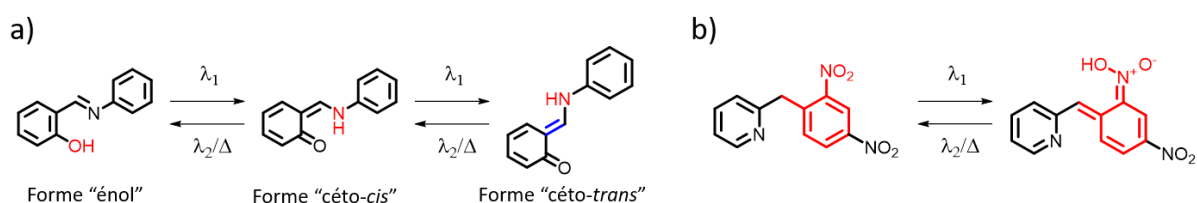


Figure 4. a) Structure et réaction photochrome suivie de l'isomérisation cis-trans pour un anil. b) Structure et réaction photochrome d'un dinitrobenzylpyridine.

La Figure 4.a présente la structure et l'isomérisation d'un anil. Sous irradiation UV, un transfert de proton a lieu de la forme "énoI", qui est en fait un phénol, vers la forme "céto-cis" qui évolue ensuite vers la forme "céto-trans". On peut alors parler de phototaumérisation.^[14] Ce processus de transfert de proton photoinduit intramoléculaire est très rapide et se produit dans certains cas en quelques picosecondes et pour les cas les plus lents en quelques nanosecondes, que ce soit en solution ou à l'état solide.^[42-44] En revanche, la vitesse d'isomérisation dépend de l'état physique de l'anil. En solution, le retour vers la forme "énoI" peut prendre quelques millisecondes.^[41] A l'état solide, ce retour peut prendre quelques secondes voire des mois.^[41,45]

Une autre famille de composés qui s'isomérisent par transfert de proton est celle des dinitrobenzylpyridine dont la structure est décrite en Figure 4.b. Ces composés ont été découverts en 1920 et la structure des molécules impliquées dans la réaction photochrome n'a été élucidée que dans les années 2000.^[46,47]

1. Le photochromisme

1.2.3. Isomérisation par rupture homolytique de liaison

Les composés qui représentent le mieux cette classe d'isomérisation sont les hexaarylbisimidazoles (HABI) et tous leurs dérivés. Ces composés sont découverts en 1960 par Hayashi et Maeda qui rapportent l'observation d'un radical triphénylimidazole (TPIR) coloré, possédant des propriétés photochromes intéressantes.^[48] Les TPIR présentent une large bande d'absorption dans le visible et se recombinent en HABI selon des échelles de temps différentes suivant les substituants sur le cycle et l'état de la molécule.^[49,50] En cherchant à optimiser le temps de recombinaison des radicaux et en supprimant la diffusion en solution inhérente à la paire de TPIR, de nouvelles familles de molécules photochromes négatives ont pu être décrites.^[8,51,52] Les composés HABI et les familles dérivées seront développés dans la partie 3 de ce chapitre.

1.2.4. Isomérisation par réaction péricyclique

La dernière famille de réactions photochromes est celle des réactions péricycliques. Ces transformations sont définies comme une réaction chimique amenant à une réorganisation des liaisons de manière concertée, faisant intervenir un état de transition cyclique conjugué.^[53] Ce sont donc des réactions de réarrangement qui amènent à la formation ou dissociation de liaisons σ ou π , et l'on distingue les réactions de cycloadditions qui nous intéresseront par la suite dans la partie 2 de ce chapitre. Pour les molécules photochromes, ces transformations peuvent être induites de manière photochimique ou thermique, selon que le photochrome est de type P ou T, et sont régies par les règles de Woodward-Hoffman.^[54]

Les spiropyranes et les spirooxazines sont deux familles de photochromes de type T qui ont constitué les familles de photochrome les plus étudiées jusqu'aux années 1990 et dont les structures sont représentées en Figure 5.a-b.^[55] Sous irradiation UV, la liaison carbone-oxygène se rompt pour fournir après isomérisation la forme mérocyanine colorée. L'isomère mérocyanine peut parfois être plus stable que le spiropyrane suivant l'environnement du composé, c'est pourquoi certains composés spiropyranes sont des photochromes négatifs.^[56] Enfin, ils trouvent de nombreuses applications, dans la lunetterie et pour l'imagerie biomédicale au sein de NPs.^[57,58]

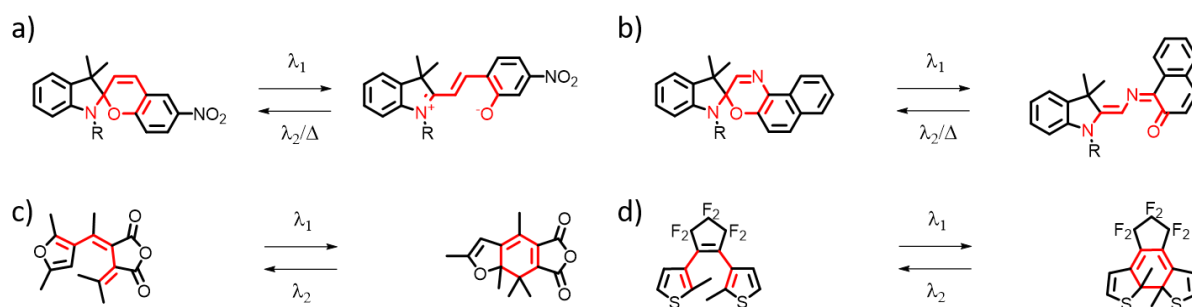


Figure 5. Structures des deux isomères et réaction photochromique de a) un spiropyrane, b) une spirooxazine, c) un fulgide et d) un diaryléthène.

Il existe d'autres familles comme les fulgides, dont la structure moléculaire est présentée en Figure 5.c, qui sont de type P et trouvent de nombreuses applications en tant qu'actinomètres.^[59] Mais la famille la plus récente et la plus célèbre s'isomérisant par cycloaddition est sans aucun doute celle des diaryléthènes (DAE), découverte en 1988 par le Prof. Irie et dont la structure des deux isomères est présentée en Figure 5.d.^[60] Ces composés ont depuis été largement étudiés car ils possèdent des propriétés très intéressantes comme une grande résistance à la fatigue, et sont de solides candidats pour des applications dans de nombreux domaines, comme dispositifs optiques, systèmes photomécaniques, ou sonde photoactivables pour l'imagerie de super-résolution.^[61-63] Ces composés et leurs applications seront développés dans la partie 2 de ce chapitre.

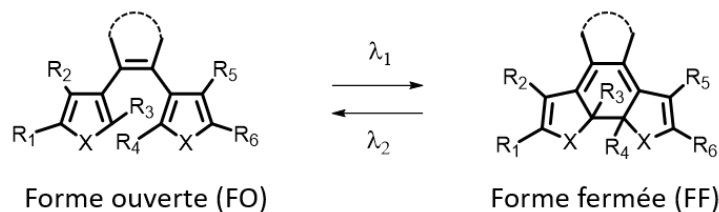
2. Les diaryléthènes

2.1. Présentation générale

Depuis leurs découvertes fin des années 1980, de nombreuses molécules de DAE ont été synthétisées dans l'optique d'obtenir un composé avec les meilleures performances possibles.^[60] Les DAE possèdent deux isomères présentés en Figure 6.a, le premier dit forme ouverte (FO) et le second appelé forme fermée (FF). Généralement, l'isomère FO est incolore et celui FF est coloré. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la conjugaison du système π en FF.

2. Les diaryléthènes

a)



b)

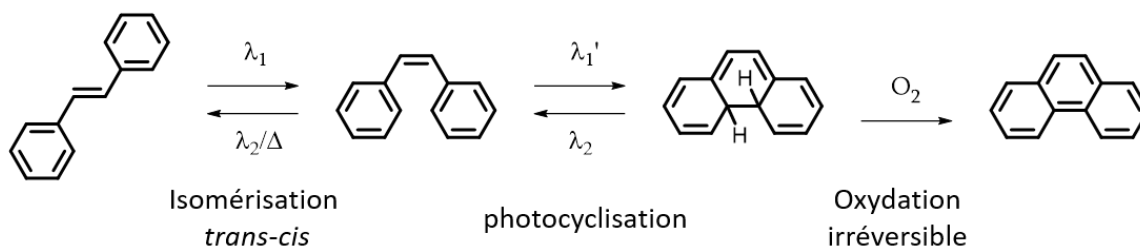


Figure 6. a) Structure générale et réaction photochrome d'un DAE. b) Isomérisations du stilbène.

Les DAE sont des dérivés du stilbène. Le stilbène sous forme *cis* peut lui aussi réaliser une photocyclisation pour fournir la dihydrophénanthrène. Mais en présence d'oxygène, cette dernière est oxydée de manière irréversible en phénanthrène. C'est pour éviter cette photoréaction irréversible que des chaînes carbonées sont présentes sur les carbones dits "réactifs" du DAE (carbones portant les chaînes R_3 et R_4 sur la Figure 6.a). Enfin pour éviter des isomérisations *cis-trans* indésirables qui pourraient entrer en compétition avec la photocyclisation, la liaison éthylène est incluse dans un cycle. Plusieurs cycles ont été introduits comme l'anhydride maléique ou le cyclopentène, mais les meilleures performances sont obtenues avec un perfluorocyclopentène. Les cycles benzéniques latéraux du stilbène sont aussi remplacés par des hétérocycles aromatiques à cinq chaînons (thiophène, furane, pyrrole,...) permettant de s'assurer que le DAE devienne bistable.^[64] Une multitude de composés DAE ont été développés au cours des dernières années et les composés obtenus présentent des propriétés très intéressantes. Parmi celles-ci, cinq sont particulièrement intéressantes :

- Les deux isomères sont stables thermiquement : il faut plus de 470000 ans à 30 °C pour récupérer 50% de l'isomère initial, pour certains composés.
- La résistance à la fatigue est excellente : les cycles de coloration puis décoloration peuvent être réalisés plus de 10 000 fois sans dégradation notable des propriétés.
- Haute sensibilité : il est possible d'atteindre des rendements quantiques de photocyclisation proche de 1.

- Réaction photochrome rapide : La durée de vie de l'état excité conduisant à la conversion photochrome est de l'ordre de 20 fs.
- Réactivité à l'état solide : un grand nombre de DAE sont photochromes à l'état solide (amorphe ou cristallin).

Enfin, les DAE sont aussi très utilisés comme interrupteurs moléculaires pour contrôler l'émission de fluorescence. Ces applications seront présentées dans la partie 4.6 de ce chapitre.

2.2. Étude théorique et dynamique de la réaction photochrome

Avant d'étudier les propriétés et performances des DAE, il est intéressant de comprendre quels états sont impliqués lors des réactions de fermeture et de réouverture de cycle. L'étude de la réaction de cyclisation et de réouverture de l'hexa-1,3,5-triène est un bon point de départ pour essayer de comprendre les états impliqués dans cette réaction péricyclique. Pour la réaction de fermeture de cycle, c'est une réaction photochimique conrotatoire à 6 électrons qui a lieu et pour la réouverture, c'est une réaction photochimique disrotatoire à 4 électrons. Des calculs de chimie quantique utilisant une méthode de champ multi-configurationnel auto cohérent (CASSCF) ont été réalisés sur un DAE modèle (une liaison éthylène avec deux cyclopentadiènes) dont la structure est présentée en Figure 7.a.^[65] Les surfaces d'énergie potentielle obtenues montrent trois intersections coniques (schématisées par des croix) comme l'illustre la Figure 7.a. La plus intéressante est la CI_3 car c'est la seule qui permet de former l'isomère ouvert ou fermé à l'état fondamental depuis le premier état excité S_1 . Une description plus poussée a été réalisée par *Asano et al.* en utilisant cette fois-ci un DAE avec des thiophènes.^[66] Le calcul de la distance entre les carbones réactifs C-C a été réalisé en utilisant une méthode CASSCF et les résultats obtenus sont présentés en Figure 7.b. Des calculs de mécanique moléculaire des liaisons de valence permettent également d'obtenir une représentation en trois dimensions des surfaces d'énergie potentielle de l'état fondamental S_0 et de l'état excité S_1 . Ces représentations 3D sont présentées en Figure 7.c et permettent de déterminer quels sont les chemins réactionnels permettant de réaliser la fermeture ou l'ouverture de cycle.^[67]

2. Les diaryléthènes

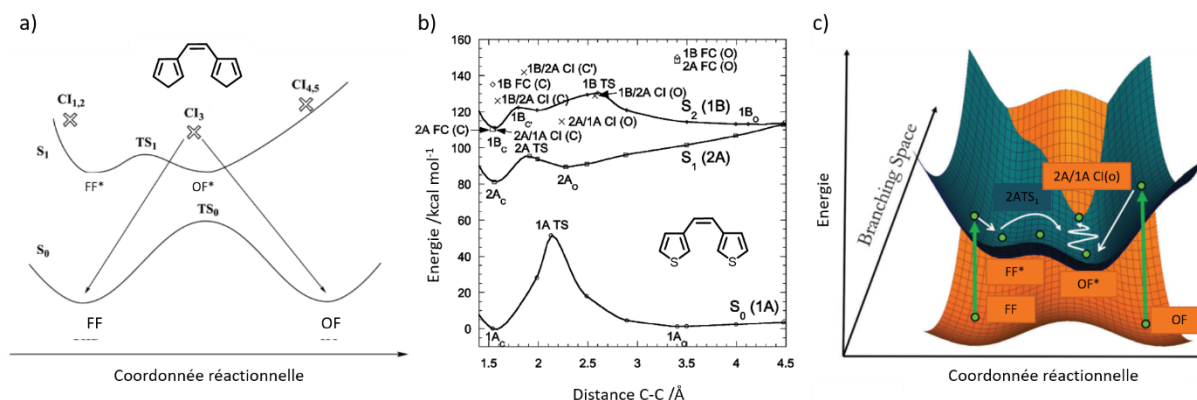


Figure 7. a) Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental S_0 et de l'état excité S_1 d'un DAE modèle, les intersections coniques sont représentées par des croix. Adapté de [65]. b) Courbes d'énergie potentielle de l'état fondamental S_0 (1A) et des deux premiers états excités (2A et 1B) en fonction de la distance entre les carbones réactifs. Les (C) se rapportent à la FF et les (O) à la FO. Adapté de [66]. c) Représentation schématisée à trois dimensions des surfaces d'énergie potentielle S_0 (orange) et S_1 (vert) d'un DAE pour une réaction de photoisomérisation. La coordonnée réactionnelle est la distance entre les carbones réactifs. Adapté de [67].

Après absorption d'un photon UV et transition Franck-Condon, l'isomère FO est porté dans l'état $1B_{FC}(O)$. Une rapide conversion interne le conduit alors vers l'état $2A$. S'ensuit une relaxation vibrationnelle vers l'intersection conique $2A/1ACI(O)$. Une fois cette intersection conique atteinte, une relaxation vers l'état fondamental efficace est possible formant soit la FO, soit la FF. Des études d'absorption transitoire femto seconde ont été menées pour déterminer la dynamique de la réaction de fermeture de cycle.^[68–70] Les résultats obtenus sont complexes à interpréter car deux conformères sont présents pour la FO (cf. partie suivante). Cette réaction de photocyclisation très rapide est réalisée en 20 ps.

Pour la réaction de réouverture de cycle, l'isomère FF après absorption d'un photon se retrouve dans l'état Franck-Condon $1B$ ($1B_{FC}(C)$). Une relaxation de l'état $1B$ conduit à l'état $2A$ par l'intersection conique $1B/2ACI(C)$. La molécule se retrouve alors dans un minimum de potentiel $2A_C$ et doit franchir la barrière d'énergie $2ATS_1$. Une fois cette barrière franchie, l'intersection conique $2A/1ACI(O)$ peut être atteinte et la molécule retourne à l'état fondamental en formant la FO ou reste en FF. De la même manière que pour la réaction de fermeture de cycle, des expériences d'absorption transitoire ultra rapide ont été menées pour déterminer la dynamique de la réaction de cycloréversion.^[71] Les déclinés alors obtenus peuvent être modélisés par trois exponentielles. Un premier temps de 200 fs est attribué à la conversion interne $1B$ vers $2A$. S'ensuit une réorganisation de géométrie très rapide avec une relaxation vibrationnelle en 3 ps. Puis le passage de la barrière d'énergie $2ATS_1$ pour aller vers l'état $2A(O)$ a lieu en environ 12 ps pour ensuite obtenir l'isomère FO.

2.3. Propriétés et performances

2.3.1. Photocyclisation et cycloreversion

Les DAE possèdent deux isomères stables, la réaction FO→FF est celle de cyclisation, tandis que FF→FO correspond à la cycloréversion ou réaction retour. Il convient de définir un rendement quantique de photochromisme pour chacune des réactions, $\Phi_{FO\rightarrow FF}$ est celui pour la réaction de cyclisation et $\Phi_{FF\rightarrow FO}$ celui de la cycloreversion. Il est également intéressant de souligner que le solvant peut affecter les rendements quantiques de photochromisme.

Les DAE FO possèdent deux conformères, l'un dit parallèle et l'autre antiparallèle, dont les structures sont présentées en Figure 8. Seul le conformère antiparallèle est photoactif et peut réaliser la réaction photochrome. Les deux conformères sont bien entendu interconvertibles en solution par rotation des liaisons simples autour du pont éthylène. Pour la plupart des DAE, le ratio entre chaque conformère est d'environ 50:50. Il est possible de caractériser ce ratio par RMN 1H.^[72]

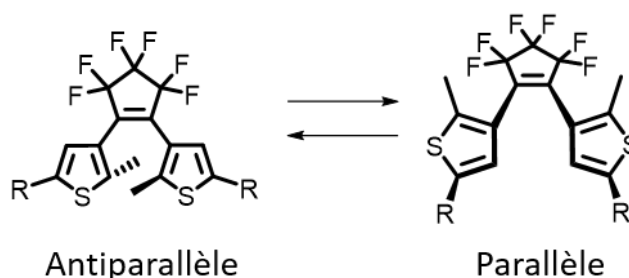


Figure 8. Conformères antiparallèle et parallèle d'un DAE.

Le rendement quantique de cyclisation $\Phi_{FO\rightarrow FF}$ est directement affecté par le ratio entre conformères. Ainsi, dans le cas de **DAE1** représenté en Figure 9.a, rendement quantique de cyclisation est de 0,45. En tenant compte du fait qu'uniquement le conformère antiparallèle peut réagir, cela correspond à un rendement quantique de photochromisme proche de l'unité, en ne considérant que la forme antiparallèle. Ainsi, l'augmentation de la proportion de forme antiparallèle au détriment de la forme parallèle peut permettre d'augmenter la valeur du rendement quantique effectif de cyclisation $\Phi_{FO\rightarrow FF}$. Ainsi, plusieurs stratégies ont été adoptées. *Yamaguchi et al.* ont proposé l'introduction de chaînes alkyles sur les carbones réactifs du DAE, dont la structure **DAE2** est présentée en Figure 9.^[73] Pour la molécule qui possède des méthyles, le ratio des conformères est de 65% de forme antiparallèle et $\Phi_{FO\rightarrow FF}$ est estimé à 0,31 dans l'hexane. L'introduction de groupements isopropyles augmente alors le pourcentage du

2. Les diaryléthènes

conformère antiparallèle à 94% et $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ vaut alors 0,52 dans l'hexane. On voit donc l'intérêt de privilégier le conformère photoréactif pour obtenir des rendements quantiques de photochromisme de cyclisation élevés. Une autre approche proposée par le groupe du Prof. Kawai est de remplacer le perfluorocyclopentène par des cycles aromatiques avec des hétéroatomes.^[74,75] En utilisant l'hétéroatome introduit, l'idée est alors d'obtenir des interactions intramoléculaires qui vont stabiliser le conformère antiparallèle. Dans le cas de la molécule en **DAE3**, aucune interaction n'est possible, mais l'introduction de groupement thiazolyl à la place du thiophène, comme pour **DAE4**, permet d'obtenir des DAE avec des rendements quantiques $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ de 0,98 dans l'hexane. Un effet de solvant est rapporté, car $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ chute à 0,54 dans le méthanol, solvant où les liaisons hydrogènes intramoléculaires sont moins présentes. *Gössl et al.* ont quant à eux proposé d'encombrer le cycle central comme l'illustre le composé **DAE5**.^[76] Le remplacement des atomes de fluor par des méthyles permet une augmentation du rendement quantique $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ à 0,83 dans l'hexane. Il est intéressant de noter que $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ est alors indépendant du solvant et n'est donc pas affecté par la polarité. La répulsion stérique entre les méthyles du cyclopentène et les hydrogènes du thiophène déplace l'équilibre conformationnel dans le sens de la forme antiparallèle, et son pourcentage est estimé à 80%. Une dernière possibilité explorée par *Li et al.* consiste à remplacer le pont octafluorocyclopentène par des benzobis(thiadiazole) comme l'illustre **DAE6**.^[77] L'introduction de ces groupements encombrants électro-attracteurs permet de bloquer le passage d'un conformère à l'autre. Il est alors possible d'isoler par chromatographie sur silice le conformère photoactif. Le rendement quantique de cyclisation $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ est alors mesuré à 0,91 dans le THF pour la FO antiparallèle.

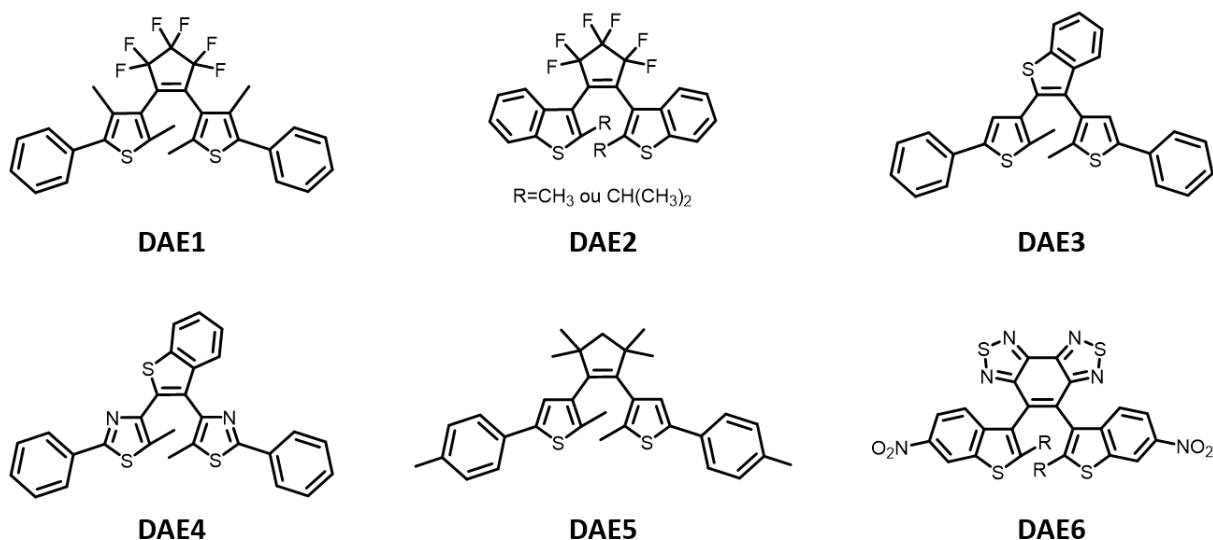


Figure 9. Structures des **DAE1**, **DAE2**, **DAE3**, **DAE4**, **DAE5** et **DAE6**.

Le rendement quantique de la réaction de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ dépend lui aussi de l'architecture de l'édifice moléculaire DAE. La modification du cycle central ne semble pas affecter la valeur de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$.^[74-77] En revanche, la fonctionnalisation des carbones réactifs impacte très fortement $\Phi_{FF \rightarrow FO}$. L'introduction de groupements électrodonneurs, comme des méthoxy (OMe), peut diminuer très fortement le rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ alors que l'introduction de groupements électroattracteurs, tel que des cyanos (CN), va avoir tendance à l'augmenter.^[78-80] Il est également intéressant de noter que l'introduction de groupements encombrants comme des isobutyles ou isopropyles permet aussi d'augmenter $\Phi_{FF \rightarrow FO}$.^[81] La Figure 10 résume l'influence de ces différents groupements sur $\Phi_{FF \rightarrow FO}$.

2. Les diaryléthènes

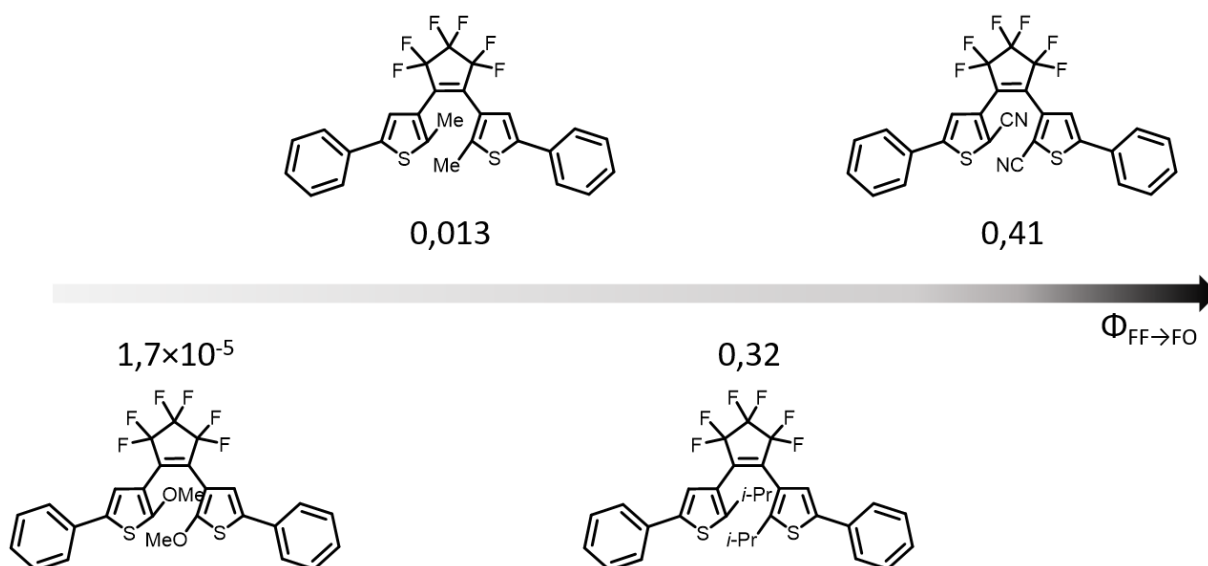


Figure 10. Influence des groupements situés sur les carbones réactifs du DAE sur le rendement quantique de photochromisme de cycloréversion.

$\Phi_{FF \rightarrow FO}$ dépend également d'autres paramètres externes à l'architecture moléculaire du DAE. Un effet de la longueur d'onde utilisée pour la cycloréversion a été étudiée par *Sumi et al.*^[82] Après des mesures de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à plusieurs longueurs d'ondes d'irradiation, ils ont pu tracer la valeur du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde, comme illustré en Figure 11.a. Ainsi, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ augmente de manière linéaire vers les courtes longueurs d'onde. En effet, la réaction de cycloréversion suit un processus qui a été développé au paragraphe précédent et il y a le passage de la barrière d'énergie $2ATS_1$ sur la surface d'énergie potentielle $2A$ pour atteindre l'intersection conique $2A/1ACI(O)$. Cette barrière est franchie plus facilement par les molécules qui ont été excitées aux courtes longueurs d'onde car elles possèdent alors un excès d'énergie vibrationnelle.

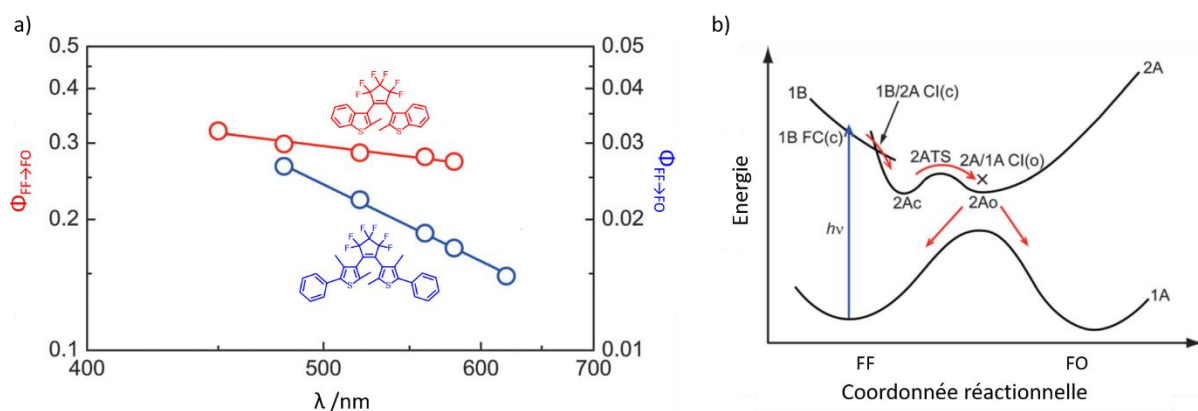


Figure 11. a) Rendement quantique de cycloréversion en fonction de la longueur d'onde pour deux dérivés DAE et b) schéma du chemin réactionnel suivi par la FF après absorption d'un photon. Adapté de ^[82].

En plus de montrer une dépendance en longueur d'onde, le rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est également dépendant de la température.^[83,84] Alors qu'aucune dépendance en température n'est observée pour $\Phi_{FO \rightarrow FF}$, des expériences menées sur un DAE ont montré que $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ diminue lorsque la température diminue comme l'illustre la Figure 12.a. Le composé présenté en Figure 12 a vu son rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ mesuré dans des films de polystyrène de 5 à 300 K. Ce dernier est estimé à $4,43 \times 10^{-3}$ à 300 K et chute à $5,42 \times 10^{-5}$ à 150 K. En dessous de 150 K, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ n'évolue plus. Cette diminution peut s'expliquer par la barrière de potentiel $2ATS_1$ à traverser sur la surface d'énergie potentielle S_1 comme le montre la Figure 12.b. Quand la température est supérieure à 150 K, il est possible de franchir cette barrière tandis que pour des températures inférieures à 150 K, c'est un phénomène d'effet tunnel qui permet d'atteindre l'intersection conique.

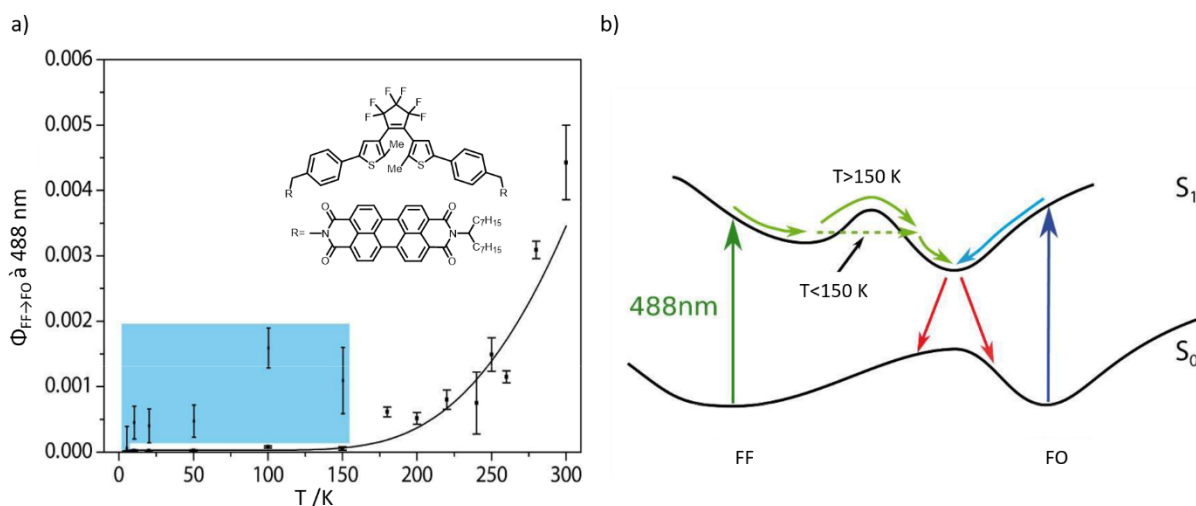


Figure 12. a) Rendement quantique de photochromisme pour la réaction de cycloréversion en fonction de la température pour le DAE représenté en encart. Les points dans l'encart bleu ont été multipliés par un facteur 20. b) Surface d'énergie potentielle simplifiée pour le DAE, pour expliquer les deux possibilités de réouverture du cycle. Adapté de^[83].

2.3.2. Résistance à la fatigue

Pour que la molécule soit utilisable pour des applications concrètes, elle doit posséder une résistance à la fatigue élevée. Pour certains DAE, il est possible de réaliser le cycle $FO \rightarrow EPS \rightarrow FO$ plus de 14 000 fois en solution et 30 000 fois à l'état cristallin.^[68,85] Il est donc intéressant de comprendre le mécanisme qui conduit à la photodégradation des DAE. Pour cela *Higashiguchi et al.* ont réussi à isoler un photoproduit non photochrome après avoir réalisé de nombreux cycles de coloration et décoloration en solution.^[86] Ce composé, dont la structure est décrite

2. Les diaryléthènes

en Figure 13, possède un cycle à cinq chaînons entouré de deux cycles à six. Ce produit indésirable s'obtient par irradiation prolongée de la FF sous UV.^[87]

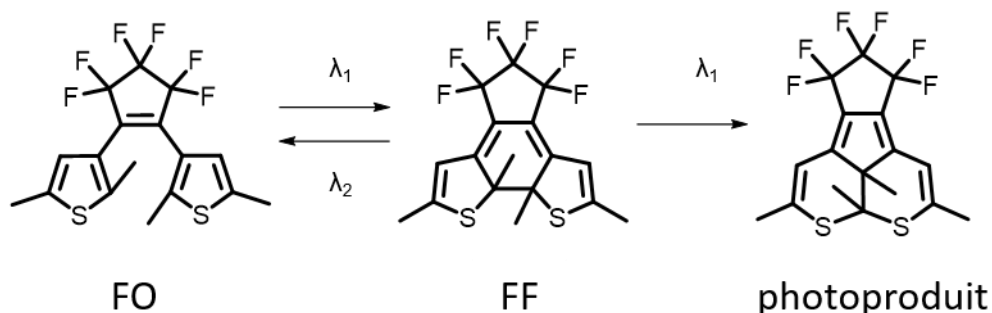


Figure 13. Formation du photoproduit d'un DAE à partir de la FF.

Deux mécanismes sont proposés pour expliquer la formation de ce produit. Le premier débute par la rupture d'une liaison C-C sous l'effet de la lumière pour donner un cycle à 5 chaînons central, puis après réarrangement une liaison C-S est rompue. Le deuxième mécanisme proposé débute lui par la rupture d'une liaison C-S après absorption d'un photon, une migration de radicaux et la formation du bicyclohexane. C'est ce deuxième mécanisme qui semble être le plus probable car appuyé par des résultats de chimie quantique.^[67,88] Deux méthodes sont mises en œuvre pour limiter la formation de photoproduits. La première est l'introduction de groupements électroattracteurs sur les groupements latéraux.^[89] Il est même possible d'augmenter le nombre de cycles de coloration/décoloration d'un facteur 10 sans altérer le rendement quantique de photochromisme. La deuxième consiste à limiter l'irradiation UV pour convertir la FO en FF.^[90] En effet, la résistance à la fatigue est proportionnelle à la dose d'UV reçue par la FF, il est donc préférable de choisir une longueur d'onde pour induire la formation de FF où cette dernière possède un coefficient d'absorption molaire faible.

2.3.3. Stabilité thermique

La stabilité thermique de l'isomère FF dépend de nombreux paramètres et est importante pour obtenir un système totalement photocontrôlable. Plusieurs facteurs peuvent ainsi affecter cette stabilité : l'aromaticité des groupements aryles, la présence de groupements électroattracteurs sur ces groupements aryles et l'encombrement stérique des carbones réactifs.

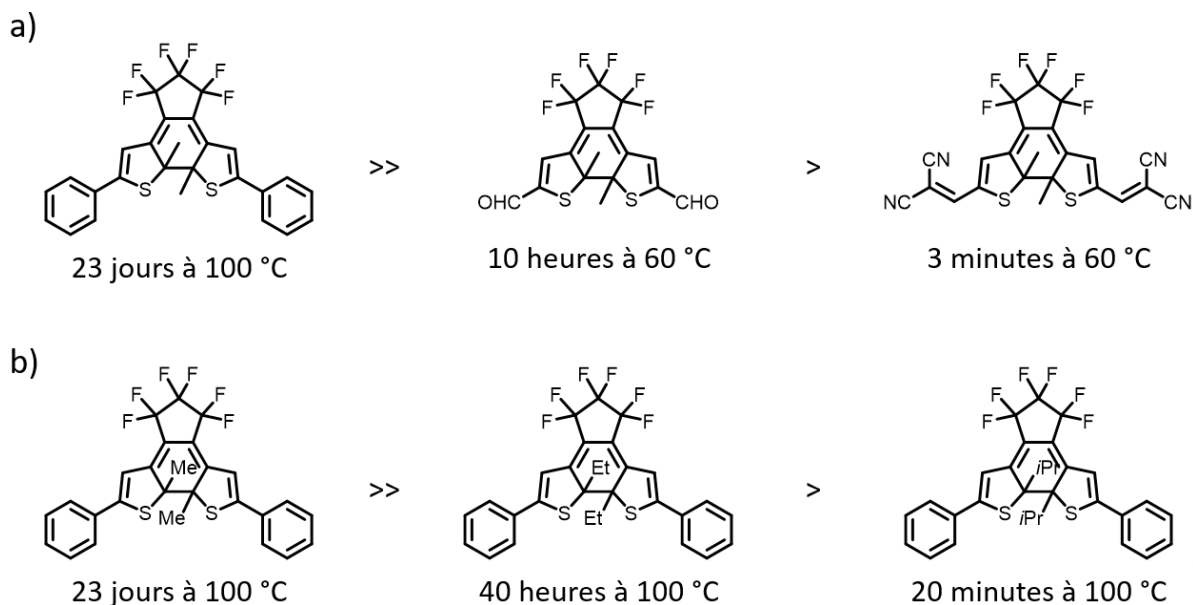


Figure 14. Influence des substituants a) latéraux et b) sur les carbones réactifs sur la stabilité thermique du DAE FF. La durée de la demi-vie est indiquée.

Les DAE dont les carbones réactifs sont portés par des cycles aromatiques avec hétéroatome à cinq chaînons sont ceux qui possèdent les meilleures stabilités thermiques.^[91] La présence de groupements électroattracteurs sur ces groupements aryles réduit la stabilité thermique comme le montre la Figure 14.a.^[92] Leur présence va fragiliser la liaison C-C centrale et ainsi déstabiliser la FF. L'introduction de groupement encombrant sur les carbones réactifs va aussi contribuer à une diminution de la stabilité thermique de l'isomère FF, comme l'illustre la Figure 14.b.^[93] La simple introduction d'éthyles à la place de méthyles conduit à une diminution d'un facteur douze de la stabilité thermique de la FF. *Kitagawa et al.* ont mis en évidence qu'uniquement l'encombrement stérique affecte la stabilité thermique.^[94] L'introduction de groupements méthoxys en remplacement des méthyles des carbones réactifs affecte donc le rendement quantique de photochromisme pour la réaction de cycloréversion sans impact sur la stabilité thermique de la FF.

2.4. Applications

De par leurs performances, les DAE trouvent de nombreux domaines d'applications. À titre d'exemple, une première application concerne la fabrication de transistors à effet de champ organiques (OFET) photocontrôlables. Des OFETs ont été préparés en utilisant des DAE purs pour jouer le rôle de couche semi-conductrice avec des couches de silicium dopées.^[95] Après avoir déposé sur la couche de DAE deux électrodes en or, une de drain et l'autre de source,

2. Les diaryléthènes

l'OFET est prêt à l'emploi comme l'illustre la Figure 15.a. L'OFET est alors irradié sous UV et le courant de drain augmente de manière linéaire, démontrant ainsi que le DAE agit comme un transistor de type p. Le courant de drain devient nul après irradiation dans le visible. Bien que ces OFETs soit prometteurs, le DAE ne permet pas un transport de charge efficace. Des solutions ont été mises en œuvre pour améliorer cette limite.^[96,97] Le DAE est alors incorporé au sein d'une matrice semi-conductrice. L'OFET préparé en utilisant cette nouvelle matrice comme couche semi-conductrice est alors étudié et la valeur du courant de drain peut être photomodulée efficacement. Suivant la forme du DAE, l'écart entre les orbitales frontières de la matrice conductrice augmente ou diminue et permet alors de conduire efficacement le courant. Il est également possible de préparer des semi-conducteurs de type n avec des fullerènes et des DAE.^[98] Lorsqu'ils sont couplés à des complexes métalliques et immobilisés sur des monocouches auto-assemblées, les DAE permettent un photo-contrôle du transport de charge et des potentiels d'oxydation.^[99] Ces assemblages photochromes-complexes métalliques permettent l'accès à des jonctions semi-conductrices qui ont des ratios "ON-OFF" de conductance pouvant s'élever jusqu'à 120 contre 10^{-2} pour des jonctions classiques.

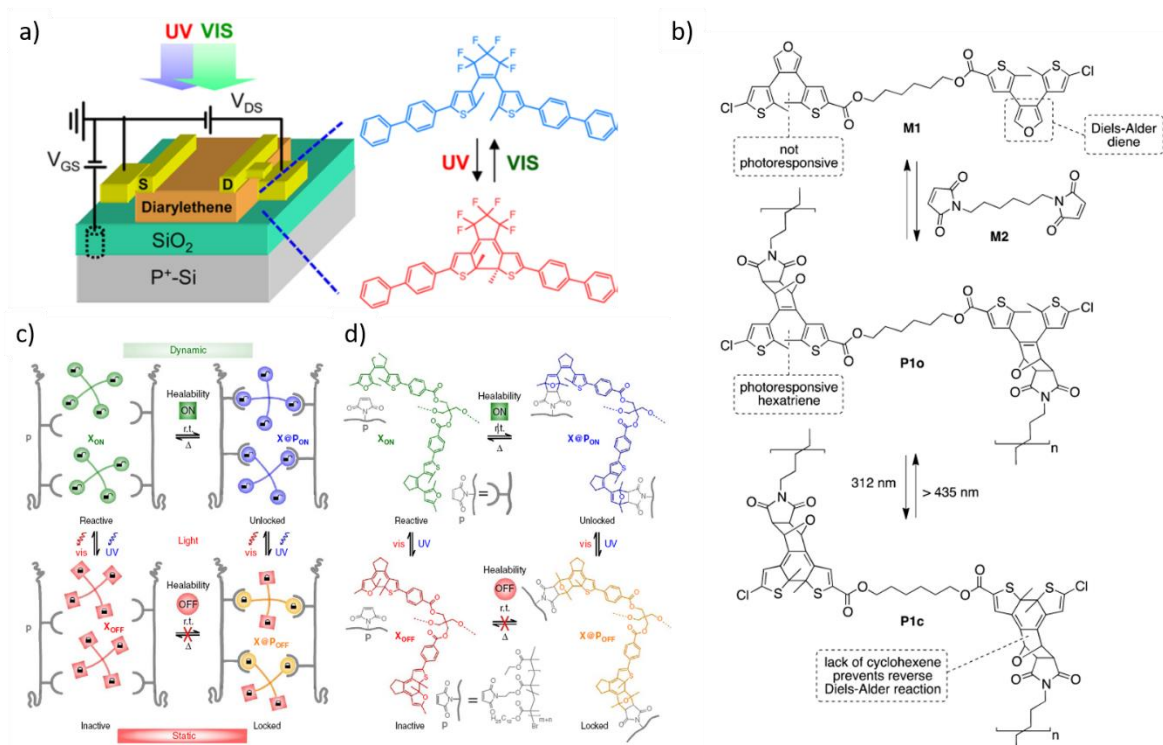


Figure 15. a) Schéma d'un OFET et structure du DAE utilisé pour moduler la tension de gain.^[95] b) Structures des monomères et du polymère **P1** dont les propriétés adhésives sont modulées en fonction de la lumière conduisant au contrôle de la réaction de Diels-Alder.^[100] c) et d) Schéma de principe et structures pour les polymères auto-réparant.^[101]

Les DAE peuvent être également utilisés pour contrôler la réactivité chimique et ainsi moduler certaines propriétés. *Asadirad et al.* ont préparé des monomères, **M1** et **M2** pouvant réagir ensemble par une réaction de Diels-Alder pour former le polymère **P1o** comme le montre la Figure 15.b.^[100] Un motif DAE apparaît alors dans le polymère et la génération de la FF va empêcher la réaction de rétro Diels-Alder d'avoir lieu. Ceci modifie les propriétés du polymère : sous forme fermée **P1c**, le polymère est un adhésif fort alors que sous forme ouverte **P1o**, il ne présente aucune propriété adhésive. Ce contrôle de la réaction de Diels-Alder a également été utilisé par *Fuhrmann et al.* pour préparer des polymères auto-réparant.^[101] Les polymères ainsi obtenus peuvent réparer les dommages qui leur sont causés en utilisant la réaction de Diels-Alder. Ces polymères sont constitués de chaînes fonctionnalisées avec des maléimides latéraux, et sont dopés avec des DAE possédant des furanes comme cycles latéraux. Après contrainte mécanique et des dommages infligés au polymère, les chaînes de DAE se retrouvent détachées et le DAE est en FF. Après irradiation visible, le DAE s'isomérisé en FO, il peut alors diffuser pour se retrouver à proximité de maléimides pour effectuer une réaction de Diels-Alder. Une fois celle-ci terminée, le DAE est converti en FF pour éviter la réaction de rétro Diels-Alder, les DAE assurent alors un lien entre les différentes chaînes et le polymère est réparé. Les différentes étapes de soin du polymère sont présentées en Figure 15.c-d.

Après le contrôle de la réactivité chimique, il est intéressant de noter que les DAE peuvent intervenir pour le contrôle d'activité biologique. Certaines enzymes voient leurs activités inhibées en présence de certaines molécules. Il est alors possible de réaliser un photocontrôle de l'activité enzymatique si un seul des deux isomères du DAE joue le rôle d'inhibiteur. C'est le cas avec un DAE et une enzyme, la sirtuine.^[102] La FO du DAE présentée en Figure 16 est un excellent inhibiteur de la sirtuine alors que la FF n'a aucun effet inhibiteur. Il est également possible d'utiliser des DAE pour réaliser des thérapies photodynamiques dans le cadre du traitement de cancers.^[103]

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

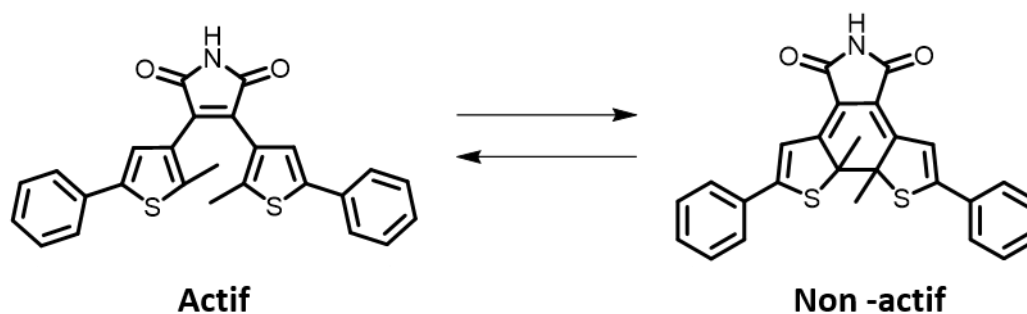


Figure 16. Structure du DAE utilisé pour réaliser un photocontrôle de l'enzyme sirtuine. La FO est un inhibiteur alors que la FF ne l'est pas.

Les DAE peuvent être utilisés dans de nombreux autres domaines, comme les "metal-organic frameworks", la modulation de surface ou les cristaux liquides.^[104–106] Ils trouvent également des applications pour la modulation de fluorescence et l'utilisation pour des techniques de microscopie super-résolution. L'obtention de DAE dont les propriétés de fluorescence sont photo-contrôlables sera développée dans la partie 4.6 de ce chapitre.

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

Les radicaux sont des espèces moléculaires ou atomiques possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur leur couche externe. La présence d'un ou plusieurs électrons célibataires confère certaines propriétés à ces édifices, l'une d'elles étant une grande réactivité chimique ce qui les rend sensible au dioxygène par exemple. Ces radicaux sont présents dans de nombreux domaines de la chimie comme la synthèse organique ou la polymérisation.^[107,108] En 1960, Hayashi et Maeda rapportent l'observation d'un radical TPIR coloré.^[48] Ce radical est généré par une rupture homolytique d'une liaison C-N d'une molécule HABI, incolore, par absorption d'un photon UV comme le montre la Figure 17.a. La recombinaison des radicaux est spontanée, la famille des HABI est donc de type T. Enfin le photochromisme de cette famille a lieu à la fois en solution mais également à l'état solide. L'optimisation des performances des molécules de cette famille a connu un essor important depuis les années 2000. Les temps de recombinaison des radicaux ont été optimisés en introduisant des ponts entre deux phényles liés aux imidazoles pour s'affranchir de la diffusion et de nouvelles familles de molécules dérivées des HABI ont été synthétisées, et dont certaines sont des photochromes négatifs.

3.1. Présentation de la famille des HABIs

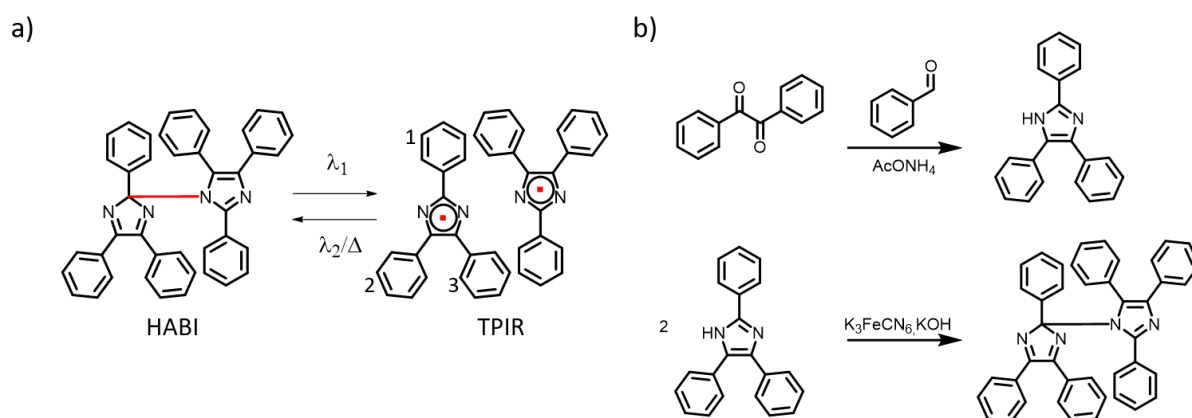


Figure 17. a) Structure et réaction photochrome d'un HABI et de la paire de TPIR résultant de la rupture homolytique de la liaison C-N. b) Voie de synthèse d'un HABI.

Le HABI le plus simple s'obtient par oxydation de la lophine par du ferricyanure de potassium en présence de potasse en milieu alcoolique comme l'illustre la Figure 17.b.^[48] La rupture homolytique de la liaison C-N en présence d'UV génère alors une paire de radicaux TPIR. Cette rupture de liaison est extrêmement rapide et a lieu en moins de 100 fs.^[49] En revanche, la recombinaison des TPIRs en HABI requiert quelques minutes en solution. Cette réaction est gouvernée par la diffusion et la cinétique de recombinaison qui suit un ordre deux aux temps courts.^[109] De plus, de nombreux isomères ayant des propriétés différentes peuvent être obtenus au cours de la recombinaison, comme l'illustre la Figure 18.a.^[110] Deux de ces isomères sont photochromes alors que les quatre autres ne le sont pas, ceci expliquant en parti la complexité de la cinétique de recombinaison des radicaux.

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

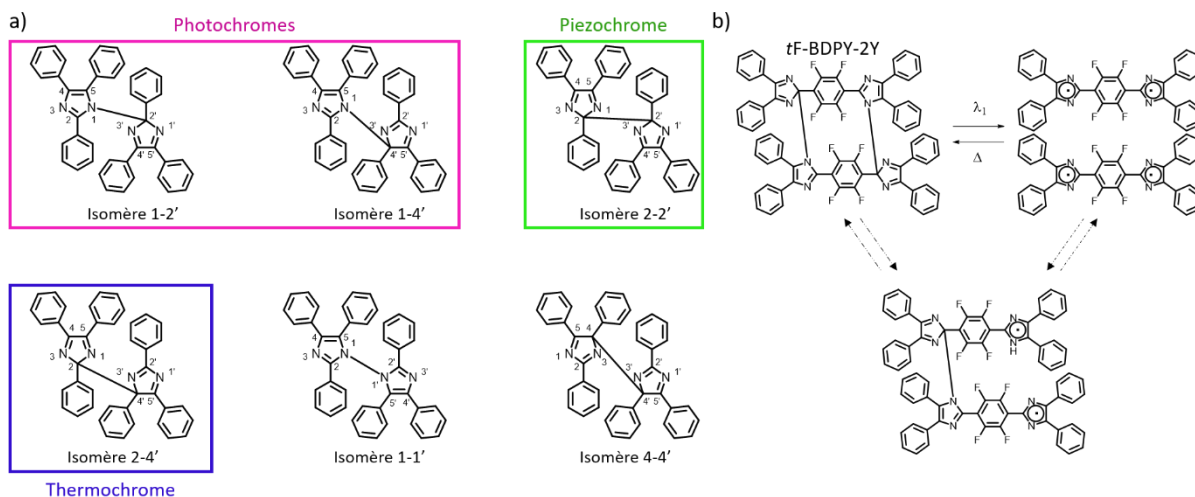


Figure 18. a) Isomères possibles lors de la recombinaison d'une paire de TPIR. b) Réaction photochrome pour le composé **tF-BDPI-2Y** et "rupture virtuelle par un photon".

La substitution des cycles aromatiques influe également sur la vitesse de recombinaison de la paire de radicaux et aussi sur le maximum d'absorption du TPIR. Quelques exemples sont référencés dans le Tableau 1. On remarque que la substitution du cycle 1 en position *ortho* par un chlore augmente considérablement la constante de vitesse alors que la substitution en *para* va ralentir la recombinaison. La présence de groupements assez encombrants en *ortho* sur le cycle 1 ne permet pas d'avoir un radical totalement plat, ce qui le déstabilise.^[111] La substitution des cycles a également son importance car la constante de vitesse n'évolue pas dans le même sens selon le cycle qui est fonctionnalisé.

Tableau 1. Quelques constantes de vitesse pour la recombinaison de TPIR.^[111]

Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	λ _{max} (nm)	k (mol ⁻¹ L sec ⁻¹)
H	H	H	550	25.2
2-chloro	H	H	540	342.0
H	H	2-chloro	530	9.7
4-chloro	H	H	570	30.5

Des molécules dérivées de HABI génèrent des radicaux très stables comme le composé **tF-BDPY-2Y** représenté en Figure 18.b. Cette molécule possède deux liaisons C-N qui peuvent être rompues homolytiquement pour donner une paire de biradicaux. Il faut alors plus de deux jours pour que ces radicaux se recombinent dans le noir à 293 K.^[112] Ce composé a amené une réflexion sur la possibilité de rompre une seule des liaisons et donc de supprimer la diffusion

libre des radicaux par "rupture virtuelle par un photon". En effet, en milieu cristallin, la recombinaison des radicaux prend une dizaine de ms contre plusieurs minutes en solution.

3.2. Vers des paires de radicaux liées

Ainsi, pour palier à la diffusion des radicaux, *Iwahori et al.* ainsi que *Fujita et al.* ont développé des molécules présentant des ponts naphthalènes et ayant des propriétés photochromes.^[113,114]

Cette nouvelle famille dérivée des HABI a été nommée dimère d'imidazole ponté naphthalène (N-Imd), et deux exemples de ces composés, **N-Imd1** et **N-Imd2** sont représentés en Figure 19.

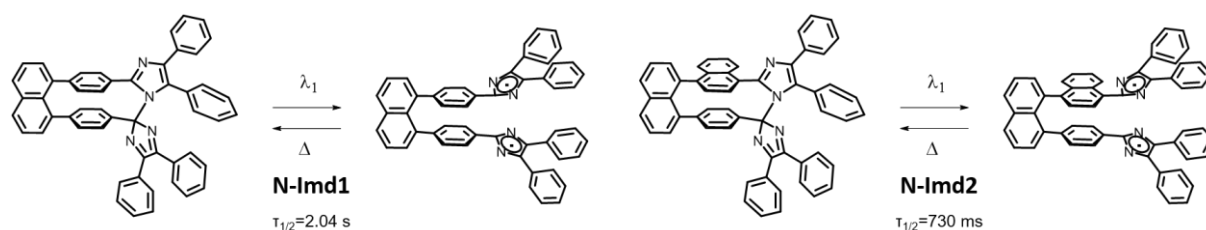


Figure 19. Structures des deux isomères des dérivés **N-Imd1** et **N-Imd2** et réaction photochrome.

Ces dérivés sont toujours photochromes et l'espèce colorée est toujours biradicalaire. Contrairement aux HABI, ils présentent une cinétique de retour thermique en solution d'ordre un.^[113,114] De plus, le temps de demi-vie du retour thermique est beaucoup plus rapide que la plupart des HABI, il est estimé à 2 s dans le cas de **N-Imd1** et il est même sub-seconde dans le cas de la molécule **N-Imd2**. Ce composé **N-Imd2** présente également une chiralité axiale qui amène à un effet Cotton aux longueurs d'ondes inférieures à 400 nm pour l'isomère à couche fermée. Après irradiation et génération du biradical, la chiralité est conservée et un effet Cotton est observé jusqu'à 800 nm. La chiralité est préservée même après irradiation.^[114,115]

Kishimoto et al. et *Shima et al.* ont également rapporté dans la littérature des photochromes dérivés des HABI en introduisant des [2.2]-paracyclophanes pour remplacer le naphthalène et jouer le rôle de pont entre les imidazoles.^[116,117] Cette nouvelle famille de dimère d'imidazole ponté paracyclophane (PC-Imd), exhibe des cinétiques de retour thermique elles aussi d'ordre un, ce qui prouve bien qu'il n'y a pas de diffusion de paires de radicaux.^[116] L'orientation d'un cycle imidazole par rapport à l'autre a été étudié par *Mutoh et al.* et l'agencement dans l'espace impacte alors le spectre d'absorption de l'espèce biradicalaire comme le montre la Figure 20.d-f.^[110]

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

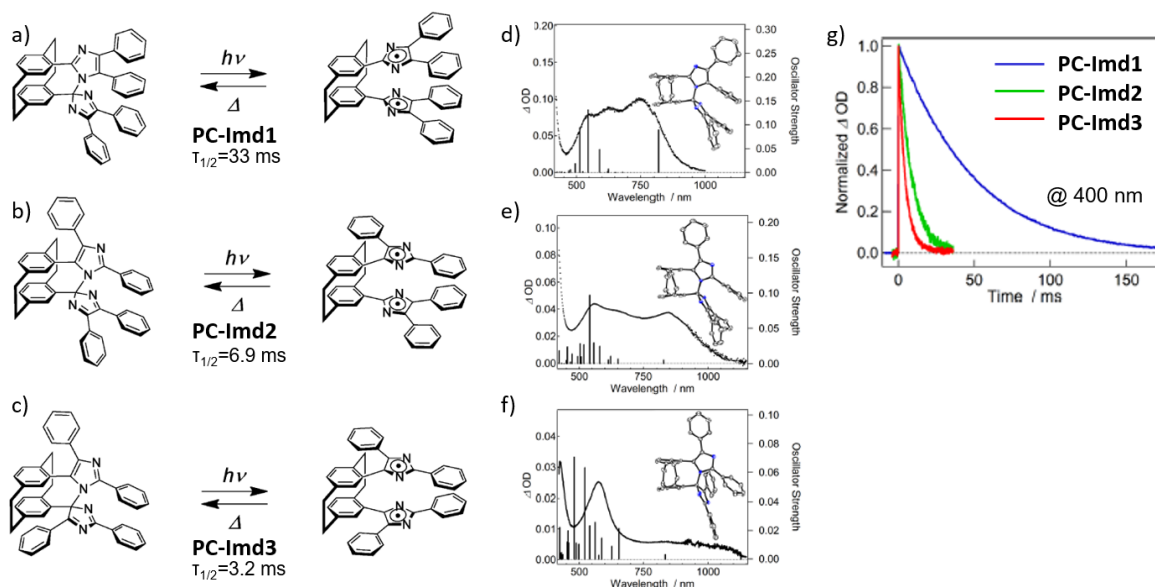


Figure 20. Structures des deux isomères et réaction photochrome de a) **PC-Imd1**, b) **PC-Imd2** et c) **PC-Imd3**. d) Spectre d'absorption de l'espèce biradicale **PC-Imd1**, e) spectre d'absorption de l'espèce biradicale de **PC-Imd2** et f) spectre d'absorption de l'espèce biradicale **PC-Imd3**. g) Retour thermique pour les molécules **PC-Imd1** (trait plein bleu), **PC-Imd2** (trait plein vert) et **PC-Imd3** (trait plein vert) à 25° C. Adapté de^[110,116,117].

Mais, en plus de modifier le spectre du biradical, cette modification de la position des imidazoles affecte également la réaction de retour thermique.^[110] Le temps de demi-vie passe pour la molécule **PC-Imd1** de 33 ms, à 6,9 ms pour le composé **PC-Imd2** et à 3,2 ms **PC-Imd3**, ce qui permet de gagner un ordre de grandeur de vitesse de recombinaison. La Figure 20.g illustre la différence de cinétique pour les trois dérivés. Ces molécules possèdent alors des vitesses de recombinaison du biradical de l'ordre de la dizaine de millisecondes, mais les étapes de synthèse de ces dérivés sont nombreuses.

D'autres molécules photochromes dont la synthèse est plus rapide ont été préparées comme les pentaarylbisimidazole (PABI), les complexes radicalaires phenoxy-imidazole (PIC) ou les bis-phényl dimère d'imidazole ponté (Bp-Imd) dont les structures ainsi que la réaction photochrome associée sont présentées en Figure 21.^[118–120]

La famille des PABI voit la suppression d'un cycle aryle et les cycles imidazoles partagent alors un cycle benzénique. Le composé **PABI** introduit en Figure 21.a. montre une réaction de retour thermique avec un temps de demi-vie de 2.0 μ s. La recombinaison est encore plus rapide que pour les composés présentés jusqu'à alors. L'introduction de substituants sur les cycles aryles permet de moduler cette vitesse de recombinaison mais elle reste généralement inférieure à 1 ms. Une fonctionnalisation du cycle aromatique entre les deux imidazoles peut conduire à des molécules possédant des temps de retour thermique plus longs, permettant à une forme

quinoïdale d'apparaître.^[121] Cette famille de composés présente également une très bonne résistance à la fatigue.

La famille des PIC voit un cycle imidazole remplacé par une cyclo-hexadiène-one. La synthèse de ces dérivés est rapide et peut s'effectuer en 3 étapes.^[119] La molécule **PIC** de la Figure 21.b présente un retour thermique avec un temps caractéristique de 250 ns. Cette recombinaison est encore plus rapide que celle des PABI. Bien entendu, cette réaction de retour thermique peut être modulée par l'introduction de groupements sur la cyclo-hexadiène-one ou en changeant le cycle aromatique faisant la jonction entre l'imidazole et la cyclo-hexadiène-one. L'introduction de deux groupements encombrants tels que des *ter*-butyles sur la cyclo-hexadiène-one va avoir tendance à diminuer le temps de recombinaison alors que le changement de cycle aromatique de jonction, par exemple le remplacement du phényle par un thiophène, va ralentir la réaction de retour thermique.^[119] Cette famille possède également une très bonne résistance à la fatigue. Cependant, les coefficients d'absorption molaires de ces composés peuvent parfois être peu élevés ; l'introduction de cycle aromatique sur le cycle pontant peut augmenter le coefficient d'absorption molaire des molécules.^[122] Mais cette extension de la conjugaison peut conduire à l'apparition d'une troisième forme quinoïdale en équilibre avec le biradical.^[123] Cette forme quinoïdale peut également apparaître en augmentant la conjugaison des groupements présents sur le cycle imidazole.^[124] En plus de leurs propriétés photochimiques, ces molécules peuvent présenter un caractère électrochrome.^[125]

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

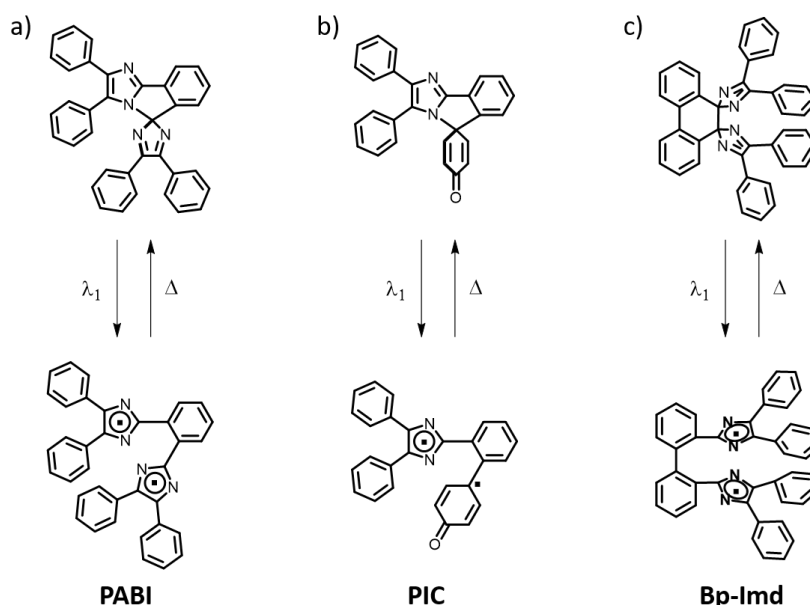


Figure 21. Réaction photochrome et structures des isomère de a) un **PABI**, b) **PIC** et c) **Bp-Imd**.

Les dérivés **Bp-Imd** possèdent eux un pont bi-phényle qui sépare les deux imidazoles. La réaction de retour thermique de la molécule **Bp-Imd** présentée en Figure 21.c, possède un temps caractéristique de retour thermique de 103 ns.^[120] Contrairement aux autres molécules introduites dans cette partie, c'est la seule qui présente une rupture de liaison C-C et non C-N. C'est aussi la seule famille de molécules ayant un dimère d'imidazole qui possède un retour thermique sub-microseconde. L'introduction d'un atome du groupe 14 (C, Si, Ge) entre les deux phényles jouant le rôle de pont permet d'obtenir une modulation du temps de retour thermique.^[126]

Enfin, la Figure 22 présente une comparaison des divers composés introduits dans ce paragraphe. Une nette amélioration depuis les HABI aux PIC et PABI est notable, le retour thermique qui était de l'ordre de la minute pour les HABI devient de l'ordre de la microseconde ou dizaine de nanosecondes pour les PABI et PIC respectivement. Il est bien entendu possible de moduler ces temps de retour thermique comme on peut le voir pour les deux dérivés PIC représentés en Figure 22. En fonction du cycle aromatique utilisé, le retour peut être de l'ordre de la dizaine de nanoseconde ou plutôt de l'ordre de la milliseconde.

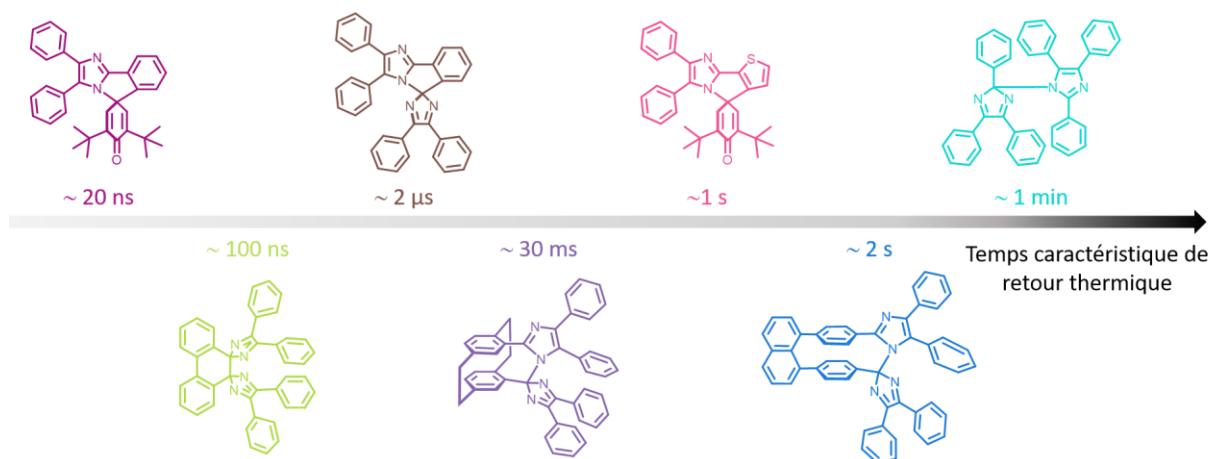


Figure 22. Structures de molécules photochromes HABI, PABI, PIC et Bp-lmd et temps caractéristiques du retour thermique associé.^[109,110,113,115,116,118]

3.3. Obtention des photochromes négatifs

En 2014, le groupe du professeur J. Abe à l'université Aoyama Gakuin au Japon, synthétise une molécule analogue à celle des Bp-lmd, en remplaçant le pont bi-phényle par un pont bi-naphtalène.^[8] Cette nouvelle famille de molécules obtenues, les bi-naphtyles dimères d'imidazole ponté (Bn-lmd), ne possède pas les propriétés photochromes attendues, ces composés sont en fait des photochromes négatifs. La particularité de leur réaction photochrome est mise en évidence, faisant intervenir une espèce intermédiaire biradicalaire entre la forme colorée stable et la forme incolore.^[8,120] La réaction photochrome de la molécule **Bn-lmd1** est représentée en Figure 23. Lorsqu'il est irradié, l'isomère coloré, le plus stable, génère alors une espèce biradicalaire qui évolue spontanément pour donner l'isomère incolore. Ce dernier isomère n'est pas stable thermiquement et régénère le biradical qui donne à son tour l'isomère coloré initial. Pour le composé représenté en Figure 23, la cinétique obtenue pour le retour thermique est une cinétique d'ordre 1 avec un temps caractéristique de 2,5 min.^[8] Des études par spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde ont permis de mettre en évidence l'espèce transitoire biradicalaire.^[8,51,52] Le spectre obtenu possède une large bande dans le domaine visible, similaire à ceux obtenus dans le cas des bi-radicaux de la famille des Bp-lmd. La durée de vie de ce biradical est de l'ordre de la dizaine de microsecondes dans le cas de celui représenté en Figure 23.^[8] Le rendement quantique de photochromisme pour la réaction de décoloration est estimé, par une méthode comparative, à 0,03. Cette valeur est

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

faible mais suffisante pour conduire à une décoloration totale de la solution sous irradiation dans le visible.

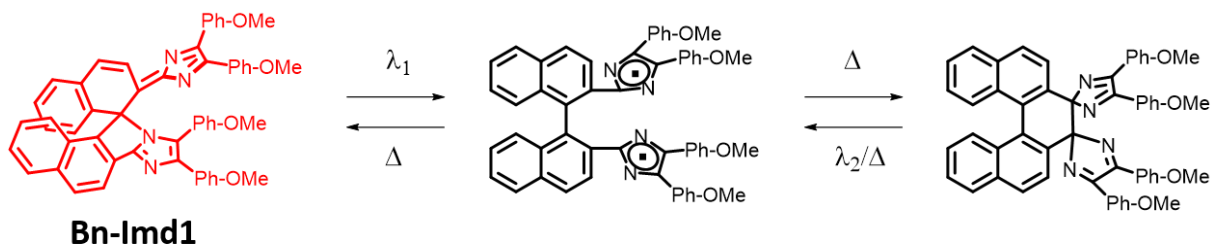


Figure 23. Réaction photochrome et structures des isomères de la molécule **Bn-lmd1**.

L'introduction de groupements électrodonneurs sur les bi-naphtyles a été réalisée récemment par le groupe du professeur Abe et permet d'induire une modification du spectre d'absorption de la forme colorée.^[52] La Figure 24 et le Tableau 2 présentent les différentes molécules synthétisées ainsi que leur longueur d'onde maximale d'absorption de l'isomère coloré ainsi que le temps caractéristique de la réaction de retour thermique. Ainsi dans le cas de certains substituants, comme des tri-phényle-amines (molécules **TPA** et **TPA-OMe1**), une réaction photochrome est possible avec une lumière proche infrarouge (790 nm). Cette extension du spectre d'absorption est due à un transfert de charge des TPA vers le cœur diazafulvène. Ceci permet également de conclure sur le fait que les diazafulvènes ont un caractère attracteur d'électrons. La réaction de retour thermique n'est pas impactée par la fonctionnalisation avec des groupements sur les naphtyles : le temps caractéristique reste de l'ordre de quelques secondes et la cinétique est toujours d'ordre 1. La durée de vie du biradical, elle aussi, reste dans la même gamme de temps que précédemment, de l'ordre de la microseconde. La substitution des cycles imidazoles a aussi été réalisée, conduisant là aussi à des spectres d'absorption présentant des larges bandes dans le visible, avec des maxima d'absorption décalés vers le rouge. Ceci est d'autant plus flagrant avec la molécule **APery** qui possède un maximum d'absorption à presque 650 nm, la réaction photochrome peut donc être induite avec une lumière proche infrarouge. Concernant la réaction de retour thermique, on peut noter une légère accélération dans le cas de la molécule **TPA-OMe2** qui possède un temps caractéristique inférieur à la seconde. Les rendements quantiques de photochromisme pour la réaction de décoloration ont été estimés par méthode comparative pour les molécules **TPA-OMe1**, **TPA-OMe2** et **APery** à 0,06, 0,005 et 0,002 respectivement. La valeur de **TPA-OMe1** est deux fois plus importante que celle de **Bn-lmd1**. Concernant les deux autres molécules, la

substitution des cycles imidazoles affecte et réduit la valeur du rendement quantique de photochromisme. Bien que ces valeurs soient plus faibles, la réaction photochrome reste suffisamment efficace pour décolorer une solution de ces composés dans des solvants apolaires tels que le benzène.

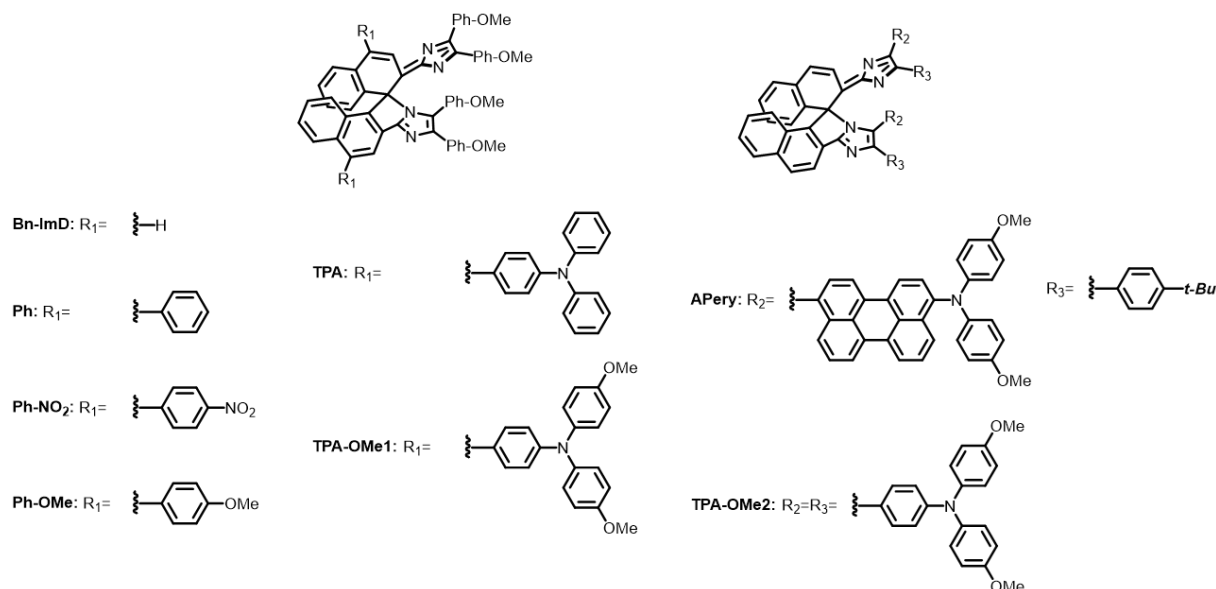


Figure 24. Structures de différentes molécules dérivées des Bn-Imd.

Tableau 2. Longueur d'onde maximale d'absorption et temps caractéristique de retour thermique pour les molécules dérivées des Bn-Imd.

	Bn-Imd	Ph	Ph-NO ₂	Ph-OMe	TPA	APery	TPA-OMe1	TPA-OMe2
τ /s	2,5	1,5	4,5	1,3	1,4	2,7	1,2	0,25
λ_{\max} /nm	490	507	513	516	545	646	577	575

Il est également possible de remplacer un cycle imidazole par un groupement cyclo-hexadiène-one comme l'ont rapporté Yamaguchi *et al.*^[51] La structure et la réaction photochrome de ces deux composés de la famille des complexes de bis-naphthyl phénoxy-imidazole (Bn-PIC) sont représentées en Figure 25. La différence entre les deux composés se situe au niveau de la présence ou l'absence d'une liaison entre les deux phényles sur le cycle imidazole. La réaction photochrome n'est pas modifiée et est similaire à celle de la famille des Bn-Imd. L'isomère coloré, stable, se décolore sous irradiation visible pour donner dans un premier temps un biradical qui évolue vers l'isomère incolore. Comme précédemment, ce dernier n'est pas stable et revient spontanément vers l'isomère coloré en passant par

3. Des Hexaarylbisimidazoles aux composés photochromes négatifs

l'espèce intermédiaire biradicalaire. Là aussi, la réaction de retour thermique est d'ordre 1 avec un temps caractéristique de 11 min à 40 °C pour **Bn-PIC1** contre 1,9 s à 25 °C pour **Bn-PIC2**. La faible modification structurale qui existe entre ces deux composés conduit à de faibles différences de spectres d'absorption des isomères colorés, celui de **Bn-PIC2** possédant un épaulement supplémentaire à 380 nm. Concernant les formes incolores, **Bn-PIC1** ne possède aucune bande d'absorption au-delà de 400 nm alors que celle de **Bn-PIC2** possède une bande d'absorption de faible intensité de 400 à 480 nm.

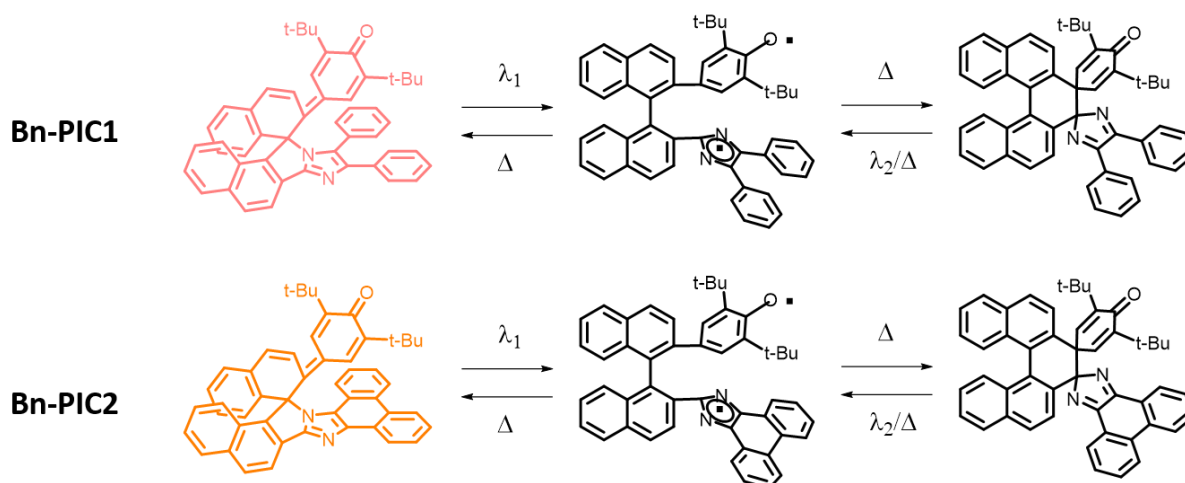


Figure 25. Réactions photochromes et structures des deux isomères et de l'intermédiaire biradical de **Bn-PIC1** et **Bn-PIC2**.

Des études d'absorption transitoire nanoseconde ont été réalisées sur ces deux composés pour caractériser là aussi l'espèce transitoire biradicalaire. Pour les deux molécules, le spectre du biradical possède une très large bande qui couvre tout le visible et le début du proche infra-rouge. Cette structure de bande est proche de celle des biradicaux obtenus dans le cas des Bn-Imd.^[8] En revanche, les échelles de temps de vie du biradical sont très différentes de celles des Bn-Imd. Les expériences d'absorption transitoire nanoseconde ont permis d'obtenir un temps caractéristique de 380 et 240 ns pour les molécules de **Bn-PIC1** et **Bn-PIC2** respectivement. Bien que le retour thermique du **Bn-PIC2** soit beaucoup plus rapide que celui de **Bn-PIC1**, les espèces biradicalaires issues de ces deux molécules ont des durées de vie proches. L'effet de l'oxygène sur les biradicaux a été étudié mais ce dernier ne semble pas avoir d'effet notable sur la réaction photochrome. Des calculs de chimie quantique ont également permis de montrer que la voie de désexcitation principale du biradical est la formation de l'isomère incolore. Le rendement quantique de photochromisme pour la réaction photochrome de décoloration a également été déterminé par une méthode comparative avec un composé diaryléthène

modèle. Le rendement quantique de décoloration est donc estimé à 0,09 et 0,08 pour **Bn-PIC1** et **Bn-PIC2** respectivement. Ces valeurs sont environ deux fois plus élevées que celles des composés Bn-lmd mais restent tout de même faibles comparées à d'autres photochromes.^[74] En revanche, la différence de structure entre les deux molécules de la famille des Bn-PIC ne modifie pas l'efficacité de la réaction photochrome. Pour vérifier s'il était possible d'obtenir l'isomère coloré à partir de la forme incolore par voie photochimique, une solution de composé **Bn-PIC1** dans le benzène à -50 °C a été irradiée avec de la lumière UV et la solution se recolor. La même expérience a été faite avec **Bn-PIC2** à -80 °C et le même résultat est obtenu. Il est donc possible d'accélérer la réaction photochrome retour en irradiant dans l'UV la forme incolore. Enfin, ces composés possèdent une chiralité axiale et chaque isomère présente un effet Cotton. De plus, la séparation des énantiomères et leur irradiation sous lumière visible continue ne racémise pas la solution. En revanche, la réaction de retour thermique est affectée par la chiralité du solvant. Par exemple l'énantiomère (R) de **Bn-PIC1** voit sa réaction de retour thermique ralentie dans le (S)-phényléthanol par rapport au (R)-phényléthanol. Enfin, une molécule couplant deux photochromes négatifs de la famille des Bn-PIC a été décrite et présente un photochromisme un peu particulier : pour arriver à générer l'isomère doublement incolore, il faut nécessairement utiliser des puissances d'irradiation supérieure à 260 mW à 405 nm.^[127]

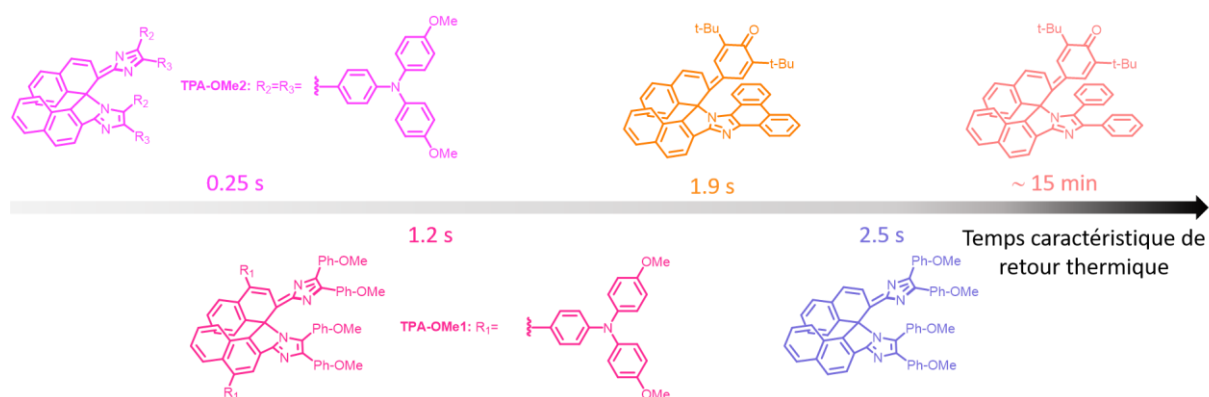


Figure 26. Temps caractéristiques de retour thermique à 25 °C pour les molécules **Bn-lmd1**, **TPA-OMe1**, **TPA-OMe2**, **Bn-PIC1** et **Bn-PIC2**.^[8,51,52]

La Figure 26 présente sur la même échelle les temps caractéristiques de quelques composés de la famille des Bn-lmd et Bn-PIC. Le temps de recombinaison est du même ordre de grandeur pour les deux familles (sauf pour la molécule **Bn-PIC2** qui voit son retour thermique ralenti). Les molécules Bn-lmd ont été fonctionnalisées de différentes façons, ce qui permet d'obtenir

4. La fluorescence

des spectres d'absorption avec des maxima décalés vers le rouge. La principale différence entre les molécules de la famille des Bn-Imd et celles de Bn-PIC est la durée de vie de l'espèce transitoire biradicalaire. Elle est de l'ordre de la microseconde pour les Bn-Imd contre la centaine de nanosecondes pour les Bn-Pic. Enfin, les molécules de la famille des Bn-PIC ont des rendements quantiques de photochromisme de décoloration plus élevés que ceux des Bn-Imd ce qui peut permettre d'atteindre une décoloration complète de la solution sans utiliser des puissances trop élevées.

4. La fluorescence

La fluorescence est un phénomène que l'on retrouve dans notre vie quotidienne. La première personne à avoir introduit le terme "fluorescence" est Sir Georges Stokes en 1823.^[128] Il semble que la première observation de la fluorescence remonte au XVI^{ème} siècle par un botaniste espagnol. Depuis, la fluorescence est très présente dans les objets du quotidien. Ce phénomène se retrouve également dans la nature et certains animaux sont eux-mêmes fluorescents, l'un des plus connus est la méduse *Aequora Victoria* qui possède l'une des protéines fluorescentes les plus connues, la GFP (green fluorescent protein) qui lui sert à attirer des proies. Ces protéines peuvent être aussi utilisées à des fins de camouflage la grenouille *H.punctatus* qui est l'un des premiers animaux terrestres fluorescents ou encore la salamandre *Ambystona tigrinum*.^[129,130]

4.1. Absorption et voies de désexcitation

Une molécule soumise à une irradiation lumineuse peut absorber un photon. Ce phénomène est un processus rapide ($\sim 10^{-15}$ s), la molécule se retrouve alors dans un état excité sans modification de sa géométrie initiale, c'est le principe de Franck-Condon.^[131] Après l'absorption d'un photon, plusieurs processus peuvent avoir lieu pour permettre à la molécule excitée de revenir dans son état fondamental. On distingue deux grandes familles de désexcitation, la désexcitation radiative et non radiative.

Les processus de désexcitation non radiatifs sont les plus rapides. La relaxation vibrationnelle correspond à une transition entre un état vibrationnel élevé et l'état vibrationnel fondamental d'un même état électronique. Le temps caractéristique de ce processus est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} s.^[132] La conversion interne qui est une transition non radiative entre un niveau

électronique N vers un niveau électronique $N-1$ ($N \in \mathbb{N}^*$) de même spin (avec un temps caractéristique de cette conversion interne est de l'ordre de 10^{-11} à 10^{-9} s) est systématiquement suivie d'une relaxation vibrationnelle. Enfin le dernier processus non radiatif est la croisement inter-système. C'est une transition non radiative entre deux états électroniques multiplicités de spin différentes. C'est le plus lent des processus non radiatifs avec un temps caractéristique compris entre 10^{-10} et 10^{-8} s.

Enfin, on relève deux processus de désexcitation radiatif, la fluorescence et la phosphorescence. La fluorescence est un processus de désexcitation radiatif entre deux états de même spin. Il faut la distinguer de la phosphorescence qui correspond à la désexcitation radiative entre deux états de spin différents. Au vu des règles de sélection, la fluorescence est un processus autorisé tandis que la phosphorescence est interdite de spin. Ceci se retrouve au niveau des temps caractéristiques de ces processus, la fluorescence intervient avec un temps caractéristique compris entre 10^{-10} et 10^{-7} s, et la phosphorescence généralement entre 10^{-6} et 1s.

Le phénomène d'absorption ainsi que les différents processus de désexcitation sont représentés en Figure 27.

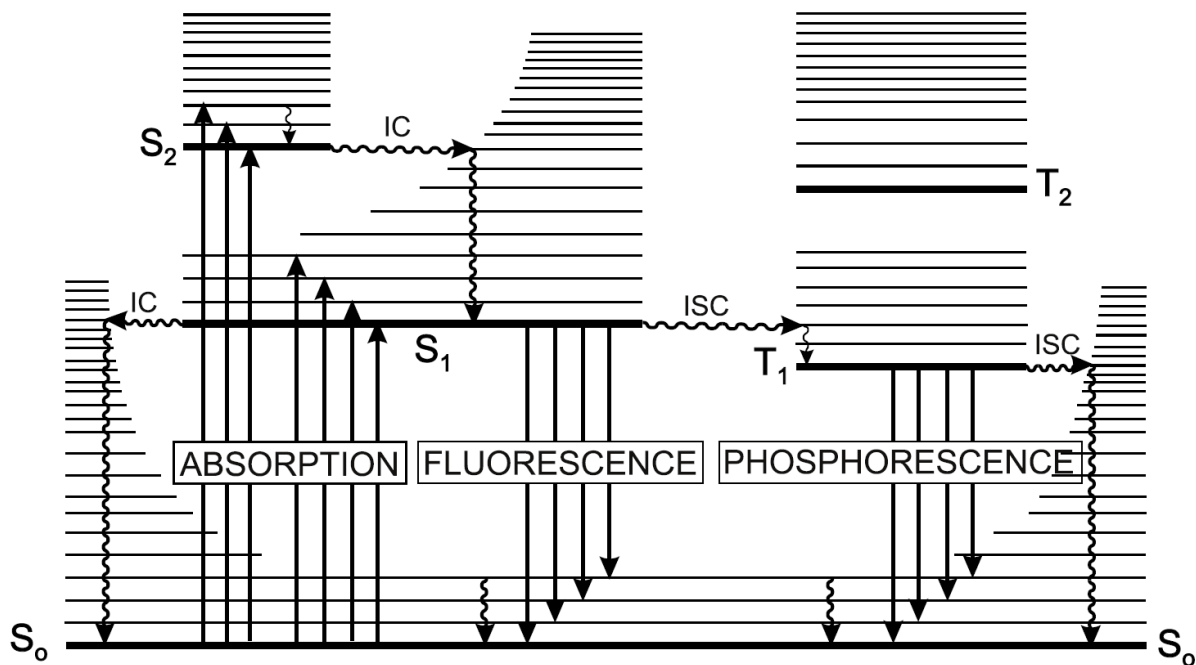


Figure 27. Diagramme de Perrin-Jablonski. Les processus radiatifs sont représentés par des flèches droites et ceux non radiatifs par des flèches ondulées. (IC=conversion interne et ISC=croisement inter système) Adapté de.^[132]

4.2. Caractérisations et propriétés de la fluorescence

Comme énoncé plus haut, la fluorescence est un processus radiatif qui a lieu entre deux états de même spin. Pour la plupart des molécules organiques, la fluorescence correspond à la transition entre le premier état excité singulet S_1 et l'état fondamental S_0 singulet également. Cette transition intervient à partir de l'état vibrationnel le plus bas du premier état excité, c'est la règle de Kasha, mais elle peut atteindre différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental. L'émission de fluorescence se produira toujours à plus haute longueur d'onde que l'absorption à cause de cette perte vibrationnelle pour rejoindre l'état vibrationnel le plus bas de S_1 . Enfin l'allure spectrale de l'émission est indépendante de la longueur d'onde d'excitation utilisée pour l'obtenir.

Plusieurs grandeurs permettent de caractériser une molécule fluorescente. Les plus simples et plus accessibles sont les maxima d'absorption et d'émission. De ces deux grandeurs est déduit le déplacement de Stokes, défini comme la différence entre le maximum d'absorption et celui d'émission, exprimé en cm^{-1} . Plus cette valeur est faible, plus les deux états électroniques impliqués sont proches électroniquement. En revanche, si ce déplacement est important, cela traduit des réorganisation géométriques et/ou électroniques importants à l'état excité. On peut également se baser sur les aspects des spectres d'absorption et d'émission pour obtenir des informations : si l'allure de la bande d'émission de la transition $S_1 \rightarrow S_0$ est l'image dans un miroir de celle de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$, ceci nous informe que l'état fondamental et le premier état excité ont des géométries proches.

Un fluorophore est également caractérisé par son rendement quantique de fluorescence et la durée de vie de son état excité S_1 .^[133] Ce rendement quantique de fluorescence représente la fraction de photons émis par un ensemble de molécule ayant été excitées à une certaine longueur d'onde. La durée de vie de l'état excité S_1 (τ_{S_1}) est définie suivant l'équation (1.2) :

$$\tau_{S_1} = \frac{1}{k_f + k_{nr}} \quad (1.2)$$

Avec k_r la constante de vitesse pour la désexcitation radiative de S_1 vers S_0 et k_{nr} la somme des constantes de vitesses des processus non radiatifs. On peut de même définir le rendement quantique de fluorescence comme étant le rapport entre l'efficacité du processus de fluorescence par rapport à tous les autres processus de désexcitation (radiatifs et non radiatifs), on peut ainsi obtenir l'équation (1.3) :

$$\Phi_{fluo} = \frac{k_f}{k_f + k_{nr}} = k_f \times \tau_{S1} = \frac{\tau_{S1}}{\tau_f} \quad (1.3)$$

Il existe deux méthodes pour mesurer le rendement quantique de fluorescence, l'une absolue et l'autre comparative. La première permet l'obtention de valeurs de rendements quantiques pour des composés qui ont pour vocation d'être utilisés comme références et peut être réalisée de différentes manières (mesure optique via sphère d'intégration, déflexion thermique/thermal lensing).^[133] La deuxième méthode est plus simple à mettre en œuvre et consiste à comparer la valeur du rendement quantique de fluorescence Φ_{fluo} du composé pour lequel on souhaite le déterminer à Φ_{fluo}^{Ref} rendement quantique de fluorescence d'un composé de référence dont la valeur est connue. Pour ce faire on peut utiliser l'équation (1.4)(1.4) :

$$\Phi_{fluo} = \frac{n^2}{n_{ref}^2} \frac{\int_0^\infty I_F(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F}{\int_0^\infty I_F^{ref}(\lambda_E, \lambda_F) d\lambda_F} \times \frac{1 - 10^{Abs^{ref}(\lambda_E)}}{1 - 10^{Abs(\lambda_E)}} \times \Phi_{fluo}^{Ref} \quad (1.4)$$

Les exposants *ref* se reportant au composé de référence, *n* est l'indice optique du milieu, *Abs*(λ_E) l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation et *I_F* le spectre de fluorescence corrigé. L'intégrale représente l'aire sous la courbe de fluorescence corrigée. Enfin, pour que cette comparaison puisse être valable, il faut que les mesures des spectres d'émission soient réalisées dans les mêmes conditions et que les valeurs de l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation soient très proches.

Enfin le rendement quantique de fluorescence dépend de la température et diminue lorsque celle-ci augmente. En effet, une augmentation de la température a pour effet d'accroître l'efficacité des processus de désexcitation non radiatifs.

4.3. Inhibition de la fluorescence

Une molécule M fluorescente peut voir son émission de fluorescence diminuée voire éteinte en présence d'une autre molécule Q. On parle alors d'inhibition de la fluorescence et la molécule Q est appelée inhibiteur ("quencher" en anglais). Dans ce paragraphe, on se limitera uniquement au processus photophysique entre M* et Q, M se retrouvera dans son état fondamental dans le même état qu'avant passage par l'état excité M*. Le processus de désexcitation de M* par Q est mis en compétition avec la désexcitation intrinsèque de M (fluorescence, conversion interne, croisement inter-système). Il faut alors distinguer deux cas d'inhibition :

4. La fluorescence

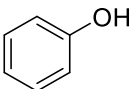
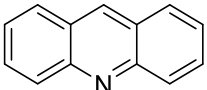
L'inhibition statique : Cette inhibition a lieu lorsque la molécule Q est en large excès et la distance entre M* et Q est suffisamment faible pour que l'interaction entre les deux molécules permettent une inhibition.

L'inhibition dynamique : Cette fois ci, Q n'est plus en excès et l'approche mutuelle de M* et Q est possible pendant la durée de vie de l'état excité M*. Cette inhibition est gouvernée par la diffusion. Il faut alors que le temps caractéristique de diffusion soit plus grand que le temps caractéristique de la durée de vie de l'état excité M*.

Enfin, plusieurs processus photophysiques peuvent avoir lieu pour inhiber la fluorescence :

Transfert de proton : Une molécule à l'état excité voit son pKa modifié et peut alors capter ou éjecter un proton. Ici la molécule inhibitrice peut être généralement le solvant qui joue le rôle de base ou d'acide. Généralement, le caractère acide d'un groupe donneur de proton est exalté et la basicité de groupement accepteur de proton est quant à elle renforcée comme le montre le Tableau 3. Cette modification des propriétés acido-basiques est due à la délocalisation électronique qui a lieu lors du passage de M à M*.^[132]

Tableau 3. Exemples de valeurs de pKa et pKa* pour le phénol et l'acridine.

Molécule	Formule	pKa	pKa*	Réaction
Phénol		10,6	3,6	$(M-H)^* + Q \rightarrow M^{-*} + (Q-H)^+$
Acridine		5,5	10,6	$M^* + Q-H \rightarrow (M-H)^{+*} + Q^-$

Formation d'excimères ou exciplexes : Les excimères sont des dimères de molécules à l'état excité. Lorsqu'une molécule M* rencontre une molécule M, elles peuvent alors former un dimère (MM)*. Ce dimère peut être fluorescent avec une émission à plus grande longueur d'onde que celle du monomère, ou non fluorescent. Un exciplexe est un complexe résultant d'une interaction entre M₁* et une molécule de nature différente M₂. Pareillement aux excimères, l'exciplexe peut émettre à des longueurs d'ondes plus élevées. L'inhibition par formation d'excimères a souvent lieu à l'état solide. Des molécules comme le pérylène diimide (PDI) représenté en Figure 28 sont très fluorescentes en solution et possèdent un rendement quantique proche de 1. En revanche lorsque ce rendement quantique est mesuré pour la

molécule sous forme de poudre, celui-ci chute à 0,08.^[134] Cela s'explique pour la formation d'un agrégat à l'état fondamental.

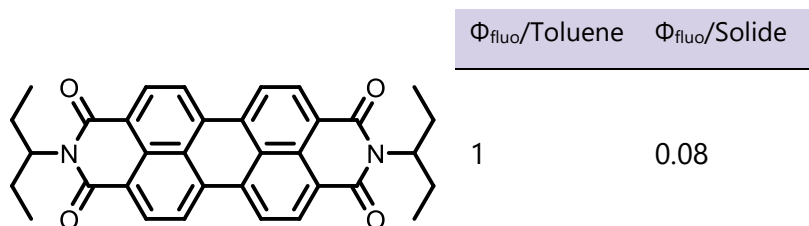


Figure 28 Molécule de PDI avec ses rendements quantiques en solution et à l'état solide

Transfert d'électron photo-induit : C'est un processus qui est très souvent responsable de l'inhibition de fluorescence. Il joue un rôle important en biologie notamment dans la photosynthèse et est également utilisé pour la conversion de l'énergie solaire. Les propriétés réductrices ou oxydantes des molécules peuvent être exaltées à l'état excité et la molécule M^* peut à la fois jouer le rôle de donneur d'électron ou d'accepteur d'électron. Le schéma de principe du transfert d'électron photo-induit est décrit dans la Figure 29. Il est rapporté dans la littérature que certaines molécules vont plutôt être donneuses d'électron (D par la suite) comme les dérivés de pérylène ou de pyrène, tandis que des molécules comme la *p*-benzoquinone ou le tetracyanoéthylène sont des acceptrices d'électrons (A par la suite).

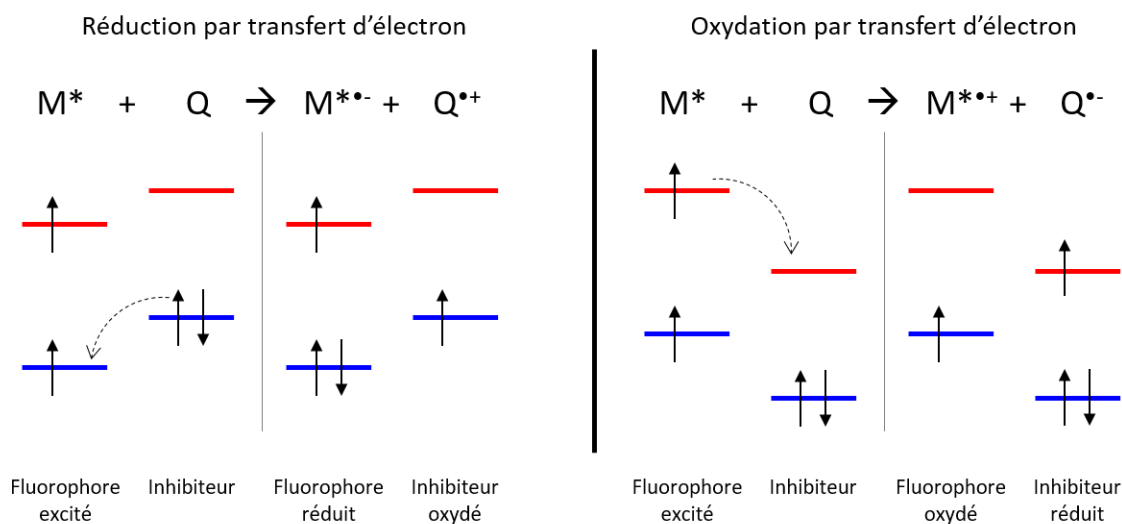


Figure 29 Schéma de principe du transfert d'électron photo-induit.

L'équation de Rehm-Weller^[135] permet de décrire l'aspect thermodynamique de ce transfert d'électron photo-induit en exprimant $\Delta_{ET}G^0$ la variation d'enthalpie libre du transfert d'électron photo-induit comme:

4. La fluorescence

$$\Delta_{ET}G^0 = E(D^+/D) - E(A/A^-) - \Delta G_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon d} \quad (1.5)$$

Avec $E(D^+/D)$ le potentiel de réduction de D^+ en D , $E(A/A^-)$ le potentiel de réduction de A en A^- , ΔG_{00} la différence d'énergie entre le niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité S_1 et de l'état fondamental S_0 du fluorophore (qu'il soit donneur ou accepteur), e la charge de l'électron, ϵ la perméabilité électronique du milieu et d la distance entre le donneur et l'accepteur.^[135] Ce transfert d'électron photo-induit a principalement lieu aux courtes distances.

Transfert d'énergie résonant : Ce transfert d'énergie est un transfert non radiatif. Il ne peut avoir lieu que si le spectre d'émission du fluorophore (qui joue le rôle de donneur d'énergie) et le spectre d'absorption de l'inhibiteur (qui joue le rôle d'accepteur d'énergie) un recouvrement non nul. Les transitions d'absorption et d'émission doivent être couplées et entrer en résonance. À très faible énergie d'interaction entre donneur et accepteur (très faible couplage), le transfert d'énergie résonant peut suivre deux mécanismes et sont schématiquement représentés en Figure 30.

Mécanisme d'échange : ce mécanisme a lieu pour des distances inférieures à 10 Å. L'électron du donneur qui se trouve dans l'orbitale moléculaire la plus basse vacante passe alors dans celle de l'accepteur, qui l'échange contre un électron de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée. L'accepteur d'énergie se trouve alors dans son état excité tandis que le donneur est dans son état fondamental. Ce mécanisme est aussi appelé mécanisme de type Dexter.

Mécanisme coulombien : Ce mécanisme englobe à la fois les interactions dipôle-dipôle longue distance et les multipolaires à courtes distances. Dans ce mécanisme de transfert d'énergie résonant, il n'y a pas d'échange d'électrons entre donneur et accepteur mais uniquement un échange d'énergie. Le donneur dans son état électronique excité retourne dans son état fondamental en transférant son énergie à l'accepteur qui est promu dans son état électronique excité. Le mécanisme coulombien par interaction dipôle-dipôle est le plus courant et sera développé dans le paragraphe suivant.

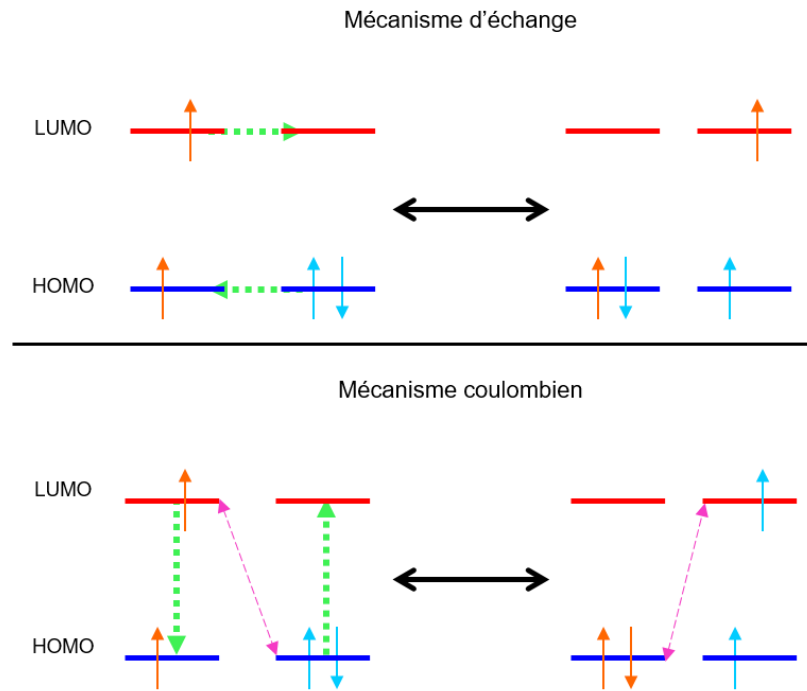


Figure 30. Schéma de principe des mécanismes d'échange et coulombien lors d'un transfert résonant d'énergie (dans le cadre du régime à très faible couplage).

4.4. Transfert d'énergie résonant par interaction dipôle-dipôle : la théorie de Förster.

En 1946, Förster introduit une théorie qui rationalise le transfert d'énergie résonant par interaction dipôle-dipôle qui est communément appelé FRET (Förster resonance energy transfer). Förster introduit la notion de rendement de transfert d'énergie (ou efficacité de transfert) Φ_T qui est défini par :

$$\Phi_T = \frac{1}{1 + \left(\frac{r}{R_0}\right)^6} \quad (1.6)$$

Où r est la distance entre le donneur et l'accepteur et R_0 une distance appelée rayon de Förster.^[136] Ce rayon de Förster est défini comme la distance entre donneur et accepteur, à laquelle le processus de transfert d'énergie et la désexcitation spontanée du donneur sont équiprobables. Une représentation du transfert d'énergie Φ_T en fonction de r/R_0 est donnée en Figure 31. On remarque que l'efficacité de transfert s'approche de l'unité pour des valeurs de r inférieures à $R_0/2$ et qu'elle décroît rapidement pour atteindre 0,5 à $r = R_0$ pour s'approcher de zéro pour des valeurs supérieures à $3 \times R_0/2$.

4. La fluorescence

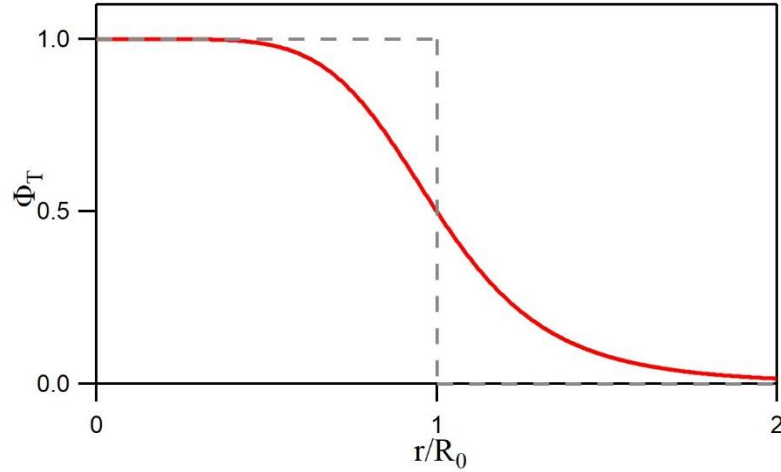


Figure 31. Représentation du rendement de transfert en fonction du rapport de la distance donneur-accepteur rapportée au rayon de Förster R_0 , à partir de l'équation (1.6).

Le rayon de Förster R_0 en Å peut se calculer à partir de l'équation suivante :

$$R_0 = 0,2108[\kappa^2 \Phi_{Fluo,D} n^{-4} \int_0^\infty I_{Fluo,D}(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda]^{1/6} \quad (1.7)$$

Avec κ^2 le facteur d'orientation, $\Phi_{Fluo,D}$ le rendement quantique de fluorescence du donneur en absence d'accepteur, n l'indice optique du milieu, $I_{Fluo,D}(\lambda)$ le spectre d'émission de fluorescence normalisé (tel que $\int_0^\infty I_D(\lambda) d\lambda = 1$) du donneur, $\varepsilon_A(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'accepteur et λ la longueur d'onde.^[136] Le terme $\int_0^\infty I_D(\lambda) \varepsilon_A(\lambda) \lambda^4 d\lambda$ est l'intégrale de recouvrement aussi appelée J , c'est elle qui tient compte du fait que le transfert d'énergie est résonant. En général, R_0 est compris entre 15 et 60 Å ce qui permet d'obtenir un transfert d'énergie à longue distance, entre 10 et 100 Å.

Enfin le facteur d'orientation κ^2 tient compte de l'orientation des moments de transitions électroniques des donneurs et accepteurs. Il est défini comme suit :

$$\begin{aligned} \kappa^2 &= (\cos \theta_{DA} - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \\ &= (\sin \theta_D \sin \theta_A \cos \varphi - 2 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Avec θ_D l'angle orienté entre le vecteur position \vec{r} et le moment de transition électronique en émission du donneur \vec{M}_D , θ_A l'angle orienté entre le vecteur position \vec{r} et le moment de transition électronique en absorption de l'accepteur \vec{M}_A et θ_{DA} l'angle orienté entre les moments de transitions électroniques de l'accepteur \vec{M}_A et du donneur \vec{M}_D .^[136] Une autre expression de ce facteur d'orientation est possible et fait intervenir l'angle solide φ qui est l'angle entre le plan contenant \vec{M}_A et \vec{r} et le plan contenant \vec{M}_D et \vec{r} . Les angles et vecteurs sont

représentés en Figure 32 ainsi que quelques valeurs de κ^2 pour des orientations particulières des moments de transitions électroniques du donneur et de l'accepteur. Le facteur d'orientation prend des valeurs comprises entre 0 et 4. Il est maximal lorsque les moments de transitions électroniques du donneur et de l'accepteur sont colinéaires et minimal lorsqu'ils sont orthogonaux comme le montre la Figure 32. Lorsque les molécules peuvent s'orienter librement, de façon aléatoire et dynamique, le facteur d'orientation vaut $2/3$. Quant à un milieu rigide où les molécules de donneur et accepteur sont fixes et distribuées aléatoirement, il vaut 0,476.

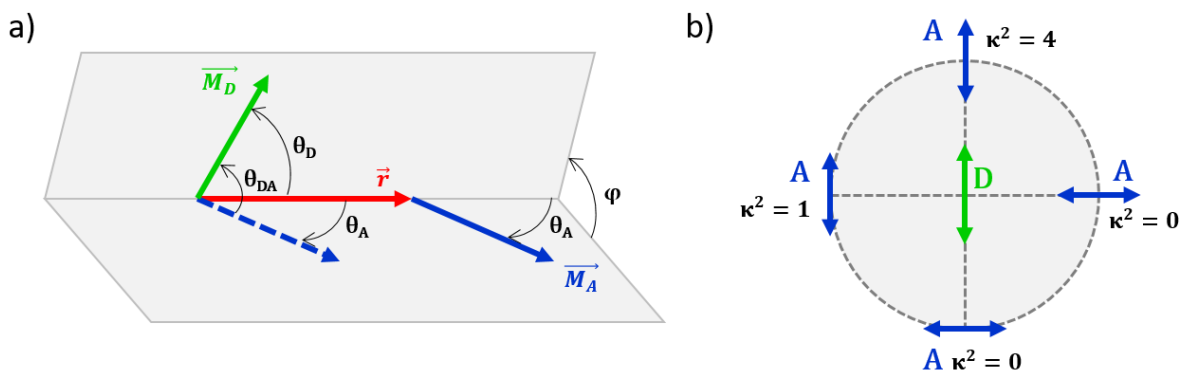


Figure 32. a) Orientation des angles entre les moments de transitions électroniques (en vert moment de transition électronique en émission du donneur, en bleu moment de transition électronique en absorption de l'accepteur et en trait bleu pointillé sa projection, et en rouge vecteur d'orientation entre le donneur et accepteur) pour le calcul du facteur d'orientation et b) quelques valeurs du facteur d'orientation selon la position et l'orientation relatives des moments de transitions électroniques.

4.5. Microscopie de fluorescence et techniques de super-résolution

L'observation en microscopie optique d'un objet unique dont la taille est plus faible que la longueur d'onde utilisée donne une figure de diffraction qui est une tâche d'Airy. On observe ainsi une tâche lumineuse (ordre zéro) et des halos autour de cette tâche, qui sont les ordres supérieurs. Les ordres supérieurs ne sont généralement pas observables car leur intensité est très faible. Toute la difficulté n'est pas l'observation d'un objet unique mais d'arriver à résoudre deux objets proches. Il existe plusieurs critères de résolution (de Schuster, de Sparrow) mais le plus connu est sûrement celui de Rayleigh qui annonce que pour que deux objets soient discernables, il faut que le centre de la tâche d'Airy du premier ne soit pas contenu dans l'ordre zéro de la tâche d'Airy du second. Cette distance minimale de résolution d s'exprime à l'aide de l'équation suivante :

4. La fluorescence

$$d = \frac{0,61 \times \lambda}{O.N.} \quad (1.9)$$

Avec O.N. l'ouverture numérique de l'objectif de microscope et λ la longueur d'onde utilisée.

Ainsi, pour dépasser cette limite de la diffraction, des techniques dites de super-résolution ont été mises en place dès les années 1990. Ces techniques sont basées sur la microscopie de fluorescence et sur l'activation ou désactivation de la fluorescence par un stimulus externe. On peut alors citer diverses techniques de super-résolution. La microscopie STED (Stimulated Emission Depletion) est l'une des premières à être mise au point.^[137,138] Cette technique utilise deux faisceaux laser focalisés au même point. Un premier, le faisceau d'activation au profil gaussien, porte les fluorophores dans leurs premiers états excités. Le second, le faisceau STED en forme de "doughnut" de même largeur que le faisceau d'excitation mais avec une puissance nulle en son centre, va induire une déplétion de l'état excité par émission stimulée. La Figure 33.a-b, présente l'allure spatiale de ces faisceaux. De ce fait, uniquement les molécules qui sont localisées au centre du faisceau STED peuvent émettre par fluorescence. Le faisceau STED est envoyé après le faisceau d'activation avec un délai temporel. Pour que cette méthode soit efficace, il faut que la durée entre le faisceau d'excitation et le faisceau STED soit plus courte que le temps de vie du fluorophore. La Figure 33.c-d, présente des images de fibres de tubuline obtenues en microscopie confocale et en STED, les fibres sont résolues en STED. On peut également citer la microscopie GSD (Ground State Depletion) qui utilise les mêmes types de faisceaux que le STED mais dont le faisceau "doughnut" va induire la conversion inter-système vers un état triplet non émissif.^[139] Un schéma de principe général du STED est présenté Figure 33.e.

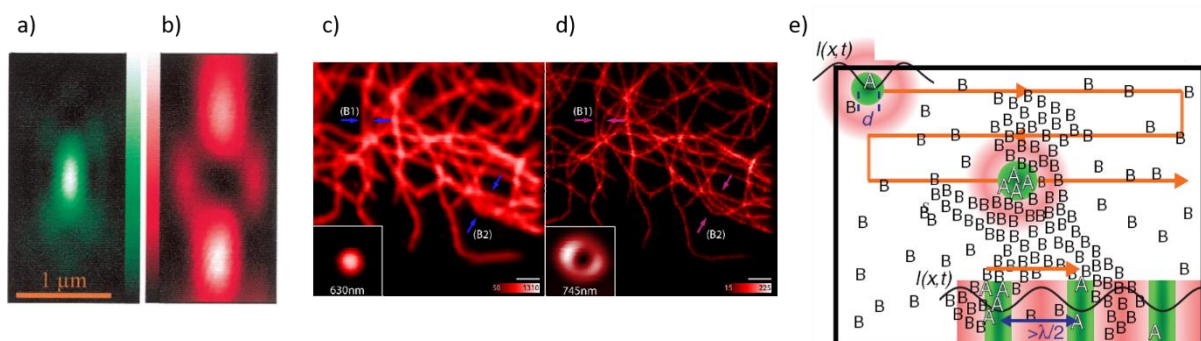


Figure 33. Allure spatiale des faisceaux a) d'activation et b) STED.^[140] Image de fibres de tubuline immunomarquées en c) microscopie confocale et d) microscopie STED.^[141] e) Principe de la microscopie STED, le faisceau d'activation (rond vert) et le faisceau "doughnut" (halo rouge) sont superposés l'un à l'autre et se déplacent sur l'échantillon activant successivement les molécules de leur état B non fluorescent à l'état A émissif pour obtenir ainsi une image.^[139]

Une autre méthode est celle RESOLFT (Reversible Saturable Optical Fluorescent Transition) qui utilise des réactions de photoconversion induite par un faisceau d'activation et de désactivation.^[142] Ces deux faisceaux ont les mêmes allures spatiales que ceux utilisés pour le STED. L'échantillon est dans un premier temps porté dans son état non fluorescent puis un balayage des faisceaux d'activation et d'extinction est réalisé. Ainsi, seule la molécule au centre du faisceau d'activation émet, car les autres contenues dans le faisceau sont désactivées par le faisceau de désactivation. La fluorescence provient uniquement du point central. Cette technique est analogue également au STED et GSD mais elle utilise un autre état fondamental de la molécule tandis que le STED et le GSD font intervenir un seul état fondamental et un état excité. Pour qu'une espèce soit utilisée pour réaliser de la microscopie RESOLFT, certains critères doivent être remplis. Il faut que la modulation de fluorescence soit importante, supérieure à 90%, le rendement quantique de fluorescence doit être élevé ainsi que les coefficients d'absorption molaires. La Figure 38.a-b, présente des images de cellules obtenues en microscopie confocale et avec la méthode RESOLFT, et la aussi on peut observer des une résolution des fibres en RESOLFT.

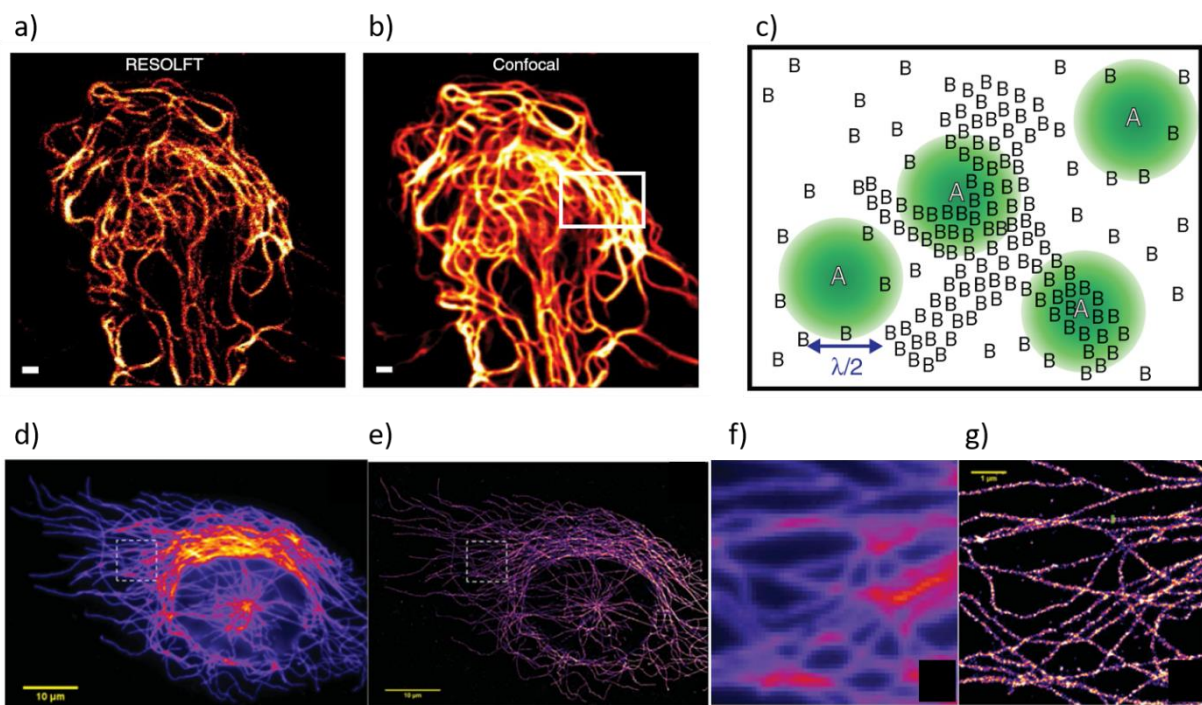


Figure 34. Image de fluorescence de cellules HeLa en a) microscopie RESOLFT et b) microscopie confocale, barre d'échelle 1 μm .^[143] c) Principe de la microscopie STORM et PALM, le cycle des faisceaux lasers permet l'émission de quelques molécules (sous forme A) tandis que la majorité reste non émissive (forme B). La répétition des cycles et l'activation successives de toutes les molécules permet l'obtention d'une image.^[139] Image de fluorescence de microtubules de MCF10A en d) microscopie confocale et e) microscopie STORM. Les images f) en confocal et g) STORM sont les agrandissements de la région encadrée en blanc.^[144]

4. La fluorescence

Les trois méthodes présentées jusqu'ici sont basées sur un balayage de l'échantillon. Il existe également d'autres techniques qui utilisent le fait que l'absorption est un processus aléatoire et l'échantillon dans son ensemble est alors soumis à des cycles d'irradiation. On peut alors citer les méthodes PALM (Photo-Activation Localization Microscopy) et STORM (Stochastic Optical Reconstruction Microscopy) dont les principes sont similaires et dont le schéma de principe est présenté en Figure 34.c.^[145,145,146] Là encore, deux faisceaux lasers sont nécessaires : un faisceau d'activation et un autre de désactivation, et il faut des fluorophores qui puissent commuter entre deux états, un fluorescent et l'autre non. Un échantillon (de la taille des faisceaux) contenant des fluorophores est dans un premier temps porté dans son état non émissif. Puis, une impulsion laser du faisceau d'activation converti une faible fraction de fluorophore dans l'état émissif pour obtenir un ensemble qui soit résoluble optiquement. Enfin, le faisceau d'activation est ensuite allumé pour faire émettre les fluorophores et les renvoyer dans leurs états non émissifs. En relevant la position des photons émis, sur un grand nombre de cycles, il est alors possible de reconstruire une image de l'échantillon à cartographier. Pour que seuls quelques fluorophores émettent à la fois, il faut accorder la puissance d'irradiation de chaque laser en fonction des rendements quantiques de fluorescence et les coefficients d'absorption molaires des fluorophores. Pour que l'image puisse être construite, il ne faut pas que des fluorophores proches émettent en même temps, sinon il n'est pas possible de distinguer d'où provient le signal émis. La Figure 34.d-g, présente des images obtenues par confocal et microscopie STORM. Pour terminer, de nouvelles techniques de pointes ont été récemment développées tels que les méthodes DONALD (direct optical nanoscopy with axially localized detection) et MODLOC (modulation localization).^[147,148]

4.6. *Systèmes photochromes et fluorescents*

Les systèmes moléculaires fluorescents photocommutables sont très intéressants au vu de leurs applications dans divers domaines comme la bio-imagerie, l'optoélectronique ou encore les applications de microscopie super-résolution. Il existe de nombreuses possibilités pour obtenir de tels systèmes.^[149]

4.6.1. *Composés intrinsèquement fluorescents*

Une première stratégie consiste à utiliser un composé photochrome intrinsèquement fluorescent sous une forme et non fluorescent sous l'autre. Il est alors possible d'avoir des DAE

émisifs en FO uniquement, émisifs en FF uniquement ou émisifs en FO et FF avec des longueurs d'onde d'émission différentes suivant l'isomère.

Les DAE fluorescents en FO sont faciles à obtenir en choisissant des cycles aromatiques fluorescents., tels que l'introduction d'indole, furane, pyrole ou encore oxazole.^[78,150-155] La Figure 35 présente ainsi quelques DAE avec leurs rendements quantiques de fluorescence. Ces rendements quantiques sont relativement faibles, $\Phi_{\text{fluo}}=0,03$ pour **DAE9** et $\Phi_{\text{fluo}}=0,02$ pour **DAE10**. Les composés DAE FO avec les plus hauts rendements quantiques de fluorescence sont **DAE8** et **DAE12** avec $\Phi_{\text{fluo}}=0,45$ dans l'hexane. L'introduction de ces groupements fluorescents ouvre une nouvelle voie de désexcitation pour le DAE et entre en compétition avec la réaction de photocyclisation. Ainsi, les rendements quantiques de photochromisme de cyclisation $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ sont plus faibles comparé à ceux des composés non fluorescents en FO. Il est d'ailleurs compliqué d'obtenir une modulation "ON-OFF" complète de la fluorescence car les taux de conversion à l'EPS sont relativement faibles (environ 70% maximum). Récemment, *Naren et al.* ont publiés un DAE dissymétrique, **DAE13** dont la structure est représentée en Figure 35.^[156] Les rendements quantiques de fluorescence et de photochromisme de ce composé ont été mesurés et sont relativement hauts pour un composé fluorescent uniquement en FO : $\Phi_{\text{fluo}}=0,21$ et $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}=0,44$. De plus, une modulation de la fluorescence "ON-OFF" est atteignable dans ce cas, la réaction photochrome étant quasi quantitative.

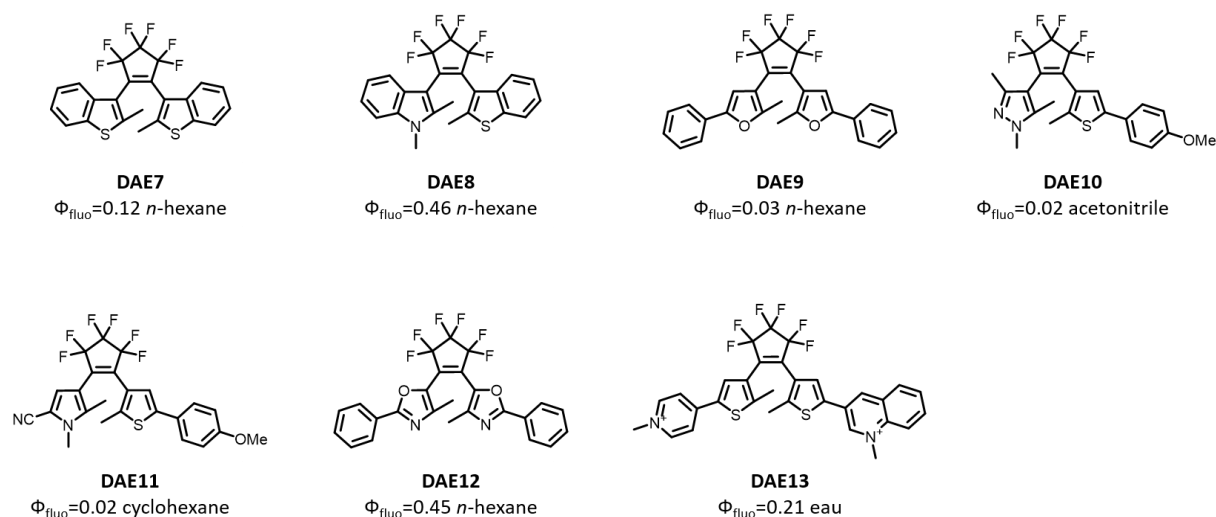


Figure 35. Structures de **DAE7**, **DAE8**, **DAE9**, **DAE10**, **DAE11**, **DAE12** et **DAE13** fluorescents en FO avec leurs valeurs de rendements quantiques de fluorescence dans le solvant correspondant.

L'oxydation du soufre des thiophènes en sulfone rend généralement le DAE fluorescent en FF comme l'ont rapporté *Uno et al.*, ce qui permet d'obtenir une photocommutation "OFF-ON".^[3]

4. La fluorescence

Les structures des composés **DAE14** et **DAE15** ayant des sulfones sont présentés en Figure 36. L'influence des groupements sur les cycles latéraux ainsi que la longueur de la chaîne carbonée sur les carbones réactifs ont été étudiées. Certains dérivés sont alors extrêmement photorésistants, avec des rendements quantiques de fluorescence Φ_{fluo} élevés et proche de 0,9. L'influence de la substitution latérale avec des groupements électro-donneur ou électro-attracteurs a été étudiée.^[157] Les groupements électro-donneurs conduisent à un déplacement bathochrome des spectres d'absorption et d'émission tout diminuant le rendement quantique de cycloreversion et en augmentant la résistance à la fatigue. Les rendements quantiques de fluorescence sont peu affectés par le caractère électro-donneur ou électro-attracteur des substituants tout comme la photostabilité. Ces DAE ont même été fonctionnalisés pour réaliser des photocommutations "OFF-ON" dans l'eau.^[158] Des groupements ont été introduits pour permettre au DAE d'être soluble en milieu aqueux, ce qui affecte les rendements quantiques de photochromisme mais autorise une modulation de la fluorescence en solution aqueuse. Les différents dérivés DAE synthétisés ont des rendements quantiques de fluorescence compris entre 0,3 et 0,7 ce qui est très satisfaisant en milieu aqueux. De plus, certains DAE, comme le **DAE17** présenté en Figure 36, sont capables de réaliser plus de 1000 cycles d'allumage et d'extinction de la fluorescence dans l'eau. Ces DAE sont utilisés pour des méthodes d'imagerie de super-résolution.^[63,159] Il est aussi possible d'obtenir des DAE fluorescents en FF sans avoir besoin d'oxyder l'atome de soufre, comme le **DAE16**, où le changement du cycle central peut également être une alternative comme l'ont montré *Pang et al.*, mais les valeurs des rendements quantiques de fluorescences sont alors plus faibles.^[160] Enfin, il existe quelques DAE fluorescents à la fois en FO et FF mais avec des couleurs de fluorescence différentes comme l'ont décrit *Barrez et al.*^[161]

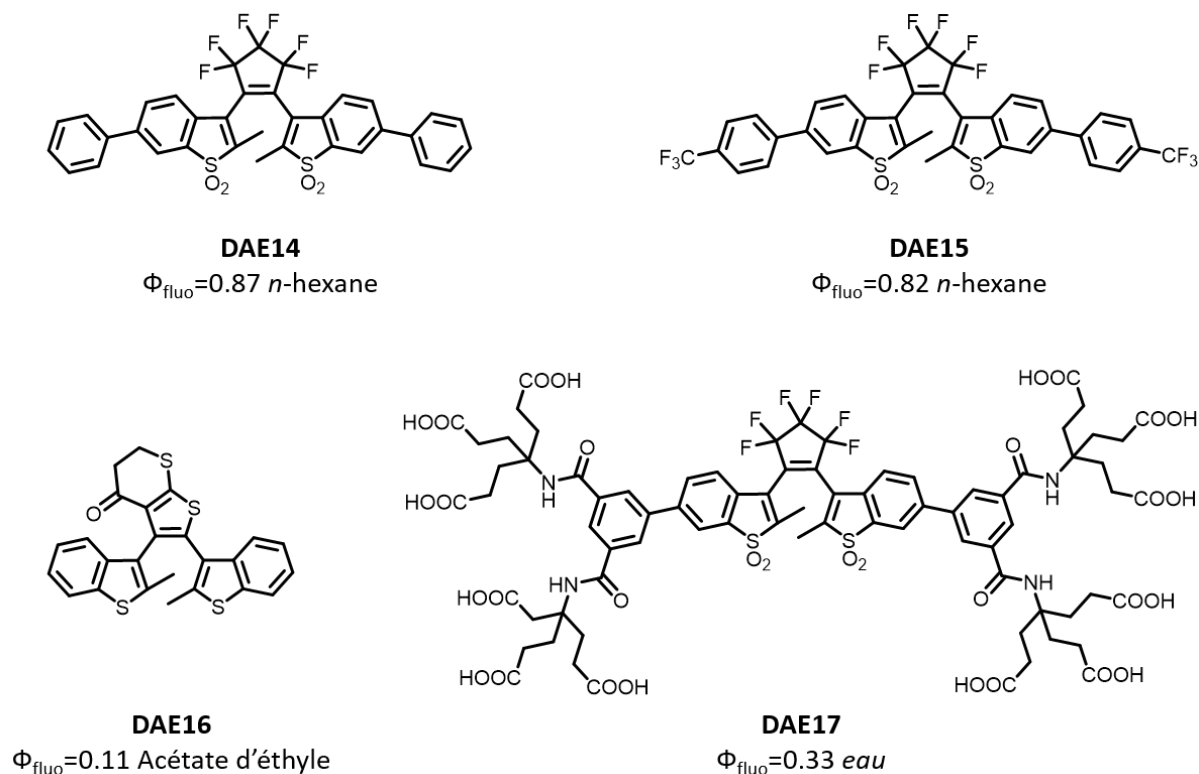


Figure 36. Structures de **DAE14**, **DAE15**, **DAE16** et **DAE17** fluorescents en FF avec leurs valeurs de rendements quantiques de fluorescence dans le solvant correspondant.

4.6.2. Association d'unités photochromes et fluorescentes : la dyade

Une autre option consiste à coupler un composé photochrome avec un fluorophore en prenant soin d'utiliser un espaceur adéquat pour éviter les interactions électroniques et bien séparer les deux entités. Un tel système est appelé "dyade photochrome-fluorophore". La modulation de fluorescence peut être réalisée par un transfert d'énergie résonant de type Förster. Il faut alors qu'un seul des deux isomères soit capable d'éteindre la fluorescence du fluorophore. Généralement, c'est l'isomère coloré qui joue le rôle d'accepteur d'énergie et le fluorophore qui joue celui de donneur.^[4] Il peut arriver que dans certains (rares) cas, un transfert d'électron photo-induit soit à l'origine de la photomodulation de certaines dyades.^[162] Il existe de nombreuses dyades photochromes-fluorophores utilisant des DAE. La plupart du temps, ce sont des systèmes conduisant à une modulation de la fluorescence "ON-OFF". L'une des premières dyades photochromes-fluorophores a été décrite par *Irie et al.*^[4] Cette dyade, **Dyade1**, est représentée en Figure 37 et est formée d'un DAE et d'un fluorophore dérivé de l'anthracène espacé par un adamantane. Lorsque le DAE est en FO, la dyade est fluorescente et son rendement quantique de fluorescence est de $\Phi_{\text{fluo}}=0,73$. Lorsqu'elle est irradiée dans l'UV et que l'isomère FF est généré, la fluorescence diminue, la FF n'est pas fluorescente. Un

transfert d'énergie de type FRET très efficace a lieu, permettant d'éteindre totalement la fluorescence. Le signal de fluorescence est récupéré et retrouve son niveau initial en irradiant le composé dans le visible pour régénérer à nouveau la FO. Cette modulation "ON-OFF" de la fluorescence a également pu être observée par microscopie confocale pour une dyade à l'échelle de la molécule unique. Il reste cependant un signal rémanent de la fluorescence à l'EPS pour ce type de dyade en solution. Une stratégie pour diminuer cette fluorescence résiduelle est d'ajouter des DAE au fluorophore. Ainsi, *Li et al.* ont préparé trois dyades avec des ratios différents utilisant un DAE comme espèce photochrome et un pérylène monoimide comme molécule fluorescente. La structure des **Dyade3** et **Dyade4** est présentée en Figure 37, avec un DAE pour un pérylène pour la première et deux DAE pour un pérylène pour la seconde. Une troisième dyade non représentée ici voit trois DAE liés à un pérylène monoimide. Ces dyades sont fluorescentes en FO avec des rendements quantiques de 0,85, 1,0 et 0,97 respectivement pour chacune des dyades avec un, deux ou trois DAE. En irradiant dans l'UV ces dyades, la fluorescence diminue et à l'EPS, pour la **Dyade3** il reste 3% du signal initial de fluorescence. Pour la **Dyade4**, cette fluorescence rémanente chute à 0,1% du signal initial et pour la dyade avec trois DAE cela chute même à 0,03% du signal initial. L'ajout de DAE permet de renforcer le FRET et ainsi d'obtenir une extinction plus importante de la fluorescence à l'EPS permettant d'augmenter le contraste de ces composés. D'autres dyades utilisant des DAE ont également été rapportés dans la littérature, comme par exemple la **Dyade2** présente en Figure 37, qui utilise deux dérivés complexes de bore dicétone liés à un DAE.^[163] On peut également citer des dyades composées de DAE et de porphyrine, de DAE et de benzothiadiazole ou encore de DAE et PDI.^[7,164,165]

Enfin, il est également possible de réaliser des dyades en utilisant d'autres composés photochromes comme par exemple les PC-Imd.^[166] Le PC-Imd peut être lié de manière covalente à un dérivé de la fluorescéine, la structure de la **Dyade5** est présentée en Figure 37. Cette dyade est fluorescente dans son état initial le plus stable, puis sous irradiation UV et génération du biradical, la fluorescence diminue. Le biradical n'est pas fluorescent, un transfert d'énergie de type FRET inhibe la fluorescence de la fluorescéine. Après arrêt de l'irradiation UV, la fluorescence réapparaît spontanément très rapidement. Au bout de 4,4 ms à 25 °C, 50% de la fluorescence initiale est récupérée. Comme précédemment, la fluorescence à l'EPS n'est pas totalement éteinte. Pour essayer d'avoir un meilleur contraste, il faut concevoir une dyade à

fluorescence photocommutable de type "OFF-ON". Dans ce but, *Mutoh et al.* ont décrit la **Dyade6** utilisant un photochrome négatif de la famille des Bn-Imd lié à deux fluorophores naphthalimides. Cette dyade n'est pas fluorescente sous sa forme stable. Après irradiation dans le visible, la fluorescence s'allume lorsque le photochrome se décolore. Le rendement quantique de fluorescence de cette forme est alors estimé à 0,73. Dès que l'irradiation visible est arrêtée, la fluorescence se met à décliner à la même vitesse que la disparition de l'isomère incolore du photochrome. Après un temps suffisamment long pour restaurer la forme colorée du photochrome, la fluorescence est à nouveau totalement éteinte. Cette association est prometteuse car même si la proportion de forme colorée à l'EPS est importante et que le niveau de signal de fluorescence est faible, l'état initial est totalement éteint ce qui permet d'obtenir un excellent contraste de la photocommutation de fluorescence.

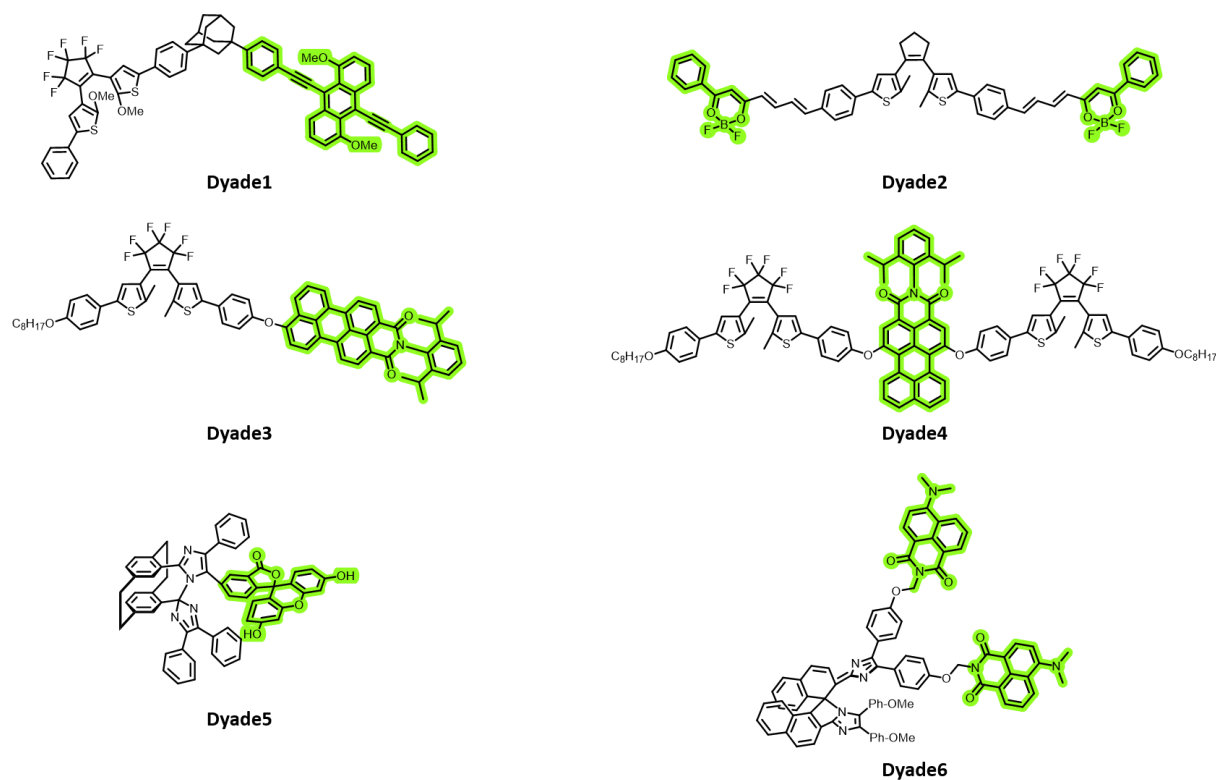


Figure 37. Structures des **Dyade1**, **Dyade2**, **Dyade3**, **Dyade4**, **Dyade5** et **Dyade6** photochromes-fluorophores. Les entités fluorophores sont surlignées en vert. Les **Dyade1**, **Dyade2**, **Dyade3** et **Dyade4** utilisent des composés DAE. La **Dyade5** est composée d'une unité PC-Imd et d'une fluorescéine. La **Dyade6** est composée d'un Bn-Imd en guise de composé photochrome et de deux naphthalimides comme fluorophores.

Une dernière possibilité pour obtenir des systèmes photochromes fluorescents existe, en incorporant au sein de nanosystèmes directement l'entité photochrome et l'entité fluorophore. Les propriétés des composés peuvent être améliorées au sein de nanoparticules (NPs). La

préparation et l'utilisation de NPs photochromes et photochromes fluorescentes sera présentée dans la partie 5 de ce chapitre.

4.6.3. Utilisation de DAE pour la microscopie super-résolution

Au vu des méthodes présentées précédemment, les DAE sont des candidats intéressants car ils sont capables de moduler l'émission de fluorescence. Les DAE non fluorescents en FO et émissifs en FF sont les meilleurs candidats pour des applications de microscopie super-résolution. En effet, l'existence d'un EPS empêche l'utilisation des DAE fluorescents uniquement en FO car il ne serait pas possible d'obtenir un état totalement éteint. Pour qu'un DAE soit utilisable en microscopie de super-résolution, il doit posséder un rendement quantique de cycloréversion adapté (de l'ordre de 10^{-4} ou moins), une bonne résistance à la fatigue et qu'il soit soluble dans l'eau pour être utilisable en milieu biologique.^[167] De nombreux DAE ont été développés au cours des dernières années pour satisfaire ces différents critères.

Ainsi, des DAE ont été utilisés pour réaliser des expériences RESOLFT. *Roubinet et al.* ont pu obtenir des images de cellules dont les fonctions d'étalement du point (PSF : point spread function) possèdent une largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width at Half Maximum) de 74 nm contre une PSF avec une FWHM de 175 nm obtenue par microscopie confocale classique. La différence de taille des PSF est observable en Figure 38 de même que la structure du DAE utilisé. D'autres structures de DAE optimisées pour ces techniques ont été synthétisées et d'autres images de super-résolution ont pu être acquises en utilisant ces nouveaux DAE.^[168–171]

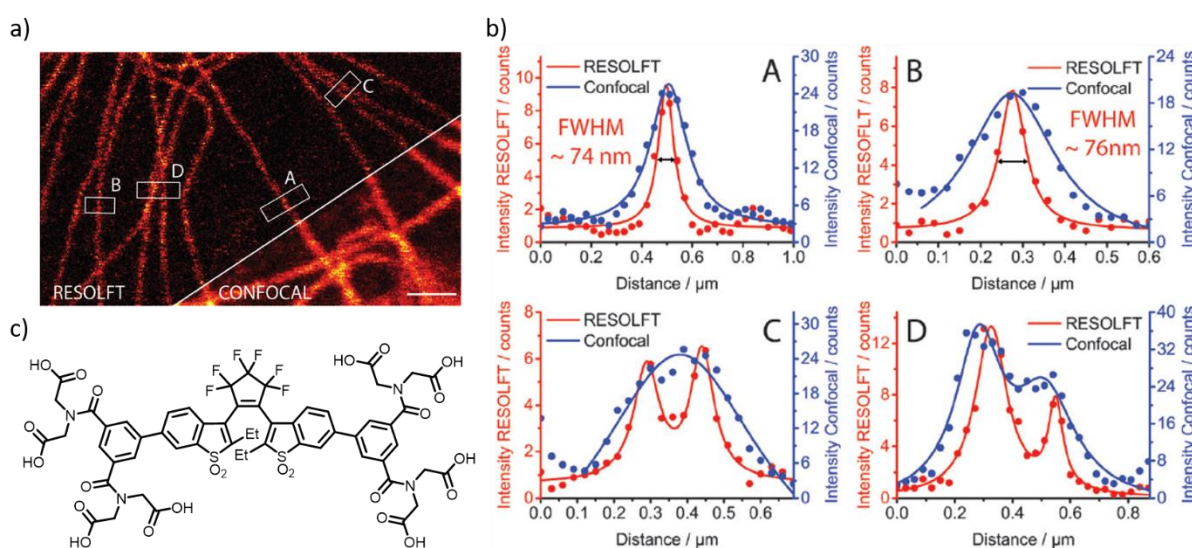


Figure 38. a) Image RESOLFT et confocale de cellules *Vero* fonctionnalisées avec un DAE. Barre d'échelle 1 μm . b) Profil des PSF en mode confocal et RESOLFT pour les profils marqué A B C et D sur l'image. c) Structure du DAE utilisé pour réaliser les images RESOLFT.^[172]

5. Vers des nanomatériaux photochromes fluorescents

5.1. Nanoparticules photochromes

Les nanomatériaux présentent des propriétés optiques et photochimiques intéressantes et surtout différentes de celles obtenues en solution ou à l'état solide. Cela a ainsi conduit à la fabrication de différents nanosystèmes photochromes.^[13] La préparation et l'étude de suspensions colloïdales de NPs, de nanosphères ou encore de nanotubes ont été principalement décrites, comparant les propriétés obtenues à celles en solution ou à l'état solide, pour des molécules de la famille des DAE ou spiropyranes principalement. On distingue deux approches différentes pour obtenir des NPs : l'approche "top-down" qui consiste à miniaturiser un échantillon en réduisant sa taille et l'approche "bottom-up" qui s'appuie sur l'empilement de molécules pour obtenir un objet nanométrique.

Parmi les approches "top-down", la photofragmentation ou ablation laser est une méthode très efficace. Le composé d'intérêt sous forme de poudre pure est converti, par irradiation laser, en une suspension colloïdale de NPs stables dans l'eau, peu diffusante.^[173] Différents paramètres tels que la longueur d'onde d'irradiation ou la largeur de l'impulsion laser permettent d'obtenir des NPs de morphologies différentes selon les conditions utilisées. Il est possible de préparer des NPs de DAE en utilisant cette technique comme l'ont décrit *Piard et al.*^[174] Ainsi, ils ont pu obtenir des nanoparticules de DAE ayant des propriétés à mi-chemin entre la solution et l'état solide. D'autres techniques de photofragmentation laser utilisent une lumière continue permettant d'employer une longueur d'onde laser dans la gamme visible du spectre, limitant ainsi la photodégradation du composé DAE.^[175] Les NPs peuvent alors posséder une photoréactivité augmentée en comparaison de celle en solution, notamment due à la présence majoritaire du conformère antiparallèle du DAE au sein du nano-objet. On peut également citer la méthode du "moulin à bille" où les cristaux du composé d'intérêt sont broyés dans l'eau par des billes d'aluminium en présence de tensioactif. *Hamatani et al.* ont préparé des NPs de diarylbenzene qui est un photochrome de type T dont les performances sont très différentes de celles de la molécule en solution dans l'hexane.^[176] Le retour thermique dépend alors de l'état de cristallinité de la NP et de la méthode de fabrication.

Quant aux méthodes "bottom-up", l'approche la plus simple est la méthode de la réprécipitation qui consiste à disperser dans de l'eau une solution de la molécule d'intérêt concentrée dans un solvant hydrophobe.^[177] Cette méthode peut être utilisée pour obtenir des

NPs de DAE dont le diamètre polydisperse s'étale de 100 à 200 nm.^[178] Cependant, le rendement quantique de photochromisme est réduit lors du passage en NPs ce qui est attribuable à des effets intra et intermoléculaires dus à l'agrégation. *Ishibashi et al.* ont réussi à améliorer les performances de la réaction de cycloreversion pour des NPs de DAE en utilisant des impulsions laser nanoseconde.^[179] Après excitation d'un DAE au sein de la NP, une élévation locale de la température au sein de la NP facilite alors la réaction de réouverture des DAE voisins de celui excité. Une suspension de nanocristaux de spiropyranes a également pu être obtenue par re-précipitation. Le comportement après irradiation est très différent de celui observé en solution : la cinétique de retour thermique devient bi-exponentielle et est plus lente que la mono-exponentielle observée en solution dans l'acétonitrile.^[180] Ces propriétés différentes viennent du fait que plusieurs conformations sont présentes au sein de la NPs et ne peuvent pas s'isomériser à cause des contraintes du nano cristal.^[181] D'autres techniques de re-précipitation sophistiquées sont exposées dans la littérature. *Hotta et al.* ont ainsi rapporté la préparation de nanofibres de DAE organisées à l'aide d'ondes sonores.^[182] *Patra et al.* ont pu contrôler l'agrégation de NPs de DAE par la lumière en utilisant le fait que les deux isomères du DAE ont des solubilités différentes.^[183] Une application de ces NPs photochromes est proposé par *Tong et al.*^[57] Des nanoparticules de spiropyranes portant une chaîne alkyl hydrophobe sont préparées par re-précipitation. Les NPs ainsi obtenues présentent un diamètre de 140 nm, qui chute à 50 nm après irradiation UV et génération de la forme mérocyanine. Cette contraction de la taille de la NP est utilisée pour encapsuler des molécules d'intérêt qui pourront être délivrées dans des cellules sous illumination.

En plus des méthodes de re-précipitation, il existe d'autres procédés "bottom-up" comme l'incorporation des composés photochromes d'intérêt au sein de NPs de silice. Des NPs de silice peuvent être préparées et un composé photochrome, comme un DAE, peut être greffé en surface par chimie-click.^[184] Le nano-objet obtenu possède alors les caractéristiques du photochrome mais également les avantages de la silice. Ces objets peuvent être utilisés pour sonder des interconversions conformationnelles ou des réactions photochromes à des échelles de temps non accessibles pour la seule molécule de DAE en solution.

Une dernière méthode "bottom-up" est la préparation de NPs polymères. Un premier exemple est la préparation d'une mini-émulsion permettant la préparation de NPs encapsulant un spiropyrane.^[58] Les propriétés photochromes du spiropyrane sont alors conservées. Des

nanocapsules de polymère faites à base de poly(méthyl)méthacrylate ou de cellulose encapsulant des spirooxazines ont été préparées à l'aide de mini-émulsion et présentent des performances photochromes supérieures à celles en solution en présence de photosensibilisateur, ce qui entraîne une augmentation de la résistance à la fatigue.^[185,186] Il est aussi possible de greffer directement le composé photochrome aux chaînes polymères pour obtenir des vésicules contenant par exemple des spiropyranes en utilisant une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT).^[187]

5.2. Nanoparticules photochromes et fluorescentes

Bien que la stratégie de préparer des dyades moléculaires photochromes-fluorophores soit efficace, celle-ci n'est pas toujours facile à mettre en œuvre. Une méthode plus versatile consiste à incorporer directement au sein de NPs des entités photochromes et des entités fluorescentes.^[188] Ainsi, il est possible d'obtenir des nano-agrégats en mélangeant simplement les deux entités, de les incorporer au sein d'une matrice polymère ou de doper des NPs de silice. Chacune des méthodes listées précédemment présente à la fois des avantages et des défauts. Il est également possible d'utiliser directement la dyade photochrome-fluorophore pour obtenir des effets d'amplification par multiples transferts d'énergie entre les molécules photochromes et fluorescentes.

5.2.1. Modulation "ON-OFF" de la fluorescence en nanoparticules

a. NPs de silice photochromes fluorescentes

Les billes de silice sont des systèmes très intéressants et versatiles pour des molécules photochromes et des fluorophores. Ces NPs présentent de nombreux avantages : elles sont faciles à fonctionnaliser (que ce soit en encapsulant à l'intérieur les composés d'intérêt ou en les fonctionnalisant en surface), compatibles en milieu biologique et possèdent également des propriétés optiques intéressantes ce qui permet d'obtenir des NPs fonctionnalisées intelligentes.^[189] Un premier exemple est celui de NPs de silice dont la fluorescence est photocommutable "ON-OFF" rapporté par *Fölling et al.* où le composé photochrome, un DAE, et le fluorophore, une rhodamine 101, sont directement greffés de manière covalente à la silice comme le montre la Figure 39.a.^[190] Une photomodulation de la fluorescence a pu être mise en évidence avec des différences notables entre la solution diluée et les NPs. En solution, l'extinction de la fluorescence de la dyade est linéaire en fonction du taux de conversion du DAE. En revanche, en NPs, cette extinction de la fluorescence est beaucoup plus efficace, et elle

n'est plus proportionnelle au taux de conversion du DAE. Cependant, cette méthode demande des étapes de synthèse qui peuvent être longues et complexes, comme par exemple l'étape de greffage des composés d'intérêt sur la silice ou la formation de la dyade. Pour pallier à ce problème, il existe des méthodes "one-pot" permettant d'obtenir des NPs de silice dopées.^[191] Pour l'obtention de ces nano-objets, le photochrome (ici un DAE) et le fluorophore (un dérivé Cy3) n'ont pas besoin d'être liés. Le DAE et la Cy3 sont simplement fonctionnalisés avec du triéthoxysilane puis sont mélangés avec du vinyltriéthoxysilane pour obtenir après copolymérisation les NPs dopées. Une photomodulation de la fluorescence a pu être mise en évidence comme le présente la Figure 39.b, à la fois en solution en tampon PBS et également au sein de cellule HeLa, mais une extinction totale de la fluorescence n'a pas pu être réalisée. Une autre méthode, dite "cœur-coquille", consiste à incorporer le fluorophore à l'intérieur de la NP de silice et de placer le photochrome à l'extérieur mais suffisamment proche pour permettre au transfert d'énergie (FRET) d'avoir lieu. Cette stratégie a été employée par *Genovese et al.* avec des NPs de silice préparées à partir de micelles de tensioactif (Pluronic F127) dans l'eau, et dopées avec une rhodamine.^[192] Le photochrome, un DAE, est placé en surface des NPs, dans la couronne de solvatation, comme le montre la Figure 39.c. Là aussi, une photomodulation de la fluorescence est possible mais l'extinction totale de la fluorescence n'est pas atteinte. Enfin, une dernière possibilité est d'utiliser simplement les NPs de silice comme support. *Shimizu et al.* ont préparé des NPs de silice recouvertes en surface par un copolymère composé d'un dérivé fluorène et d'un DAE.^[193] Cet exemple est illustré en Figure 39.d. et permet d'obtenir une meilleur photocommutation de la fluorescence qu'avec uniquement le copolymère. D'autres stratégies similaires ont été publiées en utilisant des DAE ou des spiropyranes.^[194-197]

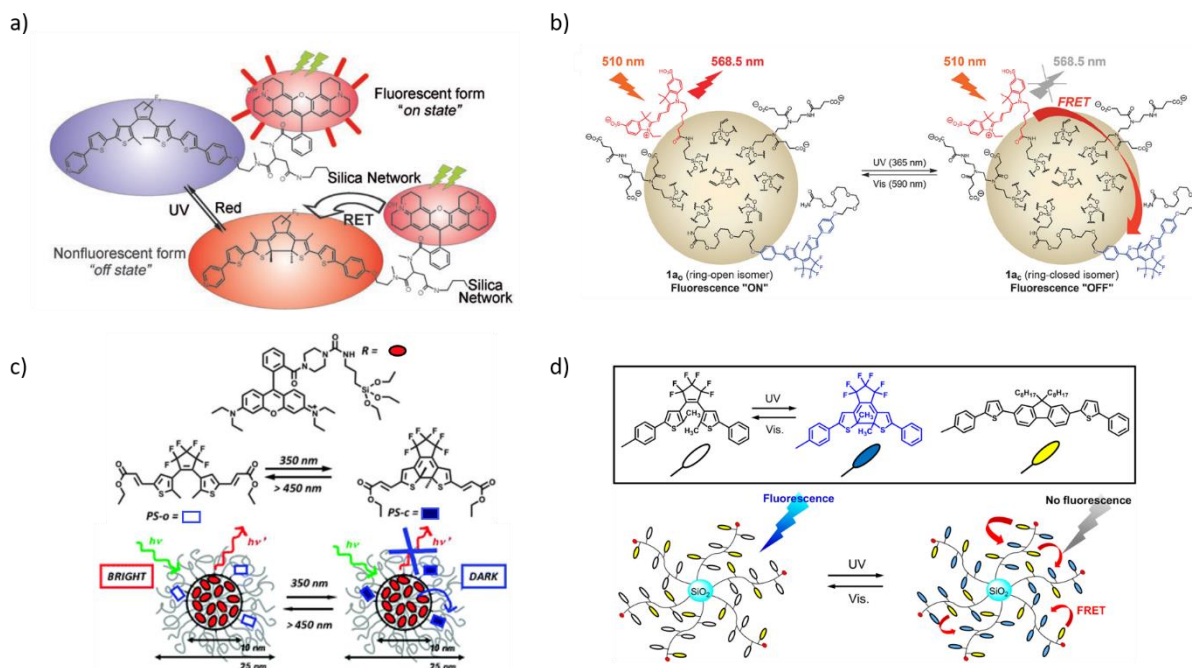


Figure 39. a) Structures de la dyade DAE-rhodamine 101 liée à la silice. Sous lumière verte, la rhodamine 101 émet quand le DAE est en FO, et le FRET a lieu quand le DAE est en FF.^[190] b) NPs de silice préparées en "one-pot" avec en bleu le DAE, en rouge le fluorophore Cy3.^[191] c) Schéma de la NP de silice "cœur-coquille", et structure des DAE et rhodamine utilisés pour la photomodulation de fluorescence.^[192] d) NPs de silice fonctionnalisées avec un copolymère de DAE et fluorène.^[193]

b. NPs polymères photochromes fluorescentes

Les NPs de polymères conjugués sont appelées "polymer-dots" (P-dots). Elles sont compatibles avec des applications biologiques, comme les NPs de silice, et généralement très brillantes. La méthode de préparation de ces NPs est souvent la même : une solution de polymère conjugué dans un solvant organique miscible avec l'eau est injectée rapidement dans l'eau, ce qui conduit à une diminution du solvant organique autour du polymère et à l'apparition de nanoagrégats polymères, dont la taille peut être contrôlée par la concentration initiale de la solution de polymère injectée.^[198,199] Une photocommutation de la fluorescence avec des P-dots dopées avec un DAE et un dérivé perylènediimide (PDI) a pu être mise en évidence à la fois en suspension colloïdale dans l'eau mais également sous microscope à l'échelle de la particule individuelle.^[200] Là encore, la fluorescence du PDI est éteinte par le DAE FF via un processus FRET. Les P-dots dopées avec des DAE ont de nombreuses applications pour la bio-imagerie.^[201–203] Dans les exemples publiés par *Osakada et al.* et *Kuo et al.*, les P-dots sont préparées par réprécipitation d'un polymère fluorescent (poly(fluorene-alt-benzothiadiazole)) (PFBT) avec le DAE et un polymère amphiphile possédant des chaînes terminales carboxylées. Le DAE et le PFBT se retrouvent alors encapsulés au sein de la NP avec le polymère amphiphile

dont les chaînes terminales hydrophiles se retrouvent au contact de l'eau. Ces chaînes peuvent être fonctionnalisées par exemple avec de la streptavidine comme le montre la Figure 40.a. Ainsi, une photocommutation de la fluorescence a été réalisée dans des cellules fixées de BHK, comme présenté en Figure 40.b.^[201] Sous irradiation UV, la fluorescence de la cellule est presque totalement éteinte et se rallume après illumination visible, montrant ainsi la réversibilité de la réaction photochrome. Cette photocommutation a été réalisée également au sein de cellules macrophages.^[202] Cela peut aussi être utilisé pour réaliser un "marquage optique" pour sélectionner des cellules sur des tissus pour les marquer puis les trier pour les éliminer dans le cadre d'une thérapie.^[203] Cette technique de "marquage optique / tri" est schématisée en Figure 40.c. Comme précédemment, les P-dots sont fonctionnalisées dans un premier temps avec de la streptavidine, et s'ensuit une étape de biotinylation pour marquer les cellules. Puis le système est irradié avec un laser pour réaliser le marquage-optique ce qui facilite l'observation sous microscope et peut permettre ensuite à l'étape de tri et d'élimination d'avoir lieu. En utilisant cette méthode, *Kuo et al* ont pu réaliser le séquençage d'un oncogène et également l'extraction d'ARN-messager sans le dégrader.^[203]

La préparation de micelles polymères encapsulant le composé photochrome et le fluorophore peut également représenter une excellente stratégie. *Yildiz et al.* ont obtenu des micelles polymères en combinant un copolymère amphiphile avec un polymère hydrophile.^[5] En encapsulant à l'intérieur de ces micelles un spiropyrane et un dérivé bore-dipyrométhène (BODIPY), une photomodulation de la fluorescence en suspension colloïdale au niveau intracellulaire a été observée. Cet assemblage est non cytotoxique et a pu être utilisé pour réaliser des expériences d'imagerie super-résolution. En s'inspirant de cette stratégie, *Liu et al.* ont pu préparer des NPs polymères fluorescentes dopées avec des silesquioxanes oligomériques fonctionnalisées avec huit DAE.^[204] Une photocommutation de la fluorescence a été observée en utilisant un fluorophore dérivé des benzothiadiazole (BTD). La fluorescence jaune peut être presque totalement éteinte sous lumière UV et se rallumer sous irradiation visible.

La taille des P-dots préparées est souvent plus grande que le rayon de Förster, ce qui entraîne une photocommutation de la fluorescence incomplète. Une solution élégante pour surmonter ce problème est proposée par *Trofymchuk et al.* en utilisant la diffusion d'exciton qui peut avoir lieu au sein d'assemblages de fluorophores pour ainsi amplifier la photocommutation de

fluorescence.^[205] En encapsulant au sein de NPs polymère une rhodamine cationique avec un contre ion encombrant, et un DAE en faible quantité (3 % en masse), une commutation "ON-OFF" de la fluorescence est possible avec une efficacité supérieure à 98%. Le contre-ion sert à éviter l'auto-extinction de fluorescence des rhodamines tout en les gardant à une distance suffisamment courte entre elles pour permettre à la diffusion d'exciton par homo-FRET. Cette photocommutation de fluorescence a également été démontrée pour des NPs isolées en microscopie champ large.

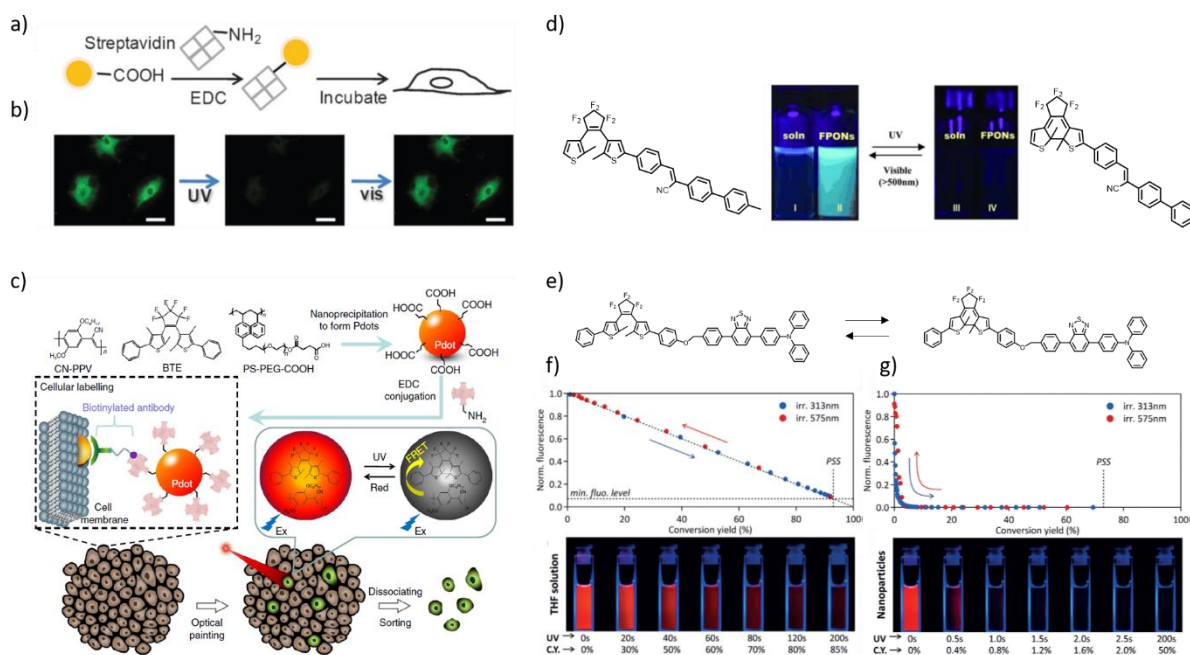


Figure 40. a) Représentation schématique des P-dots fonctionnalisés en surface. b) Modulation de fluorescence des P-dots au sein de cellules BHK (à gauche avant irradiation UV, au milieu après irradiation UV et à droite après irradiation visible, barre d'échelle = 50 μm).^[201] c) Représentation schématique de la méthode de "marquage-optique / tri" : préparation des P-dots, fonctionnalisation par la streptavidine, biotinylation, tri et isolement des cellules marquées optiquement.^[203] d) Structure du DAE montrant un effet d'amplification par agrégation. Photographies en solution dans le THF (soln) et en suspension colloïdale (FPONs) en FO (gauche) et FF (droite).^[206] e) Structure de la dyade DAE-BTD avec les diagrammes de corrélation fluorescence vs. taux de conversion, et photographies des échantillons f) en solution dans le THF à $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et g) en suspension colloïdale de NPs à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.^[7]

c. NPs organiques photochromes fluorescentes

Une dernière possibilité pour obtenir des NPs photochromes fluorescentes et la préparation de nanoagrégats. Cette méthode ne nécessite a priori pas d'autres composés que le photochrome et le fluorophore. Mais cette approche peut avoir des effets négatifs et notamment affecter les propriétés d'émission de fluorescence en diminuant le rendement quantique de fluorescence. Ce phénomène d'extinction par agrégation (ACQ pour "aggregation-caused-quenching") doit être pris en compte lorsque des NPs organiques de

fluorophores doivent être synthétisées. Mais il existe le phénomène opposé d'émission induite par agrégation (AIE pour "aggregation-induced emission" ou AIEE pour "aggregation-induced enhanced emission"). Un DAE présentant cet effet d'AIEE a été synthétisé en introduisant une unité 1-cyano-*trans*-1,2-bis-(4'-methhylbiphenyl)ethylene conduisant à une molécule non fluorescente sous ces deux isomères en solution dans le THF.^[206] Lorsque ce dérivé DAE est condensé au sein de NPs, la FO devient fluorescente ($\Phi_F=0,05$) et une photocommutation de la fluorescence efficace peut être accomplie entre l'isomère FO émissif et celui FF non fluorescent, comme l'illustre la Figure 40.d. Il est intéressant de noter dans ce cas que le FRET a lieu au niveau intra- et intermoléculaire, du fait de la proximité entre les différentes molécules constituant la NP. De nouvelles molécules de DAE présentant également un effet d'AIE ont été rapportées par *Chen et al.*^[207] La fluorescence peut être allumée ou éteinte au sein de NPs selon l'isomère du DAE et l'activité photochrome peut être contrôlée par le degré d'agrégation lors de l'AIE. Une revue récente décrit les différents composés exhibant des effets AIE et AIEE.^[208]

Enfin, un effet intéressant d'amplification de la photocommutation de fluorescence en NPs organique a été publiée par *Su et al.* présentant une dyade DAE et BTM.^[7] Cette dyade, présentée en Figure 40.e, est émissive en FO à la fois en solution diluée dans le THF ($\Phi_F=0,67$) et en NPs organiques ($\Phi_F=0,65$), et la FF n'est pas fluorescente dans les deux états. Les propriétés photophysiques (spectres d'absorption et d'émission, temps de vie de fluorescence) de cette dyade sont similaires à la fois en solution ou à l'état de NPs organiques. La principale différence se situe dans le profil d'extinction de la fluorescence : en solution dans le THF, la fluorescence décroît linéairement à mesure que le taux de conversion du DAE augmente et le taux d'extinction maximal de la fluorescence est de 85% du signal initial à l'EPS comme le montre la Figure 40.f. En NPs, un "effet d'amplification géant de la photocommutation de fluorescence" est alors observé. Un faible nombre de photons est requis pour éteindre totalement la fluorescence du BTM. Un taux de conversion de 1% du DAE correspond à une extinction d'environ 90% du signal de fluorescence initial, et au-delà de 5% de taux de conversion la fluorescence est totalement éteinte comme l'illustre la Figure 40.g. Le FRET intramoléculaire est responsable de la modulation de fluorescence. Dans le cas de la solution diluée, un DAE ne peut éteindre qu'un seul fluorophore BTM. En NPs, cet effet géant est dû aux multiples transferts d'énergie qui peuvent avoir lieu, le FRET est à la fois intramoléculaire et intermoléculaire, permettant ainsi à un DAE d'éteindre la fluorescence de tous les BTM contenus

dans sa sphère de Förster, nombre estimé à 400. Cet "effet d'amplification géant de la photocommutation de la fluorescence" peut être utilisé pour des composés dont l'efficacité du FRET est très faible. *Yamasaki et al.* ont proposé la synthèse d'une dyade DAE-BTD avec un BTD émettant dans le proche infra-rouge.^[209] En solution dans le THF, cette dyade est émissive et l'est toujours à l'EPS, l'efficacité du FRET étant estimée à 38%. Malgré cette faible efficacité de transfert d'énergie, la fluorescence peut être totalement éteinte pour une suspension colloïdale de NPs de cette dyade, ceci pouvant être expliqué par l'effet d'amplification géant de la photocommutation de fluorescence, ainsi que par la diffusion de l'exciton au sein des BTD agrégés dans la NP. D'autres effets d'amplification de la photocommutation de fluorescence peuvent être observés dans d'autres systèmes de nanoagrégats, de NPs de silice ou P-dots comme mentionné dans les paragraphes précédents mais aussi au sein de cristaux moléculaires ou de matrices polymères.^[190,205,210-215]

5.2.2. Modulation de la couleur d'émission en nanoparticules

Les systèmes présentés dans les paragraphes précédents ne réalisent que des photocommutations "ON-OFF" de l'émission de fluorescence. Le design et la synthèse de nano-objets engendrant une multi-émissivité et une spécificité du déclenchement de l'émission sont à explorer car ces matériaux sont très intéressants et prometteurs pour des applications comme nouveaux écrans d'affichage, sources de lumière ou encore pour l'imagerie biomédicale.^[198] Ainsi, des systèmes dont l'émission est photocontrôlable ont été publiés et présentent généralement deux composés fluorescents distincts mis en interaction avec un photochrome ce qui permet un contrôle de l'intensité de fluorescence émise par chaque fluorophore.

Des P-dots pouvant réaliser cette photomodulation de la couleur de fluorescence ont été préparées par *Kim et al.*^[216] Ces NPs constituées d'un polymère conjugué fonctionnalisé avec deux fluorophores, un dérivé BTD (émetteur vert) et phénylène (émetteur bleu), encapsulent un DAE. Lorsque le DAE est en FO, le système émet alors une couleur verte comme le montre la Figure 41.a, malgré l'émission bleue du phénylène. Lorsque le système est irradié dans l'UV, le DAE est converti en FF et un FRET efficace a alors lieu entre le DAE et le BTD, ce qui produit une émission uniquement bleue. Aucun transfert d'énergie n'a lieu entre le phénylène et le DAE, permettant ainsi cette modulation de la couleur d'émission. De tels objets peuvent être utilisés pour des applications biologiques : les P-dots sont alors injectées à un poisson-zèbre

5. Vers des nanomatériaux photochromes fluorescents

et la photomodulation de couleur d'émission est réalisée comme le présente la Figure 41.b. Sans irradiation UV, un signal de fluorescence est détecté quel que soit le canal de détection vert ou bleu, mais après irradiation UV, un signal de fluorescence est détecté uniquement depuis le canal bleu. Ce changement d'émission trouve ainsi des applications en biologie pour obtenir des analyses précises sur certains phénomènes.

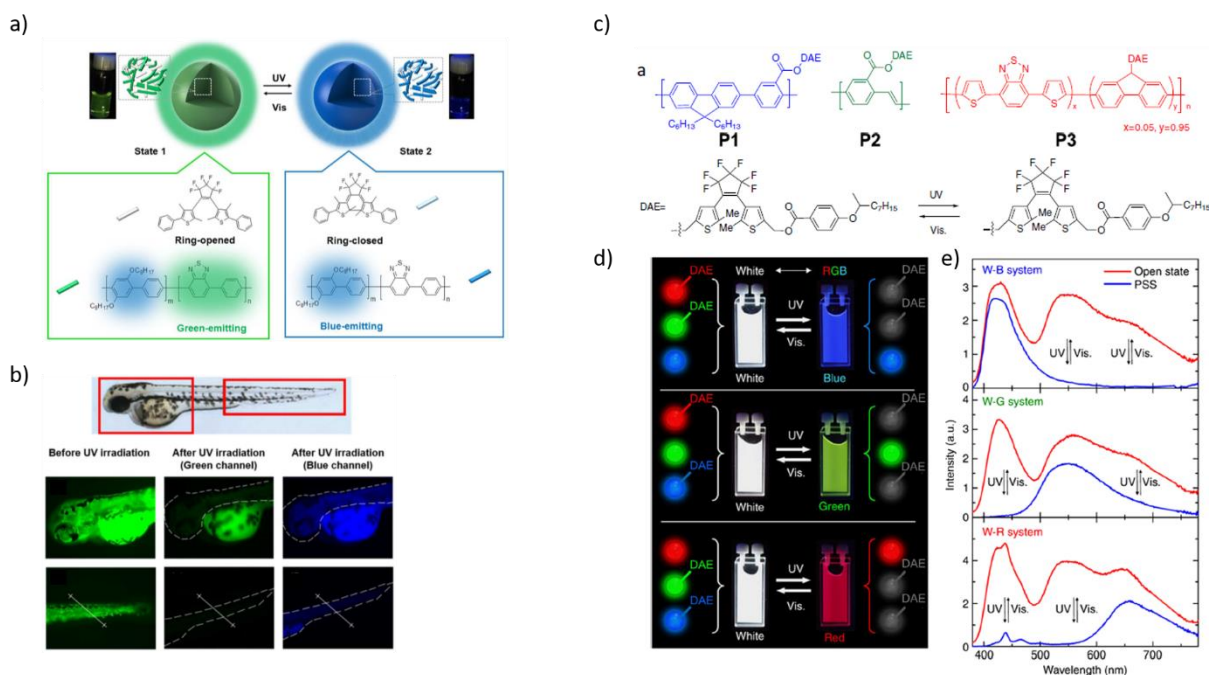


Figure 41. a) Photomodulation de la couleur d'émission de la fluorescence au sein de P-dots contenant un DAE et un polymère conjugué fonctionnalisé avec deux émetteurs et photocommutation du signal de fluorescence entre le vert et le bleu. b) Image de fluorescence avant et après irradiation UV d'un poisson-zèbre incubé avec ces P-dots.^[216] c) Structure des polymères P1, P2 et P3. d) Photographies de la photomodulation des échantillons entre une émission blanche et une fluorescence RGB. Une des nanosphères est remplacée par une non photochromique pour réussir à obtenir cette modulation. e) Spectres d'émission pour les systèmes blanc vers bleue (W-B), blanc vers vert (W-G) et blanc vers rouge (W-R) sous lumière UV ou visible (de haut en bas).^[217]

Beaucoup de systèmes présentant une photomodulation de la couleur d'émission se basent sur un changement entre deux couleurs. Pour obtenir une amplitude de modulation plus grande de la modification de la couleur d'émission, il faudrait utiliser un émetteur rouge (R), un vert (G) et un bleu (B). En combinant différents fluorophores avec plusieurs photochromes, *Bu et al.* ont été capables de réaliser une photomodulation RGB de la couleur d'émission au sein de P-dots.^[217] Des polymères fluorescents R, G et B portant des DAE en bout de chaînes (P1, P2 et P3), comme illustré en Figure 41.c. ont été préparés pour obtenir les P-dots correspondants. Les polymères uniquement constitués de R, G et B (P1', P2' et P3') sans DAE en bout de chaînes ont également été préparés pour donner des P-dots uniquement fluorescentes. Ainsi, la combinaison de deux P-dots photoactives avec une autre non

photochrome permet d'obtenir ce changement de couleur en émission. Le système combinant P1', P2 et P3 permet le passage d'une fluorescence blanche à rouge, celui P1, P2' et P3 permet le passage d'une fluorescence blanche à verte et le dernier P1, P2 et P3' permet le passage d'une fluorescence blanche à rouge. Chaque système a vu son ratio de chacune des P-dots adapté pour obtenir la fluorescence blanche. Après irradiation UV et obtention de la FF du DAE, les P-dots photochromes voient leur fluorescence éteinte comme l'illustre la Figure 41.d. Et ainsi, la couleur de la fluorescence passe de blanc à la couleur de la NP polymère non photochrome. Ceci étant totalement réversible, l'émission blanche est obtenue à nouveau après irradiation visible comme le montre les spectres de la Figure 41.e. Les systèmes ainsi obtenus sont très intéressants mais le photocontrôle de la couleur d'émission dépend du ratio initial de chaque P-dots, ce qui limite l'accès à certaines couleurs d'émission. Pour obtenir un meilleur système, il faudrait que la photocommutation de la fluorescence de chaque fluorophore soit indépendante des autres et totale pour obtenir un meilleur contraste.

Pour contourner ce désavantage, *Ishida et al.* ont employé de manière ingénieuse l'effet d'amplification géant de la photocommutation de fluorescence.^[218,219] Ils ont dans un premier temps synthétisé deux dyades DAE-BTD, dont les structures sont présentées en Figure 42.a. Les suspensions colloïdales de NPs obtenues pour chacune des dyades présentent un effet d'amplification de l'extinction de la fluorescence. Une dépendance en longueur d'onde pour la photomodulation de la fluorescence est notable à cause de la différence des coefficients d'absorption molaires de chaque dyade. Lorsque les dyades sont irradiées à 385 nm, l'émission de fluorescence de la première dyade est totalement éteinte alors que celle de la seconde ne diminue que de 40%. Pour éteindre la fluorescence de cette dernière totalement, il faut alors l'irradier à 313 nm. Le même phénomène est observable pour la restauration de la fluorescence, en illuminant avec une lumière à 680 nm, la première dyade redevient fluorescente alors que la seconde reste non émissive, et il faut irradier la seconde à 560 nm pour récupérer son émission. Ainsi, la préparation d'une suspension colloïdale de NPs contenant un bon ratio de chaque dyade permet d'obtenir une photomodulation de la couleur d'émission avec un excellent contraste. Initialement, l'émission est blanche. Après irradiation à 385 nm, la première dyade devient non émissive et la fluorescence devient cyan, et en illuminant le système à 313 nm l'extinction de fluorescence est alors totale. Puis en irradiant dans un premier temps à 680 nm, une fluorescence orange apparaît et l'émission blanche est

recupérée lorsque le système est illuminé à 560 nm. Les différentes étapes sont présentées en Figure 42.b-e. Une photomodulation séquentielle RGB de la fluorescence est aussi possible en employant cette fois une dyade DAE-BTD (émissive dans le bleu), et deux dérivés BTD (l'un émettant dans le rouge et l'autre dans le vert) et en les réunissant au sein d'une NP organique.^[218] La suspension colloïdale de NPs obtenue est alors initialement rouge, puis en irradiant le système à 365 nm, la fluorescence du système devient verte puis bleue. Ce comportement est totalement réversible et la fluorescence rouge est récupérée en irradiant le système avec une lumière à 560 nm. La Figure 42.f présente les différents états émissifs.

En guise de dernier exemple pour cette partie, *Naren et al.* ont réussi à obtenir un système capable de photomodulation RGB de la fluorescence totalement contrôlable.^[220] Ce système est composé de deux DAE fluorescents en FF (l'un émettant dans le rouge et l'autre dans le vert) et d'un pérylène (fluorescent dans le bleu) dont les structures sont présentées en Figure 42.g. Ces composés sont alors incorporés au sein de micelles polymères. Ces "micelles cocktails" présentent initialement une fluorescence bleue due au pérylène. Sous irradiation à 242 nm, le DAE émettant dans le vert se met à fluorescer et sa FF éteint la fluorescence du pérylène, le système émet alors dans le vert. En revanche, si c'est une lumière à 415 nm qui est employée pour irradier le système, c'est le DAE à l'émission rouge qui se convertit et sa FF éteint la fluorescence du pérylène, le système émet alors dans le rouge. Le schéma de principe de ces "micelles cocktails" est présenté en Figure 42.h. En combinant de manière habile les irradiations à 242 et 415 nm, de nombreuses couleurs d'émission sont atteignables, comme en témoigne le diagramme de coordonnées CIE en Figure 42.i où chaque point correspond à une certaine combinaison d'irradiations.

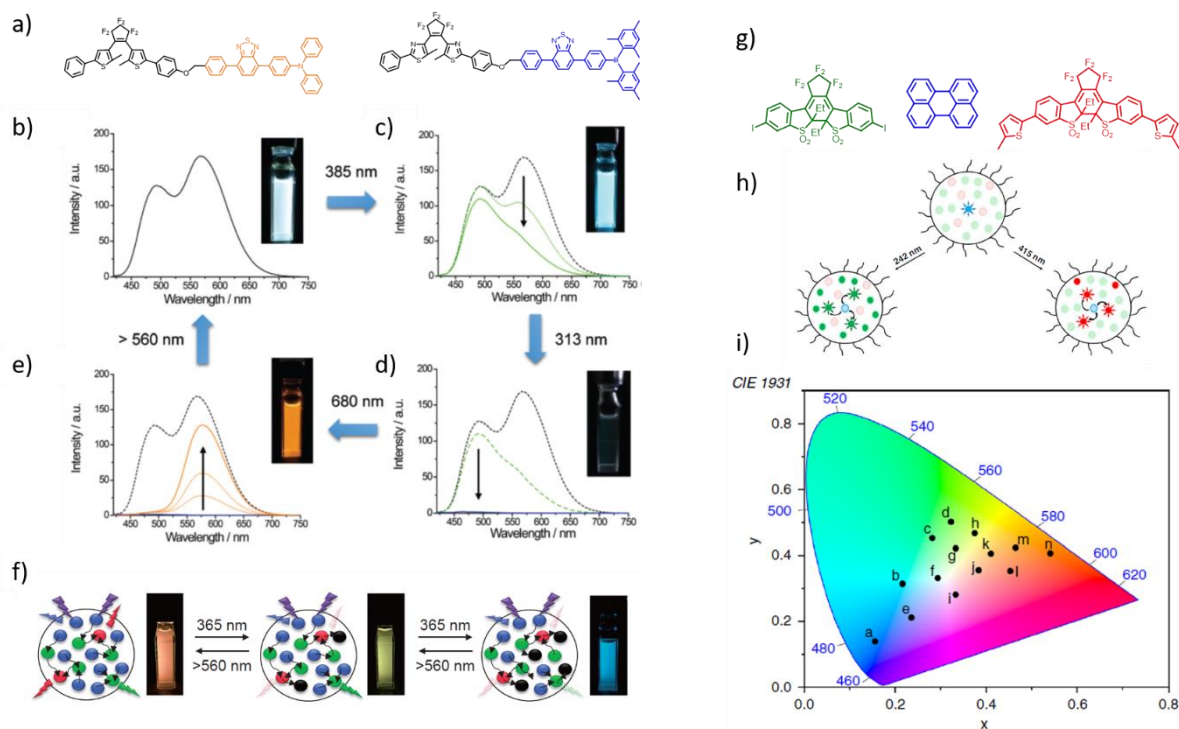


Figure 42. a) Structures des dyades DAE-BTD utilisées pour la photomodulation de fluorescence. (b à e) Photographies de cuvettes contenant une suspension colloïdale de NPs et leurs spectres d'émission b) avant irradiation, émission blanche, c) après irradiation à 385 nm, émission cyan, d) après irradiation à 313 nm, extinction totale et e) après irradiation à 680 nm, émission orange. L'émission blanche est restaurée après irradiation à 560 nm.^[219] f) Représentation schématique de la photomodulation RGB de la fluorescence sous irradiation UV ou visible. Les points rouges, verts et bleus correspondent respectivement aux émetteurs rouges, verts et bleus et les noirs sont les espèces totalement éteintes.^[218] g) Structures des trois composés utilisés pour préparer les "micelles cocktails", h) schéma de principe de la photomodulation RGB de la fluorescence et i) coordonnées CIE de l'émission d'une micelle contenant les trois molécules après différentes irradiations lumineuses.^[220]

6. Objectifs de la thèse

L'objectif de ce travail de thèse est d'obtenir des systèmes photochromes-fluorophores dont l'émission est photomodulable répondant à aux critères suivants :

- Performances : les systèmes doivent avoir des propriétés supérieures en terme de brillance, photostabilité, contraste et vitesse de commutation par rapport aux systèmes déjà décrits.
- Compréhension : les processus et dynamiques de transferts d'énergie intra- et intermoléculaires doivent être mieux caractérisés et quantifiés pour permettre un contrôle optimal du système.

6. Objectifs de la thèse

- **Lumière visible :** la lumière UV est problématique pour beaucoup de systèmes photochromes-fluorophore car elle conduit à des dégradations, une activation du système avec uniquement la lumière visible est souhaitable.

Pour essayer de répondre à ces trois grands enjeux, nous avons identifiés des photochromes positifs et des photochromes négatifs qui, associés à des fluorophores adaptés, devraient nous permettre d'obtenir des édifices moléculaires aux propriétés escomptées.

6.1. Utilisation de photochromes positifs : modulation "ON-OFF" avec effet d'amplification géant en NP

Dans un premier temps, nous avons cherché à combiner une molécule photochrome avec des propriétés robustes et ayant un fort changement spectral entre ses deux isomères. Nous avons choisi la molécule DAE qui répond à ces critères. Concernant le fluorophore, notre choix s'est porté sur un dérivé PDI ayant d'excellentes propriétés photophysiques (rendement quantique de fluorescence élevé, très bonne photostabilité). Des dyades avec divers ratios DAE/PDI ont été synthétisées et étudiées en solution. Nous nous attendons à un transfert d'énergie efficace entre fluorophores et photochromes, grâce à un important recouvrement spectral. Pour augmenter les performances du système, nous avons choisi de préparer des NPs à partir de chaque dyade, afin d'obtenir un meilleur contraste, une vitesse de commutation de la fluorescence plus rapide et une brillance plus élevée. Cette stratégie est décrite en Figure 43.

Pour ces systèmes, nous chercherons à caractériser l'effet du ratio DAE/PDI sur les profils d'extinction et de restauration de la fluorescence, et à étudier l'impact des multiples transferts d'énergie sur les photocinétiques de cycloréversion. Nous réaliserons des expériences de spectroscopies résolues en temps pour mieux comprendre la dynamique des processus responsables de ces transferts d'énergie. Enfin, des études préliminaires de nos systèmes par microscopie seront menées.

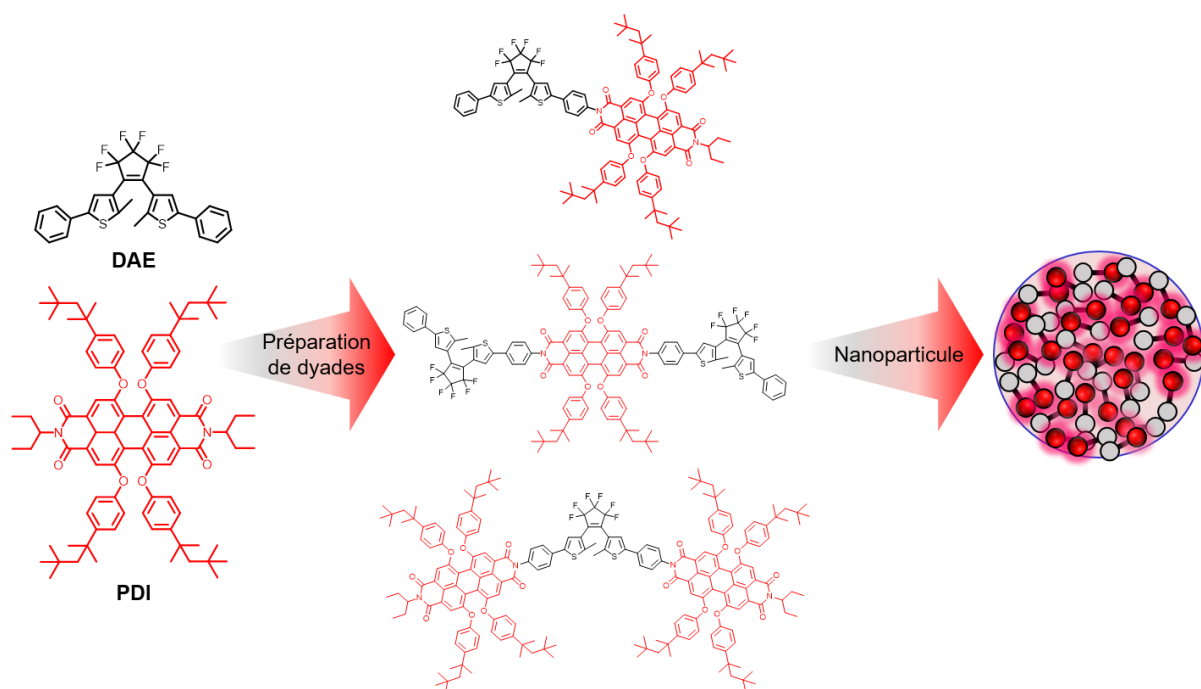


Figure 43. Stratégie employée pour obtenir un système photochrome-fluorescent pour une modulation "ON-OFF" possédant des performances optimales.

6.2. Utilisation de photochromes négatifs : modulation "OFF-ON" et prémices d'un effet d'amplification

Au cours des dernières années, de nouvelles familles de photochromes négatifs se sont développées. Certaines sont particulièrement attrayantes au vu de leurs stabilités et retour thermiques notamment celles des Bn-Pic ou Bn-Imd.^[8,51] Nous avons donc choisi d'utiliser ces photochromes récents et de les faire interagir avec des fluorophores adaptés, un dérivé BTD pour la famille Bn-PIC et une molécule de BODIPY pour celle des Bn-Imd. Un transfert d'énergie efficace est attendu, du fait des recouvrements spectraux. L'état le plus stable est un état éteint, ce qui doit permettre d'augmenter le contraste de la modulation de la fluorescence. Pour essayer d'obtenir des effets synergétiques, nous avons choisi de rassembler les molécules photochromes et les fluorophores dans diverses matrices : films polymères et NPs de nature variée. Les stratégies qui seront employées pour le couple Bn-Imd/BODIPY sont présentées en Figure 44. Ces systèmes, contrairement à ceux présentés au paragraphe précédent, ne nécessitent pas l'utilisation de lumière UV pour obtenir une commutation de la fluorescence.

6. Objectifs de la thèse

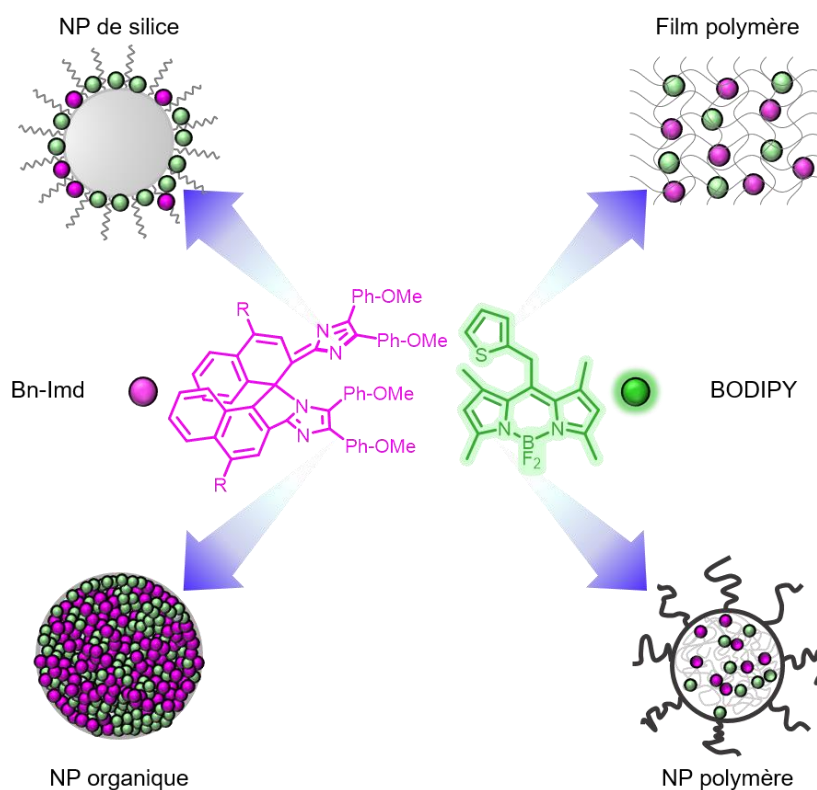


Figure 44. Stratégies employées pour obtenir un système photochrome-fluorescent pour une modulation "OFF-ON" possédant des performances optimales et une activation sans UV.

Concernant ces systèmes novateurs, nous étudierons plus en détails les photochromes négatifs pour mieux cerner leurs propriétés et nous essayerons d'obtenir des effets d'amplification de la photocommutation de fluorescence, à la fois en films polymère et dans divers nano-objets pour déterminer la mise en forme la plus adaptée à ces photochromes négatifs.

Chapitre 2 : Modulation "ON-OFF" de la fluorescence : synthèse et mécanismes photophysiques de la photocommutation au sein de dyades photochromes-fluorophores

Table des matières :

1.	PRESENTATION DES COMPOSES MODELES DAE ET PDI	90
1.1.	Le composé photochrome : le diaryléthène (DAE)	90
1.2.	Le composé fluorescent : le pérylène diimide (PDI)	103
2.	PRESENTATIONS DES DYADES	111
2.1.	Synthèse des dyades	111
2.2.	Préparation et caractérisation des NPs	118
2.3.	Spectroscopie stationnaire	120
2.4.	Détermination du rendement quantique de fluorescence	124
2.5.	Calculs théoriques	125
2.6.	Caractérisation du transfert d'énergie de type Förster	130
3.	MODULATION DE LA FLUORESCENCE SOUS IRRADIATION	132
3.1.	Modulation de fluorescence en solution	133
3.2.	Modulation de fluorescence en NPs : vers un effet d'amplification géant	136
3.3.	Profil de réapparition de la fluorescence	140
4.	PHOTOCINETIQUES DES DYADES	143
4.1.	Nouveau modèle photocinétique	143
4.2.	Applications aux dyades en solution	145
4.3.	Applications aux dyades en NP : obtention d'un "pseudo-ordre zéro"	149
	CONCLUSION	155

Pour obtenir une modulation "OFF-ON" de la fluorescence, nous avons cherché à optimiser un système préalablement étudié au laboratoire, constitué d'une dyade moléculaire photochrome fluorescente dotée d'un diaryléthène (DAE) et d'un fluorophore de type benzothiadiazole/triphenylamine.^[221] Pour de meilleures performances, cette molécule fluorescente a été remplacée par un dérivé pérylène diimide (PDI), qui présente certains avantages, notamment d'être émissif dans le rouge et une meilleure résistance au photoblanchiment. Dans ce chapitre, nous présenterons les voies de synthèse des composés modèles **DAE** et **PDI** ainsi que celles des dyades. Les propriétés spectroscopiques de ces composés seront détaillées ainsi que les effets du transfert d'énergie sur le signal de fluorescence, à la fois en solution mais également en NPs. Enfin, l'effet du transfert d'énergie sur la réaction photochrome sera mis en évidence et décrypté.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

L'objectif étant de synthétiser des associations entre plusieurs photochromes et fluorophores, les molécules modèles ont d'abord été préparées puis étudiées.

1.1. Le composé photochrome : le diaryléthène (DAE)

La molécule de **DAE** choisie a déjà été utilisée pour la conception d'une dyade moléculaire au laboratoire.^[221] Ce composé possède une très bonne résistance à la fatigue, son isomère coloré possède une large bande dans le visible et sa synthèse est facile à mettre en œuvre.

1.1.1. Voie de synthèse

Pour synthétiser la molécule **DAE**, le 2-méthylthiophène est utilisé comme réactif de départ. Il est dans un premier temps di-bromé dans le THF à l'aide de N-bromosuccinimide (NBS) pour donner le composé (**1**) avec un rendement de 70% après purification sur silice. Ce thiophène di-bromé est alors engagé dans un couplage de Suzuki avec l'ester pinacologique d'acide phénylboronique dans un mélange THF et eau qui permet d'obtenir après purification sur colonne de silice l'intermédiaire (**2**) avec un rendement de 95%. (**2**) peut réagir avec le *n*-butyl lithium puis l'octafluorocyclopentène dans le THF anhydre qui donne alors, après purification sur colonne de silice, un solide blanc correspondant à la molécule **DAE** (80%). La voie de synthèse complète est représentée dans le Schéma 1.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

La synthèse du composé **DAE** a nécessité 3 étapes, avec un rendement moyen de 81 % par étape et un rendement global de 53% à partir du 2-méthylthiophène.

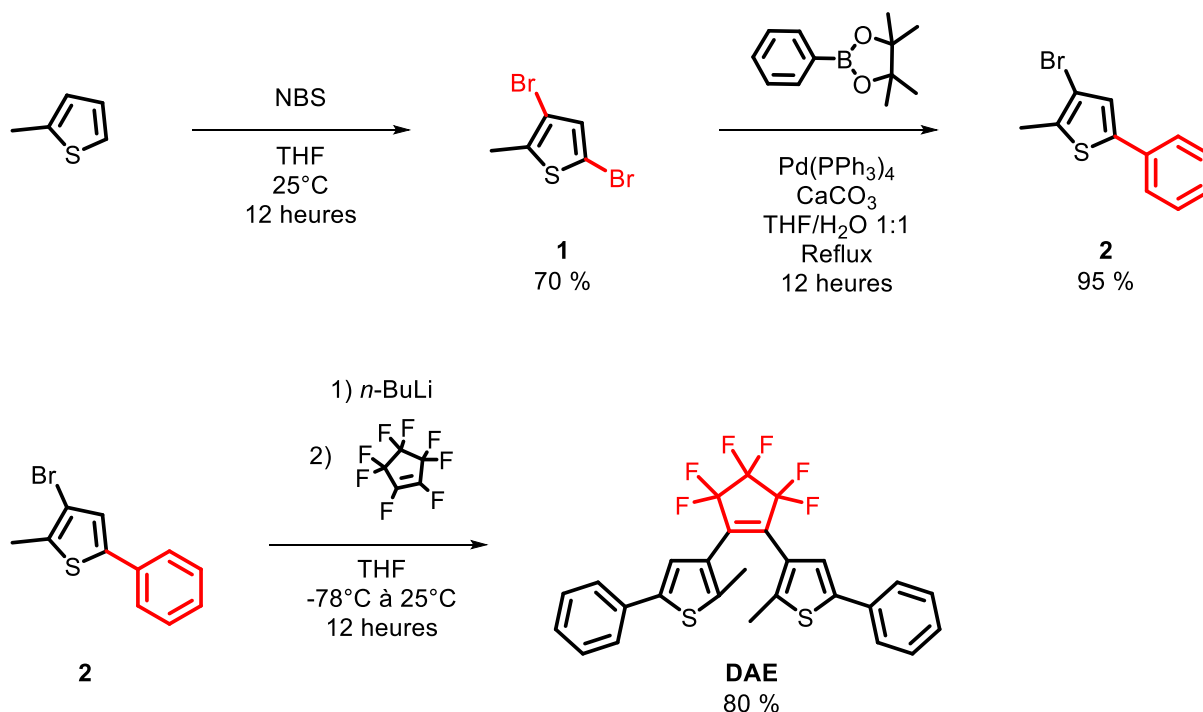


Schéma 1. Voie de synthèse du composé **DAE** à partir du 2-méthylthiophène.

1.1.2. Préparation et caractérisation des NPs

Des NPs organiques ont été préparées par la méthode de reprecipitation.^[177] Une solution de THF contenant la molécule **DAE** sous sa forme ouverte (FO) initiale à une concentration de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, désignée **DAE-FO**, est ajoutée à de l'eau (0,6 mL de THF dans 2,4 mL d'eau) sous vive agitation. Après 10 minutes d'agitation, une suspension colloïdale de NPs de **DAE-FO** est obtenue. La taille de ces NPs est caractérisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) et par analyse du suivi individuel de particules (NTA : Nanoparticles Tracking Analysis) pour la suspension colloïdale et par AFM pour des NPs déposées sur lamelle de verre. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Tailles moyennes et distributions (\pm écart-type) obtenues pour le composé **DAE** en NPs.

	DLS	NTA	AFM _x	AFM _y	AFM _z
Taille /nm	140±30	100±30	70±30	70±30	20±5

Les tailles moyennes obtenues sont différentes suivant la technique employée. En suspension colloïdale, la DLS et le NTA fournissent un diamètre moyen qui se situe aux alentours de 120 nm. En revanche, les tailles mesurées pour les NPs déposées sur lamelle de verre sont différentes. L'AFM nous permet d'obtenir trois distributions de tailles, suivant les axes X, Y et Z de l'image. Les tailles obtenues sur les axes X et Y sont proches et valent 70 nm. Quant à la dimension verticale de ces particules, elle est estimée en moyenne à 20 nm. Nous pouvons donc en conclure que les NPs "sèches" ont une géométrie de sphères aplaties. Il faut noter qu'avec la DLS et le NTA, c'est un diamètre hydrodynamique qui est mesuré, tandis que l'AFM nous donne accès de manière précise à la hauteur des particules, sans tenir compte de la couche de solvation. Une autre différence provient du fait que les NPs qui sont déposées sur une lamelle de verre puis mesurées par AFM sont sèches. Nous pouvons avancer l'hypothèse que, lors de la formation des NPs, une certaine quantité de molécules de solvant est encapsulée à l'intérieur et que, lors de l'étape d'évaporation avant mesure en AFM, le solvant contenu au sein de des NPs s'évapore, entraînant une contraction et une déformation anisotrope des NPs. Enfin, les tailles mesurées et présentées, en AFM, DLS et NTA, représentent des tailles moyennes. La distribution des tailles est polydisperse. Ceci est dû à la méthode de reprecipitation qui est simple à mettre en œuvre mais produit une large population de tailles.

En utilisant la masse volumique du **DAE**, qui est rapportée à $\rho = 1,42 \text{ g cm}^{-3}$ dans la littérature, nous pouvons accéder au nombre moyen de molécules de **DAE** contenues dans une NP.^[84] Nous avons choisi d'estimer ce nombre pour les NPs sèches, que l'on peut considérer constituées uniquement de **DAE** (le solvant est évaporé). Le volume $V_{\text{molécule}}$ d'une seule molécule de DAE peut être exprimée comme :

$$V_{\text{molécule}} = \frac{M}{N_A \times \rho} \quad (2.1)$$

Avec M la masse molaire (qui vaut $520.55 \text{ g mol}^{-1}$ pour **DAE**), et N_A le nombre d'Avogadro. Il convient alors de diviser le volume de la NP considérée par le volume d'une seule molécule. Ainsi, une NP de forme ellipsoïde d'axes 70 nm, 70 nm et 20 nm contient environ 85×10^3 molécules de **DAE**.

1.1.3. Spectroscopie stationnaire

La molécule de **DAE** possède deux isomères, l'un incolore qui correspond à la forme ouverte (FO) et l'autre est coloré, la forme fermée (FF). Ces deux isomères sont bistables et le passage

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

de l'un à l'autre s'effectue par irradiation lumineuse. Une irradiation UV permet le passage de FO à FF, et une irradiation visible induit la réaction de cycloréversion. Les structures des deux isomères ainsi que les photographies correspondantes dans le THF sont représentées en Figure 45.

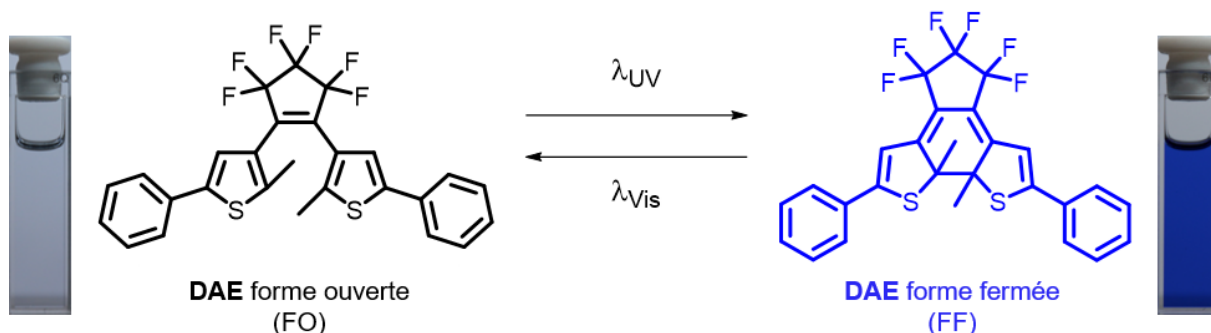


Figure 45. Réaction photochrome et structures des isomères du **DAE** (en insert : photographies du **DAE** dans l'acétonitrile avant et après irradiation à 365 nm avec une puissance de 10 mW cm⁻²).

a. En solution

Les spectres d'absorption de la FO et FF du **DAE** dans le THF sont représentés en Figure 46. Le spectre de la FO présente une seule bande d'absorption dans l'UV centrée à 290 nm et qui s'étend jusqu'à 380 nm. La FF possède une première bande d'absorption large entre 430 et 720 nm, sans structure particulière, avec un maximum à 595 nm. Une seconde bande structurée est observée de 280 à 410 nm avec un maximum à 310 nm. D'autres bandes s'étendent en deçà de 280 nm.

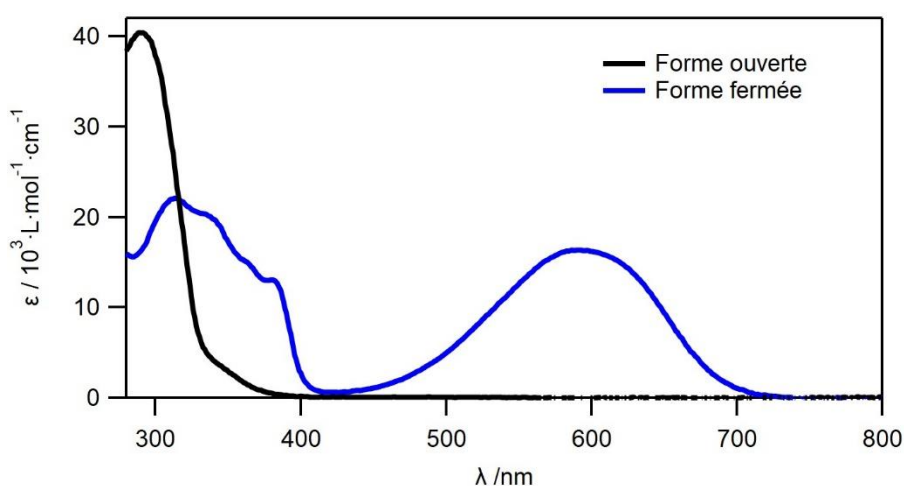


Figure 46. Spectres d'absorption du **DAE** en FO (trait noir) et FF (trait bleu) dans le THF.

b. En NPs

Les spectres d'absorption de la FO du **DAE** et de son état photostationnaire atteint par irradiation à 313 nm pendant 60 s à 6 mW cm^{-2} (que nous appellerons EPS-313) en suspension colloïdale dans l'eau sont présentés en Figure 47. Ces spectres sont similaires ceux obtenus pour le composé en solution dans le THF. On retrouve pour la forme ouverte une seule bande dans l'UV avec un maximum à 280 nm. À l'EPS-313, on note l'apparition d'une large bande s'étendant de 420 à 730 nm attribuable à la FF du **DAE**. On note également l'apparition d'une bande de plus faible amplitude de 350 à 410 nm et une autre de 280 à 350 nm. Cette dernière bande est en fait une contribution de la FO et de la FF du DAE. Enfin, nous pouvons remarquer que les bandes sont plus structurées en NPs qu'en solution dans le THF.

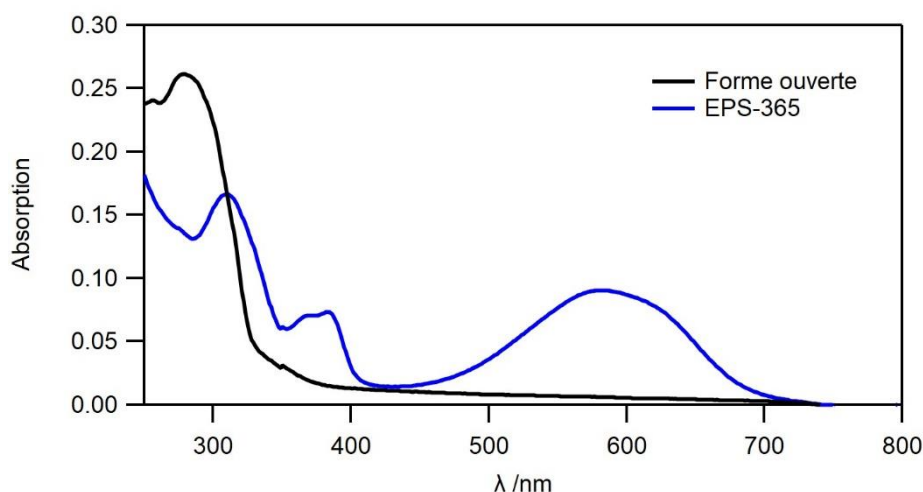


Figure 47. Spectres d'absorption du **DAE** en FO (trait noir) et à l'EPS-365 (Puissance d'irradiation à 10 mW cm^{-2}) (trait bleu) en suspension colloïdale dans l'eau (Concentration = 1×10^{-5}).

1.1.4. Détermination des rendements quantiques de photochromisme

Comme introduit dans le chapitre précédent, un paramètre important pour une molécule photochrome est son rendement quantique de photochromisme. Ce paramètre peut être déterminé en réalisant des expériences de photocinétiques, en suivant l'absorbance d'un échantillon en fonction du temps sous irradiation lumineuse contrôlée. Les courbes ainsi obtenues peuvent être modélisées grâce aux équations photocinétiques et permettent de déterminer les rendements quantiques de photochromisme.

a. Présentation des équations photocinétiques

Considérons la réaction d'ouverture et de fermeture du **DAE** comme illustrée en Figure 48.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

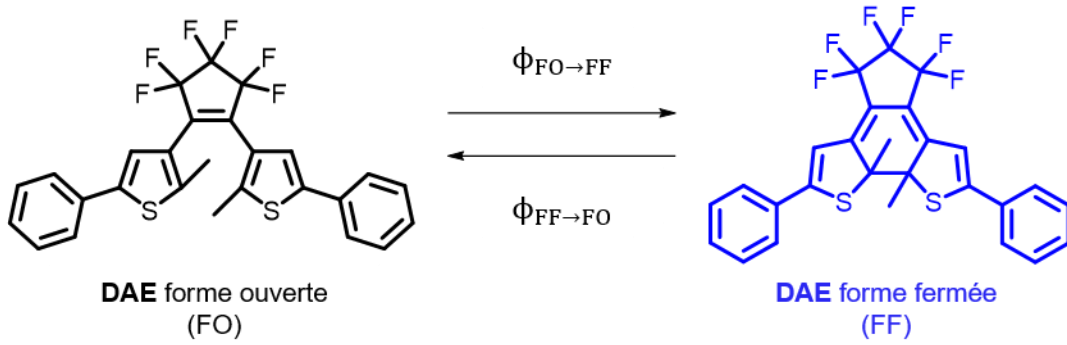


Figure 48. Équilibre entre FO et FF du **DAE** et rendements quantiques de photochromisme associés.

L'équation différentielle qui régit la cinétique d'apparition de la FO et de disparition de la FF est la suivante :

$$\frac{dC_{FO}(t)}{dt} = -\frac{dC_{FF}(t)}{dt} = \Phi_{FF \rightarrow FO} I_{FF}^{abs}(\lambda_{irr}, t) - \Phi_{FO \rightarrow FF} I_{FO}^{abs}(\lambda_{irr}, t) \quad (2.2)$$

Avec C_i la concentration en espèce i , $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ le rendement quantique de photochromisme de la forme FF vers la forme FO, $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ le rendement quantique de photochromisme de la FO vers la FF, et I_i^{abs} l'intensité lumineuse absorbée par l'espèce i . Ces espèces étant bistables, aucune constante de retour thermique n'a besoin d'être prise en compte pour cet équilibre photocinétique.

D'après la définition de l'absorbance et la loi de Beer-Lambert, l'intensité de lumière absorbée par l'espèce i peut s'écrire :

$$I_i^{abs}(\lambda_{irr}, l, t) = \frac{C_i(t) \times \varepsilon_i(\lambda_{irr})}{\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr})} I_0 \left(1 - 10^{-(\sum_j C_j(t) \times \varepsilon_j(\lambda_{irr}))l} \right) \quad (2.3)$$

Ce qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$I_{FO}^{abs}(\lambda_{irr}, t) = \frac{[1 - 10^{-Abs(\lambda_{irr}, t)}]}{Abs(\lambda_{irr}, t)} I_0(\lambda_{irr}) \varepsilon_{FO}(\lambda_{irr}) C_{FO}(t) \quad (2.4)$$

Et,

$$I_{FF}^{abs}(\lambda_{irr}, t) = \frac{[1 - 10^{-Abs(\lambda_{irr}, t)}]}{Abs(\lambda_{irr}, t)} I_0(\lambda_{irr}) \varepsilon_{FF}(\lambda_{irr}) C_{FF}(t) \quad (2.5)$$

Avec ε_i le coefficient d'absorption molaire de l'espèce i , l le chemin optique de l'échantillon (longueur de la cuve) et I_0 l'intensité lumineuse incidente. On peut également exprimer l'intensité lumineuse incidente par :

$$I_0(\lambda_{irr}) = \frac{P \times \lambda_{irr} \times 10^{-9}}{h \times c \times N_A} \quad (2.6)$$

Avec P la puissance en W, λ_{irr} la longueur d'onde d'irradiation utilisée pour induire la photoconversion en nm, h la constante de Planck, c la vitesse de la lumière et N_A le nombre d'Avogadro.

On peut également introduire le facteur photocinétique F défini par :

$$F(\lambda_{irr}, t) = \frac{[1 - 10^{-Abs(\lambda_{irr}, t)}]}{Abs(\lambda_{irr}, t)} \quad (2.7)$$

Ce facteur F traduit le fait que l'échantillon voit son absorbance à la longueur d'onde d'irradiation évoluer au cours du temps, à mesure que les espèces sont photoconverties ou photogénérées.

Ainsi, l'équation photocinétique devient :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FO}(t)}{dt} = & -\phi_{FO \rightarrow FF} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) \epsilon_{FO}(\lambda_{irr}) I C_{FO}(t) \\ & + \phi_{FF \rightarrow FO} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) I C_{FF}(t) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Le premier terme (en bleu) correspond à la réaction de fermeture du cycle et le second (en noir) qui correspond à la réouverture. Aux longueurs d'ondes d'irradiation inférieures à 400 nm, les deux isomères du **DAE** absorbent et la photocinétique de fermeture du composé **DAE** va dépendre de nombreux paramètres tels que les coefficients d'absorptions molaires de FO et FF, de la dimension de la cuve mais également de la puissance d'irradiation induisant la conversion. Cette équation permettra d'obtenir les rendements quantiques de photochromisme, à la fois pour la réaction de fermeture de cycle et de réouverture en réalisant un ajustement numérique (cf. Matériels et Méthodes). En revanche, pour des longueurs d'ondes d'irradiation supérieure à 420 nm, l'équation précédente se simplifie en :

$$\frac{dC_{FO}(t)}{dt} = +\phi_{F \rightarrow O} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) I C_{FF}(t) \quad (2.9)$$

Dans ce cas précis, seul l'isomère FF du **DAE** absorbe et on considère uniquement la cinétique de réouverture du **DAE**. Par conséquent, seul le rendement quantique de photochromisme de la réaction de réouverture pourra être déterminé.

b. Photocinétiques en solution

Les photocinétiques pour le composé **DAE** en solution dans le THF sont enregistrées à différentes longueurs d'ondes d'irradiation pour induire la réaction photochrome et sont présentées en Figure 49. Les longueurs d'ondes utilisées sont 365 nm, 435 nm, 575 nm et 640 nm. La puissance lumineuse délivrée est fixée à 1 mW précisément, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation.

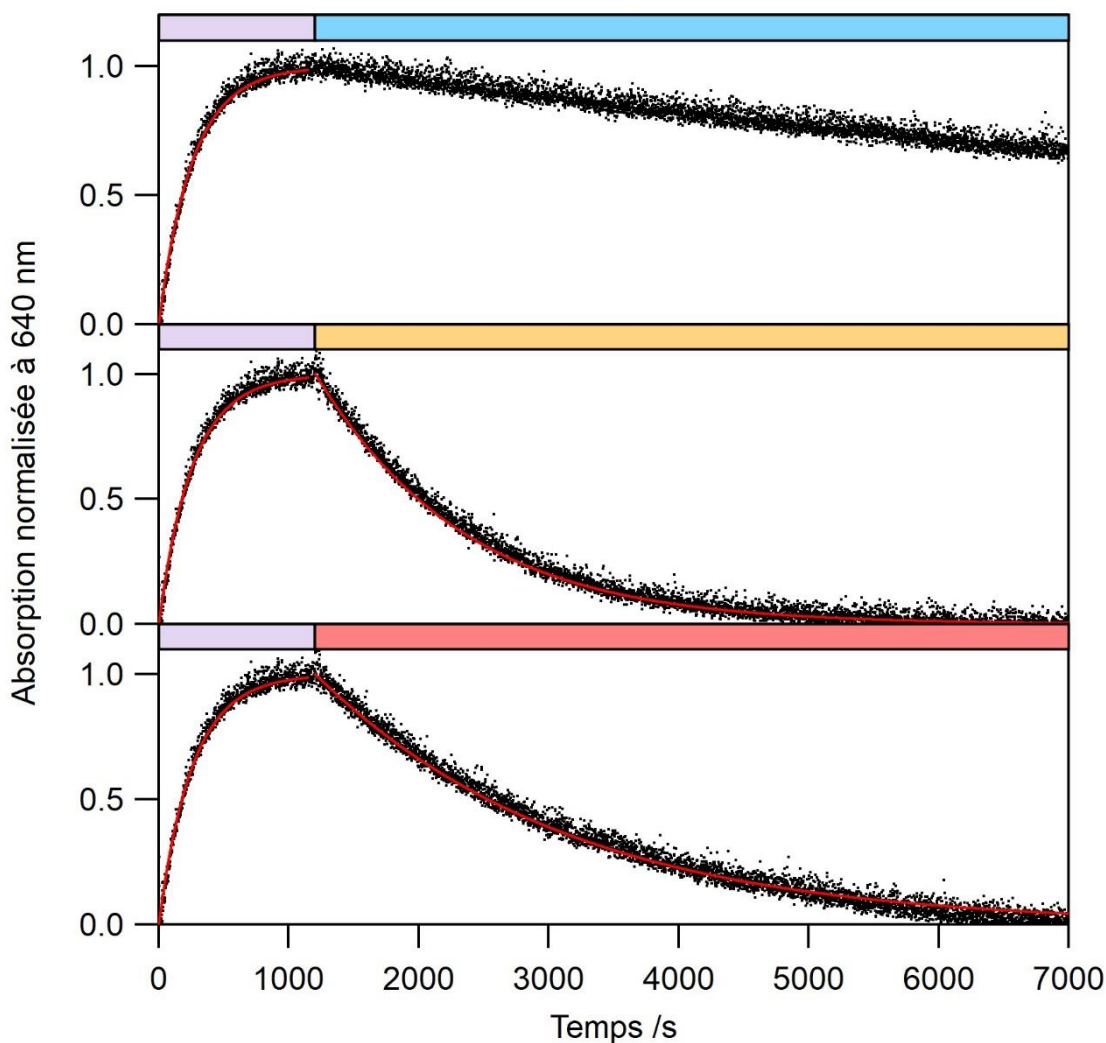


Figure 49. Photocinétiques (points noirs) pour la molécule **DAE** en solution dans le THF, sous irradiation à 365 nm (violet), à 435 nm (bleu clair), à 575 nm (orange) et 640 nm (rouge) et ajustements numériques (traits rouges pleins). Puissance d'irradiation $P = 1$ mW pour chaque longueur d'onde d'irradiation.

La réaction de fermeture du cycle est induite par irradiation à la longueur d'onde de 365 nm. Cette longueur d'onde est choisie pour éviter la dégradation et la génération de photoproduit qui intervient généralement aux longueurs d'onde plus courtes. Nous pouvons extraire de cette expérience de photocinétique le rendement quantique de photochromisme pour la fermeture

de cycle et également pour la réouverture. Le taux de conversion de l'EPS-365 est également déterminé et vaut 65% (composition FF/FO = 65/35).

Nous avons voulu étudier l'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la réaction de cycloréversion et pour cela, nous avons choisi trois autres longueurs d'ondes à 435, 575 et 640 nm. De ce fait, nous pouvons directement apprécier l'effet de la valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ sur la rapidité de la photocinétique. À 435 nm, le dérivé **DAE** absorbe très peu (ϵ proche de zéro) et la photocinétique est très lente, elle n'est pas terminée au bout de deux heures d'irradiations. Plus la valeur du coefficient d'absorption molaire est élevée, à 640 nm et 575 nm, plus la photocinétique est rapide. De ces expériences, nous avons déterminé la valeur du rendement quantique de photochromisme $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ qui est estimée à $0,018 \pm 0,002$ et $0,007 \pm 0,001$ pour les longueurs d'ondes d'irradiations à 565 et 640 nm, respectivement. Cette augmentation confirme ce qui est rapporté dans la littérature, plus le composé est excité avec une longueur d'onde haute en énergie, plus $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est élevé.^[82] Ce rendement quantique n'a pas pu être déterminé pour la longueur d'onde d'irradiation à 435 nm car la réaction photochrome n'est pas terminée.

Tableau 5. Valeurs des coefficients d'absorption molaires employés pour les ajustements numériques des photocinétiques, et des rendements quantiques de photochromisme obtenus, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

λ_{irr} (nm)	365	435	565	640
ϵ_{FO} ($mol^{-1} L cm^{-1}$)	1400	0	0	0
ϵ_{FF} ($mol^{-1} L cm^{-1}$)	14600	700	15800	11700
$\Phi_{FO \rightarrow FF}$	$0,482 \pm 0,06$	—	—	—
$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	$0,033 \pm 0,005$	—	$0,018 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,001$

Concernant la valeur de $\Phi_{FO \rightarrow FF}$, celle-ci est estimée à 0,48. Cela traduit une excellente conversion du conformère FO anti-parallèle photoréactif du DAE. En considérant qu'il y environ autant de conformères parallèles et anti-parallèles présents en solution, on peut donc considérer que le rendement quantique de photochromisme "effectif" (ne tenant compte que de la conformation anti-parallèle) pour la réaction de photocyclisation est alors de 0,96. Cette valeur de rendement quantique montre que malgré la faible valeur du coefficient d'absorption molaire de la FO, la réaction photochrome FO \rightarrow FF reste très efficace, grâce à son rendement quantique $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ élevé.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

Par ailleurs, la valeur du rendement $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est légèrement plus élevée à 575 nm ($0,018 \pm 0,002$) qu'à 640 nm ($0,007 \pm 0,001$). Ceci va dans le sens de ce qui est décrit dans la littérature : dans les deux cas la transition électronique $S_0 \rightarrow S_1$ est mise en jeu, mais l'excitation à une longueur d'onde plus haute en énergie permet de favoriser le passage de l'état 2A relaxé à l'état fondamental. La valeur de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est mesurée encore plus élevée à 365 nm ($0,033 \pm 0,005$), ce qui s'explique par le fait que la photoréaction est activée à travers des états excités S_n supérieurs.

c. *Photocinétique en NPs*

Les photocinétiques pour le composé **DAE** dans l'eau en suspension colloïdale sont enregistrées à différentes longueurs d'ondes d'irradiation pour induire la réaction photochrome et sont présentées en Figure 50. Les longueurs d'ondes utilisées sont les mêmes qu'en solution : 365, 435, 575 et 640 nm. La puissance lumineuse est ajustée à 1 mW quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation.

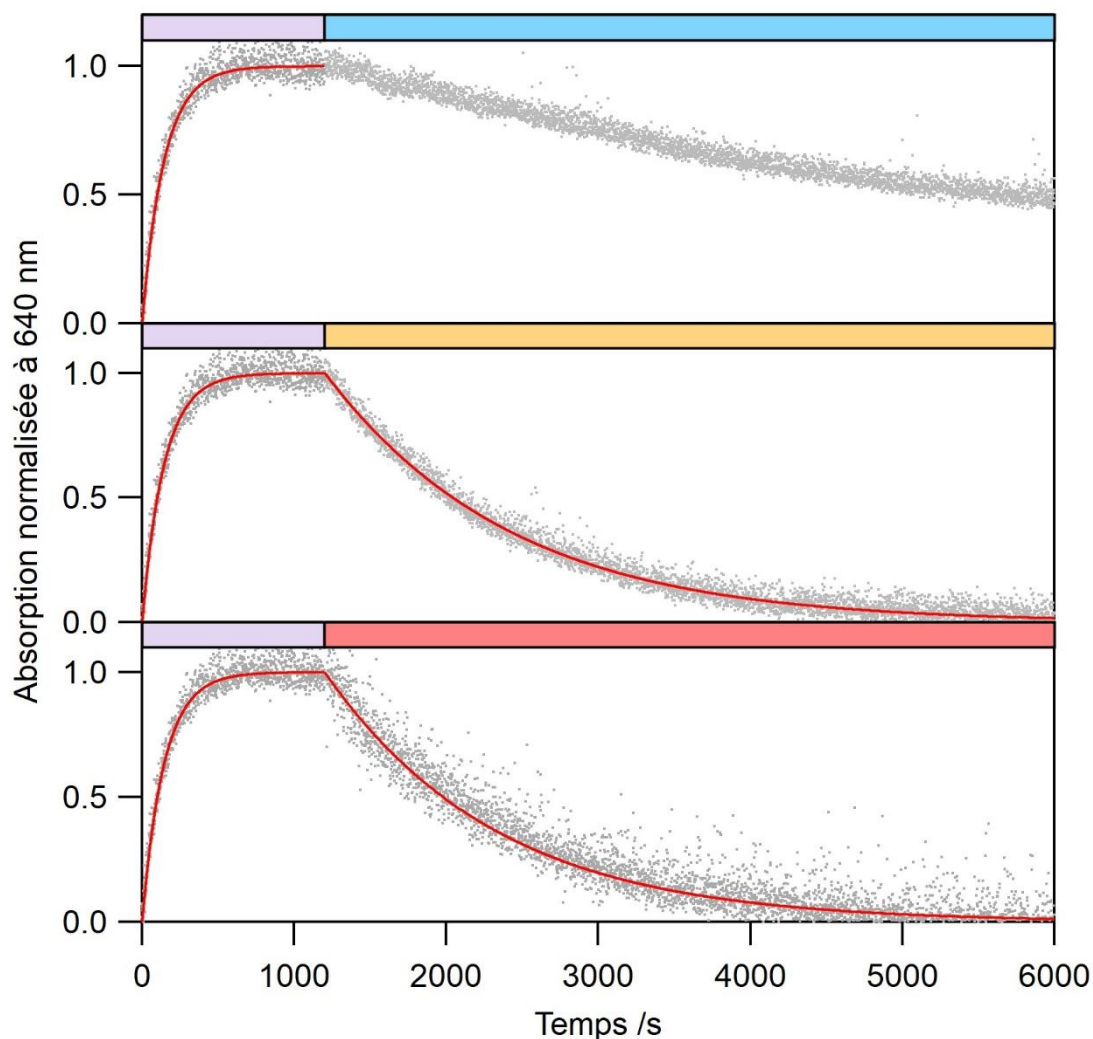


Figure 50. Photocinétiques (points gris) pour la molécule **DAE** dans l'eau en suspension colloïdale, sous irradiation 365 nm (violet), 435 nm (bleu clair), 575 nm (orange) et 640 nm (rouge) et ajustements numériques (trait rouge plein). Puissance d'irradiation $P = 1$ mW pour chaque longueur d'onde d'irradiation.

La réaction est très lente sous irradiation à 435 nm car le **DAE** absorbe très peu, comme observé en solution. Les valeurs des rendements quantiques de photochromismes obtenues (cyclisation et cycloréversion) sont présentées dans le Tableau 6.

Tableau 6. Valeurs des coefficients d'absorption molaires employés pour les ajustements numériques des photocinétiques, et des rendements quantiques de photochromisme obtenus, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation.

λ_{irr} (nm)	365	435	565	640
$\Phi_{\text{FO} \rightarrow \text{FF}}$	$0,49 \pm 0,06$	—	—	—
$\Phi_{\text{FF} \rightarrow \text{FO}}$	$0,086 \pm 0,008$	—	$0,011 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,02$

Le rendement quantique de cyclisation $\Phi_{\text{FO}\rightarrow\text{FF}}$ est aussi élevé en NP qu'en solution dans le THF, ce qui confirme l'efficacité de la réaction FO \rightarrow FF quel que soit le milieu considéré. Concernant les valeurs de rendements quantiques $\Phi_{\text{FF}\rightarrow\text{FO}}$ à 640 et 575 nm, elles sont du même ordre de grandeur que celles trouvées en solution dans le THF. En revanche, à 365 nm, la valeur du rendement quantique $\Phi_{\text{FF}\rightarrow\text{FO}}$ est deux fois plus élevée que celle mesurée en solution. On peut avancer comme hypothèse que de nouvelles voies menant à la réouverture de **DAE**-FF sont accessibles lorsque les molécules sont condensées au sein de NPs, ce qui peut avoir pour effet d'augmenter la valeur du rendement quantique de photochromisme.

1.1.5. Calculs théoriques

Des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) ont été menés pour déterminer la géométrie du **DAE** en FO et FF et aussi les énergies des transitions électroniques, avec la fonctionnelle B3LYP et une base 6-31G pour les optimisations de géométrie et 6-31G(d,p) pour le calcul des énergies de transition, dans le vide.

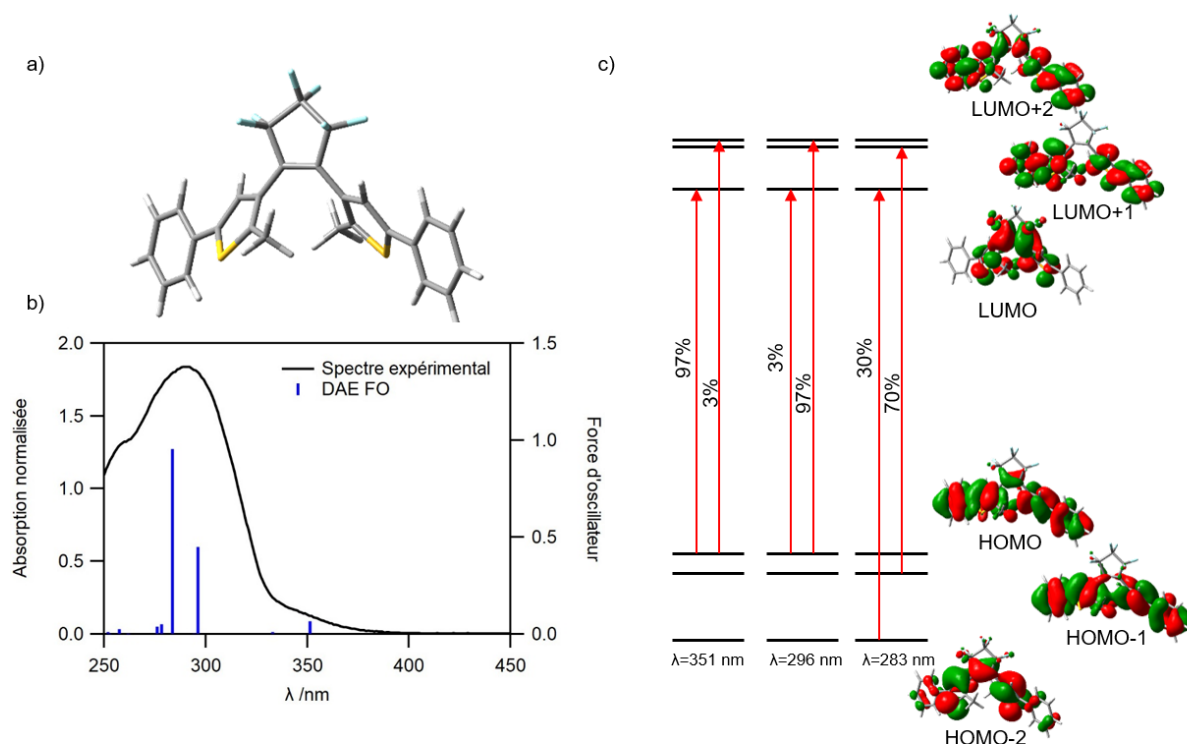


Figure 51. Géométrie optimisée pour **DAE** en FO par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide. b) Spectre d'absorption de **DAE** en FO expérimental (traits pleins noirs) et énergies de transitions calculées (barres bleues) par TD-DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G dans le vide. c) Premières transitions électroniques calculées pour le composé **DAE** en FO et orbitales moléculaires impliquées.

La géométrie optimisée de **DAE** en FO du conformère anti-parallèle est représentée en Figure 51.a. Les énergies de transitions ont été calculées par TD-DFT et sont superposées au spectre expérimental comme le montre la Figure 51.b. La corrélation entre le calcul et l'expérience est satisfaisante et ce sont principalement trois transitions qui sont responsables de la bande d'absorption de **DAE** en FO. Ces transitions sont décrites dans la Figure 51.c, et les deux premières à 351 et 296 nm font intervenir la HOMO et la LUMO. La première transition correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. On peut également remarquer que sur la LUMO, la densité électronique sur les carbones réactifs est non nulle, avec un caractère liant, ce qui explique la photoréactivité du composé **DAE-FO** en conformation anti-parallèle. Enfin, on notera que pour la HOMO, la densité électronique est localisée sur les deux thiophènes et le pont perfluorocyclopentène, lieu du réarrangement de structure pour passer en FF.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

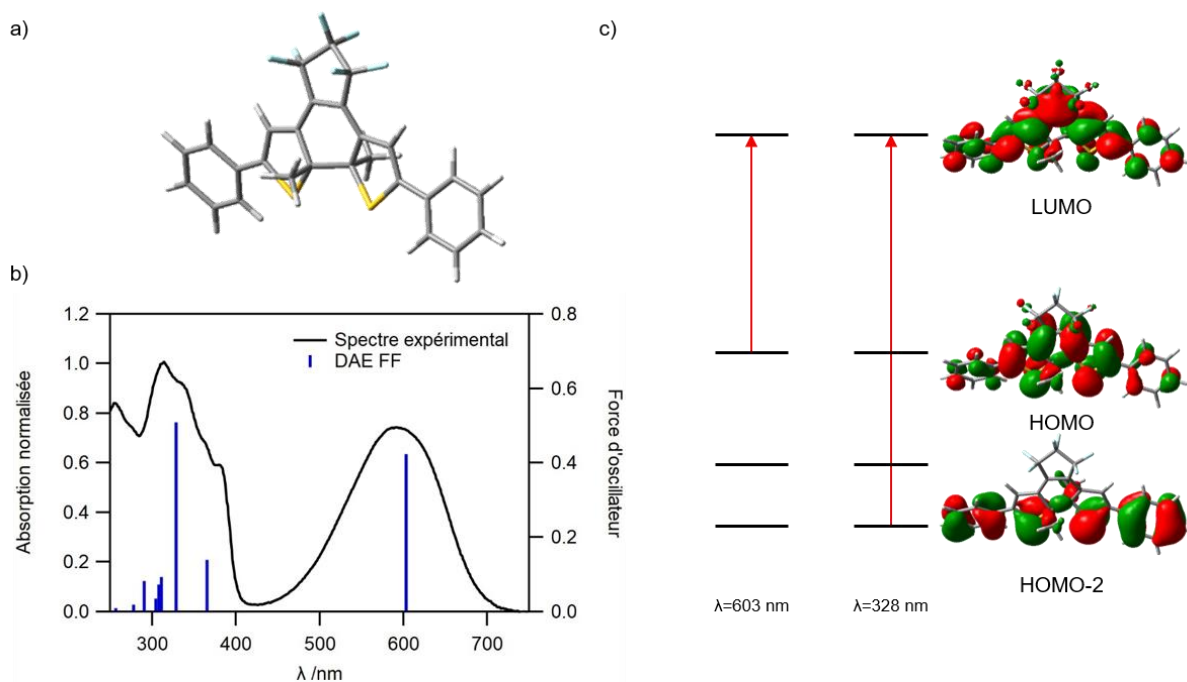


Figure 52. Géométrie optimisée pour **DAE** en FF par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide. b) Spectre d'absorption de **DAE** en FF expérimental (traits pleins noirs) et énergies de transitions calculées (barres bleues) par TD-DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G dans le vide. c) Premières transitions électroniques calculées pour le composé **DAE** en FF et orbitales moléculaires impliquées.

Les mêmes calculs de DFT et TD-DFT ont été menés pour le **DAE** en FF. La géométrie optimisée est présentée en Figure 52.a, nous pouvons remarquer que la molécule est pratiquement plane et que les méthyles portés par les carbones réactifs sont les seuls en-dehors du plan. Le calcul des énergies de transition électroniques a également été réalisé, et là aussi la corrélation entre le spectre expérimental et le calcul est satisfaisante. Deux transitions ont des forces d'oscillateur supérieures à 0,3 et seront décrites. La première transition intense à 603 nm correspond à une transition HOMO→LUMO de type $\pi\rightarrow\pi^*$. La deuxième transition remarquable se situe à 328 nm et s'effectue depuis la HOMO-2 vers la LUMO. Au cours de cette transition électronique, il y a un mouvement de la densité électronique depuis les phényles vers le perfluorocyclopentène.

1.2. Le composé fluorescent : le pérylène diimide (**PDI**)

La famille des PDI est connue pour posséder une très bonne photostabilité et des rendements quantiques élevés en solution.^[222] Cependant, le phénomène d'extinction de fluorescence par agrégation (ACQ) est courant pour cette famille en milieu condensé.^[223] Pour éviter que cela se produise en NPs, la molécule a été pensée avec de gros groupements encombrants aux positions "baies" pour essayer d'en limiter l'effet. La structure du fluorophore **PDI** ainsi que des photographies sous lumière blanche et lumière UV sont présentées en Figure 53.

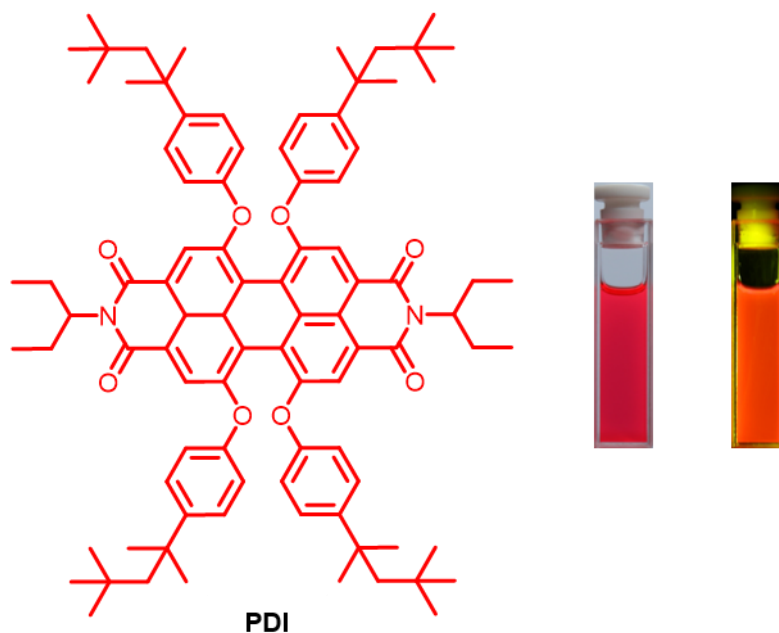


Figure 53. Structure du composé fluorophore **PDI** et photographies en lumière blanche (à gauche) et sous excitation à 365 nm dans le THF.

1.2.1. Voie de synthèse

Pour synthétiser la molécule de **PDI**, le réactif de départ est le dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique. Ce composé est dans un premier temps tétra-chloré en position "baie" en utilisant de l'acide chlorosulfonique en présence de diiode pour donner l'intermédiaire (**10**) avec un rendement de 90%. Ce dernier est alors mis à réagir, sans étape de purification supplémentaire, en présence de 3-aminopentane pour donner le pérylène diimide (**11**) avec un rendement de 80% après purification sur colonne de silice. La molécule (**11**) est alors engagée dans une réaction de substitution nucléophile aromatique pour fournir la molécule de **PDI** (60% de rendement après purification). La voie de synthèse complète est présentée en Schéma 2.

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

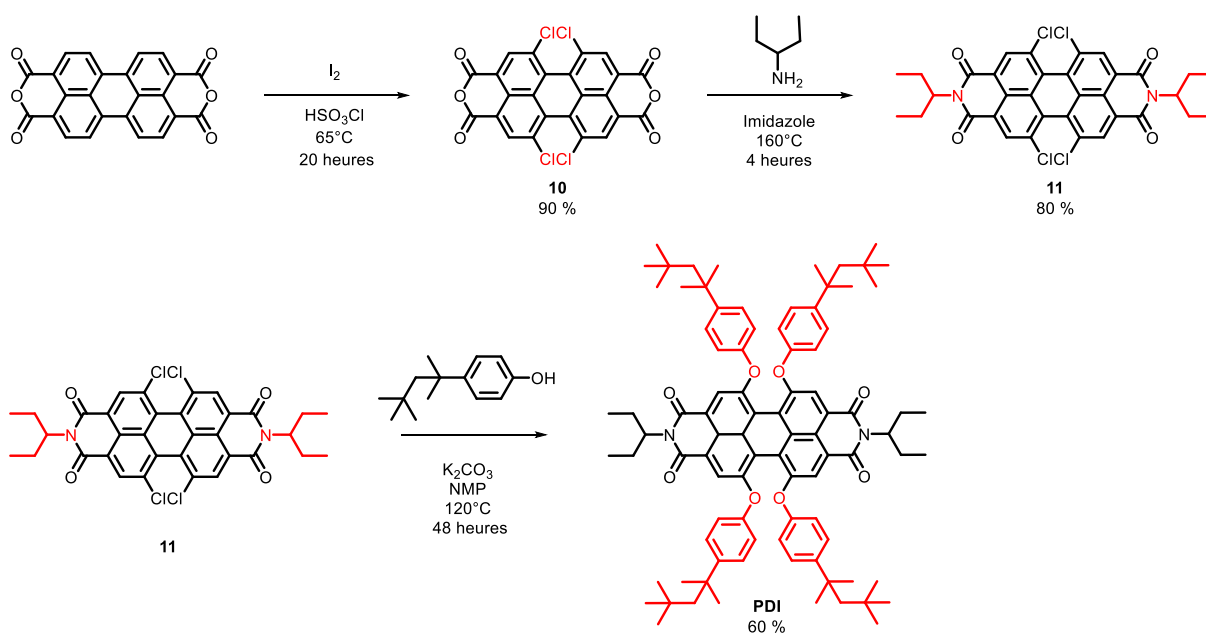


Schéma 2. Voie de synthèse de la molécule **PDI**.

La synthèse du composé **PDI** a nécessité 3 étapes, avec un rendement moyen de 76% par étape et un rendement globale de 43 % à partir du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique.

1.2.2. Préparation et caractérisation de NPs organique

De façon similaire au **DAE**, des NP organiques de **PDI** ont été préparées par la méthode de reprecipitation. Une solution de THF (0,6 mL) contenant la molécule **PDI** est injectée à 2,4 mL l'eau sous vive agitation. L'agitation est poursuivie 10 minutes, pour obtenir une suspension colloïdale de NPs de **PDI**. La taille de ces NPs est caractérisée en suspension colloïdale par DLS et NTA, et par AFM pour des NPs déposées sur lamelle de verre. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.

Tableau 7. Tailles moyennes et distributions (\pm écart-type) obtenues pour le composé **DAE** en NP.

	DLS	NTA	AFM _x	AFM _y	AFM _z
Taille /nm	190±30	110±30	60±20	60±20	15±5

Comme pour les NPs de **DAE**, les tailles moyennes obtenues dépendent de la technique employée. En suspension colloïdale, la DLS et le NTA fournissent un diamètre moyen qui se situe aux alentours de 150 nm. En revanche, les tailles mesurées pour les NPs déposées sur lamelle de verre sont différentes. Concernant l'AFM, les tailles obtenues sur les axes X et Y sont proches et valent 60±20 nm. Quant à la dimension verticale de ces particules, elle est estimée

en moyenne à 15 ± 5 nm. Nous pouvons donc en conclure que les NPs "sèches" ont une géométrie d'ellipsoïde comme celles de **DAE**. Enfin, les tailles mesurées et présentées, en AFM, DLS et NTA, sont des tailles moyennes. La polydispersité de la distribution de tailles est due à la méthode de reprecipitation, simple à employer mais donnant lieu à une large population de tailles.

Pour estimer le nombre de molécule de **PDI** contenu dans une NP nous avons procédé de la même manière que pour celles constituées de **DAE**. En considérant que le **PDI** a une masse volumique de $\rho=1,38$ g cm⁻³, et une masse molaire $M=1349.89$ g mol⁻¹, et en calculant le volume d'une molécule à l'aide de l'équation (2.1) on estime alors qu'une NP de forme ellipsoïde d'axes 60 nm, 60 nm et 15 nm contient environ 19×10^3 molécules de **PDI**.^[222]

1.2.3. Spectroscopie stationnaire

a. En solution

Les spectres d'absorption et d'émission de **PDI** dans le THF sont présentés en Figure 54. Une première bande d'absorption s'étend de 480 à 610 nm, avec un maximum à 570 nm et un épaulement à 530 nm. Une seconde bande est observée de 370 à 480 nm, puis d'autres bandes en-dessous de 320 nm. Le spectre d'émission s'étend de 550 à 800 nm avec un maximum à 602 nm et il possède aussi un épaulement (structure vibrationnelle). La valeur du déplacement de Stokes est estimée à 930 cm⁻¹. La valeur du déplacement de Stokes étant assez faible, avec un effet miroir entre l'absorption et l'émission, nous pouvons conclure que le composé **PDI** possède une structure électronique semblable, dans son état fondamental S_0 et dans son premier état excité S_1 .

1. Présentation des composés modèles DAE et PDI

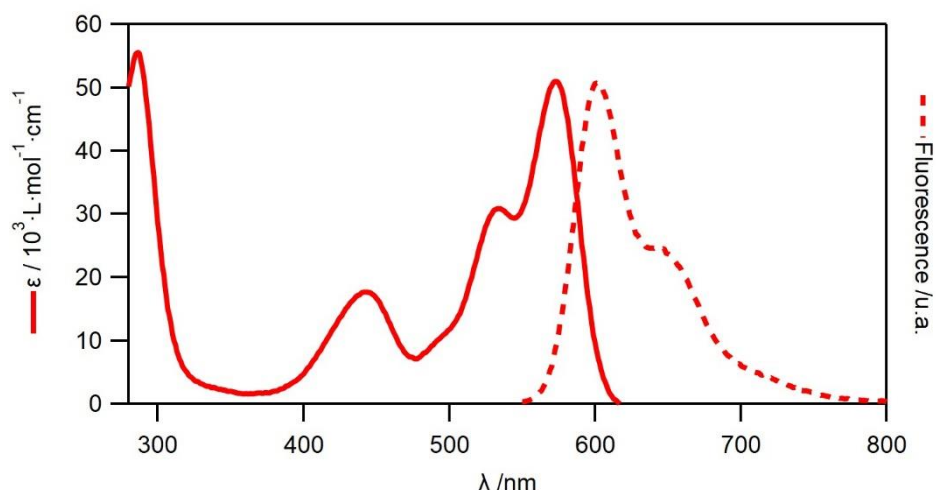


Figure 54. Spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) ($\lambda_{exc}=540$ nm) de **PDI** en solution dans le THF.

b. En NPs

Les spectres d'absorption et d'émission des NPs de **PDI** en suspension colloïdale dans l'eau sont présentés en Figure 55. Les spectres ont la même allure que ceux obtenus en solution, avec toutefois un élargissement de la plupart des bandes d'absorption et d'émission. Pour l'absorption, nous retrouvons une bande de 475 à 630 nm avec un maximum à 574 nm, et un épaulement toujours à 534 nm. La deuxième bande s'étend de 380 à 470 nm. La dernière bande observable dans l'UV présente un maximum à 286 nm. La valeur du coefficient d'absorption molaire du maximum à 574 nm est plus faible que celle du maximum à 570 en solution dans le THF. Concernant le spectre d'émission, celui-ci couvre la gamme spectrale de 550 à 800 nm avec un maximum à 609 nm. Le déplacement de Stokes, calculé à 1000 cm^{-1} , est

plus élevé qu'en solution mais reste relativement faible. Nous pouvons conclure que le composé **PDI** en NPs possède des propriétés électroniques comparable à la solution.

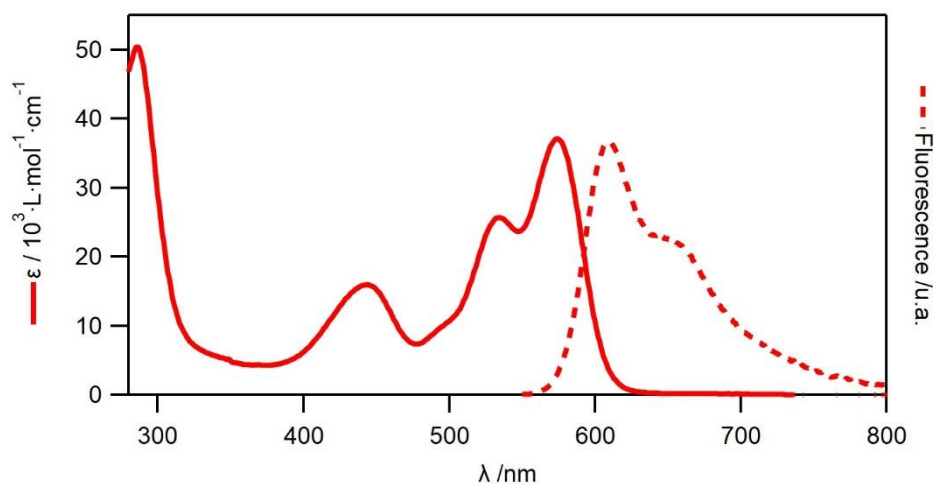


Figure 55. Spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) ($\lambda_{exc}=540$ nm) de **PDI** en suspension colloïdale dans l'eau.

1.2.4. Détermination du rendement quantique de fluorescence

Pour les molécules fluorescentes, le rendement quantique de fluorescence constitue un paramètre essentiel. De plus, pour la molécule de **PDI**, cela nous renseignera sur le succès (ou non) de notre stratégie consistant à ajouter des groupements stériquement encombrants sur les positions "baies" du pérylène pour limiter le phénomène d'ACQ.

Pour déterminer le rendement quantique de fluorescence de **PDI**, nous avons employé une sphère d'intégration permettant une mesure absolue. Cette méthode est moins précise que les mesures comparatives avec un échantillon standard bien choisi, mais il s'agit de la meilleure méthode pour déterminer des rendements quantiques à la fois pour des fluorophores en solution, pour des suspensions colloïdales (avec une composante de diffusion non négligeable), et des solides sous forme de poudres par exemple. Les résultats obtenus pour les rendements quantiques de **PDI** en solution dans le THF, en NPs (suspension colloïdale) et à l'état solide (poudre) sont présentés dans le Tableau 8.

Tableau 8. Valeurs des rendements quantiques pour le dérivé **PDI** mesurés en solution dans le THF, en suspension colloïdale de NPs dans l'eau, et sous forme de poudre solide. Pour chaque échantillon la longueur d'excitation est 520 nm. En sphère d'intégration nous estimons faire une erreur de mesure de 10%.

	Solution	NPs	Solide
Φ_{flu}	0,93±0,07	0,09±0,01	0,28±0,03

En solution, le rendement quantique de fluorescence est très élevé, proche de l'unité, ce qui est attendu pour une molécule de la famille des pérylènes diimides.^[222,224] À l'état solide, le rendement quantique est d'environ 0,3 ce qui est satisfaisant, les groupements des positions "baies" limitent partiellement la formation d'agrégats non-émissifs et donc du phénomène d'ACQ. En NPs, le rendement chute de façon importante pour se situer aux alentours de 0,1. Cet écart par rapport à l'état solide peut s'expliquer par le fait que les NPs sont en suspension colloïdale dans l'eau. L'eau est en effet capable d'inhiber la fluorescence de certains fluorophores, ce qui peut avoir pour effet de diminuer la valeur du rendement quantique. Bien que le rendement quantique soit plus faible en NPs, le paramètre qui sera le plus important lorsque les molécules seront étudiées en NPs sous microscope est la brillance B , qui pourra être définie par :

$$B = N \times \epsilon \times \Phi_{fluor} \quad (2.10)$$

Avec N le nombre de molécules et ϵ le coefficient d'absorption molaire. Dans le cas d'une molécule de **PDI** unique en solution, on peut estimer $B \sim 50 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ (pour une excitation au maximum d'absorption). En NPs, le rendement quantique est plus faible et le coefficient d'absorption molaire également, le nombre de molécule contenue dans une NPs est de l'ordre de 19×10^3 . Ainsi on peut estimer la brillance d'une NP de **PDI** à $B \sim 80 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Par conséquent, bien que le rendement quantique soit plus faible en NPs, on peut s'attendre à observer des objets environ 10^3 fois plus brillants qu'en solution.

1.2.5. Calculs théoriques

Comme pour le **DAE** modèle, une optimisation de géométrie par DFT ainsi que le calcul des énergies de transition par TD-DFT ont été réalisés pour le **PDI** modèle, au niveau B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide. Cependant, la molécule **PDI** possède des groupements encombrants sur les positions "baies" avec certains degrés de liberté, ce qui peut entraîner des temps de calculs très longs notamment pour les optimisations de géométrie des dyades de grandes dimensions (cf. partie 2.5). Pour connaître l'impact de ces groupements sur la géométrie de la molécule **PDI** et sur ses transitions électroniques calculées, nous avons effectué des modélisations pour une molécule possédant des substituants méthoxy qui sera nommée PDI-(OMe)₄ et pour une autre possédant l'ensemble des groupements encombrants qui sera dénommée PDI-(OR)₄. En comparant ainsi les deux structures optimisées ainsi que les énergies de transitions électroniques, nous pourrions conclure sur la possibilité de remplacer

les groupements encombrants des positions "baies" par de simples méthoxys, pour simplifier les calculs.

Les géométries optimisées de PDI-(OMe)₄ et de PDI-(OR)₄ sont présentées en Figure 56.a et Figure 56.b respectivement. Dans les deux cas, le pérylène est distordu de par la présence de substituants sur les positions "baies". Les énergies des transitions électroniques sont présentées en Figure 56.c. Les résultats obtenus pour les deux composés sont tout à fait comparables, avec des énergies de transitions très proches, notamment pour la première transition S₀→S₁, montrant une bonne corrélation avec le spectre expérimental. Cette première transition intense est décrite en Figure 56.d comme une transition HOMO→LUMO du PDI à caractère π→π*. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser des groupements méthoxy à la place des groupements encombrants sur les positions "baies" pour tous les calculs qui suivront (dyades).

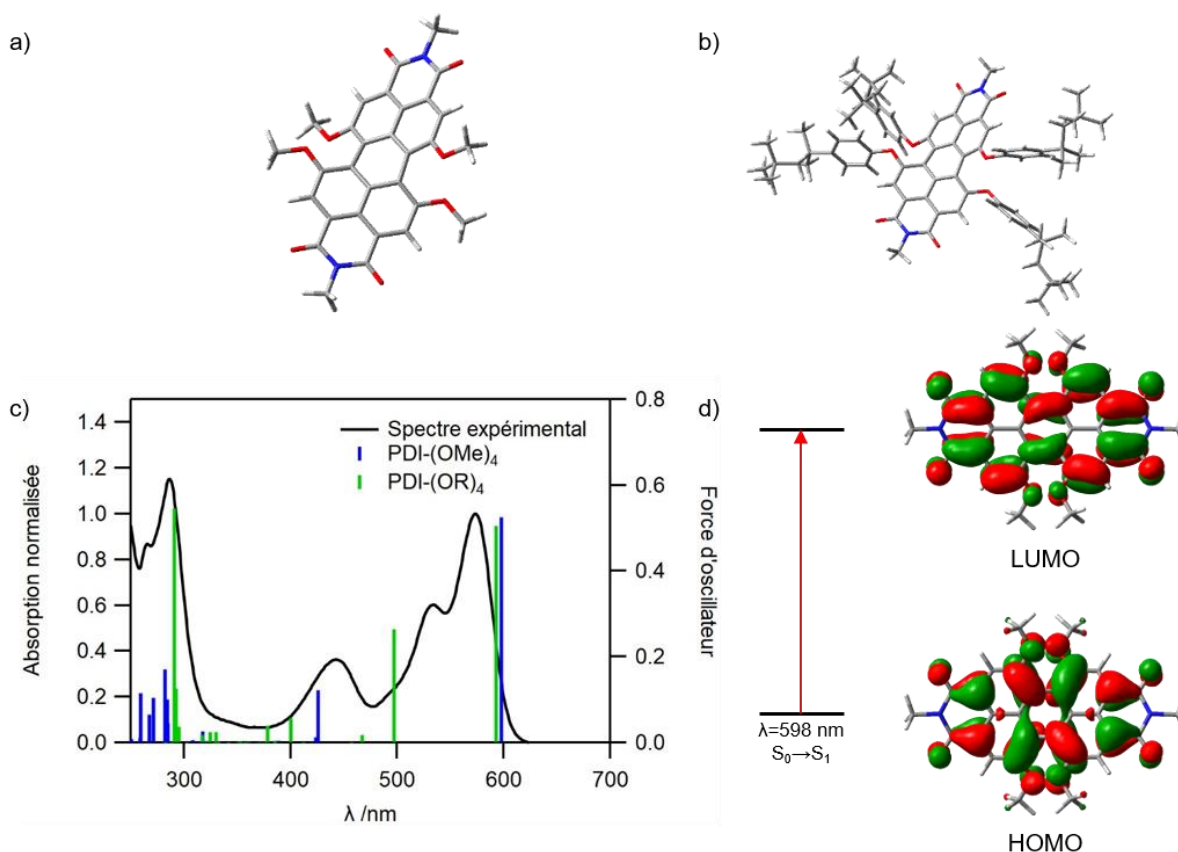


Figure 56. Géométries optimisées pour a) PDI-(OMe)₄ et b) PDI-(OR)₄ par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide. c) Spectre d'absorption de PDI expérimental (trait plein noir) et énergies de transitions calculées par TD-DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide pour PDI-(OMe)₄ (barres bleues) et PDI-(OR)₄ (barres noires). d) Première transition électronique calculée pour le composé PDI-(OMe)₄ et orbitales moléculaires impliquées.

2. Présentations des dyades

Les structures des dyades que nous avons synthétisées et étudiées sont représentées en Figure 57.

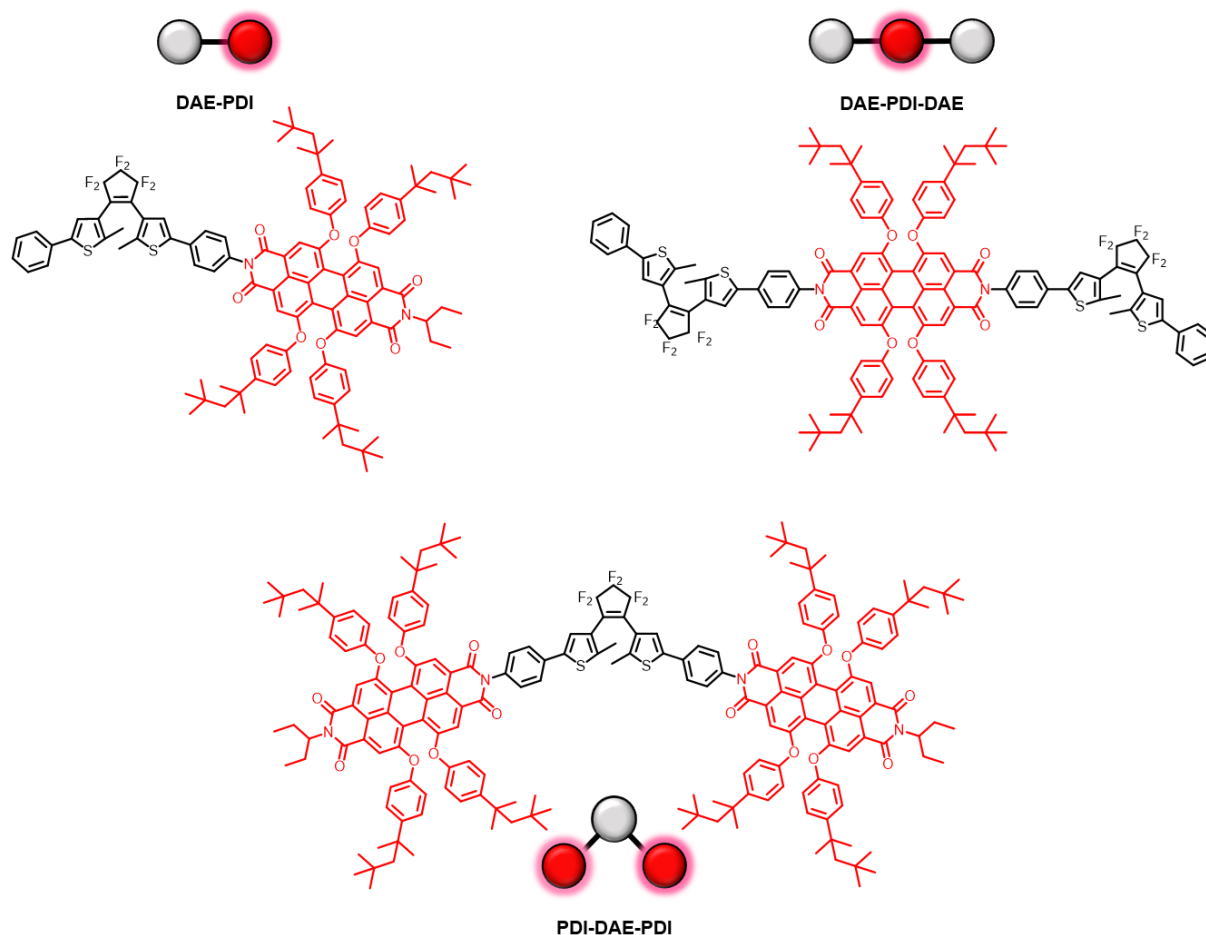


Figure 57. Structures des dyades **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI** et leurs représentations schématiques.

Trois molécules ont été synthétisées avec des ratios différents entre molécules photochromes (DAE) et fluorophores (PDI). La dyade **DAE-PDI** comporte une unité PDI pour une unité DAE et constituera la dyade de référence. La dyade **DAE-PDI-DAE** possède deux molécules DAE pour un PDI, nous pouvons nous attendre à une extinction très efficace de la fluorescence avec ce composé. Et la dernière dyade **PDI-DAE-PDI** comporte deux unités PDI pour un DAE, de façon à ce qu'en NPs, ce composé possède une brillance élevée.

2.1. Synthèse des dyades

La synthèse des dyades s'effectue par un couplage au zinc. Malheureusement, les composés modèles présentés dans les paragraphes précédents ne peuvent pas être utilisés en l'état et quelques aménagements fonctionnels doivent être réalisés. Pour les dérivés diaryléthènes, des

groupements anilines doivent remplacer les cycles benzéniques et le pérylène doit présenter une fonction anhydride à la place de la fonction imide comme le montre le Schéma 3 de rétrosynthèse de la dyade **DAE-PDI**.

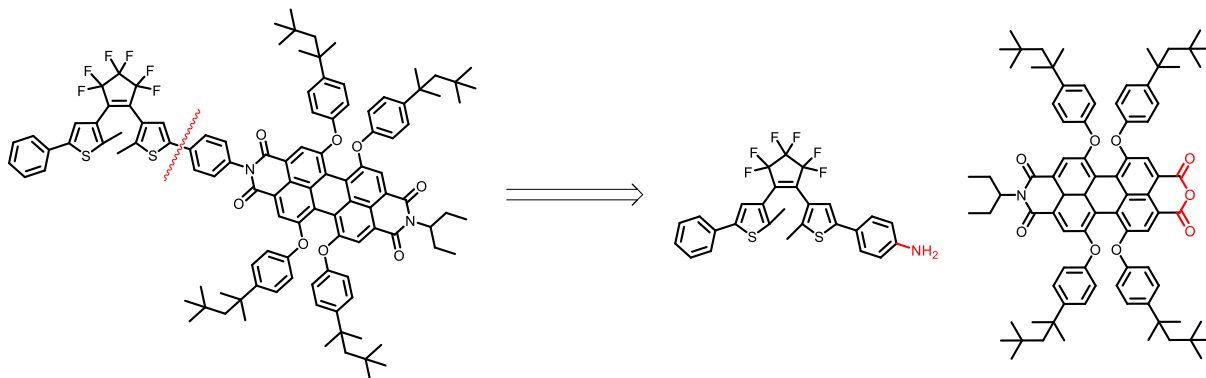


Schéma 3. Schéma rétrosynthétique pour la dyade **DAE-PDI**.

2.1.1. Synthèse des synthons diaryléthènes

Deux composés diaryléthènes doivent être préparés, le premier possède un seul groupe aniline et sera employé pour la synthèse de **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**. Le deuxième, voit ses deux cycles benzéniques remplacés par des anilines. Les voies de synthèse de ces deux intermédiaires sont présentées aux Schéma 4 et Schéma 5.

2. Présentation des dyades

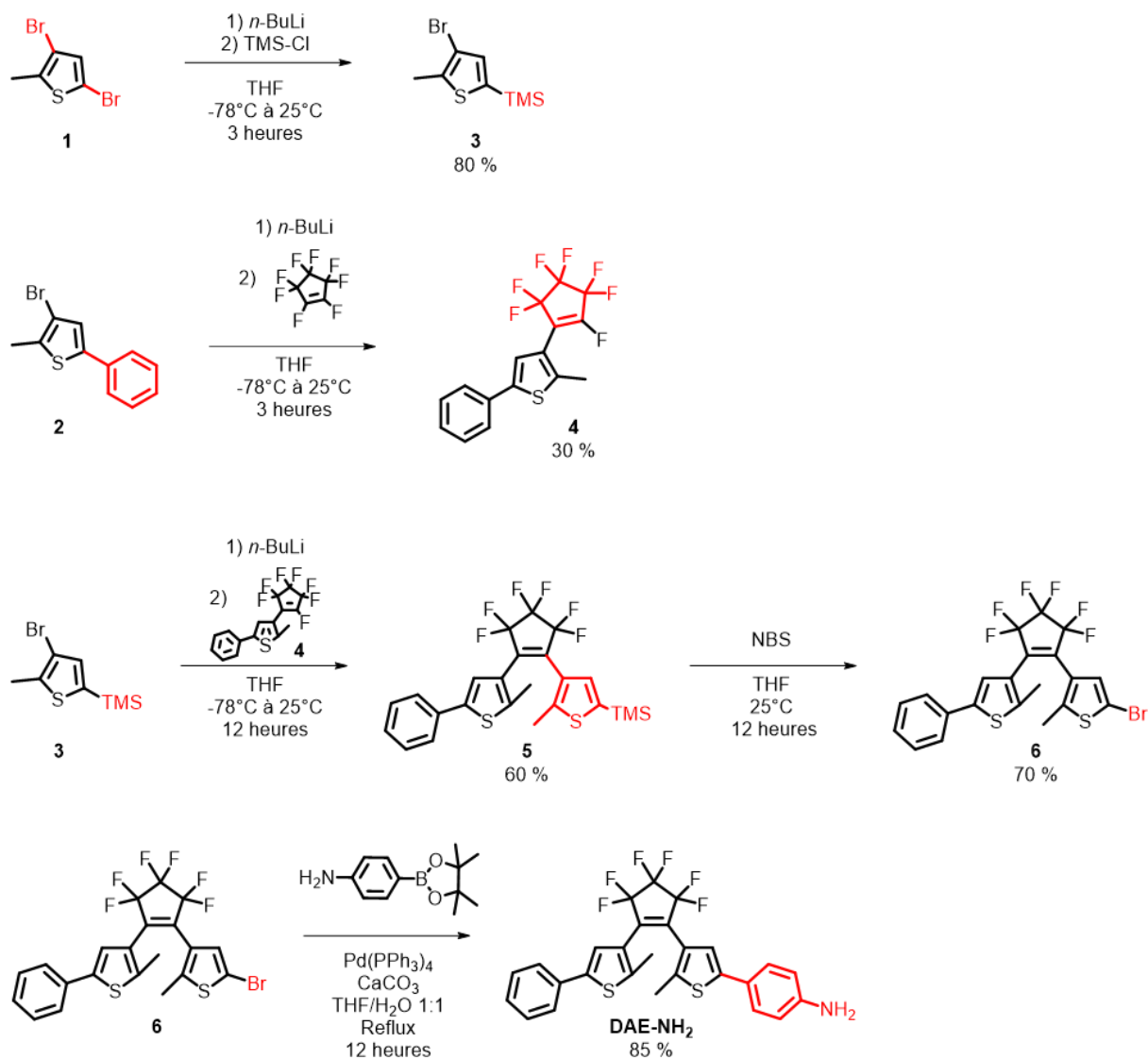


Schéma 4. Voie de synthèse du composé diaryléthène **DAE-(NH₂)** utilisé pour la synthèse des dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**.

Le composé **DAE-NH₂** est celui possédant une seule aniline et sera employé pour la synthèse des dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**. Le réactif de départ est le 2-méthylthiophène, et les premières étapes de synthèse sont communes à la synthèse du composé modèle **DAE**. Après l'obtention de l'intermédiaire (**1**), ce dernier est engagé dans une réaction de trans métallation dans le THF anhydre avec du *n*-butyllithium puis s'en suit une réaction de substitution nucléophile avec le tétraméthylsilane pour fournir l'intermédiaire (**3**) obtenu avec un rendement de 80% après purification sur colonne de silice. La molécule (**2**) est mise à réagir avec le *n*-butyllithium dans le THF anhydre puis de l'octafluorocyclopentène est ajouté en défaut pour donner le dérivé (**4**) avec 30% de rendement. (**3**) est mise à réagir avec du *n*-butyllithium puis (**4**) est ajouté au milieu réactionnel. Après 12 heures de réaction puis une

étape de purification sur colonne de silice, le composé (**5**) est isolé avec un rendement de 60%. Ce dernier est alors bromé avec du N-bromosuccinimide dans le THF anhydre pour fournir (**6**) (70% de rendement) qui est engagé sans purification supplémentaire dans un couplage de Suzuki pour fournir la molécule **DAE-NH₂** avec un rendement de 85%.

La synthèse du composé **DAE-NH₂** a nécessité 7 étapes, avec un rendement moyen de 70 % par étape et un rendement global de 6% à partir du 2-méthylthiophène.

Le deuxième synthon est la molécule **DAE-(NH₂)₂** qui possède deux anilines à la place des cycles benzénique et cette dernière sera employée pour la synthèse du dérivé **PDI-DAE-PDI**.

Comme pour les autres synthèses de diaryléthène, le réactif de départ est la molécule de 2-méthylthiophène. Après obtention de l'intermédiaire (**3**), ce dernier est mis à réagir avec du *n*-butyllithium dans le THF anhydre puis de l'octafluorocyclopentène est ajouté en excès au milieu réactionnel. Après douze heures de réaction et une étape de purification sur silice, le composé (**7**) est isolé avec un rendement de 60%. S'ensuit une étape de bromation en présence de N-bromosuccinimide dans le THF qui permet d'obtenir le composé (**8**) avec un rendement de 70%. Celui-ci est engagé dans un couplage de Suzuki pour fournir le dérivé **DAE-(NH₂)₂** avec un rendement de 75 % après purification sur colonne de silice.

La synthèse du composé **DAE-(NH₂)₂** a nécessité 5 étapes, avec un rendement moyen de 71% par étape et un rendement global de 18% à partir du 2-méthylthiophène.

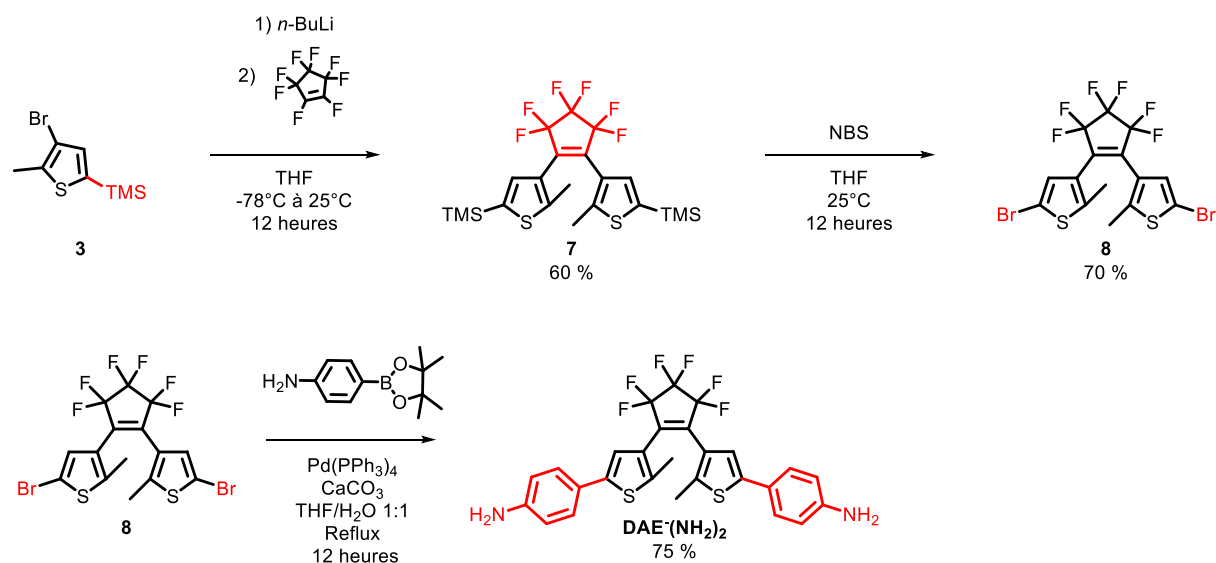


Schéma 5. Voie de synthèse du composé diaryléthène **DAE-(NH₂)₂** utilisé pour la synthèse de la dyade **PDI-DAE-PDI**.

2. Présentation des dyades

2.1.2. Synthèse des synthons pérylènes

L'obtention des synthons (**12**) et (**13**) se fait par hydrolyse du dérivé **PDI**. Ce dernier est mis en présence de potasse, de *tert*-butanol et d'eau au reflux pendant 3 heures pour obtenir (**12**) ou 12 heures pour obtenir (**13**). Ces composés ne sont pas purifiés et sont engagés directement dans l'étape suivante (couplage au zinc permettant l'obtention des dyades).

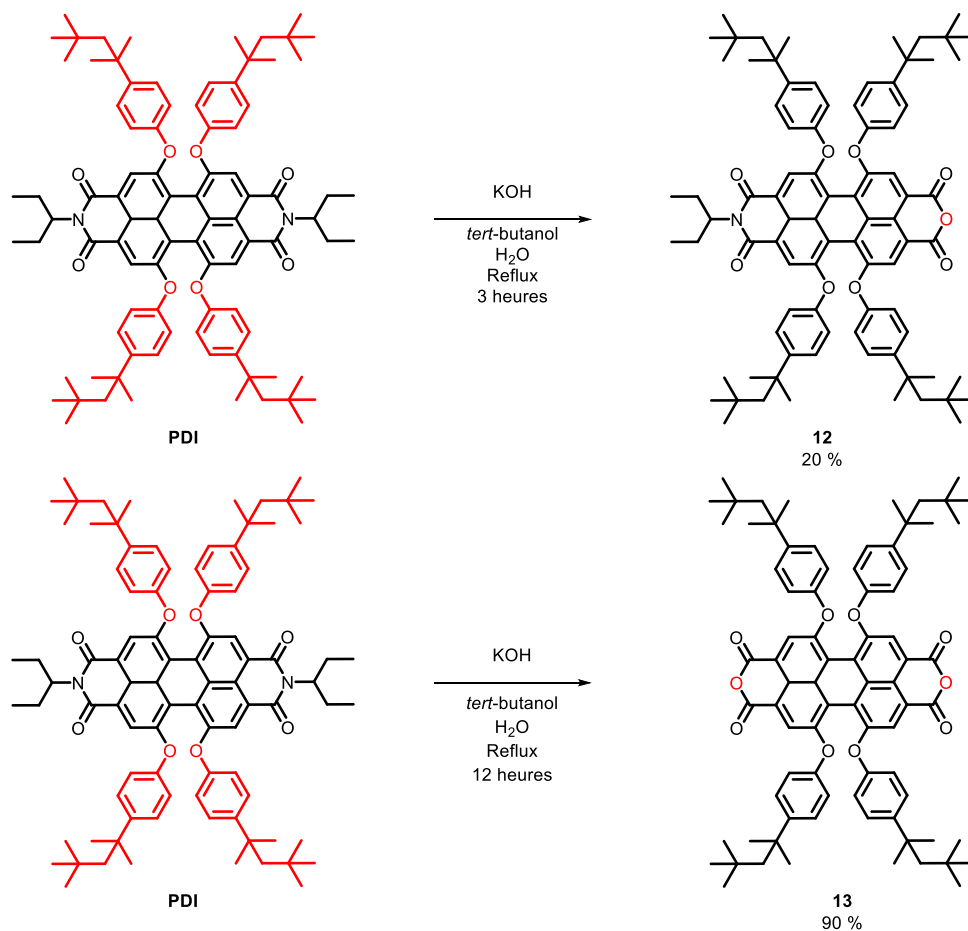


Schéma 6. Voie de synthèse des dérivés de la molécule **PDI**.

La synthèse du composé (**12**) a nécessité 4 étapes, avec un rendement moyen de 48% par étape et un rendement globale de 3% à partir du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique.

La synthèse du composé (**13**) a nécessité 4 étapes, avec un rendement moyen de 83% par étape et un rendement globale de 16% à partir du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique.

2.1.3. Préparation des dyades

Les voies de synthèse des composés **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI** sont présentées au Schéma 7.

2. Présentation des dyades

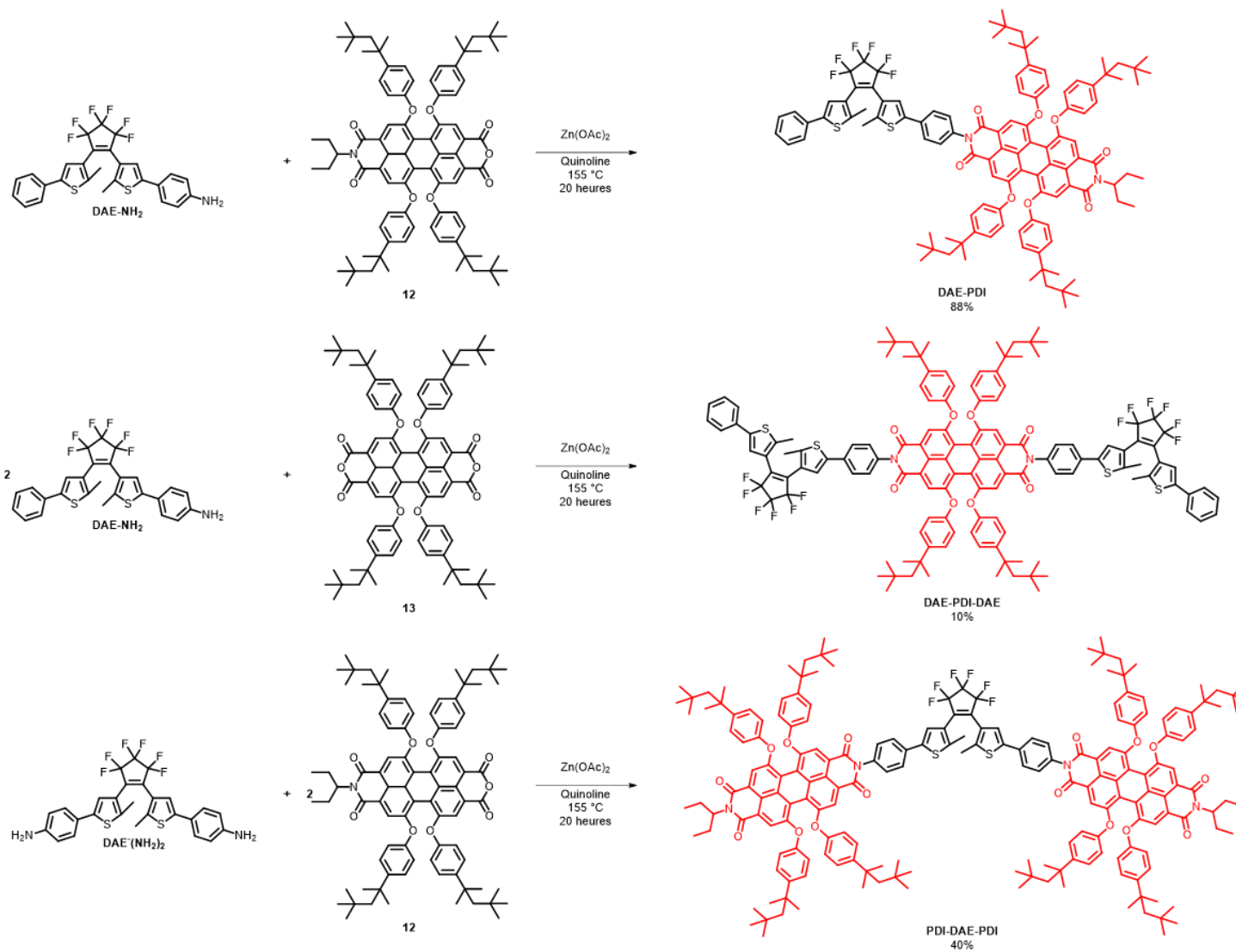


Schéma 7. Voies de synthèse des dyades **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI**.

La molécule **DAE-NH₂** est mise à réagir avec le composé (**12**) en présence d'acétate de Zinc dans la quinoline pour obtenir la dyade **DAE-PDI** avec un rendement de 88% après purification sur colonne de silice. La synthèse de cette dyade a été réalisée par le Prof. T. Fukaminato.

Les autres dyades sont synthétisées avec les mêmes conditions réactionnelles. **DAE-PDI-DAE** est obtenu en faisant réagir **DAE-NH₂** avec (**13**) dans la quinoline avec de l'acétate de Zinc. Après purification la dyade est isolée avec un rendement de 10%. Concernant **PDI-DAE-DAE**, **DAE-(NH₂)₂** réagit avec (**12**) et de l'acétate de Zinc dans la quinoline à 155 °C pendant 20 heures pour donner la dyade avec un rendement de 40%.

Les trois dyades obtenues sont purifiées sur chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec une colonne à phase normale (diamètre de 10 mm, longueur de 250 mm) et une vitesse d'élution de 2,0 mL min⁻¹. Les éluants utilisés sont différents suivant la dyade : (Hexane/ CH₂Cl₂ 80:20) pour **DAE-PDI**, (Hexane/ CH₂Cl₂ 70:30) pour **PDI-DAE-PDI** et (Hexane/ CH₂Cl₂ 64:36) pour **DAE-PDI-DAE**.

2.2. Préparation et caractérisation des NPs

Des NPs de chaque dyade ont été préparées par la méthode de reprecipitation. Le protocole est le même que celui employé pour les composés modèles **DAE** et **PDI**. Une solution de THF (0,6 mL) contenant la molécule d'intérêt est ajoutée à 2,4 mL d'eau sous vive agitation puis après 10 minutes d'agitation, une suspension colloïdale de NPs dans l'eau est obtenue. La taille de ces NPs est caractérisée par DLS et NTA (suspension colloïdale), et AFM (NPs déposées sur lamelle de verre). La Figure 58 présente un cliché AFM avec les distributions de tailles obtenues suivant les trois axes, une image obtenue par NTA ainsi que les distributions de taille obtenues en NTA et en DLS. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9. Tailles moyennes obtenues pour les composés **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** en NPs.

Taille /nm	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
DLS	110±30	200±50	80±30
NTA	70±20	100±30	70±20
AFM _x	50±30	70±30	60±30
AFM _y	50±30	70±30	60±30
AFM _z	15±10	30±10	20±10

2. Présentation des dyades

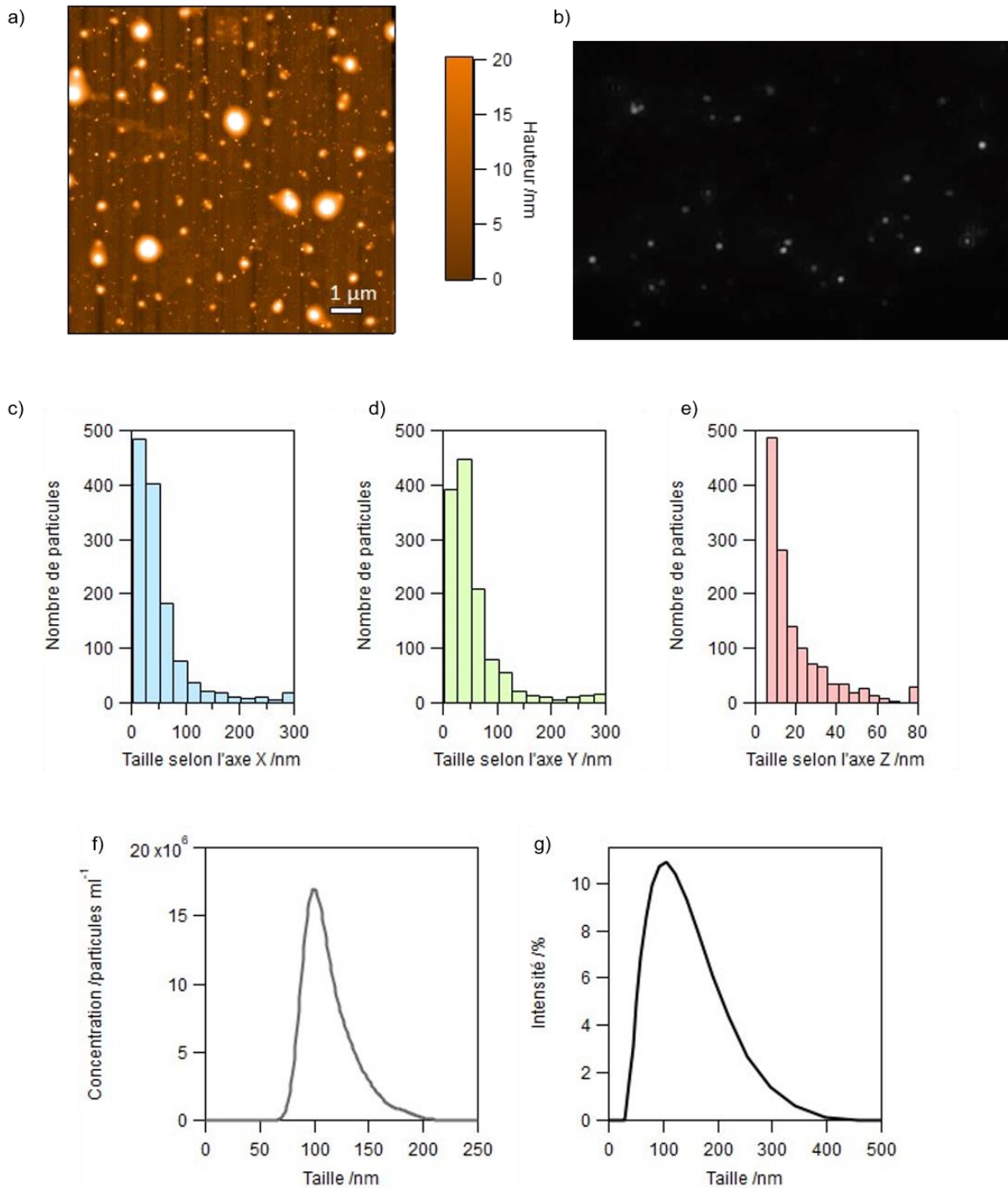


Figure 58. Images de **DAE-PDI** en NPs a) par AFM (NPs déposées sur lamelle de verre) et b) par NTA (NPs en suspension colloïdale dans l'eau). Distribution de tailles obtenue par AFM selon les axes c) X (barres bleues), d) Y (barres vertes) et e) Z (barres rouges) pour **DAE-PDI**. f) Concentration de particules par mL en fonction de la taille obtenue par NTA. g) Distribution de tailles obtenue par DLS.

Comme pour les NPs des composés modèles, les tailles moyennes obtenues sont différentes suivant la technique employée et la dyade étudiée. En suspension colloïdale, la DLS et le NTA fournissent un diamètre hydrodynamique moyen qui se situe aux alentours de 100 nm pour

DAE-PDI et **DAE-PDI-DAE**. En revanche, les tailles mesurées pour les NP de **PDI-DAE-PDI** sont plus importantes et le diamètre moyen se situe aux alentours de 150 nm.

Le fait que les NPs de **PDI-DAE-PDI** soient de plus grande taille que celles des autres dyades est confirmé par les mesures en AFM pour les NPs déposées sur lamelle de verre. Les tailles obtenues par AFM sur les axes X et Y sont proches et valent 60 nm pour **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** et 70 nm pour **PDI-DAE-PDI**. Quant à la dimension verticale de ces particules (axe Z), elle est estimée en moyenne à 20 nm pour **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** et à 30 nm pour **PDI-DAE-PDI**. Nous pouvons donc en conclure que les NPs "sèches" ont une forme ellipsoïdale comme celles des composés modèles. On peut remarquer que les NP des dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** ont des tailles moyennes similaires aux composés modèles alors que celles de **PDI-DAE-PDI** sont plus volumineuses. La distribution des tailles montre une polydispersité comparable pour tous les systèmes étudiés (composés modèles, dyades).

Nous avons également estimé le nombre de molécules de dyade contenues dans une NP. La masse volumique de chaque dérivé est estimée à l'aide de celles des molécules modèles et en utilisant l'équation (2.1), le volume d'une seule molécule est calculé. Ainsi, les nombres de molécules contenues dans une NP ellipsoïdale pour chaque dyade sont rassemblés dans le Tableau 13. C'est la dyade **PDI-DAE** qui possède le plus petit nombre de molécules par NP (10×10^3), ce qui s'explique par une plus petite taille moyenne de NPs. C'est la dyade **PDI-DAE-PDI** qui possède les plus grosses NPs et donc le plus grand nombre de molécules par particule, de l'ordre de 21×10^3 .

Tableau 10. Masse volumique, masse molaire et nombre de molécule contenu dans une NP pour chaque dyade.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
ρ (estimé) /g cm ⁻³	1,41	1,42	1,40
Masse molaire /g mol ⁻¹	1796,28	3072,00	2244,68
Nombre de molécule	$\sim 10 \times 10^3$	$\sim 21 \times 10^3$	$\sim 14 \times 10^3$

2.3. Spectroscopie stationnaire

2.3.1. En solution

Les spectres d'absorption et d'émission de chaque composé modèle (**DAE** et **PDI**) ainsi que ceux des dyades (**DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**) en solution dans le THF sont présentés en Figure 59.

2. Présentation des dyades

Concernant le spectre de la dyade **DAE-PDI**, on retrouve pour la FO les bandes caractéristiques du **PDI** dans le visible et la bande dans l'UV qui correspond à la somme des bandes du **PDI** et du **DAE**. À l'EPS-313 (obtenu après irradiation à 313 nm pendant 60 s à 5,8 mW cm⁻²), on remarque l'apparition d'une bande additionnelle entre 550 et 700 nm qui correspond à la FF du DAE. Ceci s'accompagne également d'une diminution de l'intensité de la bande dans l'UV et d'une augmentation de 320 à 400 nm, ce qui correspond aussi la FF de la partie DAE. Le spectre d'émission de la FO possède la même structure que celui de la molécule modèle de **PDI** ; la présence de l'entité DAE FO n'affecte pas l'allure du spectre d'émission du PDI. En revanche, à l'EPS-313, l'intensité de fluorescence diminue de plus de 90%, il y a donc une extinction de la fluorescence du PDI par le DAE FF via un transfert d'énergie. La FO de la dyade est émissive tandis que la FF ne l'est pas.

Les spectres d'absorption des deux autres dyades en FO et EPS-313 correspondent également à la combinaison linéaire des spectres des composés modèles avec le bon ratio photochrome/fluorophore. À propos des spectres d'émission, la FO est fluorescente dans les deux cas et la FF ne l'est pas : on peut noter une extinction de 98% de la fluorescence à l'EPS-313 pour la molécule **PDI-DAE-PDI** et une extinction totale pour la molécule de **DAE-PDI-DAE**.

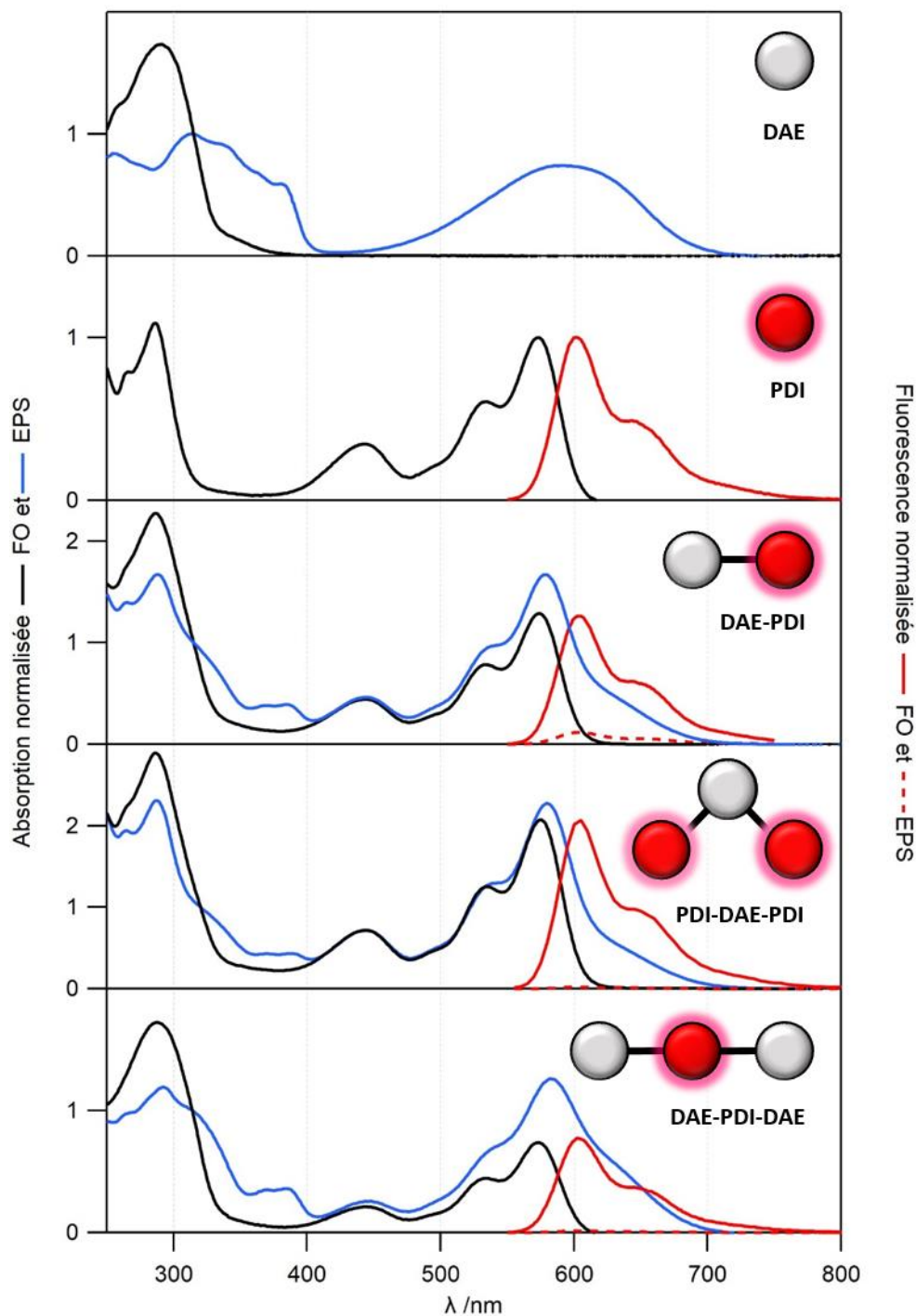


Figure 59. Spectres d'absorption de la FO (trait plein noir) et de l'EPS-313 nm (trait plein bleu), et spectres d'émission de la FO (trait plein rouge) et de l'EPS-313 nm (trait pointillé rouge) des molécules de **DAE**, **PDI**, **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** (respectivement de haut en bas).

2.3.2. En NPs

Les spectres d'absorption et d'émission des composés modèles (**DAE** et **PDI**) et des dyades (**DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**) en suspension colloïdale dans l'eau sont rassemblés en Figure 60.

2. Présentation des dyades

Ces spectres d'absorption sont comparables à ceux obtenus en solution dans le THF, on retrouve pour chaque molécule la contribution de chaque entité photochrome et fluorescente. La bande UV correspond à la somme de chacune des bandes pondérées du ratio photochrome et fluorophore. La fluorescence de la FO est semblable à celle obtenue pour la solution. Nous pouvons également noter que certaines bandes sont décalées vers le rouge et que la structure vibrationnelle de la bande d'absorption du fragment PDI est perdue. Les trois dyades ont des spectres d'absorption un peu plus différents alors qu'en solution ils se ressemblent beaucoup. Mais la principale différence par rapport à la solution vient du fait qu'en NPs à l'EPS-313 (obtenue après irradiation à 313 nm pendant 60 s à $5,8 \text{ mW cm}^{-2}$), la fluorescence est totalement éteinte pour chacune des dyades. Bien qu'il reste des molécules de DAE en FO à l'EPS-313, l'extinction de fluorescence est complète, ce qui signifie que plusieurs PDI se retrouvent dans la sphère de Förster d'un DAE en FF et que de multiples transferts d'énergies peuvent avoir lieu du fait de la grande densité de dyades et de leurs proximités au sein de la NP. C'est ce type d'effet qui est recherché et qui permettra d'obtenir les effets de type "amplification géante" qui seront décrits dans les parties suivantes.

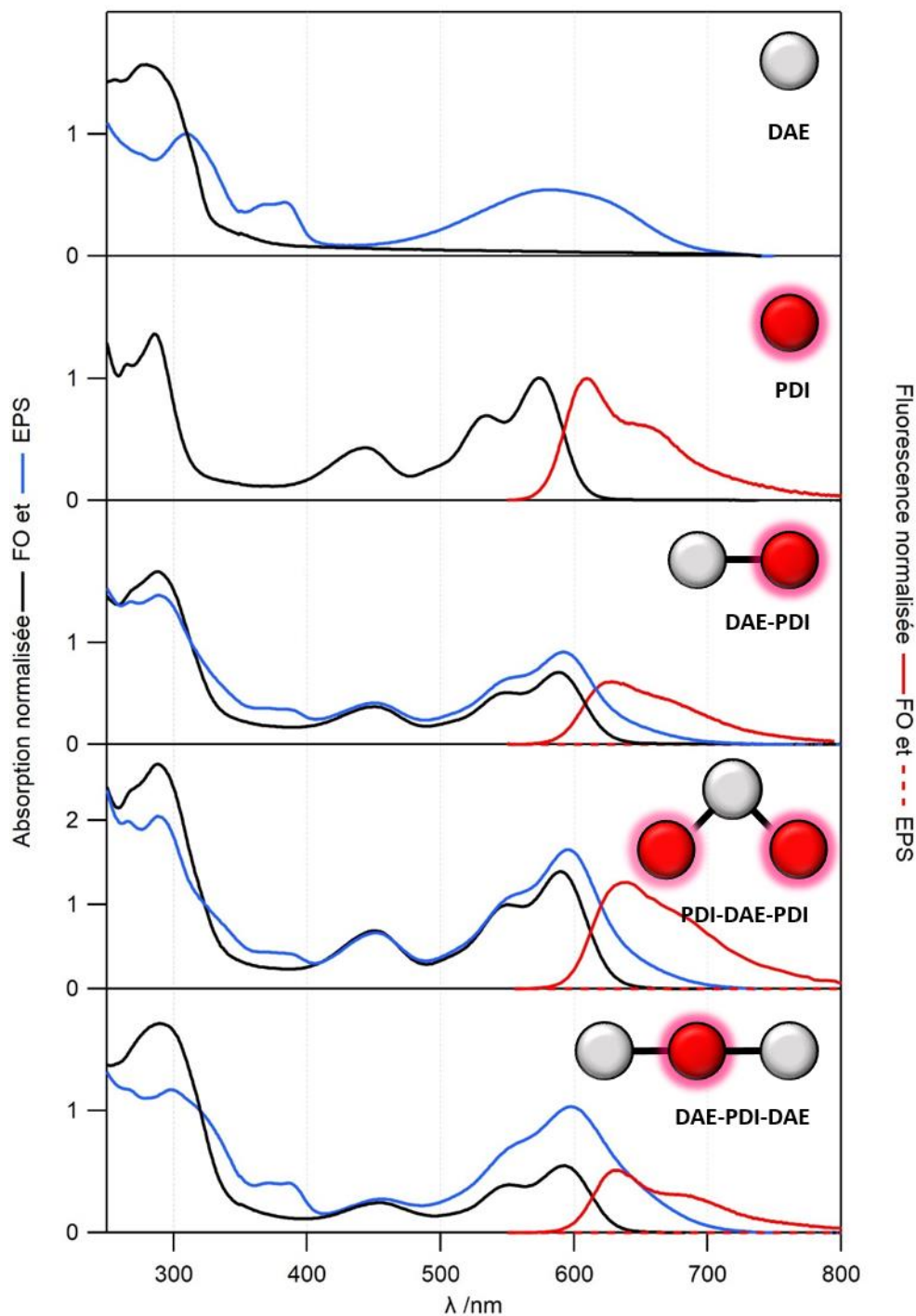


Figure 60. Spectres d'absorption de la FO (trait plein noir) et de l'EPS-313 (trait plein bleu) et spectres d'émission de la FO (trait plein rouge) et de l'EPS-313 nm (trait pointillé rouge) des molécules de **DAE**, **PDI**, **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** (respectivement de haut en bas).

2.4. Détermination du rendement quantique de fluorescence

Comme pour le composé **PDI**, le rendement quantique de fluorescence des dyades est un paramètre important. Pour les mêmes raisons que celles invoquées pour la molécule **PDI**, nous avons réalisé les mesures de manières absolues grâce à une sphère d'intégration et les résultats

2. Présentation des dyades

sont présentés dans le Tableau 11, rassemblant les valeurs pour le **PDI** modèle et les trois dyades en solution dans le THF et sous forme de NPs en suspension colloïdale.

Tableau 11. Valeurs des rendements quantiques de fluorescence pour le **PDI** modèle et les dyades **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF et en NPs.

Φ_{fluo}	PDI	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
Solution	0,93±0,07	0,91±0,09	0,93±0,07	0,95±0,05
NPs	0,09±0,01	0,09±0,01	0,10±0,01	0,10±0,01

Nous retrouvons un rendement quantique proche de l'unité pour toutes les dyades en solution dans le THF. En revanche, le rendement quantique de fluorescence chute en NPs pour se situer aux alentours de 10%, comme pour le **PDI** modèle en NPs. Nous nous serions toutefois attendus à un rendement un peu plus élevé pour chacune des dyades, du fait de la présence des DAE qui peuvent "espacer" les PDI et ainsi limiter le phénomène d'ACQ. Concernant la brillance, le nombre de molécule étant à peu près le même dans chacune des NPs (entre 10×10^3 et 21×10^3 selon la dyade considérée et la taille de la NP), ce sont donc les NPs de **PDI-DAE-PDI** qui seront les plus brillantes avec une brillance à $B \sim 170 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. Celle-ci est plus élevée que pour les NPs de **DAE-PDI** ($B \sim 40 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), **DAE-PDI-DAE** ($B \sim 50 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), et de **PDI** ($B \sim 80 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), qui se situent toutes dans une gamme équivalente.

2.5. Calculs théoriques

Après avoir réalisé des optimisations de géométrie sur les composés **PDI** et **DAE** modèles, ces derniers ont été utilisés pour construire et modéliser les dyades. Des optimisations de géométrie à l'état fondamental ont été menées par DFT pour chacune des dyades à la fois en FO et FF, et sont présentées en Figure 61. Concernant la molécule **DAE-PDI-DAE**, il peut exister trois isomères : le premier où les deux DAE sont en FO, le deuxième avec un DAE en FO et l'autre en FF et le troisième où les deux DAE sont en FF. Les trois isomères ont été optimisés. Par ailleurs, comme pour le **DAE** modèle, toutes les FO ont été calculées pour le conformère anti-parallèle photoréactif.

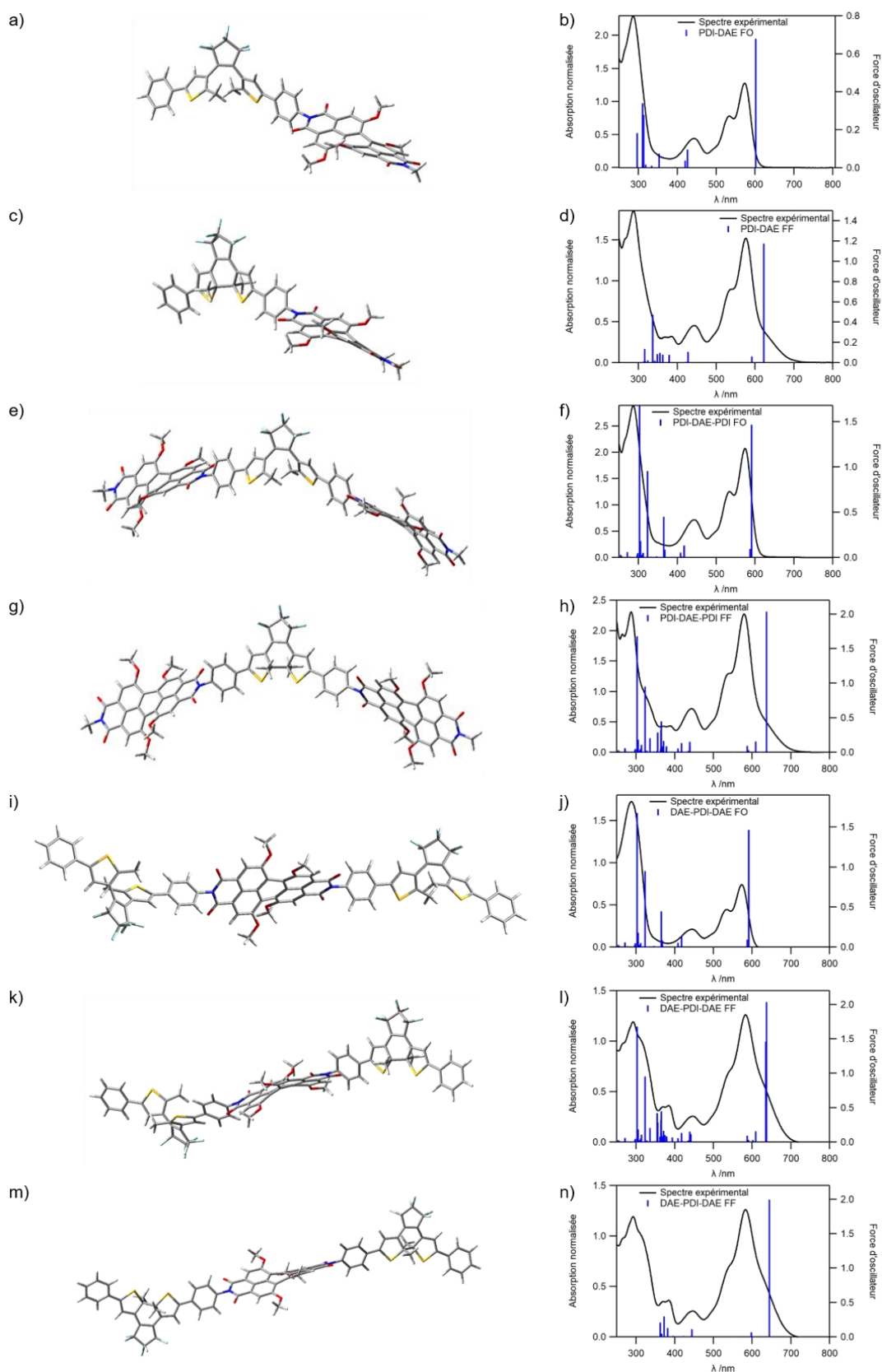


Figure 61. Géométries optimisées pour **DAE-PDI** en a) FO, c) FF, **PDI-DAE-PDI** en e) FO, g) FF, et **DAE-PDI-DAE** en i) FO-FO, k) FO-FF, m) FF-FF par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide. Spectres d'absorption expérimentaux (traits pleins noirs) et énergies de transitions calculées (barres bleues) par TD-DFT au niveau de théorie

2. Présentation des dyades

*B3LYP/6-31G dans le vide de **DAE-PDI** en b) FO et d) FF, **PDI-DAE-PDI** en f) FO, h) FF, et **DAE-PDI-DAE** en j) FO-FO, l) FO-FF, n) FF-FF.*

On remarque que pour chaque dyade, le PDI est toujours non plan tandis que le DAE FF l'est. De plus, les entités DAE et PDI sont orthogonales entre elles, comme attendu, et il ne devrait pas y avoir de délocalisations électroniques entre les deux fragments. Les calculs des énergies de transitions électroniques ont été réalisés et la corrélation entre expérience et théorie est satisfaisante dans tous les cas. Pour l'ensemble des dyades en FO, nous retrouvons les transitions propres au DAE et au PDI. Les transitions électroniques remarquables de la dyade **DAE-PDI** sont présentées en Figure 62.a. La première transition $S_0 \rightarrow S_1$ possède un caractère $\pi \rightarrow \pi^*$ qui fait intervenir des orbitales moléculaires (OM) centrées uniquement sur la partie PDI. Les autres transitions dotées d'une force d'oscillateur importante se situent dans l'UV. Celles à 313 et 310 nm font intervenir de nombreuses OM centrées à la fois sur le DAE et le PDI. Face à la complexité des OM mises en jeu pour celle à 313 nm, nous avons réalisé un calcul d'orbitale de transition naturelle (NTO) qui permet de recombinaison les OM et obtenir un schéma orbitalaire simplifié, comme présenté en Figure 62.b, avec deux OM "trous" et deux OM "particules". Cette transition électronique implique donc des densités électroniques centrées uniquement sur le PDI et du DAE vers le PDI. C'est la transition à 296 nm qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du DAE à 90%.

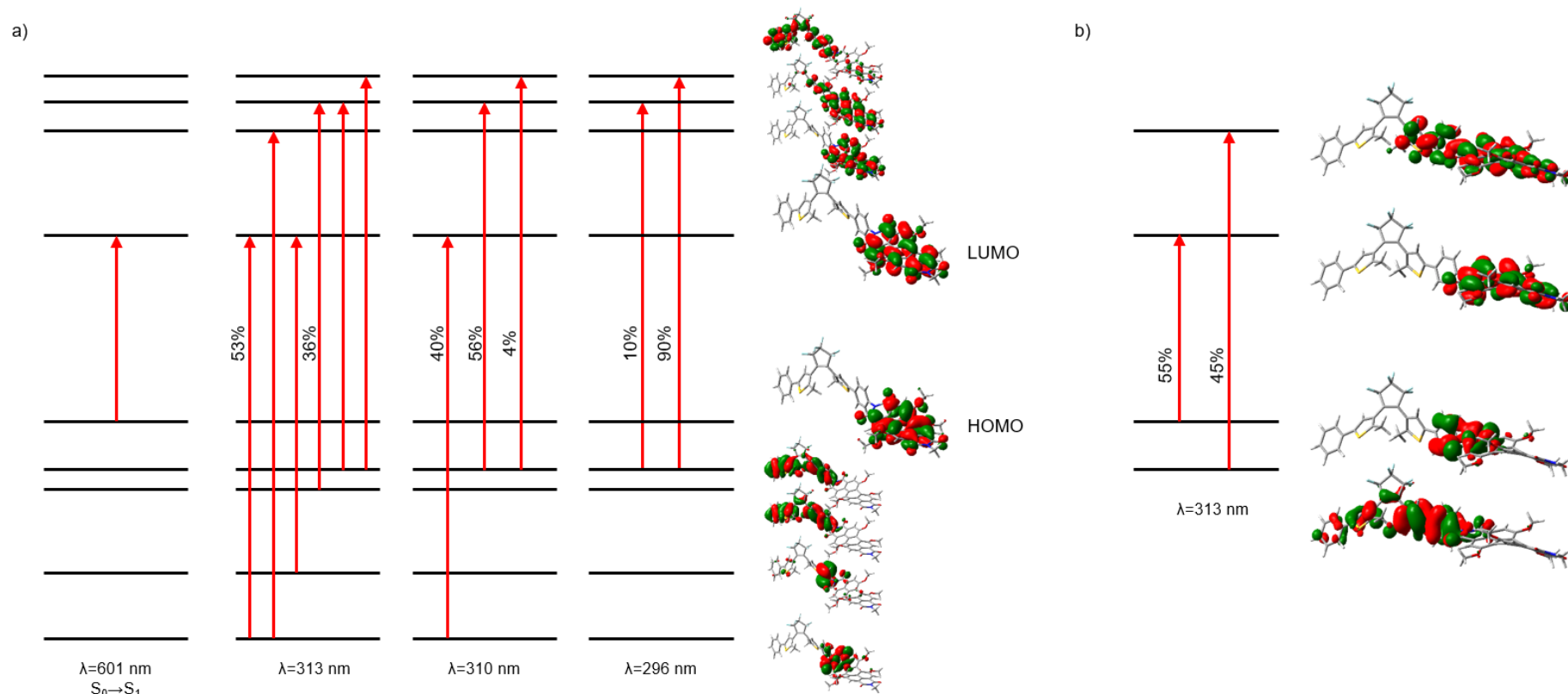


Figure 62 a) Transitions électroniques ayant les forces d'oscillateurs les plus importantes pour la dyade **DAE-PDI** en FO et représentation des orbitales moléculaires impliquées. b) Calcul de NTO pour la transition à 313 nm, les orbitales "trous" sont les deux du bas et les "particules" les deux du dessus. Niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p)

2. Présentation des dyades

Concernant la FF de la dyade **DAE-PDI**, les trois premières transitions électroniques sont présentées en Figure 63. La première transition, interdite (force d'oscillateur à 0,0001), met en jeu la HOMO et LUMO. En effet, la densité électronique de la LUMO est localisée sur le PDI tandis que celle de la HOMO se trouve sur le DAE. Les deux autres transitions électroniques à 622 nm et 591 nm, autorisées (force d'oscillateur respectivement à 1,17 et 0,06), sont une combinaison de contributions HOMO-1→LUMO et HOMO→LUMO+1. La HOMO-1→LUMO est une transition électronique centrée sur le PDI de type $\pi \rightarrow \pi^*$. La HOMO→LUMO+1 est quant à elle centrée sur le DAE. Du fait de leurs géométries orthogonales, la densité électronique de chaque fragment n'est pas délocalisée sur l'autre.

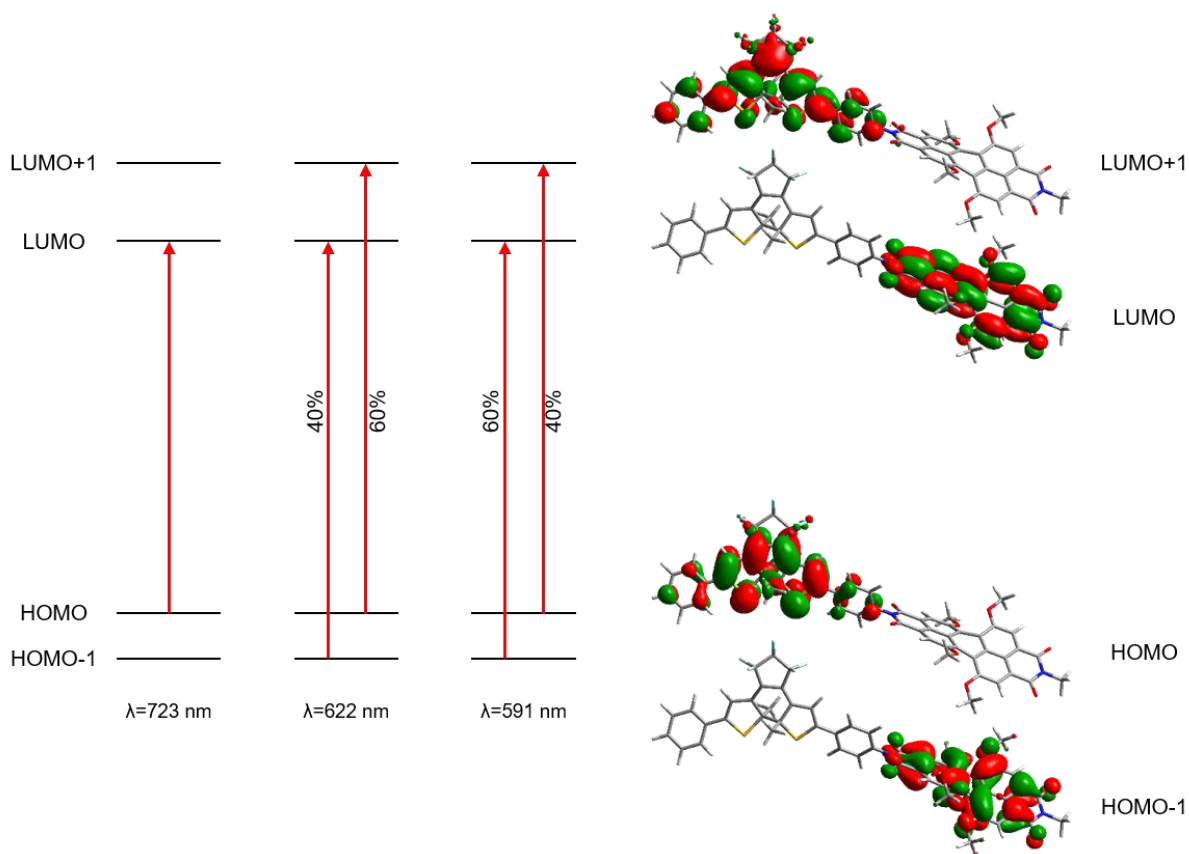


Figure 63. Trois premières transitions électroniques pour la dyade **PDI-DAE** en FF et représentation des orbitales moléculaires impliquées. Niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p)

Concernant les autres dyades, lorsqu'elles sont en FO, les transitions électroniques aux alentours de 600 nm correspondent à la HOMO→LUMO du PDI, et celles dans l'UV sont propres au DAE. Pour la dyade **DAE-PDI-DAE** avec un DAE en FO et l'autre en FF, nous retrouvons les transitions électroniques de la **DAE-PDI** en FF ainsi que celles d'un DAE en FO. Enfin, pour

PDI-DAE-PDI et **DAE-PDI-DAE**, nous observons le même comportement que pour **DAE-PDI**, une première transition interdite correspondant à la HOMO localisée sur un DAE vers la LUMO sur un PDI. Les deux transitions suivantes correspondent à la HOMO-1→LUMO et HOMO→LUMO+1 avec la HOMO-1 localisée sur le PDI et la LUMO+1 sur le DAE.

Au-delà de la description électronique et orbitale des transitions électroniques impliquées pour les dyades, ces calculs théoriques nous ont permis d'avoir accès aux moments de transitions dipolaires qui pourront être utilisés dans le paragraphe suivant pour l'estimation du facteur d'orientation κ^2 nécessaire au calcul du rayon de Förster.

2.6. Caractérisation du transfert d'énergie de type Förster

Pour toutes les dyades, nous avons pu voir que le PDI joue le rôle de donneur d'énergie et le DAE-FF celui de l'accepteur. Le DAE-FO, lui ne joue aucun rôle sur le processus de transfert d'énergie. Pour estimer l'efficacité du transfert d'énergie de type Förster PDI → DAE-FF, il est nécessaire de comparer le rayon de Förster R_0 et la distance $d_{\text{donneur-accepteur}}$ entre les parties DAE et PDI de chaque dyade. Pour calculer le rayon de Förster, nous avons besoin de l'intégrale de recouvrement J , obtenue à partir des spectres d'absorption de l'accepteur (DAE-FF) et d'émission du donneur (PDI), mais également du facteur d'orientation κ^2 . Ce dernier facteur a été estimé à l'aide des calculs DFT et TD-DFT, en considérant les moments de transitions dipolaires relatifs au donneur et à l'accepteur. Les valeurs de R_0 , J , κ^2 et $d_{\text{donneur-accepteur}}$ sont réunies et présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Valeurs du rayon de Förster R_0 , de l'intégrale de recouvrement J , du facteur d'orientation κ^2 et de la distance donneur-accepteur, déterminées pour chacune des dyades en solution dans le THF.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
$R_0 / \text{Å}$	71	72	72
$J / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \text{ nm}^4$	$1,68 \times 10^{15}$	$1,76 \times 10^{15}$	$1,76 \times 10^{15}$
κ^2	3,7	3,7	3,7
$d_{\text{donneur-accepteur}} / \text{Å}$	14,5	14,5	14,5
$k_{\text{FRET}} / \text{s}^{-1}$	$2,38 \times 10^{12}$	$2,70 \times 10^{12}$	$2,77 \times 10^{12}$

La valeur du facteur d'orientation est estimée à 3,7 pour l'ensemble des 3 dyades. Elle est proche de sa valeur maximale théorique, les moments dipolaires de transitions sont presque

2. Présentation des dyades

colinéaires, ce qui favorise le transfert d'énergie comme le montre la Figure 64 pour la dyade **DAE-PDI**.

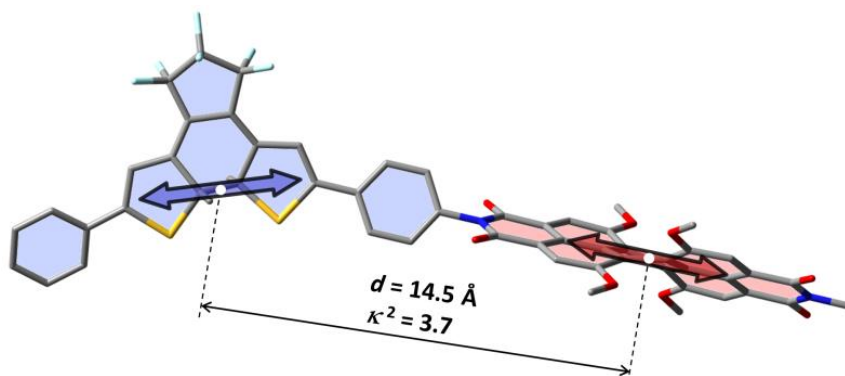


Figure 64. Géométrie optimisée pour **DAE-PDI FF** par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d,p) dans le vide, avec la distance entre le fluorophore PDI (donneur en rouge) et le DAE-FF (accepteur en bleu) et l'orientation de leurs moments de transition (double flèche rouge et bleue, respectivement).

De plus, la distance entre le centre de masse du PDI et du DAE est estimée à $d_{\text{donneur-accepteur}} = 14.5 \text{ \AA}$, distance qui est beaucoup plus courte que celle du rayon de Förster pour cette dyade calculée à $R_0 = 71 \text{ \AA}$. Ainsi, l'efficacité du transfert d'énergie intramoléculaire PDI→DAE-FF est proche de 100 % pour cette dyade en solution. Il est également possible d'estimer une constante de vitesse du transfert d'énergie k_{FRET} définie par :

$$k_{\text{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\text{Fluo,PDI}}} \left[\frac{R_0}{d_{\text{donneur-accepteur}}} \right]^6 \quad (2.11)$$

Avec $\tau_{\text{Fluo,PDI}}$ la durée de vie radiative de l'état excité de la dyade qui vaut 6,0 ns (cette valeur sera introduite dans le chapitre 3 partie 1). On trouve k_{FRET} de l'ordre de $\sim 2 \times 10^{15}$ pour chacune des dyades, et devra être comparée à la constante de vitesse de désexcitation radiative et non-radiative qui seront présentées dans le chapitre suivant (expériences d'absorption transitoire dans le chapitre 3 partie 2).

Pour les deux autres dyades, les rayons de Förster sont proches de celui trouvé pour la dyade **DAE-PDI**, et il en est de même pour $d_{\text{donneur-accepteur}}$, ce qui permet de conclure sur un transfert d'énergie intramoléculaire très efficace également pour **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**.

Concernant les NPs, le système est maintenant un milieu rigide et l'on peut faire l'hypothèse que les molécules de dyades sont distribuées aléatoirement (cette hypothèse sera validée dans le chapitre 3 partie 3). Si nous considérons que les processus de transfert d'énergie peuvent se produire de façon intramoléculaire, mais surtout intermoléculaire, alors le facteur d'orientation

vaut alors 0.476 pour une orientation aléatoire de donneurs et d'accepteurs en milieu solide.^[132]

Ainsi, nous pouvons estimer le rayon de Förster pour chaque dyade en NPs ainsi que N , le nombre de DAE contenus dans une sphère de Förster d'un PDI. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 13.

Tableau 13. Valeurs du rayon de Förster R_0 , de l'intégrale de recouvrement J et du nombre N de DAE dans la sphère de Förster d'un PDI pour chaque dyade en NPs.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
$R_0 / \text{Å}$	33	32	33
$J / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1} \text{nm}^4$	$1,02 \times 10^{15}$	$9,12 \times 10^{14}$	$9,16 \times 10^{14}$
N	~70	~40	~60

Les rayons de Förster sont plus courts en NPs qu'en solution, dû au fait que les coefficients d'absorption molaires des dyades, les rendements quantiques et les facteurs d'orientation sont plus faibles qu'en solution. Malgré cela, la distance entre le DAE et le PDI ne change pas et l'efficacité du transfert d'énergie intramoléculaire reste proche de 100 %. Concernant les transferts d'énergie intermoléculaires qui peuvent avoir lieu, un DAE est capable d'éteindre la fluorescence de plusieurs PDI, notamment de tout ceux contenus dans sa sphère de Förster. Ce nombre N , a été estimé pour chacune des dyades et se situe aux alentours de 70 pour **DAE-PDI** ce qui signifie que 70 PDI peuvent voir leur émission éteinte par un unique DAE en FF. Ce chiffre sera confronté à ceux déterminés dans la partie suivante.

3. Modulation de la fluorescence sous irradiation

Pour caractériser et quantifier le niveau d'extinction et de réapparition de la fluorescence sous illumination, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'émission des dyades en fonction du taux de conversion du photochrome (DAE). Des comportements différents sont attendus selon la dyade et selon l'environnement de la molécule. En NPs, on peut s'attendre à observer un effet d'amplification géant.^[221] De tels graphes sont appelés diagrammes de corrélation et seront présentés pour chaque dyade en solution dans le THF ou en NPs dans l'eau.

3.1. *Modulation de fluorescence en solution*

La Figure 65 présente les diagrammes de corrélation pour les trois dyades. Pour induire la réaction de fermeture du DAE (FO→FF), l'échantillon est irradié à 313 nm. Pour la réouverture (FF→FO), il est illuminé à 575 nm. Les puissances d'irradiations sont ajustées au cas par cas et dépendent de chaque composé.

Pour la molécule de **DAE-PDI**, la fluorescence décroît de manière linéaire avec le taux de conversion. Chaque dyade qui est en FO reste allumée alors que celle en FF est totalement éteinte (l'efficacité du transfert d'énergie est proche de l'unité). Etant en solution diluée, il ne peut y avoir que des transferts d'énergies intermoléculaires, un DAE FF ne peut éteindre la fluorescence que du PDI auquel il est lié. Le niveau minimal de fluorescence atteint est directement relié à la composition de l'EPS-313, le taux d'extinction est alors égal au taux de conversion de l'espèce photochrome. Dès que l'EPS-313 est atteint, l'échantillon est irradié dans le visible (575 nm) et la fluorescence se rallume à mesure que la dyade **DAE-PDI** se reconvertit vers la FO. On observe une parfaite linéarité sur le diagramme de corrélation entre fluorescence et taux de conversion, et il y a une excellente superposition entre les résultats obtenus en irradiant à 575 nm et à 313 nm. La réaction est totalement réversible. Le diagramme de corrélation du composé **PDI-DAE-PDI** est présenté en Figure 65.b, nous observons le même comportement que pour le dérivé **DAE-PDI**, à savoir une linéarité et réversibilité entre fluorescence et taux de conversion de la réaction photochrome.

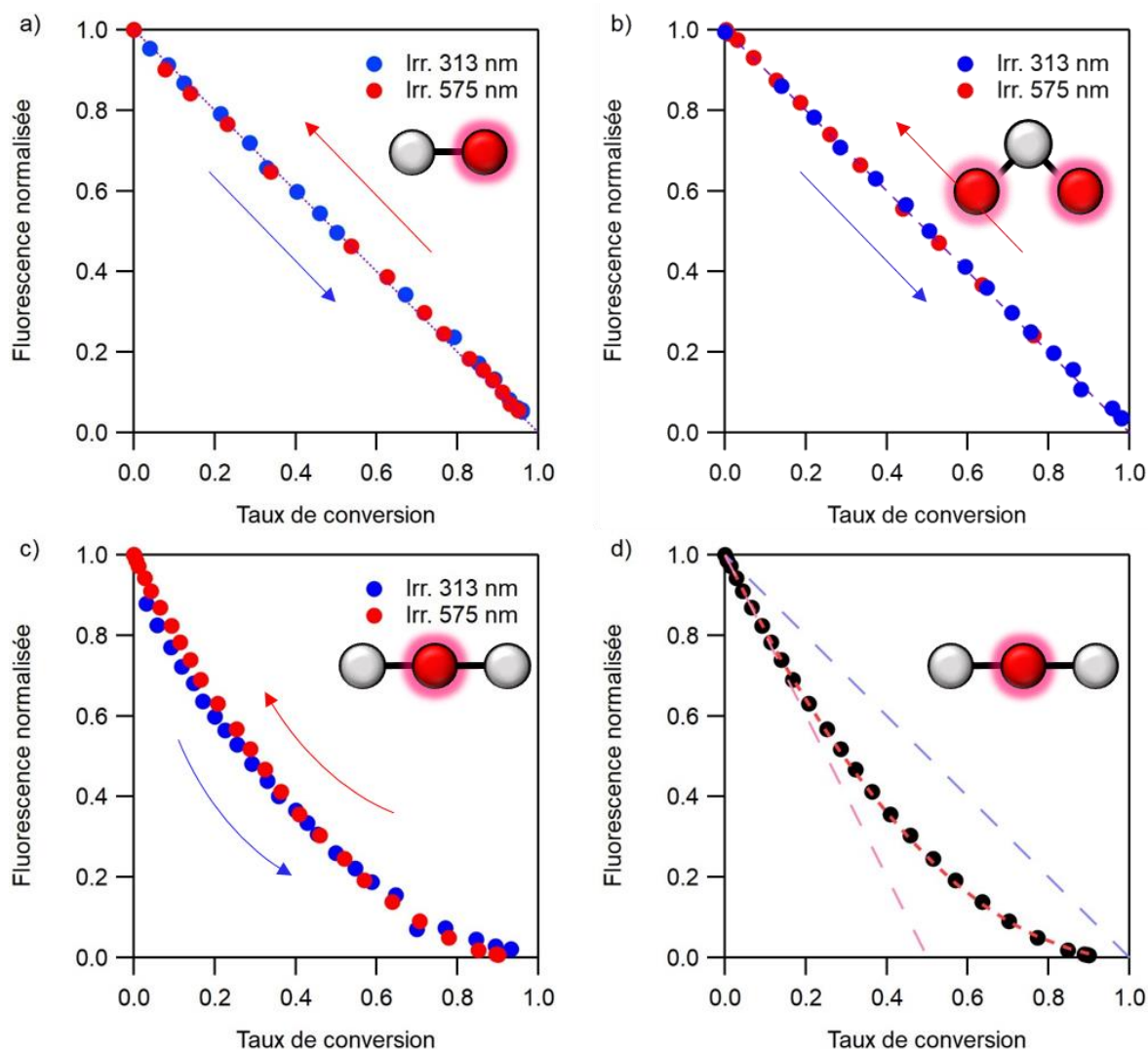


Figure 65. Diagrammes de corrélation de la fluorescence en fonction du taux de conversion photochrome pour les dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI**, c) **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF sous irradiations successives à 313 nm (points bleus) puis 575 nm (points rouges). d) Ajustement numérique (trait pointillé rouge) du diagramme de corrélation pour le composé **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF obtenu sous irradiation à 313 nm.

En revanche, pour la molécule **DAE-PDI-DAE**, le diagramme de corrélation obtenu est différent de ceux correspondant aux deux dyades précédentes, **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI**, comme l'illustre la Figure 65.c. Pour **DAE-PDI-DAE**, une déviation par rapport à la linéarité est observée pour les deux profils (irradiation à 313 nm et 575 nm), mais l'extinction et la réapparition de la fluorescence restent réversibles et suivent le même chemin. Si l'on analyse attentivement la Figure 65.d, où est représenté un seul cycle d'irradiation, une droite de coefficient directeur -2 et d'ordonnée à l'origine 1 en trait pointillé rose est représentée. Pour cette dyade, si un seul DAE par molécule est converti en FF, la fluorescence est totalement éteinte, ce qui explique que la pente à l'origine du diagramme de corrélation suive cette droite en pointillé rose, qui intercepte l'axe des abscisses à une valeur de 0,5. Aux faibles taux de conversion, le diagramme

3. Modulation de la fluorescence sous irradiation

de corrélation suit cette droite : chaque DAE-FF contribue à l'extinction d'un PDI. Puis aux alentours de 20 % de conversion, la courbe expérimentale s'écarte de cette droite : la proportion de dyades possédant déjà un DAE-FF devient suffisamment élevée et la conversion d'un deuxième DAE-FF n'impacte plus la fluorescence.

Une expression analytique du profil de l'intensité de fluorescence I_{Fluo} en fonction du taux de conversion FO→FF α_{FF} peut être déterminée. Nous pouvons proposer quelques hypothèses simples. Premièrement, nous considérerons que le signal de fluorescence d'un PDI est insensible à la présence de DAE en FO à proximité, mais éteint dès lors qu'un seul DAE dans sa sphère de Förster est sous forme FF. Deuxièmement, chaque DAE possède la même probabilité d'être en FO ou FF, quelle que soit sa position, et ceci est directement exprimé par le taux de conversion α_{FF} défini comme : $\alpha_{FF} = \frac{C_{FF}}{C_{tot}}$ avec C_{FF} la concentration en DAE-FF, et C_{tot} la concentration totale. Ainsi, la probabilité d'avoir une molécule DAE en FO dans la sphère de Förster d'un PDI est :

$$P_{1OF} = 1 - \alpha_{FF} \quad (2.12)$$

La probabilité d'avoir 2 molécules DAE en FO dans la sphère de Förster d'un PDI est alors :

$$P_{2OF} = P_{1OF}^2 = (1 - \alpha_{FF})^2 \quad (2.13)$$

L'expression du profil de l'intensité de fluorescence I_{Fluo} en fonction du taux de conversion FO→FF α_{FF} , est le suivant dans le cas de la dyade **DAE-PDI-DAE** :

$$I_{Fluo} = \rho \times I_{sonde} (1 - \alpha_{FF})^2 \quad (2.14)$$

Avec ρ la constante de mesure (tenant compte des paramètres de l'instrument de mesure et également de la brillance de la molécule), I_{sonde} l'intensité du faisceau de sonde et N le nombre de molécules contenues dans la sphère de Förster. Dans notre cas, le produit $\rho \times I_{sonde}$ vaut 1 car le signal tracé est normalisé. Un ajustement numérique du signal expérimental est ajouté à la Figure 65.d, et celui-ci est satisfaisant. Le choix de l'exposant deux est en accord avec le fait que deux DAE se trouvent dans la sphère de Förster du PDI de la molécule de **DAE-PDI-DAE** et aussi avec la pente de -2 de la tangente à l'origine. Cette pente de la tangente à l'origine permet d'estimer le nombre d'inhibiteur car lorsque le taux de conversion α_{FF} tend vers zéro, on peut exprimer I_{Fluo} :

$$I_{Fluo} \sim 1 - 2 \times \alpha_{FF} \quad (2.15)$$

En solution, l'augmentation du nombre de nombre de DAE dans la sphère de Förster d'un PDI a pour effet d'induire un écart à la linéarité et une extinction plus rapide de la fluorescence. On peut donc s'attendre à ce qu'en NP, cette extinction soit d'autant plus prononcée au vu du nombre important de DAE contenu dans la sphère de Förster d'un PDI.

3.2. Modulation de fluorescence en NPs : vers un effet d'amplification géant

Après avoir examiné le comportement de l'extinction de la fluorescence en fonction du taux de conversion pour chaque dyade en solution dans le THF, nous l'avons étudié pour les molécules de **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** sous forme de NPs. Comme pour les expériences en solution, les échantillons sont irradiés à 313 nm pour la réaction de photocyclisation et à 575 nm pour celle de cycloréversion. La puissance d'irradiation n'est pas fixe mais adaptée au taux de conversion de l'échantillon. Les diagrammes de corrélation ainsi obtenus sont présentés en Figure 66.

Les profils sont très différents de ceux observés en solution dans le THF. En NPs, l'intensité du signal de fluorescence s'écroule dès une très faible variation du taux de conversion et la fluorescence est totalement éteinte à des taux de conversion inférieurs à 10%. En effet, dans une NP, une unité DAE est capable d'éteindre la fluorescence de la plupart des PDI contenus dans sa sphère de Förster, grâce à des processus de transferts d'énergie intra- et intermoléculaires, ce qui mène à un effet d'amplification géant de l'extinction de la fluorescence, comme ceci a déjà été démontré dans l'équipe il y a quelques années sur une autre dyade photochrome-fluorescente.^[221]

Pour comparer l'efficacité de la photocommutation de fluorescence des différentes dyades, nous nous sommes intéressés à plusieurs paramètres, issus de l'analyse des courbes de la Figure 66: (i) le taux de conversion nécessaire pour éteindre 95 % du signal de fluorescence initial, (ii) la pente de la tangente à l'origine du diagramme de corrélation qui nous fournira le nombre de PDI éteint par DAE, et enfin (iii) le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI. Toutes les valeurs obtenues pour ces différents critères sont rassemblées dans le Tableau 14.

Pour **DAE-PDI**, un taux de conversion de 3,6% permet une extinction de 95% de l'intensité du signal de fluorescence initial. Ce taux de conversion est estimé à 2% pour **PDI-DAE-PDI** et à 1,8 % pour **DAE-PDI-DAE**. L'extinction de fluorescence est donc plus efficace avec la dyade

3. Modulation de la fluorescence sous irradiation

contenant un plus grand nombre d'entités DAE que PDI, car cela maximise les possibilités de transfert d'énergie intermoléculaire PDI→DAE-FF.

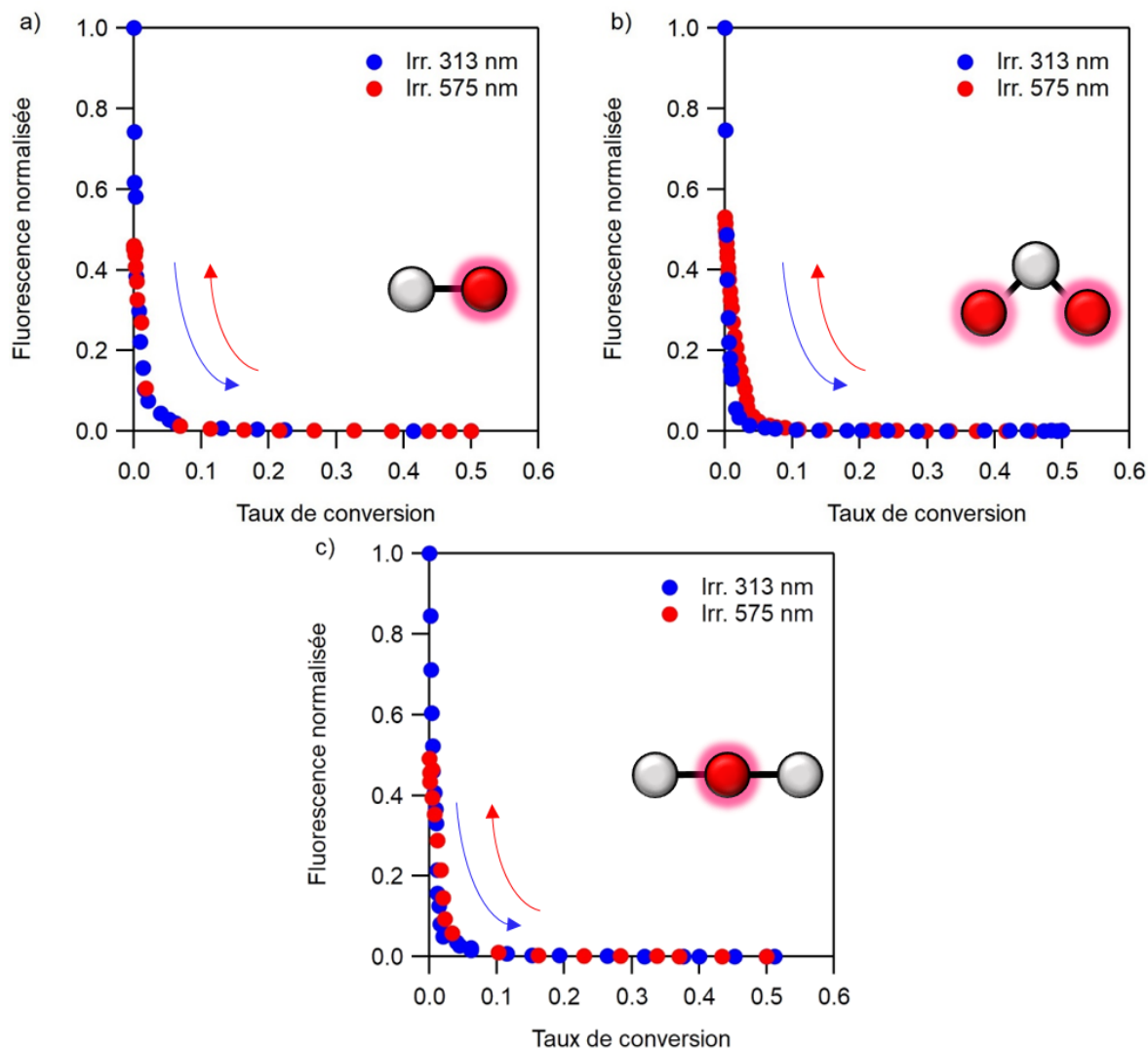


Figure 66. Diagramme de corrélation de la fluorescence en fonction du taux de conversion photochrome pour les dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI**, c) **DAE-PDI-DAE** en suspension colloïdale dans l'eau sous irradiations successives à 313 nm (points bleus) puis 575 nm (points rouges).

La pente de la tangente à l'origine du corrélogramme de la fluorescence mesurée en fonction du taux de conversion est estimée par une régression linéaire sur les premiers points de la courbe expérimentale. La décroissance initiale de l'extinction de la fluorescence est plus abrupte pour **DAE-PDI-DAE** (pente de -290) que pour **PDI-DAE-PDI** (pente de -210) et **DAE-PDI** (pente de -150). Cette valeur pente est délicate à estimer car une très grande variation de la fluorescence s'accompagne d'un très faible changement de valeur d'absorbance, il est donc très difficile d'obtenir beaucoup de points expérimentaux en début de courbe. De plus,

la valeur absolue de la pente pondérée par le ratio PDI/DAE de la dyade nous renseigne sur N' le nombre de PDI éteints par DAE. Bien que la pente soit la plus importante pour **DAE-PDI-DAE** (-290), cela nous donne un nombre N' d'environ 150 (car cette molécule possède deux DAE pour un seul PDI). En revanche, la pente de **PDI-DAE-PDI** est de -210 ce qui fournit un nombre N' proche de 420. Enfin, pour **DAE-PDI** ce nombre N' est estimé à 150 (valeur de la pente -150). Nous pouvons noter que la valeur N' de la molécule **PDI-DAE-PDI** est deux fois plus élevée que celles des deux autres dyades, N' suit le ratio PDI/DAE composant les dyades.

Enfin, le profil d'extinction de la fluorescence a été modélisé en généralisant l'équation (2.14) pour N DAE en FO présent dans la sphère de Förster d'un PDI. Les valeurs de N obtenues sont présentées dans le Tableau 14. La valeur de N est la plus élevée pour **DAE-PDI-DAE** à ~400 et est estimé à ~250 pour **PDI-DAE-PDI** et ~220 pour **PDI-DAE**. On voit là aussi apparaître un facteur deux entre la valeur de N pour **DAE-PDI-DAE** et les deux autres dyades, N suit le ratio DAE/PDI composant les dyades. En faisant le rapport N'/N , on retrouve un chiffre proche du ratio PDI/DAE composant la molécule.

Tableau 14. Valeurs du taux de conversion pour éteindre 95 % de la fluorescence initiale, de la pente de la tangente à l'origine, N' le nombre de PDI éteint par DAE et N nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
Taux de conversion pour extinction à 95 %	3,6%	2%	1,8%
Pente tangente à l'origine	-150	-210	-290
N'	~150	~420	~150
N	~220	~250	~400

Le système **DAE-PDI-DAE** qui semble le plus prometteur pour l'extinction de la fluorescence, il possède un très grand nombre de DAE contenu dans la sphère de Förster pour un PDI (environ 400), et un très faible taux de conversion (< 2%) est requis pour éteindre complètement la fluorescence. Le système **PDI-DAE-PDI** est lui aussi intéressant car un très grande nombre d'unité PDI est éteint par un seul DAE et un faible taux de conversion des DAE est requis ici aussi pour éteindre la fluorescence.

Si l'on s'intéresse à présent au profil de réapparition de la fluorescence sous irradiation visible, on remarque une non-superposition exacte avec celui d'extinction sous irradiation UV pour les

dyades **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI**. Contrairement à la solution, lors du retour sous lumière visible, la fluorescence réapparaît pour un taux de conversion plus élevé qu'à l'aller sous UV. De plus, le niveau initial de fluorescence avant irradiation n'est pas atteint sous illumination à 575 nm, même pour des temps très longs d'irradiation. Pour les systèmes **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI**, on ne récupère que 46% et 53 % de la fluorescence initiale, respectivement. Pour la dyade **DAE-PDI-DAE**, 49 % du signal initial est retrouvé après irradiation visible. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette diminution. Selon la première, lors de la conversion des DAE de la FO vers la FF, une réorganisation structurale au sein de la NP peut se produire, ce qui pourrait avoir pour effet de bloquer très partiellement la réaction de réouverture du cycle pour quelques DAE restant en FF, avec une extinction résiduelle de la fluorescence des PDI. Une seconde hypothèse pourrait être la génération d'un photoproduit dû à la photodégradation des DAE, capable de contribuer à une extinction de fluorescence parasite.^[225] Ces molécules possèdent un spectre d'absorption similaire à ceux de la FF et peuvent alors jouer le rôle d'accepteur d'énergie comme le DAE FF. Enfin, une dernière hypothèse que nous pouvons avancer est que le DAE FO possède une très faible bande d'absorption dans le visible.^[226] Sous irradiation à 575 nm, après un temps d'irradiation très long, un EPS-575 avec un très faible pourcentage de DAE-FF est obtenu. En solution ce très faible nombre de DAE-FF n'affecte pas le niveau final de fluorescence mais en NP, un seul DAE-FF est capable d'éteindre plusieurs centaines de PDI.

Pour essayer de comprendre cette diminution de fluorescence, nous avons menés quelques expériences qualitatives. D'autres cycles FO→EPS→FO sont réalisés et les niveaux finaux de fluorescences sont étudiés. Après chaque cycle, ce niveau diminue alors que l'absorption revient à son niveau initial, ce qui ne nous permet pas de trancher sur une des hypothèses. Nous avons également essayé de regarder l'impact du dioxygène sur le niveau final de l'intensité de fluorescence après un cycle FO→EPS→FO. Des NPs sont préparées et après avoir fait buller de l'argon et mis sous atmosphère inerte, un cycle FO→EPS→FO et l'intensité de fluorescence finale ne remonte pas plus haut que la moitié du signal initial. L'oxygène n'a donc pas d'effet sur le niveau final de la fluorescence. Nous envisagerons de refaire ces expériences de manière plus quantitative pour comprendre cette diminution de la fluorescence.

3.3. Profil de réapparition de la fluorescence

Les diagrammes précédents présentent la fluorescence en fonction du taux de conversion photochrome mais il est intéressant de regarder le profil de fluorescence en fonction de l'énergie lumineuse délivrée à l'échantillon. Ce profil peut dépendre de la dyade considérée mais également de l'état (solution ou NPs) dans lequel se trouvent les molécules. Ainsi, la Figure 67 présente, pour la dyade **PDI-DAE-PDI** en solution dans le THF et pour les trois dyades en suspension colloïdale dans l'eau, les profils de réapparition de la fluorescence en fonction de l'énergie délivrée à 575 nm pour induire la réaction de cycloréversion.

Nous remarquons qu'en solution dans le THF, la fluorescence de **PDI-DAE-PDI** augmente dès que de l'énergie est apportée au système (Figure 67.a). Des profils strictement comparables sont observés pour les deux autres dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** (non représentés ici). En revanche, sous forme de NPs, un profil sigmoïdal apparaît. Ce type de profil et l'apparition d'une "énergie-seuil" pour permettre la réapparition de fluorescence sont particulièrement intéressants car cela signifie qu'il faut délivrer une certaine dose d'énergie avant que le signal de fluorescence ne commence à augmenter. Cet effet de seuil dépend de la dyade considérée : il se situe à environ 0,4 J pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** contre 3 J pour **DAE-PDI-DAE**. Pour expliquer cette différence, nous pouvons avancer que la plus grande densité d'entités DAE au sein des NPs de **DAE-PDI-DAE** implique que pour récupérer le signal de fluorescence, il faut convertir un plus grand nombre de DAE FF vers la FO, et par conséquent une plus grande quantité d'énergie est nécessaire.

Il est possible d'exprimer analytiquement l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'irradiation visible. En effet, en considérant qu'uniquement la FF absorbe à la longueur d'onde d'irradiation à 575 nm, l'équation photocinétique (2.2) devient :

$$\frac{dC_{FF}(t)}{dt} = \Phi_{FF \rightarrow FO} I_{FF}^{abs}(\lambda_{irr}, t) \quad (2.16)$$

En faisant l'hypothèse que l'absorption de la solution à la longueur d'onde d'irradiation est suffisamment petite devant 1 (ce qui est le cas, car au maximum elle est $< 0,1$), nous pouvons exprimer I_{FF}^{abs} comme :

$$I_{FF}^{abs}(\lambda_{irr}, t) = I_0(\lambda_{irr}) \times \ln(10) \times \epsilon_{FF} C_{FF} l \quad (2.17)$$

En introduisant le taux de conversion $\alpha_{FF} = C_{FF}/C_{tot}$ (avec C_{tot} la concentration totale en DAE) l'expression photocinétique devient :

3. Modulation de la fluorescence sous irradiation

$$\frac{d\alpha_{FF}(t)}{dt} = \phi_{FF \rightarrow FO} I_0(\lambda_{irr}) \times \ln(10) \times \varepsilon_{FF} \alpha_{FF}(t) l \quad (2.18)$$

La solution de l'équation différentielle (2.18) est alors :

$$\alpha_{FF}(t) = \alpha_{FF}^0 \exp(-\phi_{FF \rightarrow FO} I_0(\lambda_{irr}) \times \ln(10) \times \varepsilon_{FF} l \times t) \quad (2.19)$$

Avec α_{FF}^0 le taux de conversion à l'EPS-313, *i.e.* la composition initiale avant irradiation à 575 nm.

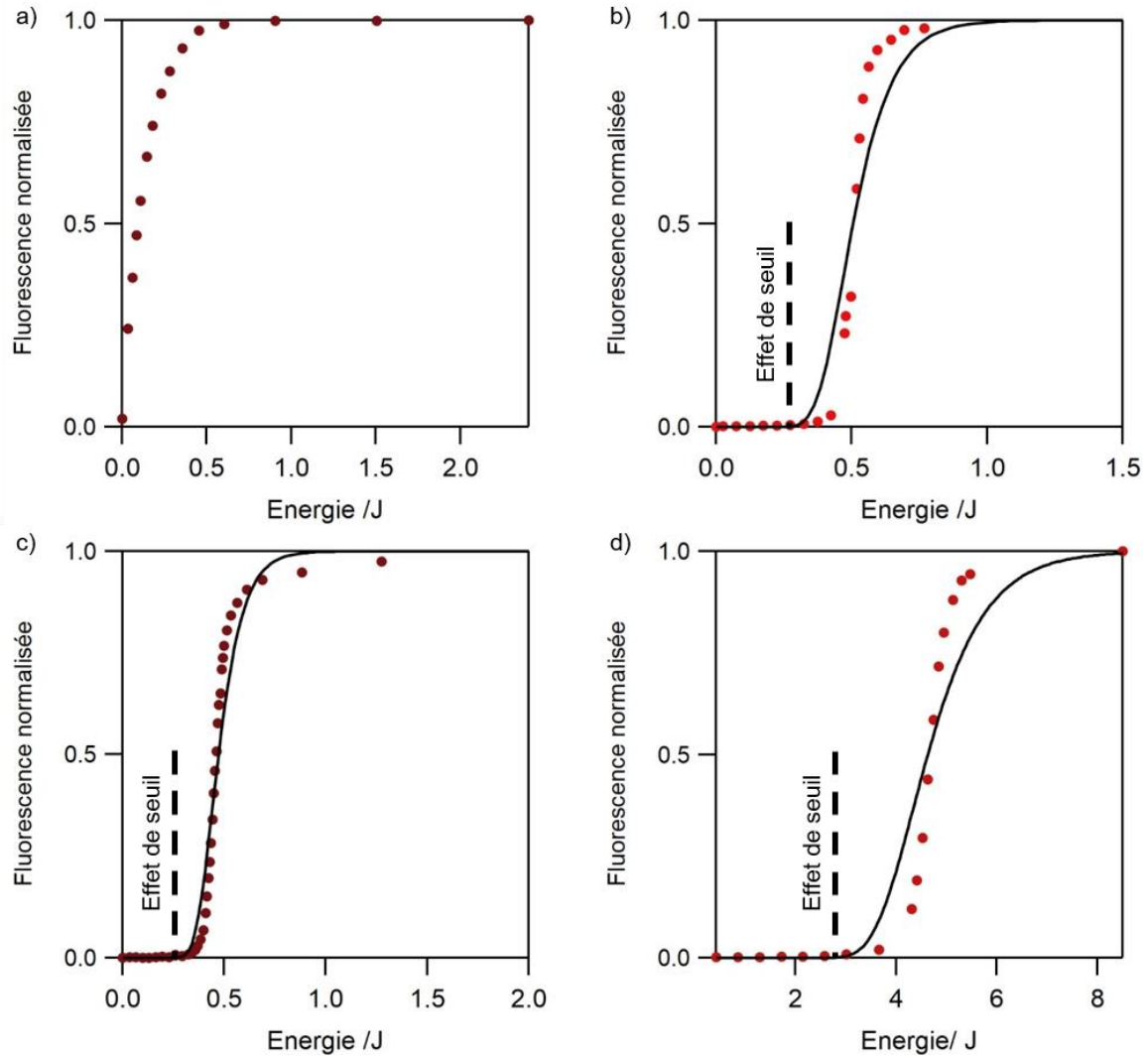


Figure 67. Profils de réapparition de la fluorescence en fonction de l'énergie lumineuse délivrée à 575 nm en solution dans le THF pour a) **PDI-DAE-PDI** et en suspension colloïdale de NPs dans l'eau pour b) **DAE-PDI**, c) **PDI-DAE-PDI** et d) **DAE-PDI-DAE** (points rouges) et les ajustements numériques correspondants (trait plein noir).

En généralisant l'équation (2.13) pour obtenir la probabilité d'avoir N molécules DAE en FO dans la sphère de Förster d'un PDI, l'expression du profil de l'intensité de fluorescence I_{Fluo} en fonction du taux de conversion FO→FF α_{FF} , devient alors :

$$I_{Fluo} = \rho \times I_{sonde} (1 - \alpha_{FF})^N \quad (2.20)$$

En combinant alors l'équation (2.19) avec la (2.20), nous pouvons exprimer l'intensité de fluorescence en fonction du temps d'irradiation à 575 nm :

$$I_{Fluo}(t) = \rho \times I_{sonde} (1 - \alpha_{FF}^0 \exp(-K \times P \times t))^N \quad (2.21)$$

Avec $K = \Phi_{FF \rightarrow FO} \times \frac{\lambda_{irr} \times 10^{-9}}{h \times c \times N_A} \times \ln(10) \times \epsilon_{FF} \times l$

Cette équation a alors été appliquée aux profils obtenus et un ajustement numérique des profils expérimentaux sigmoïdaux a été réalisé comme le montre la Figure 67.b-d. Dans notre cas, l'ajustement numérique peut directement s'appliquer en fonction de l'énergie ($P \times t$), avec comme paramètres variables : K, qui définit l'efficacité de la réaction photochrome de cycloréversion et donc le niveau du seuil à la réapparition de la fluorescence, et N, qui représente le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster. Les résultats obtenus pour ces deux paramètres sont présentés dans le Tableau 15.

Tableau 15. Valeurs de K, N et $\Phi_{FF \rightarrow FO, app}$ obtenus par les ajustements numériques des profils sigmoïdaux pour **PDI-DAE**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** en suspension colloïdale dans l'eau.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
K / J ⁻¹	10	12	1,2
N	250	400	500
$\Phi_{FF \rightarrow FO, app}$	0,045	0,022	0,005

Bien qu'ils ne permettent pas de rendre parfaitement compte des profils expérimentaux exacts, les ajustements numériques obtenus en Figure 67.b-d sont satisfaisants et fournissent des valeurs de N plausibles. Ces valeurs sont un peu plus élevées que celles trouvées à partir des diagrammes de corrélation mais montrent une évolution comparable, suivant la dyade considérée. Enfin, le paramètre K est estimé pour chacune des dyades et se situe aux alentours de 10 J⁻¹ pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** contre 1,2 pour **DAE-PDI-DAE**. Plus K est faible, plus l'effet de seuil sera important et c'est ce que l'on observe avec cette dernière dyade. Par ailleurs, nous pouvons estimer à partir de K un rendement quantique apparent de photochromisme pour la réaction de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO, app}$. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 15. Malgré une valeur de K proche, $\Phi_{FF \rightarrow FO, app}$ est plus faible pour **DAE-PDI** que pour **PDI-DAE-PDI** car ϵ_{FF} de **PDI-DAE-PDI** est environ deux fois plus élevé que celui de **DAE-PDI**. Pour la dyade **DAE-PDI-DAE**, une valeur de $\Phi_{FF \rightarrow FO, app}$ est identifiée, soit un ordre de grandeur

plus faible que celles obtenues pour les deux autres dyades. Cela traduit le fait que l'effet de seuil est plus prononcé dans le cas de ce composé, avec un apport plus important d'énergie lumineuse nécessaire pour induire la réapparition de fluorescence.

Le rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO,app}$ est un rendement quantique apparent car il est très différent de ceux qui seront présentés dans le paragraphe suivant. En effet, au moment d'exprimer l'équation (2.21), nous n'avons pas tenu compte des transferts d'énergie qui peuvent avoir lieu du PDI vers le DAE. Comme nous le verrons dans la partie suivante, ces processus de transfert d'énergie peuvent contribuer à induire la réaction de cycloréversion et donc la réapparition de la fluorescence. Ainsi, une expression plus complexe de l'intensité de fluorescence en fonction de l'énergie d'irradiation devrait être développée mais cette première approche fournit des premiers résultats déjà satisfaisants et instructifs.

4. Photocinétiques des dyades

Les dyades comportant une ou plusieurs unités photochromes et fluorescentes, il convient de caractériser finement leur comportement photochrome sous irradiation, et notamment l'effet de la présence de fluorophores sur leur photocinétique. Compte tenu des transferts d'énergie intra- et/ou intermoléculaires qui ont lieu au sein de chaque dyade ou entre dyades rassemblées au sein de NPs, le modèle photocinétique présenté à travers les équations (2.7) et (2.8) doit être adapté pour tenir compte de ces processus.

4.1. Nouveau modèle photocinétique

L'excitation d'un PDI peut conduire, après transfert d'énergie du PDI vers un DAE-FF, à la réaction de cycloréversion de ce DAE-FF vers la FO. Il faut donc tenir compte du fait que l'absorption d'un photon par un PDI peut conduire à la réouverture d'un DAE-FF contenu dans sa sphère de Förster. En utilisant à nouveau les deux hypothèses émises dans la partie 3.1, et en généralisant l'expression de l'équation (2.13), la probabilité d'avoir N molécules DAE en FO dans la sphère de Förster d'un PDI est alors :

$$P_{N_{OF}} = P_{1_{OF}}^N = (1 - \alpha_{FF})^N \quad (2.22)$$

On peut alors exprimer la probabilité de l'événement opposé, à savoir la probabilité d'avoir au moins une molécule de DAE en FF dans la sphère de Förster d'un PDI comme :

$$1 - P_{N_{OF}} = 1 - (1 - \alpha_{FF})^N = P_T \quad (2.23)$$

Cette probabilité est alors la probabilité P_T d'avoir un transfert d'énergie de type Förster entre un PDI et un DAE FF contenu dans sa sphère de Förster, avec N le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster du PDI.

Grâce à cette expression, nous pouvons proposer un nouveau modèle photocinétique tenant compte de la possibilité qu'un DAE-FF puisse être excité et se convertir grâce au transfert d'énergie provenant d'un PDI excité de son entourage :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FO}(t)}{dt} = & \\ & - \Phi_{FO \rightarrow FF} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) n_P \epsilon_{FO}(\lambda_{irr}) I C_{FO}(t) \\ & + \Phi_{FF \rightarrow FO} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) n_P \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) I C_{FF}(t) \\ & + \Phi_{FRET} [1 - (1 - \alpha_{FF})^N] \Phi_{FF \rightarrow FO} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) n_f \epsilon_{PDI}(\lambda_{irr}) I C_{tot}(t) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Le premier terme (en bleu) correspond à la réaction de fermeture du cycle, le second (en noir) reflète la réouverture par absorption "directe" d'un photon par les DAE-FF et le troisième en rouge exprime la part de réouverture FF→FO "indirecte" des DAE, par absorption d'un PDI contenu dans la sphère de Förster d'un DAE FF et transfert d'énergie. Le terme Φ_{FRET} correspondant à l'efficacité du transfert d'énergie de type Förster est également introduit. Par simplicité, nous considérerons que ce terme est égal à 1 pour l'ensemble des DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI et 0 en-dehors. n_f correspond au nombre de fluorophores PDI contenus dans une dyade, il vaut donc 1 pour les dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** et 2 pour **PDI-DAE-PDI**. n_P exprime le nombre de photochromes DAE contenus dans une dyade, il vaut donc 1 pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** et 2 pour **DAE-PDI-DAE**. Enfin, les coefficients d'absorption molaires qui apparaissent dans cette équation correspondent à ceux des molécules modèles. Cette hypothèse est justifiée par l'absence de délocalisation électronique entre les unités DAE et PDI des dyades, possédant des coefficients d'absorption molaires proches de ceux des entités modèles les composant.

Si l'on s'intéresse à la réaction de cycloréversion, l'équation (2.23) se simplifie et devient :

$$\begin{aligned} \frac{dC_{FO}(t)}{dt} = & \\ & + \Phi_{FF \rightarrow FO} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) n_P \epsilon_{FF}(\lambda_{irr}) I C_{FF}(t) \\ & + \Phi_{FRET} [1 - (1 - \alpha_{FF})^N] \Phi_{FF \rightarrow FO} F(\lambda_{irr}) I_0(\lambda_{irr}) n_f \epsilon_{PDI}(\lambda_{irr}) I C_{tot}(t) \end{aligned} \quad (2.25)$$

Cette équation est valable uniquement pour la réaction de cycloréversion avec une irradiation supérieure à 420 nm. Cette expression dépend de N , le nombre de DAE présents dans la sphère de Förster d'un PDI. La Figure 68 illustre l'effet de N sur la photocinétique de la réaction de cycloréversion. On remarque qu'à mesure que N augmente la vitesse de la réaction croît et le profil devient linéaire. On voit donc apparaître une photocinétique de cycloréversion de "pseudo-ordre zéro". Il est intéressant de remarquer qu'à partir de $N = 1$, N n'a plus d'impact sur la pente à l'origine mais plutôt sur la partie incurvée de la courbe. C'est ce paramètre N qui va directement déterminer la courbure en fin de cinétique de cycloréversion. La détermination de $\phi_{FF \rightarrow FO}$ se retrouve facilitée par la présence de ce "pseudo-ordre zéro", $\phi_{FF \rightarrow FO}$ étant directement relié à la pente de la partie linéaire de la photocinétique.

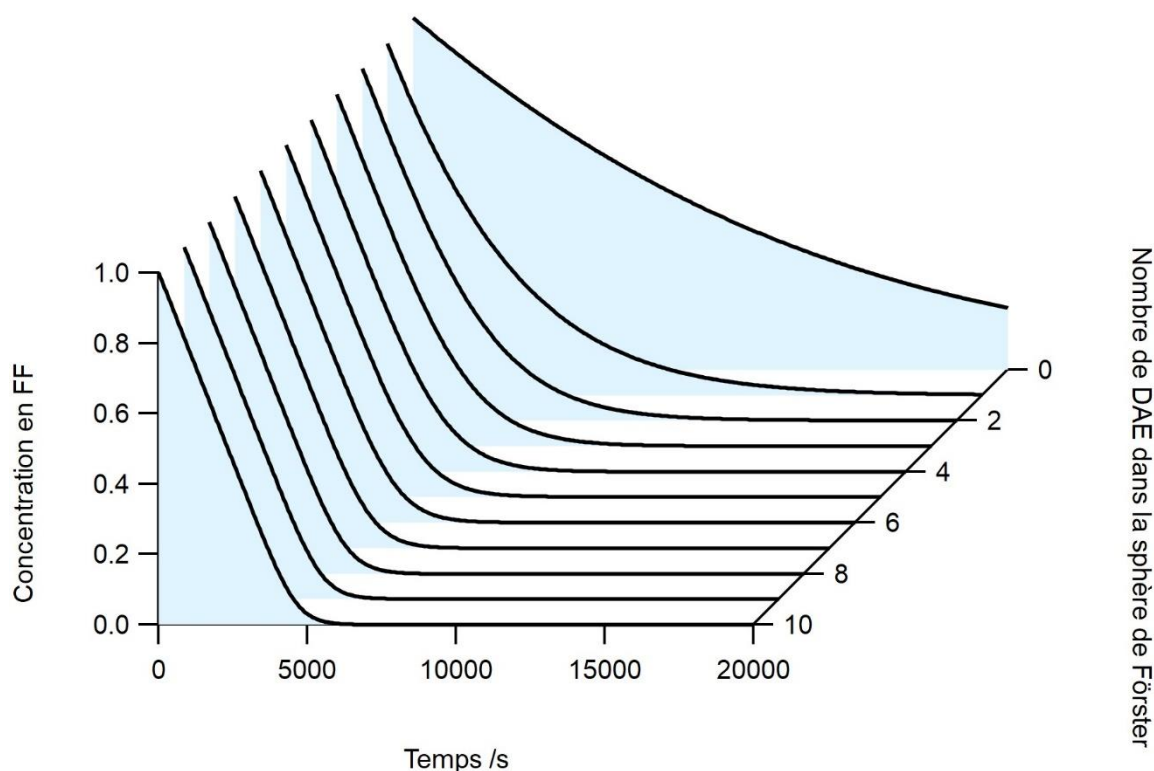


Figure 68. Effet du paramètre N , nombre de DAE présents dans la sphère de Förster d'un PDI, sur la photocinétique de cycloréversion simulée pour la dyade **DAE-PDI**.

4.2. Applications aux dyades en solution

Les photocinétiques sont enregistrées pour chaque dyade en solution dans le THF. La réaction de photocyclisation est réalisée sous irradiation à 365 nm tandis qu'une longueur d'onde à 435 ou 575 ou 640 nm est utilisée pour induire la réaction de cycloréversion. La puissance de l'irradiation à la longueur d'onde utilisée est fixée à 1 mW. L'effet de la longueur d'onde

d'irradiation est étudié pour la réaction de cycloréversion. En utilisant la longueur d'onde à 435 nm, uniquement la partie PDI de la dyade est excitée, et nous pouvons nous attendre à observer la réouverture du DAE via un transfert d'énergie PDI→DAE-FF. En irradiant à 640 nm, uniquement le DAE-FF absorbe la lumière, ce qui devrait conduire à une photocinétique suivant le modèle classique et avec le même profil que celui observé en solution. Enfin à 575 nm, les parties DAE et PDI absorbent la lumière, nous pouvons donc attendre une réouverture à la fois par voies "directe" et "indirecte".

Les photocinétiques obtenues pour la dyade **PDI-DAE** en solution dans le THF sont présentées en Figure 69.a. Il est intéressant de noter que sous irradiation à 435 nm, la réaction de cycloréversion a lieu et est totale, alors que l'unité DAE n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Les coefficients d'absorption molaires à 435 et 640 nm sont quasiment égaux et nous observons que les photocinétiques de cycloréversion en irradiant à ces longueurs d'ondes mettent à peu près le même temps pour arriver à terme. En revanche, la réaction de cycloréversion à 575 nm est plus rapide car les deux processus d'activation par voies directe et indirecte ont lieu. Les rendements quantiques de photochromisme à chaque longueur d'onde ainsi que N le nombre de DAE dans la sphère de Förster d'un PDI sont rassemblés dans le Tableau 16.

Tableau 16. Valeurs des rendements quantiques de photochromisme $\Phi_{FO \rightarrow FF}$, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ et de N le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI à différentes longueurs d'onde pour les dyades **PDI-DAE**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF.

$\lambda_{irr} / \text{nm}$		DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
365	$\Phi_{FO \rightarrow FF}$	0,27±0,01	0,43±0,05	0,12±0,01
	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,016±0,001	0,002±0,001	0,0091±0,01
	N	1	1	1
435	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,011±0,001	0,0035±0,0004	0,0057±0,0005
	N	1	1	2
575	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,012±0,002	0,0068±0,0007	0,0065±0,0007
	N	1	1	2
640	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,0069±0,0005	0,0045±0,0004	0,0056±0,0005
	N	—	—	—

4. Photocinétiques des dyades

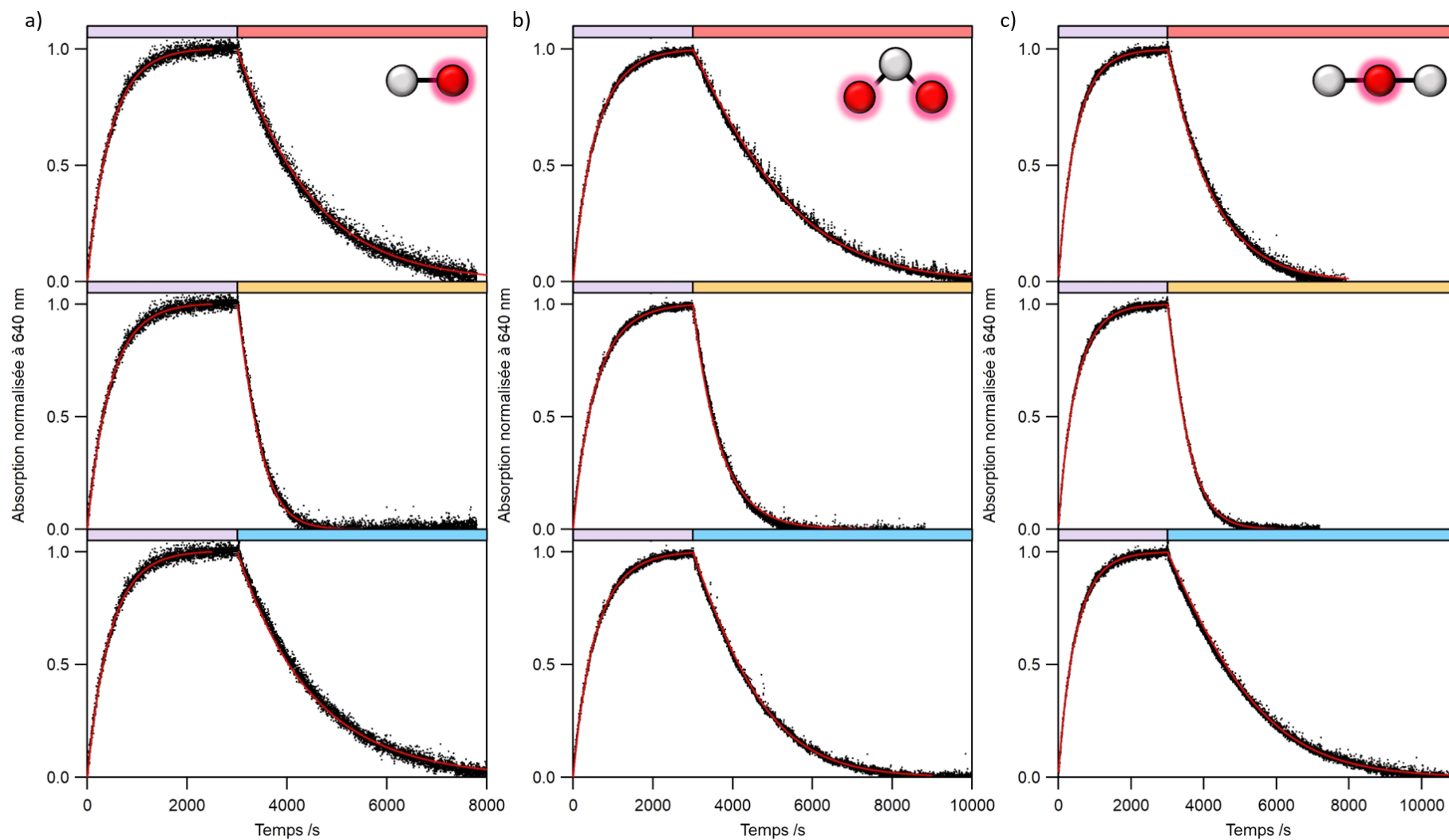


Figure 69. Photocinétiques (point noirs) pour les dyades a) **PDI-DAE**, b) **PDI-DAE-PDI** et c) **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF, sous irradiation à 365 nm (violet), 435 nm (bleu clair), 575 nm (orange) et 640 nm (rouge) et ajustements numériques (trait rouge plein). Puissance d'irradiation $P = 1$ mW pour chaque longueur d'onde d'irradiation.

Nous pouvons remarquer que les nombres N sont cohérents pour chacune des dyades, $N=1$ pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** et $N=2$ pour **DAE-PDI-DAE**. En effet, pour la dyade **DAE-PDI** en solution, un seul DAE se trouve dans la sphère de Förster d'un PDI. À 640 nm, N ne peut être estimé car la réaction de cycloréversion se produit uniquement par absorption directe du DAE, le PDI n'absorbe pas. Il est intéressant de noter que $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ dépend du nombre de DAE et de PDI composant la dyade. Si le nombre de PDI augmente, $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ augmente lui aussi alors qu'une augmentation du nombre de DAE sur la molécule le fait diminuer. Comme $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ est estimé à 365 nm, il convient de le comparer avec la valeur de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à cette longueur d'onde-ci. Là aussi, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ dépend de la composition de la dyade, il diminue quand le nombre de PDI augmente mais augmente quand le nombre de DAE augmente. Dans tous les cas, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ reste très faible devant $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ ce qui assure un EPS-365 avec au moins 50% de DAE en FF (53% pour **PDI-DAE**, 55% pour **PDI-DAE-PDI** et 51% pour **DAE-PDI-DAE**).

Il est intéressant de comparer les valeurs de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ pour chaque composé, en fonction de la longueur d'onde d'irradiation comme l'illustre la Figure 70. Pour la dyade **DAE-PDI**, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ diminue avec la longueur d'onde. Ainsi, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ passe de 0,016 à 365 nm à 0,0069 à 640 nm. Sous irradiation à 435 nm, le rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est à peu près du même ordre de grandeur que celui à 575 nm (0,011 contre 0,012 respectivement). Les rendements quantiques $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ de la dyade **DAE-PDI-DAE** suivent la même évolution que ceux de **DAE-PDI** tout en ayant le rendement à 435 nm du même ordre de grandeur que celui à 640 nm cette fois-ci. Pour exprimer cette faible valeur de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 435 nm, nous pouvons avancer l'hypothèse suivante : la réaction de cycloréversion à 435 nm induite par voie indirecte se produit par l'intermédiaire d'un transfert d'énergie du PDI vers le DAE-FF. Or, le transfert d'énergie vers le DAE-FF ne s'effectue pas depuis l'état Franck-Condon du PDI obtenu après excitation à 435 nm mais depuis le premier état électronique excité S_1 relaxé du PDI. Cet état est bien moins énergétique, c'est cette énergie qui est transférée au DAE-FF, plus faible que celle reçue par le PDI, et cela peut conduire à un rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ plus faible malgré l'augmentation de l'énergie d'irradiation.^[82]

4. Photocinétiques des dyades

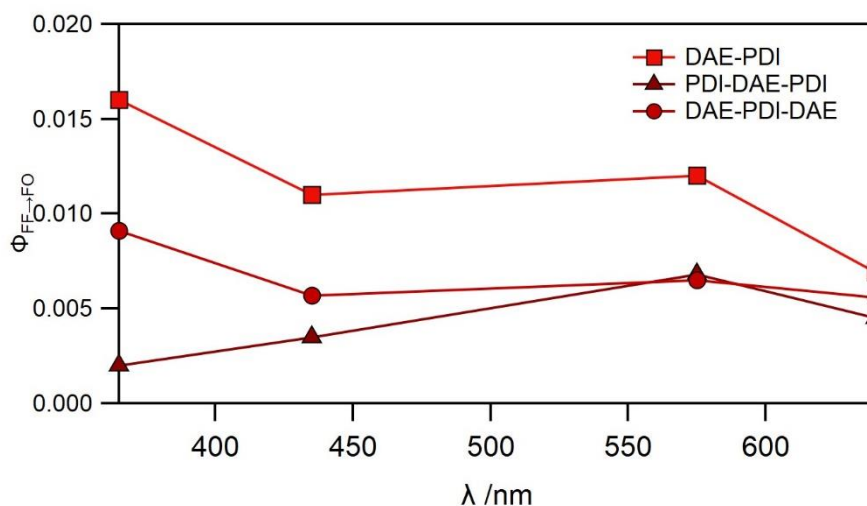


Figure 70. Évolution du rendement quantique de photochromisme de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ en fonction de la longueur d'onde pour les trois dyades en solution dans le THF.

La dyade **PDI-DAE-PDI** peut confirmer cette hypothèse car $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ augmente de 640 à 575 nm puis diminue. La cycloréversion induite par voie indirecte est très présente dans cette molécule car ce sont principalement les PDI, de par leurs coefficients d'absorption molaires très élevés, qui vont absorber la plupart des photons. Ainsi, le DAE sera excité avec des énergies plus faibles que celles utilisées pour l'irradiation.

La comparaison des valeurs de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 640 nm est également instructive, puisque le PDI n'absorbe pas à cette longueur d'onde, c'est donc cette valeur qui nous permettra de juger au mieux de l'efficacité intrinsèque du photochrome. $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est le plus élevé pour **DAE-PDI** avec 0,0069 contre 0,0045 pour **PDI-DAE-PDI** et 0,0056 pour **DAE-PDI-DAE**. La présence de deux PDI entraîne donc une diminution du rendement quantique de photochromisme de cycloréversion. Mais ces valeurs restent proches malgré tout.

Ce nouveau modèle photocinétique nous a ainsi permis d'obtenir des ajustements numériques satisfaisants pour chacune des dyades, avec un nombre N en adéquation avec la structure des dyades.

4.3. Applications aux dyades en NP : obtention d'un "pseudo-ordre zéro"

Comme pour les dyades en solution dans le THF, les photocinétiques sont enregistrées pour chaque dyade en suspensions de NPs dans l'eau. Les mêmes conditions que celles utilisées en solution sont conservées pour induire la réaction de photocyclisation ($\lambda_{irr}=365$ nm et $P_{irr}=1$ mW) et de cycloréversion ($\lambda_{irr}=435$ ou 575 ou 640 nm et $P_{irr}=1$ mW quel que soit la

longueur d'onde d'irradiation). Au vu de la forte densité de PDI en NPs, la cycloréversion induite par excitation indirecte (transfert d'énergie PDI→DAE-FF) sera certainement majoritaire.

Les photocinétiques mesurées pour chacune des dyades sont présentées en Figure 71. Les cinétiques de photocyclisation sont semblables à celles obtenues en solution dans le THF. Il en est de même pour celles sous irradiation à 640 nm, correspondant à la réaction de cycloréversion par absorption directe des DAE-FF. En revanche, les photocinétiques enregistrées sous irradiation à 435 et 575 nm présentent des profils différents. Nous voyons apparaître une première évolution linéaire suivie d'une courbure avant d'atteindre zéro. La partie linéaire est une cinétique de "pseudo ordre zéro". L'utilisation du modèle photocinétique nous permet d'ajuster numériquement l'ensemble des profils temporels expérimentaux de façon très satisfaisante, et de déterminer les rendements quantiques pour la photocyclisation et la cycloréversion à chacune des longueurs d'ondes employées, ainsi que N le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI. Ces résultats sont regroupés dans le Tableau 17. Les rendements quantiques de photocyclisation $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ à 365 nm sont plus faibles que ceux obtenus en solution dans le THF mais le même ordre est respecté. Il en est de même pour $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 365 nm. Le nombre N est estimé à 200 pour **DAE-PDI**, 250 pour **PDI-DAE-PDI** et 350 pour **DAE-PDI-PDI** pour la détermination de ces rendements quantiques, mais leur modification n'a pas tellement d'impact dans la détermination des rendements. Ces valeurs sont cohérentes avec celles déterminées précédemment

Les rendements quantiques de photocyclisation $\Phi_{FO \rightarrow FF}$ à 365 nm sont plus faibles que ceux obtenus en solution dans le THF mais le même ordre entre dyades est conservé. Il en est de même pour $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 365 nm. Le nombre N est estimé à 200 pour **PDI-DAE**, 250 pour **PDI-DAE-PDI** et 350 pour **DAE-PDI-DAE**, mais ces valeurs n'ont pas d'impact réel sur les valeurs des rendements quantiques déterminés. Celles-ci sont cohérentes avec celles déterminées précédemment en solution.

4. Photocinétiques des dyades

Tableau 17. Valeurs des rendements quantiques de photochromismes $\Phi_{FO \rightarrow FF}$, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ et de N le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI à différentes longueurs d'onde pour les dyades **PDI-DAE**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** en suspension colloïdale de NPs dans l'eau.

λ_{irr} /nm		PDI-DAE	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
365	$\Phi_{FO \rightarrow FF}$	0,075±0,002	0,14±0,05	0,045±0,001
	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,0083±0,0003	0,005±0,0006	0,013±0,001
	N	200	200	350
435	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,0032±0,003	0,0025±0,0003	0,0033±0,0003
	N	20	20	40
575	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,0052±0,005	0,0035±0,0004	0,0023±0,0003
	N	20	20	90
640	$\Phi_{FF \rightarrow FO}$	0,0060±0,0007	0,0045±0,0004	0,0034±0,0004
	N	—	—	—

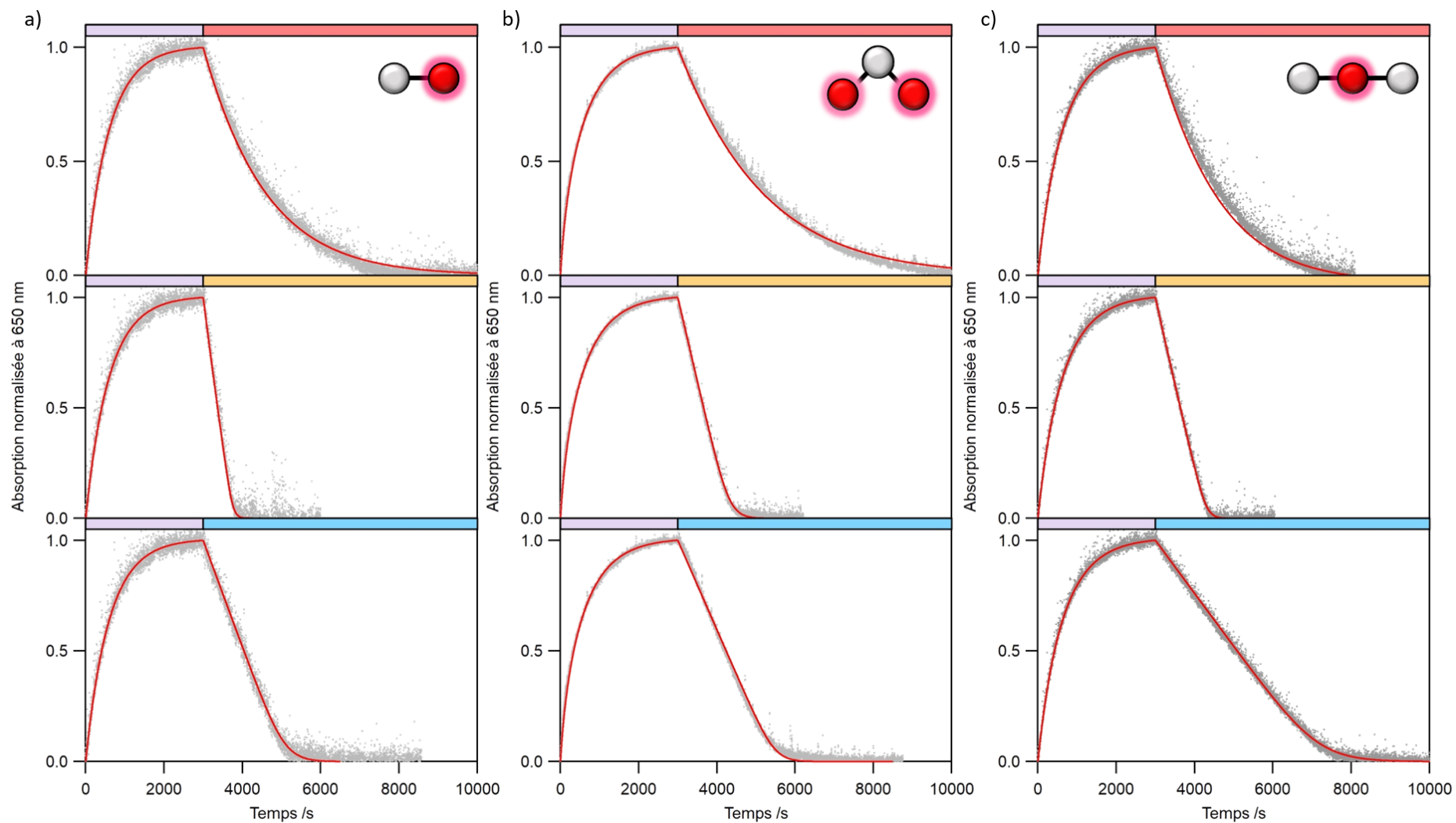


Figure 71. Photocinétiques (point noirs) pour les dyades a) **PDI-DAE**, b) **PDI-DAE-PDI** et c) **DAE-PDI-DAE** en suspension colloïdale de NPs dans l'eau, sous irradiation à 365 nm (violet), 435 nm (bleu clair), 575 nm (orange) et 640 nm (rouge) et ajustements numériques (trait rouge plein). Puissance d'irradiation $P = 1$ mW pour chaque longueur d'onde d'irradiation.

En revanche, les valeurs de N déterminées chutent drastiquement lorsque l'on s'intéresse aux photokinétiques de cycloréversion à 435 et 575 nm. N est estimé à 20 pour **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** et entre 40 et 90 pour **DAE-PDI-DAE** selon la longueur d'onde. Ces valeurs sont très éloignées de celles obtenues pour la photocyclisation ou de celles estimées à l'aide des diagrammes de corrélation fluorescence / taux de conversion (voir partie précédente) ou par le calcul de la sphère de Förster. Ce nombre N étant relié à la courbure en fin de photokinétique, il est décorrélié de la détermination du rendement quantique. Selon toute vraisemblance, ce nombre N est artificiellement faible à cause d'une limitation instrumentale due à la diffusion et à l'agitation de la solution en cours de mesure. L'agitation de la solution, bien que vigoureuse, est probablement limitante pour cette photokinétique de fin de réaction : en fin de photokinétique, une très faible proportion de NPs reste à convertir et nécessitent d'être irradiées par le faisceau de la lampe. C'est principalement l'agitation qui gouverne la courbure observée en fin de réaction. Le "pseudo-ordre zéro" caractéristique des photokinétiques des dyades en NPs est donc un excellent révélateur des processus de transfert d'énergie entre PDI et DAE FF, mais ne permet pas de déterminer avec précision ce paramètre N .

En revanche, les rendements quantiques de cycloréversion sont déterminés avec précision. La comparaison des valeurs de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ pour chaque composé et suivant la longueur d'onde d'irradiation, comme l'illustre la Figure 72, peut nous renseigner sur les processus mis en jeu. Contrairement aux valeurs en solution, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ décroît de 640 à 435 nm pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** et de 640 à 575 nm pour **DAE-PDI-DAE**. À 640 nm, seuls les DAE absorbent et les valeurs obtenues en NPs sont du même ordre de grandeur que celles déterminées en solution. En revanche, les valeurs de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 575 nm en NPs sont plus faibles que celles obtenues en solution. Tout d'abord, la densité de molécule en NPs est très élevée et la cycloréversion activée par excitation indirecte des DAE-FF sera la voie privilégiée. Nous pouvons alors avancer la même hypothèse que celle en solution, à savoir une énergie d'excitation transférée PDI \rightarrow DAE-FF plus faible que celle de la source d'irradiation, contribuant à un rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ plus faible qu'attendu.^[82] Par ailleurs, comme les molécules sont en NPs, nous pouvons imaginer que d'autres voies de désexcitation s'ouvrent pour le DAE-FF et entrent en compétition avec la réaction de cycloréversion, expliquant ainsi une diminution du rendement quantique $\Phi_{FF \rightarrow FO}$.

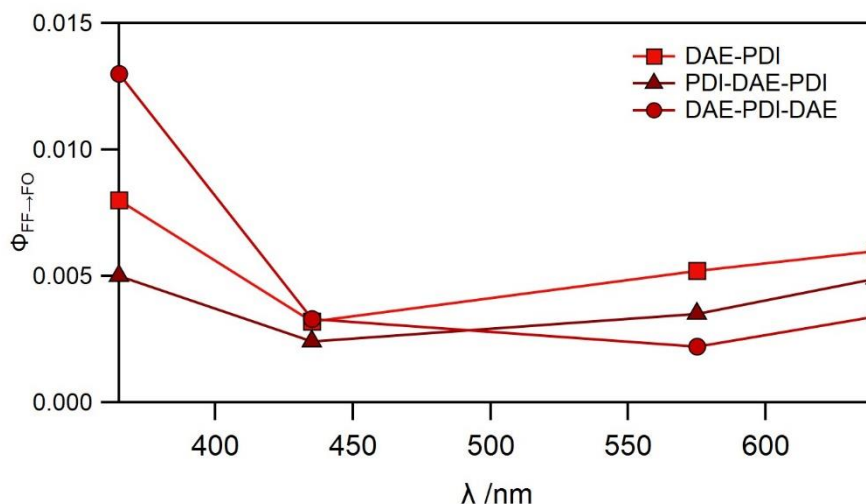


Figure 72. Évolution du rendement quantique de photochromisme de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ en fonction de la longueur d'onde pour les trois dyades en solution dans le THF.

Pour la dyade **DAE-PDI-DAE**, nous observons une augmentation de $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ à 435 nm par rapport à ceux à 575 et 640 nm. Cette observation n'est pas compatible avec l'hypothèse avancée précédemment, mais la valeur obtenue est proche de celles des autres molécules. À 435 nm, les trois composés sont exclusivement excités par l'intermédiaire des PDI, ce qui conduit à la même valeur de rendement quantique de photochromisme de cycloréversion.

Nous pouvons également remarquer que malgré des rendements quantiques $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ plus faibles à 575 nm qu'à 640 nm, la réaction de cycloréversion est plus rapide sous irradiation à 575 nm. En effet, la grande densité de PDI au sein de la NP joue un puissant rôle d'antenne qui augmente artificiellement le coefficient d'absorption molaire de la molécule de DAE qui devient plus conséquent.

Enfin, à 365 nm, $\Phi_{FF \rightarrow FO}$ est plus élevé qu'aux autres longueurs d'onde, pour l'ensemble des dyades. À ces longueurs d'ondes, c'est le DAE FF qui absorbe principalement (le coefficient d'absorption molaire du PDI est faible), c'est donc une réouverture de cycle par absorption directe qui a principalement lieu. Ceci est confirmé par l'allure de la courbe photocinétique mesurée, conforme à ce qui est attendu pour une réaction photochrome simple.

Le nouveau modèle photocinétique nous a donc permis d'estimer les rendements quantiques de photochromisme de photocyclisation et de cycloréversion sur des courbes présentant un effet de "pseudo ordre zéro". Ce modèle reste convenable malgré l'écart à la réalité concernant le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI en NPs, lequel est sous-estimé

pour les réactions de cycloréversion. Il est intéressant de remarquer que, dans un cas comme celui-ci, une simple mesure de la pente du profil photocinétique est suffisante pour accéder au rendement quantique de photochromisme de cycloréversion $\Phi_{FF \rightarrow FO}$.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, la synthèse et l'étude d'un composé photochrome de la famille des **DAE** et d'un **PDI** ont été présentées. Les études photophysiques ont été réalisées à la fois en solution dans le THF et en suspension colloïdale dans l'eau. Nous nous sommes intéressés aux photocinétiques du **DAE**, et ce dérivé présente un bon caractère photochrome à la fois en solution et en NP. Le passage en NPs affecte ses rendements quantiques de photochromisme, ceux-ci étant plus faibles qu'en solution dans le THF. Concernant la molécule de **PDI**, l'introduction de groupements encombrants aux positions "baies" permet de limiter le phénomène d'ACQ, même si le rendement quantique de fluorescence chute lors du passage en NPs. Malgré cette baisse, celle-ci est compensée par le fait que la brillance d'une NP de **PDI** est particulièrement élevée ($B \sim 80 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Ces composés ont par la suite été combinés, après aménagement structuraux, pour fournir trois dyades, **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** avec des ratios photochromes/fluorophores différents. Ces dyades photochromes-fluorophores ont été étudiées, comme les composés modèles, à la fois en solution dans le THF et en suspension colloïdale de NPs dans l'eau. La taille des NPs et le nombre de dyades moléculaires les constituants ont été estimés par diverses techniques (AFM, NTA et DLS) et dépendent de la technique et de la dyade employée (80 ± 30 pour **DAE-PDI-DAE** contre 200 ± 50 pour **PDI-DAE-PDI** en DLS). Comme pour le **PDI** modèle, les rendements quantiques de fluorescence sont plus faibles en NPs qu'en solution (0,93 en solution dans le THF contre 0,1 en NPs) mais ceci est compensé par une brillance plus élevée des NPs qui atteint $B \sim 170 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ pour la dyade **PDI-DAE-PDI**. Les spectres d'absorption de la FO et FF des dyades correspondent à la somme des spectres d'absorption des molécules qui les composent ce qui signifie qu'il y a peu de couplage électronique entre chaque fragment.

Par ailleurs, les dyades photochromes-fluorescentes montre une fluorescence photomodulable : elles émettent quand les DAE sont en FO (avec un spectre d'émission très

proche de celui du **PDI** modèle), et sont non émissives quand ils sont en FF. En solution, l'extinction totale de fluorescence n'est pas atteinte (sauf pour **DAE-PDI-DAE**), et l'émission finale est généralement déterminée par la composition de l'EPS à la longueur d'onde d'irradiation utilisée pour induire la photoconversion de la dyade. En NPs, la fluorescence est totalement éteinte à l'EPS quel que soit la composition des dyades. Les diagrammes de corrélation (fluorescence en fonction du taux de conversion de l'espèce photochrome), nous ont permis de mettre en évidence que plus le nombre de DAE autour du PDI est élevé, plus l'extinction de fluorescence sera efficace. Les diagrammes obtenus en NPs ont confirmé l'assertion précédente et des effets d'amplification géant ont été observés pour les trois dyades. Un faible taux de conversion, inférieur à 5%, de la molécule photochrome est alors nécessaire pour éteindre totalement la fluorescence en NP. Une estimation du nombre N de DAE contenus dans la sphère de Förster a également pu être réalisée à l'aide de ces diagrammes, et c'est la dyade **DAE-PDI-DAE** qui a un nombre N estimé entre 400 et 500 selon la méthode employée. Enfin le profil de réapparition de la fluorescence en fonction de l'énergie lumineuse délivrée à l'échantillon présente une allure sigmoïdale avec un effet de seuil : il faut fournir une certaine quantité d'énergie au système avant qu'il puisse émettre à nouveau. Cet effet pourra être employé pour des applications en microscopie comme présenté dans le chapitre 4.

Cette extinction efficace de la fluorescence sous irradiation est due aux multiples transferts d'énergie intermoléculaires qui ont lieu au sein des NPs. Plus le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI est élevé, plus l'extinction de la fluorescence sera rapide et efficace. Enfin, nous nous sommes penchés sur l'impact que peuvent avoir ces multiples transferts d'énergies sur la réaction photochrome. Dans ce cadre, nous avons introduit un terme relatif aux transferts d'énergie intra- et intermoléculaires dans les équations photocinétiques. Ce modèle a pu être utilisé pour les photocinétiques enregistrées en solution dans le THF et en NPs, pour chacune des dyades, avec un résultat très satisfaisant. De plus, les profils obtenus pour les dyades en NPs présentent, aux longueurs d'ondes où le PDI absorbe, des profils cinétiques avec un "pseudo-ordre zéro" suivi d'une partie incurvée en fin de photocinétique. Ce profil atypique permet une meilleure détermination du rendement quantique de photochromisme de cycloréversion sur la partie linéaire et une estimation (approximative) du nombre N de DAE dans la sphère de Förster des PDI (N varie de 20 à 90

Conclusion

selon la longueur d'onde d'irradiation et la dyade considérée). Pour une meilleure détermination de ce nombre N , il pourrait être intéressant de travailler sur un micro-volume et supprimer la convection qui pourrait être limitante. Des expériences complémentaires, où la fluorescence et le signal d'absorbance pour une cycloréversion seraient enregistrés simultanément, seraient intéressantes pour mieux caractériser les courbures des diagrammes de corrélations en NPs.

Chapitre 3 : Caractérisation des phénomènes de transfert d'énergie par spectroscopie résolue en temps

Table des matières :

1.	DECLINS DE FLUORESCENCE	160
1.1.	Étude en solution	161
1.2.	Étude en NPs	163
2.	ABSORPTION TRANSITOIRE PAR EXCITATION FEMTOSECONDE	166
2.1.	Résultats en solution	168
2.2.	Résultats en suspension colloïdale dans l'eau	181
3.	ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE	190
3.1.	Objectifs de mesures	190
3.2.	Mesures d'anisotropie stationnaire	191
3.3.	Mesures d'anisotropie résolue en temps	196
	CONCLUSION	199

Dans l'optique de caractériser au mieux la dynamique à l'état excité des dyades DAE/PDI, il est nécessaire d'utiliser des techniques de spectroscopie résolue en temps. Dans un premier temps, la mesure de déclin de fluorescence (résolution de l'ordre de 20 ps) des différents composés nous permettra de mettre en évidence l'influence de l'environnement et l'effet de la conversion du DAE sur l'émission du PDI à la fois en solution dans le THF et en suspension colloïdale de NPs dans l'eau. Des expériences d'absorption transitoire par excitation femtoseconde nous permettront ensuite d'accéder aux dynamiques ultra-rapides (résolution de l'ordre de 0,1 ps) à l'état excité des composés **PDI** et **DAE** modèle et de la dyade **DAE-PDI** et de caractériser le transfert d'énergie intra- et intermoléculaire du fragment PDI vers le DAE. Enfin, des expériences d'anisotropie de fluorescence pourront montrer le rôle de l'homotransfert entre fluorophores PDI au sein des NPs et également de discuter quant à l'état cristallin ou amorphe des NPs.

1. Déclins de fluorescence

Les mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées grâce à l'excitation d'un laser Titane-Saphir pulsé femtoseconde. Le signal de fluorescence est alors collecté selon la méthode de comptage de photons uniques corrélés en temps (TCSPC).^[227] Les déclins ont été enregistrés pour les molécules **PDI**, **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**, à la fois en solution dans le THF et en suspension colloïdale de NPs dans l'eau. La longueur d'onde d'excitation est fixée à 490 nm. La fluorescence est détectée à 580, 600, 620, 640, 660, 680 et 700 nm au moyen d'un filtre passe-haut (>496 nm) et d'un monochromateur. Les déclins sont alors ajustés numériquement par une somme d'exponentielle convoluée par la fonction instrumentale, selon l'équation suivante :

$$I_{fluor}(t) = IRF(t) \otimes \sum_{i=1}^n a_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (3.1)$$

Avec $I_{fluor}(t)$ l'intensité de fluorescence, $IRF(t)$ la fonction instrumentale, τ_i la $i^{\text{ème}}$ constante de temps de déclin et a_i son coefficient pré-exponentiel respectif.

Il est également intéressant d'introduire la fraction d'intensité f_i définie comme :

$$f_i = \frac{a_i \tau_i}{\sum_{j=1}^n a_j \tau_j} \quad (3.2)$$

1. Déclins de fluorescence

Cette fraction d'intensité permet de rendre compte de la proportion de photons émis correspondant à chaque constante de temps de déclin (lorsque le déclin est multi-exponentiel). En effet, une durée de vie courte avec un grand coefficient pré-exponentiel représente souvent une faible fraction d'intensité par rapport à une durée de vie longue qui possède un plus faible coefficient pré-exponentiel, associée à une fraction d'intensité plus importante.

1.1. Étude en solution

Les déclins de fluorescence pour les molécules **PDI**, **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI** en FO et en solution dans le THF sont présentés en Figure 73. Chacun de ces déclins peut être ajusté numériquement de façon globale à toutes les longueurs d'onde d'émission par une mono-exponentielle et les durées de vie de chaque molécule sont rassemblées au sein du Tableau 18. Un temps de vie de $6,51 \pm 0,04$ ns est identifié pour la molécule **PDI** modèle. Les durées de vie des dyades sont toutes plus courtes que celle du composé modèle, notamment pour la dyade **DAE-PDI-DAE** avec une durée de vie de $5,49 \pm 0,04$ ns. Le calcul des constantes de vitesse radiative k_f et non radiative k_{nr} sont calculées et rassemblées dans le Tableau 18. L'introduction de DAE à un PDI ne semble pas ouvrir de nouvelles voies de désexcitation non radiatives les constantes de vitesse restent du même ordre de grandeur pour la série de composé. Pour déterminer si la FF des DAE à une influence sur la durée de vie du PDI, les déclins de fluorescence des dyades ont été réalisés aux EPS-313. Ainsi, la Figure 74 présente le déclin de fluorescence de **DAE-PDI-DAE** FO et pour un état obtenu après une irradiation à 313 nm pendant 60 s avec une intensité de $5,1 \text{ mW cm}^{-2}$ composé de 80% de DAE en FF et 20% en FO. Les deux déclins se superposent parfaitement et les ajustements numériques sont semblables. Ces résultats confirment que nous sommes dans un cas d'extinction statique de la fluorescence : en effet la distance entre le PDI et le DAE est très faible, et surtout l'absence de modification du déclin de fluorescence montre que le transfert d'énergie intramoléculaire est très efficace, il intervient sur une échelle de temps beaucoup plus courte que la résolution temporelle de notre instrumentation (de l'ordre de 20 ps), ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en DFT présentés dans le chapitre 2 précédent qui prédisent une efficacité proche de l'unité.

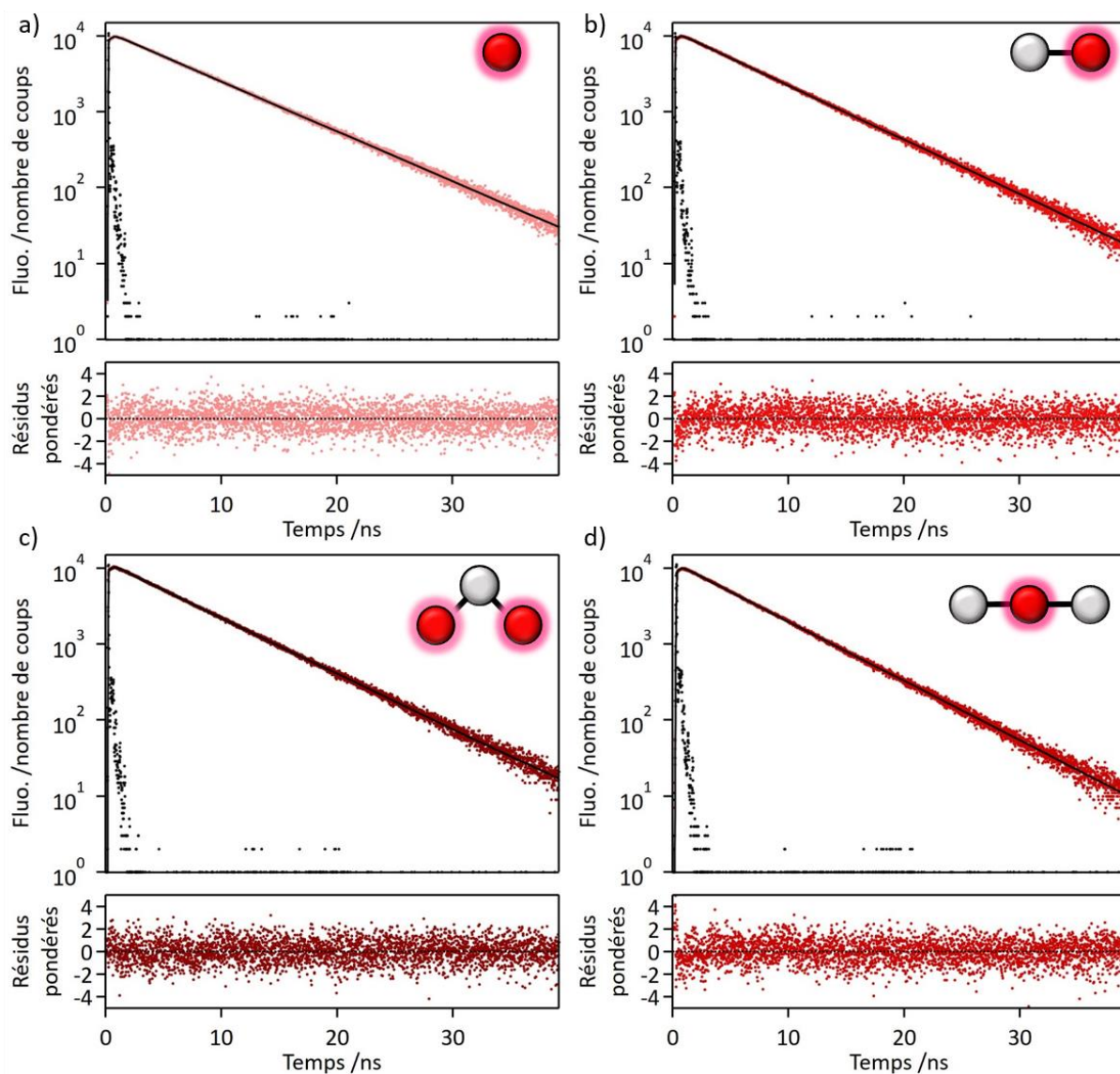


Figure 73. Déclins de fluorescence (points rouges) mesurés à $\lambda_{exc} = 490$ nm et $\lambda_{em} = 600$ nm et ajustements numériques (trait noirs) pour a) **PDI FO**, b) **DAE-PDI FO**, c) **PDI-DAE-PDI FO** et d) **DAE-PDI-DAE FO** en solution dans le THF. La réponse instrumentale (points noirs) à $\lambda_{exc/em} = 490$ nm est obtenue à l'aide d'une solution diffusante de Ludox.

Tableau 18. Durée de vie des composés **PDI FO**, **DAE-PDI FO**, **PDI-DAE-PDI FO** et **DAE-PDI-DAE FO** en solution dans le THF et leurs constantes de vitesses radiative k_f et non radiatives k_{nr} .

	PDI	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
τ / ns	$6,51 \pm 0,04$	$6,00 \pm 0,04$	$5,84 \pm 0,04$	$5,49 \pm 0,04$
k_f / s^{-1}	$1,4 \times 10^8$	$1,5 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$1,7 \times 10^8$
k_{nr} / s^{-1}	$1,1 \times 10^7$	$1,5 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$	$0,9 \times 10^7$

1. Déclins de fluorescence

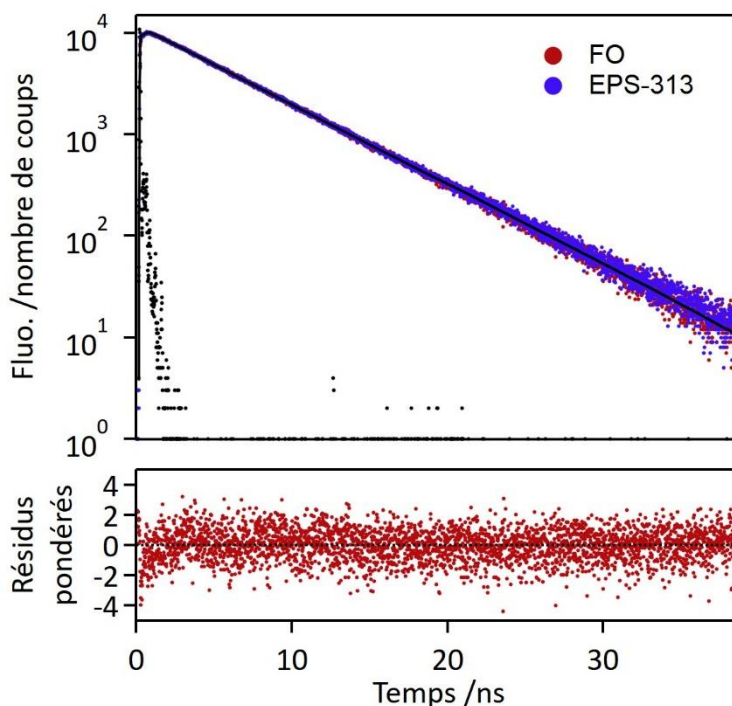


Figure 74. Déclins de fluorescence mesurés à $\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$ et ajustements numériques (trait noirs) pour la dyade **DAE-PDI-DAE** FO (points rouge) et à l'EPS-313 (points bleus) en solution dans le THF. La réponse instrumentale (points noirs) à $\lambda_{exc/em} = 490 \text{ nm}$ est obtenue à l'aide d'une solution diffusante de Ludox. Uniquement les résidus pour la FO sont présentés.

1.2. Étude en NPs

Les déclins de fluorescence pour les molécules **PDI**, **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI** en FO en suspension colloïdale de NPs dans l'eau sont présentés en Figure 75. Contrairement à ceux mesurés en solution, les déclins ne sont plus mono-exponentiels. L'ensemble des constantes de temps de déclin ainsi que les fractions d'intensité associées obtenus après analyse globale à 600 nm sont rassemblées dans le Tableau 19 pour chaque composé. Le déclin du **PDI** est ajusté numériquement par quatre exponentielles, quelle que soit la longueur d'onde d'émission. Ce sont les temps de 4,97 et 2,31 ns qui représentent 90% des photons émis en intensité par la molécule de **PDI** en NPs. Ce raccourcissement des constantes de temps de déclin peut s'expliquer par un environnement très différent de celui de la molécule en solution dans le THF. Pour expliquer le temps très court de 0,04 ns, nous pouvons supposer qu'il correspond aux PDI qui se retrouvent en périphérie des NPs, en contact avec l'eau qui peut être à l'origine d'une inhibition de fluorescence favorisant les désactivations non-radiatives. La constante de temps la plus longue de 4,97 ns peut être attribuée aux molécules qui sont au centre des NPs. Nous pouvons imaginer qu'à mesure que l'on s'éloigne du centre de la NP, la constante de temps de déclin décroît pour atteindre 0,04 ns en périphérie.

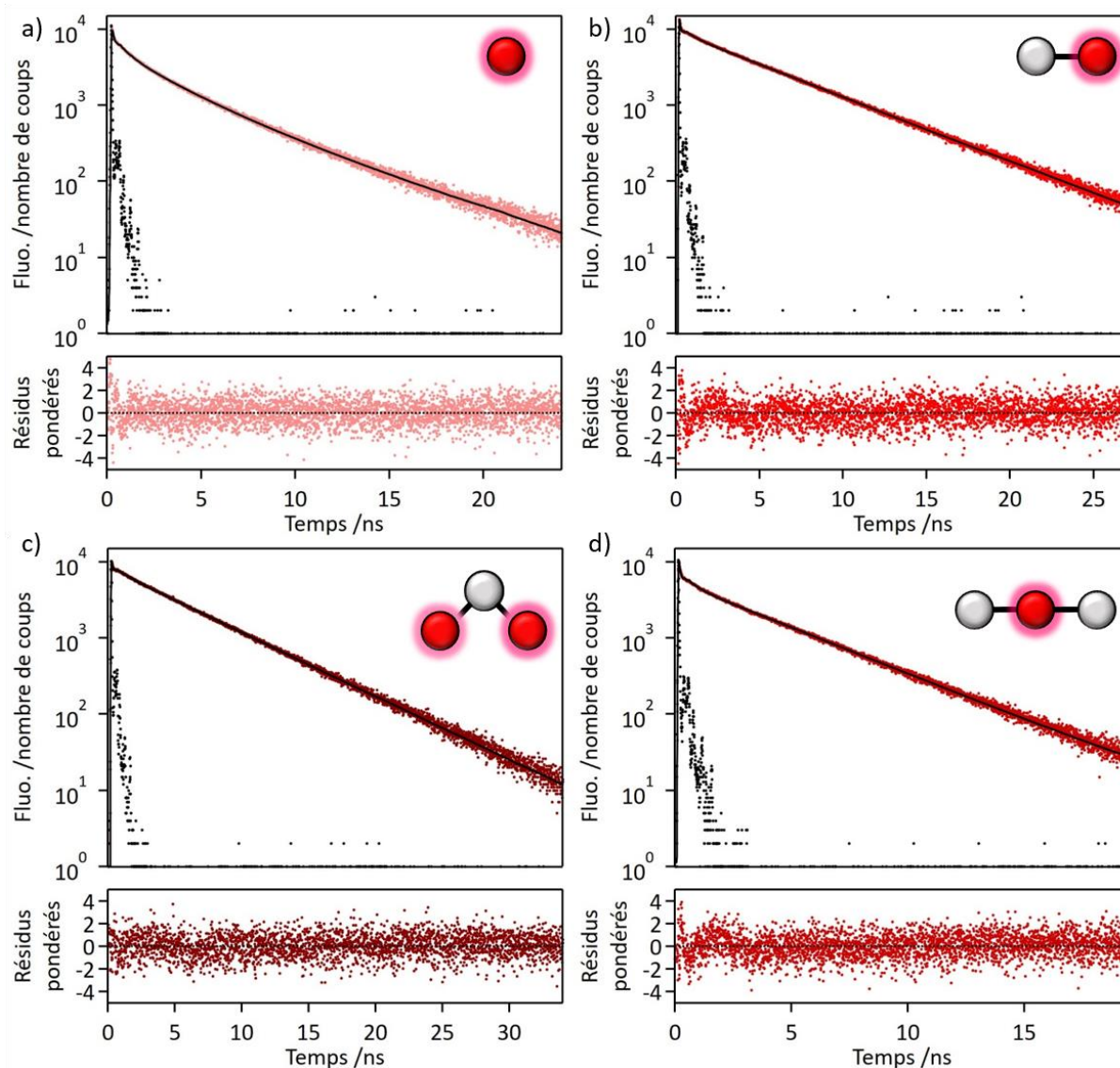


Figure 75. Déclins de fluorescence (points rouges) mesurés à $\lambda_{exc} = 490 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 600 \text{ nm}$ et ajustements numériques (trait noirs) pour a) **PDI FO**, b) **DAE-PDI FO**, c) **PDI-DAE-PDI FO** et d) **DAE-PDI-DAE FO** en suspension colloïdale dans l'eau. La réponse instrumentale (points noirs) à $\lambda_{exc/em} = 490 \text{ nm}$ est obtenue à l'aide d'une solution diffusante de Ludox.

Concernant les dyades en FO, elles présentent toutes un déclin ajusté numériquement par une somme de trois exponentielles. Elles possèdent chacune un temps long qui représente plus de 90% de l'intensité d'émission et deux autres constantes de temps de déclin, à 0,49-0,57 ns et 30-50 ps. C'est la dyade **PDI-DAE-PDI** qui possède la plus longue composante de temps à 5,18 ns suivi de **DAE-PDI** à 5,03 ns puis **DAE-PDI-DAE** avec une composante temporelle à 3,60 ns. La présence de nombreux DAE autour d'un PDI affecte donc grandement la constante de temps principale. Comme dans le cas des NPs de **PDI**, nous pouvons faire l'hypothèse que ces temps longs correspondent à ceux des molécules situées au centre des NPs, et la

1. Déclins de fluorescence

composante de temps la plus courte à la population de molécules qui sont en périphérie des NPs.

Tableau 19. Constantes de temps de déclin, facteurs pré exponentiels normalisés et fractions d'intensité correspondantes obtenus après analyse globale à 600 nm pour les composés **PDI FO**, **DAE-PDI FO**, **PDI-DAE-PDI FO** et **DAE-PDI-DAE FO** en suspension colloïdale de NPs dans l'eau.

	PDI	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
τ_1 / ns	4,97	5,03	5,18	3,60
a_1	0,03	0,37	0,15	0,20
f_1	0,52	0,96	0,97	0,92
τ_2 / ns	2,31	0,57	0,55	0,49
a_2	0,11	0,03	0,01	0,06
f_2	0,38	0,03	0,02	0,06
τ_3 / ns	0,44	0,05	0,03	0,05
a_3	0,12	0,60	0,84	0,74
f_3	0,08	0,01	0,01	0,02
τ_4 / ns	0,04			
a_4	0,74	—	—	—
f_4	0,08			

Enfin, nous avons essayé d'étudier l'effet des DAE FF sur les déclins de fluorescence des dyades, mais sans succès. En effet, en convertissant les dyades en FF au sein des NPs, le laser d'excitation conduit spontanément à la réaction de cycloréversion conduisant à l'enregistrement d'un déclin de fluorescence de la dyade FO. Par ailleurs, nous avons essayé de réaliser des manipulations de déclins de fluorescence en utilisant un mode d'acquisition permettant d'enregistrer simultanément les macro- et micro-délais temporels, pour permettre la reconstruction des déclins de fluorescence au fur et à mesure de la photoconversion, mais sans succès pour le moment. Ce mode devra être exploré dans le futur pour évaluer l'impact de la photoconversion sur la dynamique de fluorescence des NPs.

Pour conclure, ces mesures de déclins de fluorescence nous ont permis de déterminer les composantes de temps de déclin de fluorescence du **PDI** modèle ainsi que ceux des trois dyades à la fois en solution et en NP. Nous avons pu montrer que si le déclin est mono-exponentiel en solution, il devient multi-exponentiel sous forme de NPs, probablement à cause d'une variation de l'environnement des fluorophores PDI au cœur ou en périphérie des NPs.

Par ailleurs, le transfert d'énergie intramoléculaire est extrêmement efficace car la durée de vie des dyades n'est pas affectée par la présence de DAE FF, ce qui signifie que ce processus intervient à des échelles de temps beaucoup plus courtes que la résolution temporelle de notre instrument (< 20 ps).

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

Les expériences d'absorption transitoire ultra-rapide ont été réalisées au laboratoire LASIRE à Lille en collaboration avec le Dr. Michel Sliwa. Nous avons étudié le composé **PDI** en solution et en NP et la dyade **DAE-PDI** en FO et à l'EPS-365 en solution et en NP, en les excitant à 435 nm. Le composé **DAE** a lui été étudié à l'EPS-365 uniquement en solution en l'excitant à 575 nm. Nous avons choisi d'exciter la dyade à 435 nm car nous pouvons considérer que l'absorption de la partie photochrome, quelle que soit sa forme, est négligeable à cette longueur d'onde. Ainsi nous pourrions observer sélectivement la dynamique du fluorophore et la comparaison des cinétiques lorsque le DAE est sous forme FO et FF nous renseignera sur le mécanisme d'extinction de fluorescence et le temps caractéristique du transfert d'énergie **PDI**→**DAE**-FF. Par ailleurs, nous avons fait le choix de nous concentrer uniquement sur la réaction de cycloréversion FF→FO du **DAE** en l'excitant à 575 nm. Comme cette molécule possède deux conformères en FO (parallèle et anti-parallèle) et que la FF absorbe également dans l'UV nous avons décidé de ne pas étudier la réaction de photocyclisation elle-même, qui sort du cadre de notre travail, du fait d'interprétations trop complexes et de l'influence très limitée de cette dynamique sur les processus de transfert d'énergie.^[68-70] Le montage utilisé est présenté en Figure 76. Un laser à 800 nm délivre des impulsions (1 kHz, 1 mJ) et est divisé en deux, 90% est injecté dans un oscillateur paramétrique amplifié (OPA) pour générer la longueur d'onde d'excitation de pompe choisie (435 nm, 120 fs FWHM, 1 μJ, 300 μm FWHM au niveau de l'échantillon), 10% sert à générer le continuum de lumière blanche femtoseconde, i.e. le faisceau de sonde. Les deux faisceaux sont focalisés au même point de l'échantillon (300 μm FWHM). Les impulsions de sonde sont retardées par rapport au faisceau pompe grâce à une ligne à retard. Après passage dans l'échantillon, le faisceau sonde est collecté par une caméra CCD. Les spectres d'absorption transitoire alors obtenus sont présentés en unité de variation d'absorbance, comme la différence d'absorption avec ou sans excitation de pompe soustraite du bruit de fond et du signal de fluorescence. Chaque spectre correspond à un délai différent

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

entre la pompe et la sonde, ce qui permet de suivre l'évolution de la dynamique des états excités.

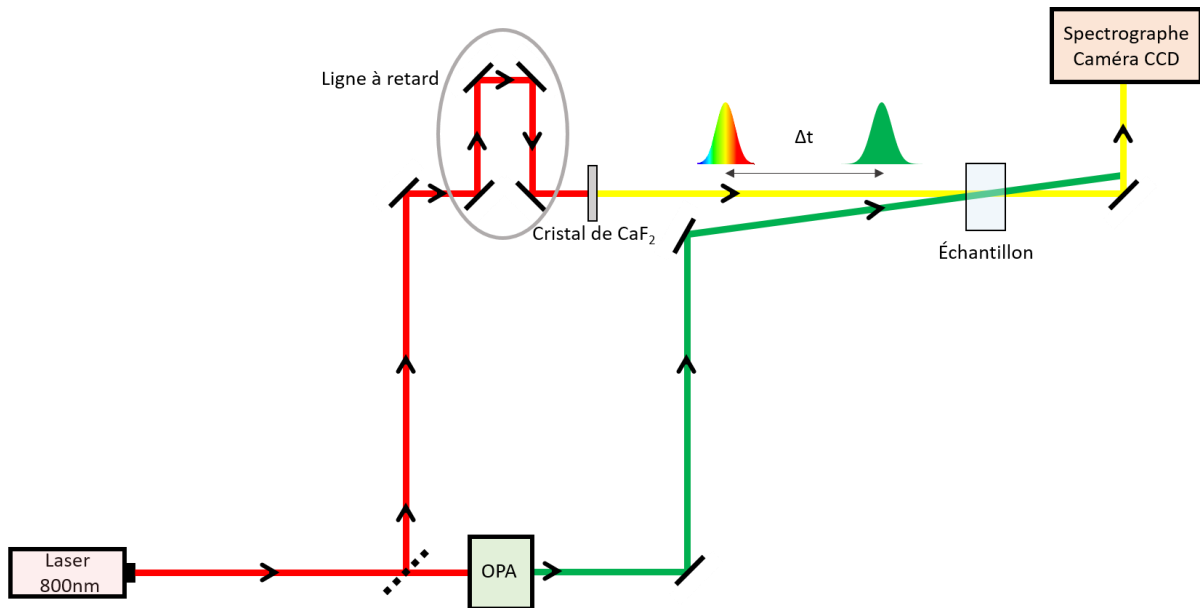


Figure 76. Schéma du montage simplifié d'absorption transitoire ultra-rapide du laboratoire LASIRE à Lille. Le laser à 800 nm délivre une impulsion qui après passage dans l'OPA permet d'obtenir une impulsion à la longueur d'onde désirée. Le faisceau de sortie est ensuite divisé en deux : le faisceau pompe (en vert) est directement focalisé sur l'échantillon, alors que la deuxième partie du faisceau traverse un cristal de CaF₂ pour donner la sonde (en jaune) qui, après une ligne à retard, est focalisée sur l'échantillon. Le faisceau sonde est ensuite collecté par une caméra CCD.

Les résultats obtenus pour les molécules étudiées seront présentés en solution dans le THF puis en suspensions colloïdales de NPs dans l'eau.

2.1. Résultats en solution

2.1.1. Cas du composé **PDI** modèle

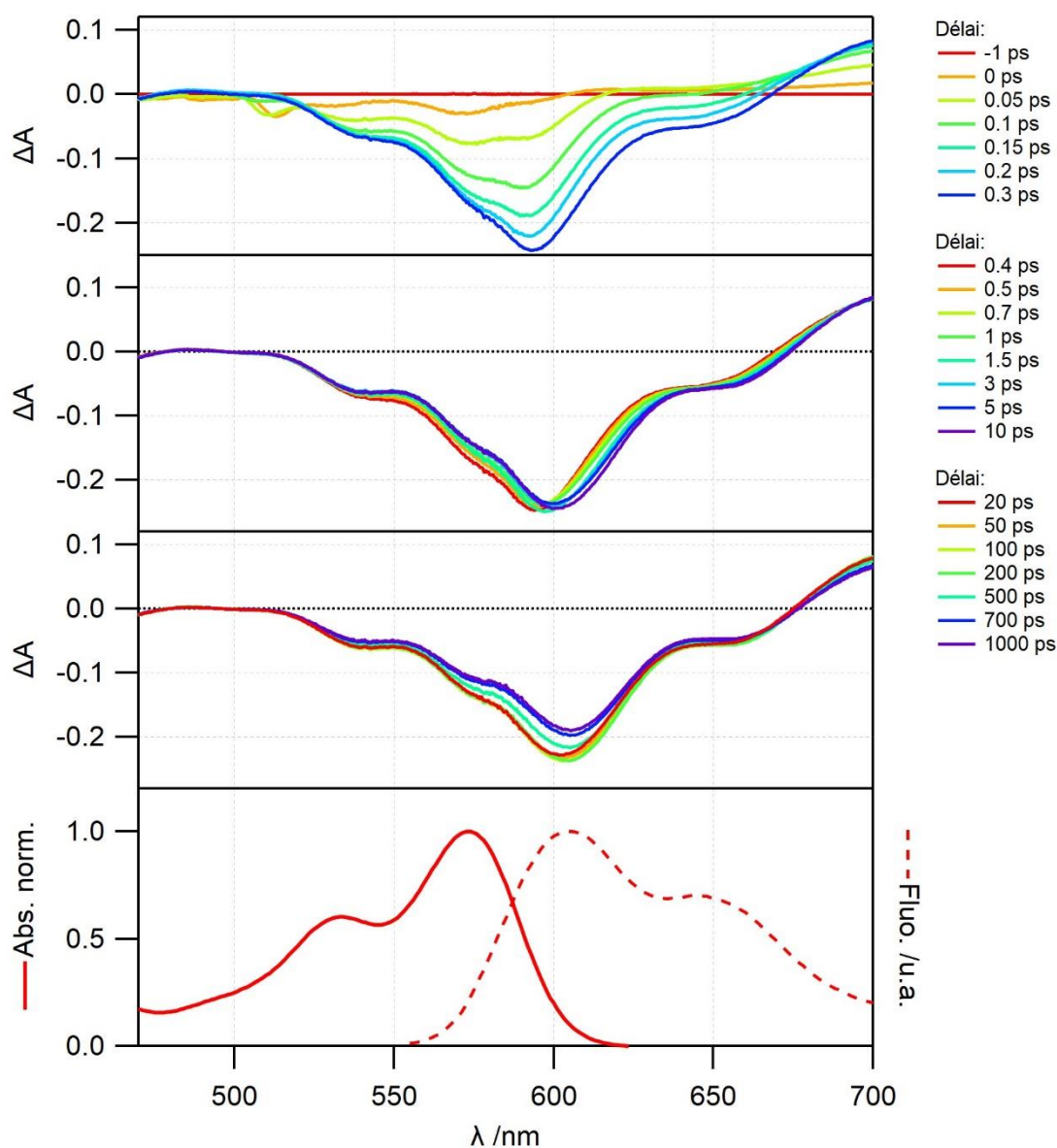


Figure 77. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans le THF pour **PDI** pour différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 435 nm avec une puissance de $1,15 \mu\text{J}$ par impulsion). Les trois cadres supérieurs montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 1000 ps). Le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) de la molécule **PDI** en solution dans le THF.

La Figure 77 présente les spectres de variation d'absorption du composé **PDI** en solution dans le THF sous excitation à 435 nm qui peuple majoritairement l'état électronique S_2 . Dans la largeur d'impulsion (150 fs), nous pouvons observer tout d'abord l'apparition en quelques centaines de femtosecondes d'une large bande négative couvrant le domaine spectral de 510 à 670 nm avec un extrémum à 590 nm pour le spectre de différence à 300 fs. Cette large bande

correspond à la bande de dépopulation de l'état fondamental et également à la bande d'émission stimulée. Le spectre de différence à 300 fs est aussi caractérisé par une bande positive qui est attribuable à l'absorbance d'espèces excités, cette bande commence à 670 nm et s'étend au-delà. Lors de l'apparition des bandes négatives, nous pouvons noter l'apparition d'un premier extremum aux temps très courts (entre 0 et 0,1 ps) à 570 nm qui correspond une bande de dépopulation qui se forme instantanément (extremum identique au spectre d'absorption stationnaire, Figure 77 cadre inférieur) puis est remplacé par un second extremum à 590 nm dû à la formation de la bande d'émission stimulée. Cette bande d'émission stimulée est spécifique de l'état S_1 et très semblable au spectre d'émission stationnaire. Ce changement de maximum traduit donc la dynamique de conversion interne de l'état excité S_2 vers l'état S_1 qui permet ensuite l'observation de l'émission stimulée. Cette dynamique a un temps caractéristique plus rapide que la résolution temporelle et ne sera pas ajustée lors des études cinétiques (i.e. elle sera incluse dans la réponse instrumentale). À 300 fs le spectre de variation d'absorption est essentiellement assigné à l'absorption et l'émission stimulée de l'état S_1 et la dépopulation de l'état S_0 . Nous pouvons également remarquer que, sur la gamme de temps comprise entre 0,4 et 10 ps, un déplacement bathochrome de la bande négative de 590 à 600 nm sans diminution des autres bandes positives. Cette dynamique est associée à la relaxation vibrationnelle de l'état S_1 sans retour vers l'état fondamental.^[228,229] Pour des temps supérieurs à 10 ps, l'ensemble des bandes déclinent ce qui indique un repeuplement de l'état fondamental. Le processus de relaxation n'est pas terminé au-delà des 2000 ps, ce qui est cohérent avec la durée de vie du **PDI**, mesuré à 6,5 ns via les mesures de déclin de fluorescence. Il existe donc deux temps caractéristiques pour l'évolution de l'état S_1 . Pour obtenir une description plus quantitative de la dynamique de l'état excité du **PDI** en solution dans le THF, l'évolution temporelle des variation d'absorbance pour plusieurs longueurs d'ondes est tracée et ajustée par une somme de deux exponentielles (analyse globale, le deuxième temps est fixé à 6,5 ns) convoluée par une impulsion gaussienne de largeur 110 fs FWHM (i.e. la largeur temporelle de l'impulsion étant de 110 fs FWHM, un signal instantané de type Dirac conduit suite à sa convolution avec une fonction gaussienne à l'observation d'une montée du signal de type sigmoïde en 300 fs). Cette évolution est présentée en Figure 78.a et les ajustements numériques ont donné un temps caractéristique de 500 fs pour la relaxation vibrationnelle de S_1 . Le tracé des valeurs des facteurs pré-exponentiels des deux temps pour chaque longueur d'onde lors de l'ajustement en analyse globale (i.e. les deux temps sont les

mêmes pour toutes les longueurs d'onde, seuls les facteurs pré-exponentiels peuvent varier) permet d'obtenir les spectres associés à l'évolution temporelle de la composante à 500 fs (DAS, decay associated spectra). Sa forme est similaire à une fonction dérivée (positive et négative) caractéristique d'une relaxation vibrationnelle. Le DAS du temps de 6,5 ns possède le même extrémum que le spectre d'émission inversée, il est caractéristique de l'état S_1 relaxé (froid vibrationnellement).

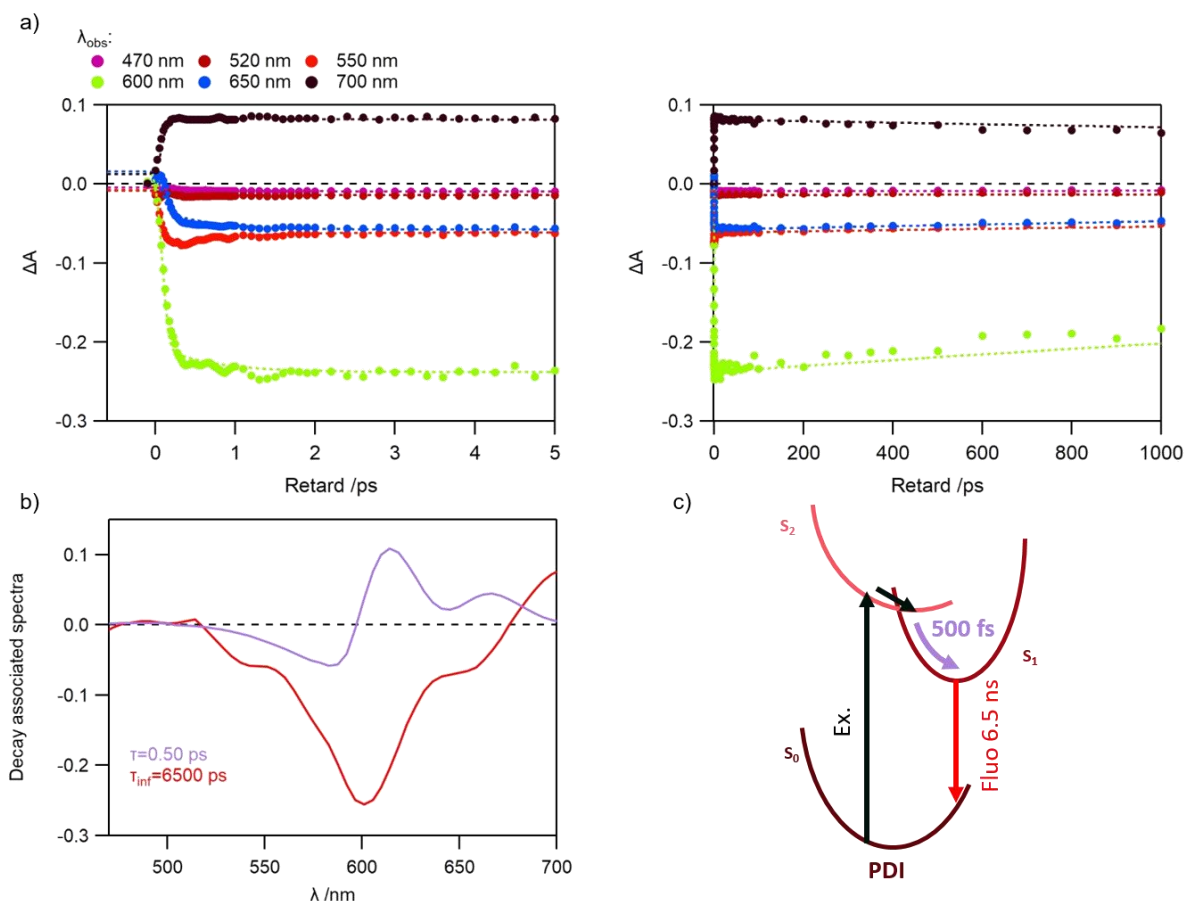


Figure 78. a) Profils temporels de variation d'absorption de **PDI** en solution dans le THF durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes d'observations et ajustements numériques associés avec un modèle à une exponentielle convoluée à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **PDI** en solution dans le THF. c) Mécanisme proposé pour la désactivation de **PDI** en solution dans le THF après excitation à 435 nm.

La Figure 78.c, présente alors le schéma de la dynamique complète du **PDI** après excitation à 435 nm. L'excitation vers l'état S_2 intervient dans un premier temps, suivie d'une conversion interne et relaxation vibrationnelle en 500 fs qui conduit à l'état S_1 . Le composé **PDI** peut alors se désactiver vers l'état fondamental par voie radiative ($\Phi_{\text{fluo}}=0,91\pm 0,09$, cf. chapitre 2) et non radiative avec un temps de déclin de 6,5 ns.

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

2.1.2. Cas du composé **DAE** modèle

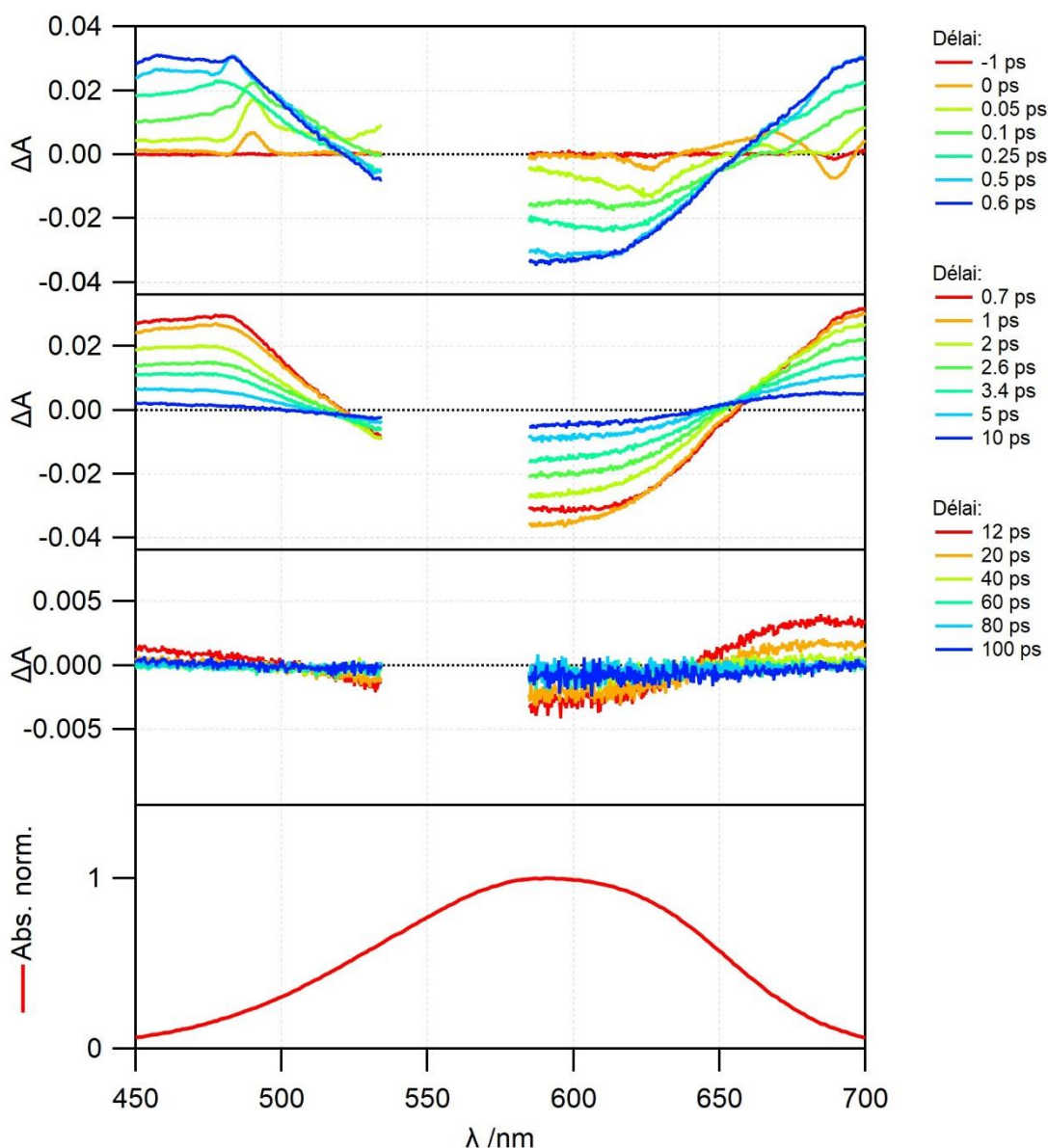


Figure 79. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans le THF pour **DAE** à l'EPS-365 avec différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 570 nm avec une puissance de $1 \mu\text{J}$ par impulsion). Les trois cadres supérieurs montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,6 ps, 0,7 à 10 ps et 12 à 100 ps). Le cadre inférieur rappelle le spectre d'absorption (trait plein rouge) de la molécule **DAE** à l'EPS-365 en solution dans le THF.

La Figure 79 présente les spectres d'absorption différentielle en solution dans le THF pour **DAE** à l'EPS-365 après excitation à 570 nm. Juste après l'impulsion, nous observons l'apparition d'une bande négative de 520 à 660 nm correspondant à la dépopulation de l'état fondamental. Deux autres bandes positives apparaissent également, une première de 450 à 520 nm et enfin une dernière débutant à 660 nm. Elles correspondent à l'absorption de l'états excité S_1 . En effet, au-delà de 0,5 ps, cette bande continue d'augmenter jusqu'à environ 1 ps. Cette augmentation

correspond à la transition de l'état 1B vers l'état 2A. Puis au-delà de 1 ps, les bandes déclinent et la dynamique de désexcitation est terminée au bout de 100 ps. Nous pouvons aussi noter qu'il est possible de déterminer une valeur approchée du rendement quantique de photochromisme pour la réaction de cycloréversion en utilisant le maximum de la bande d'absorption. Le ratio entre sa valeur juste après excitation ($t = 0,5$ ps) et à 100 ps correspond à la quantité de forme FF qui n'est pas revenue à l'état fondamental, i.e. qui s'est transformée en FO suite à l'impulsion laser. Celui-ci est estimé à environ 3% de l'état fondamental, ce qui est globalement compatible avec la valeur de rendement quantique de photochromisme pour la réaction de cycloréversion déterminée à 0,015 dans le Chapitre 2.

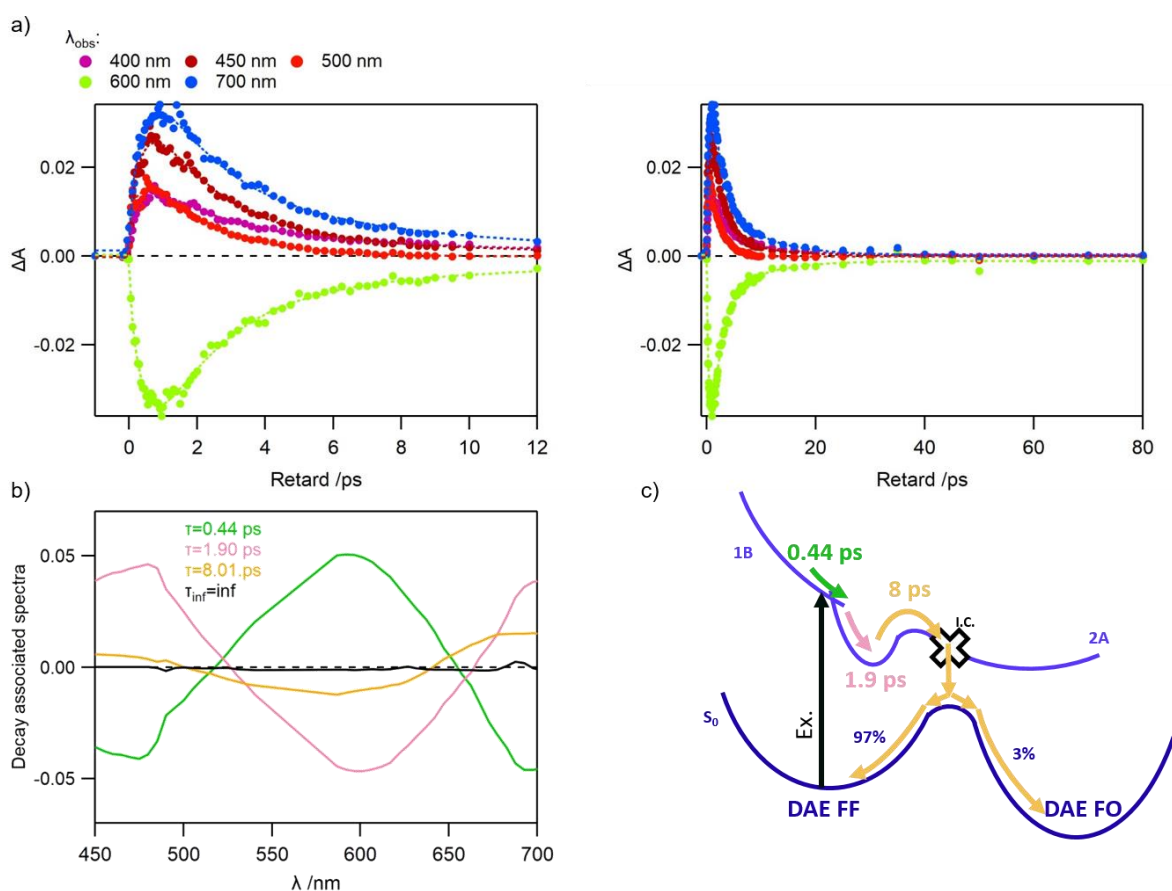


Figure 80. a Profils temporels de variation d'absorption de **DAE** à l'EPS-365 en solution dans le THF durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à trois exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **DAE** à l'EPS-365 en solution dans le THF. c) Mécanisme proposé pour la désexcitation de **DAE** FF en solution dans le THF après excitation à 570 nm. L'intersection conique est représentée par un croix.

Comme pour la molécule de **PDI**, l'évolution temporelle de l'absorption différentielle est tracée à plusieurs longueurs d'ondes choisies comme le montre la Figure 80.a, puis ajustée

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

numériquement de façon globale en utilisant trois exponentielles gaussiennes. L'ajustement fournit trois temps caractéristiques de 440 fs, 1,90 ps et 8,01 ps.

Le temps court de 440 fs est attribuable à la conversion interne de l'état 1B vers l'état 2A, car c'est en ce temps caractéristique que la bande attribuable à l'état 2A augmente. En analysant les DAS de la Figure 80.b, une bande négative s'observe à partir de 660 nm, ce qui correspond bien à un peuplement de l'état 2A.

Le temps de 1,9 ps est quant à lui attribuable à la relaxation de l'état 2A vibrationnel chaud vers l'état 2A relaxé. Enfin, le temps le plus long correspond au passage de l'état 2A relaxé à l'état fondamental passant la barrière d'énergie potentielle pour atteindre l'intersection conique et rejoindre l'état fondamental S_0 en ayant 3% de chance de donner la FO du DAE. Ces deux autres temps, de 1,9 et 8 ps correspondent bien à des temps de déclin pour chaque bande ce qui est aussi en accord avec l'analyse des DAS. Ces temps sont tous compatibles avec ceux décrits dans la littérature.^[71,230] Enfin, la Figure 80.c, présente de manière schématique la dynamique de la désexcitation du **DAE** en FF.

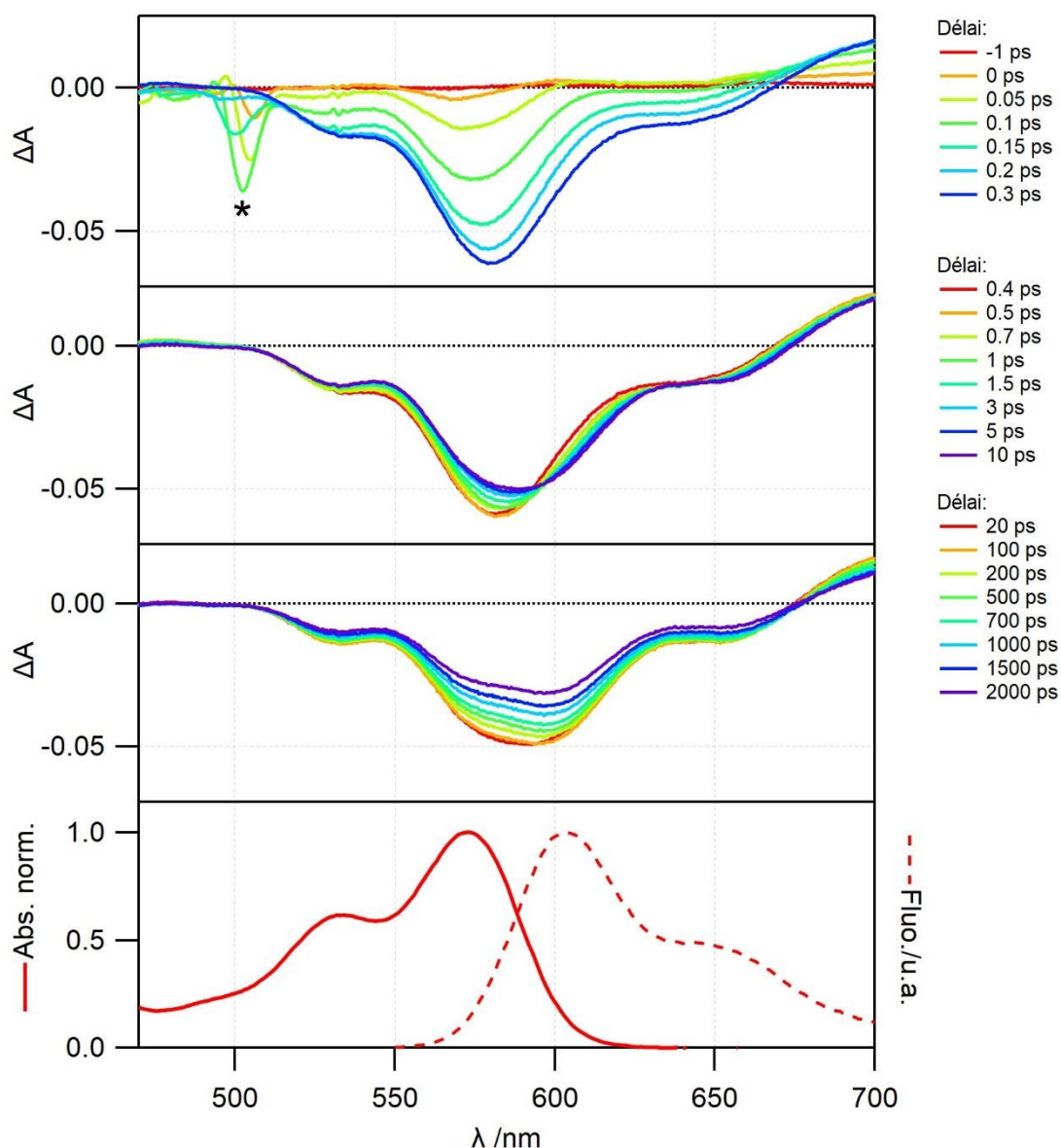
2.1.3. Cas de la dyade **DAE-PDI** FO

Figure 81. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans le THF pour **DAE-PDI** FO avec différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 435 nm à une puissance de 1,15 μ J par impulsion). Les trois cadres supérieurs montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 1000 ps). Le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) de la molécule **DAE-PDI** FO en solution dans le THF. (*=émission Raman stimulée)

Les spectres d'absorption différentielle de la dyade **DAE-PDI** FO en solution dans le THF sous excitation à 435 nm sont présentés en Figure 81. Le DAE n'absorbe pas à 435 nm, c'est donc uniquement le PDI qui est excité. Les spectres mesurés sont comparables à ceux obtenus pour la molécule de **PDI**. On retrouve, après excitation, la large bande négative correspondant à la dépopulation de l'état fondamental et l'émission stimulée qui s'étend de 500 à 670 nm. On retrouve également l'apparition d'une bande positive correspondant à l'absorption de l'état

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

excité S_1 . Nous pouvons observer un décalage bathochrome en moins de 2 ps de l'extremum de la bande négative, qui comme dans le cas du **PDI** modèle peut être attribuable à la relaxation vibrationnelle de S_1 chaud vers S_1 relaxé. On peut remarquer que ce décalage a lieu avec un temps caractéristique plus rapide que dans le cas du PDI modèle et une diminution a lieu en même temps, traduisant un retour à l'état fondamental, et pouvant expliquer le rendement quantique de fluorescence légèrement plus faible ($0,91 \pm 0,09$ pour **DAE-PDI** contre $0,93 \pm 0,07$ pour **PDI**). Au-delà de 20 ps, l'ensemble des bandes décline simultanément. Comme pour **PDI**, le processus de désexcitation n'est pas terminé au bout de 2000 ps car la durée de vie de fluorescence de la dyade **DAE-PDI** est estimée à 6,0 ns.

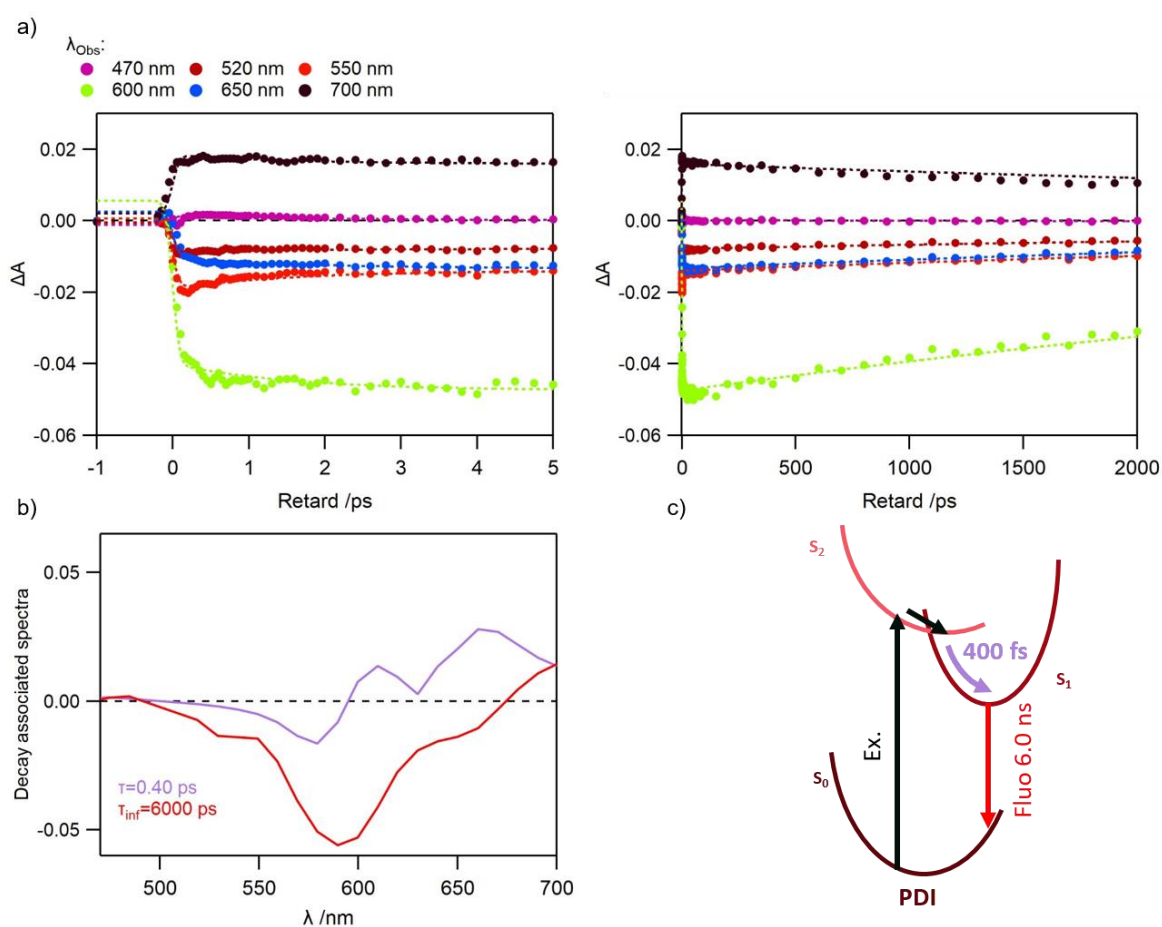


Figure 82. a) Profils temporels de la variation d'absorption de **DAE-PDI** FO en solution dans le THF durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à une exponentielle convoluée à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **DAE-PDI** FO en solution dans le THF. c) Mécanisme proposé pour la désexcitation de **DAE-PDI** OF en solution dans le THF après excitation à 435 nm.

L'analyse de l'évolution temporelle de l'absorption différentielle réalisée à plusieurs longueurs d'ondes est présentée en Figure 82.a. Comme pour **PDI**, l'ajustement numérique est effectué

globalement, à l'aide d'une exponentielle gaussienne qui fournit un temps caractéristique de 400 fs correspondant à la relaxation vibrationnelle de l'état S_1 chaud vers l'état S_1 froid. Cette relaxation est du même ordre de grandeur que pour la molécule de **PDI** (mesurée précédemment à 500 fs). Là encore, une exponentielle avec un temps caractéristique de 6,0 ns est ajoutée pour tenir compte de la durée de vie de fluorescence de la dyade. Les DAS représentés en Figure 82.b sont similaires à ceux obtenus pour **PDI** et permettent de confirmer l'attribution des temps caractéristiques. En résumé, le mécanisme de désexcitation de **DAE-PDI** après excitation à 435 nm est le suivant : la dyade après excitation est portée dans l'état Franck-Condon S_2 , subit une conversion interne en puis une relaxation vibrationnelle de S_1 chaud vers S_1 froid a lieu en 400 ps et revient à l'état fondamental par fluorescence avec un temps caractéristique de 6,0 ns. Ce mécanisme est schématisé en Figure 82.c.

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

2.1.4. Cas de la dyade **DAE-PDI** à l'EPS-365

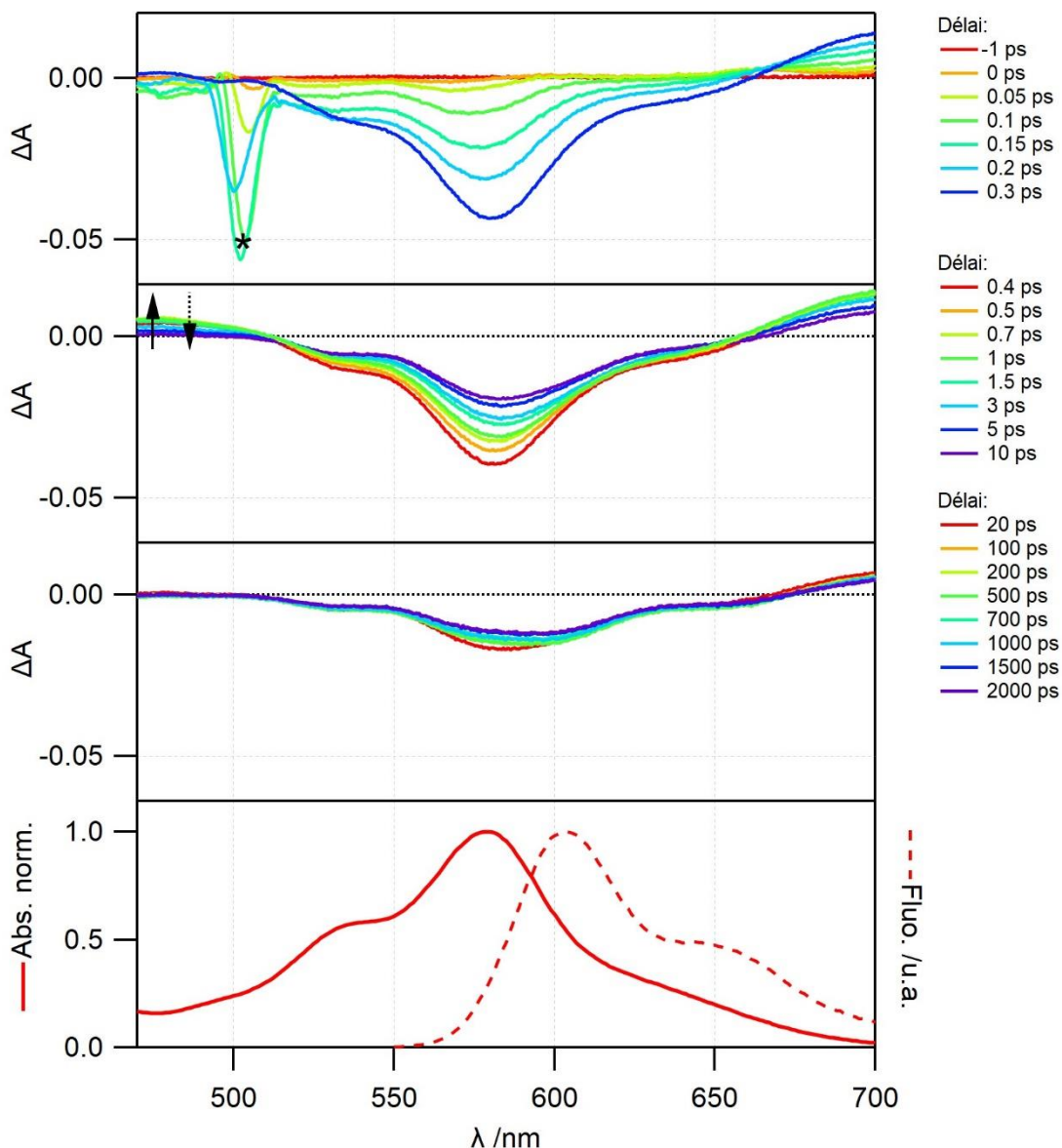


Figure 83. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans le THF pour **DAE-PDI** à l'EPS-365 avec différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 435 nm à une puissance de 1,15 μ J par impulsion). Les trois cadres supérieurs montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 1000 ps). Le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) de la molécule **DAE-PDI** à l'EPS-365 en solution dans le THF. (*=émission Raman stimulée)

Les spectres d'absorption différentielle de la dyade **DAE-PDI** à l'EPS-365 en solution dans le THF sous excitation à 435 nm sont présentés en Figure 83. Comme pour la dyade en FO, la partie DAE n'absorbe pas à 435 nm, c'est donc uniquement le PDI qui est excité. Ainsi, juste après l'excitation, sur la gamme de temps de 0 à 0,3 ps, nous retrouvons l'apparition de la bande négative attribuable à la dépopulation de l'état fondamental et à l'émission stimulée, ainsi que les bandes positives correspondant à l'absorption des états excités. On peut

cependant noter que le minimum de l'émission stimulée est à 570 nm et non à 590 nm / 600 nm après relaxation vers l'état S1 froid. En revanche, sur la gamme de temps de 0,4 à 1,5 ps, l'évolution des signaux est différente de ceux de la dyade **DAE-PDI** FO. Une diminution d'un tiers de la bande négative est observée sur cet intervalle de temps, tandis que la bande positive s'étendant au-delà de 670 nm augmente et une bande positive à 470 nm apparaît. On assigne ce temps à la formation de la forme DAE-FF excitée si l'on compare le spectre de la Figure 79 à 0,7 ps. Le DAE FF se trouve donc excité et dans l'état 2A après un court délai, sur un intervalle temporel identique à la diminution rapide de bande de dépopulation centrée à 570nm, caractéristique du fragment PDI, ce qui constitue une signature du processus de transfert d'énergie de type FRET du PDI (donneur) vers le DAE FF (accepteur) état excité^{1B}, et relaxation rapide vers l'état 2A. Ensuite il y a un déclin de toutes les bandes pour obtenir un spectre à 20 ps similaire au spectre du PDI dans l'état S1 relaxé vibrationnellement (S1 froid), i.e. minima à 600 nm de la bande négative. Au-delà de 20 ps, l'ensemble des bandes déclinent et correspond au déclin de fluorescence du PDI. Comme pour **PDI** et la dyade **DAE-PDI** en FO, le processus de désexcitation n'est pas terminé au bout de 2000 ps car la durée de vie de l'état excité S₁ du PDI mesurée à travers les déclins de fluorescence de la dyade **DAE-PDI** est de 6,0 ns, même à l'EPS-365, car il y a environ 30% de dyade en FO.

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

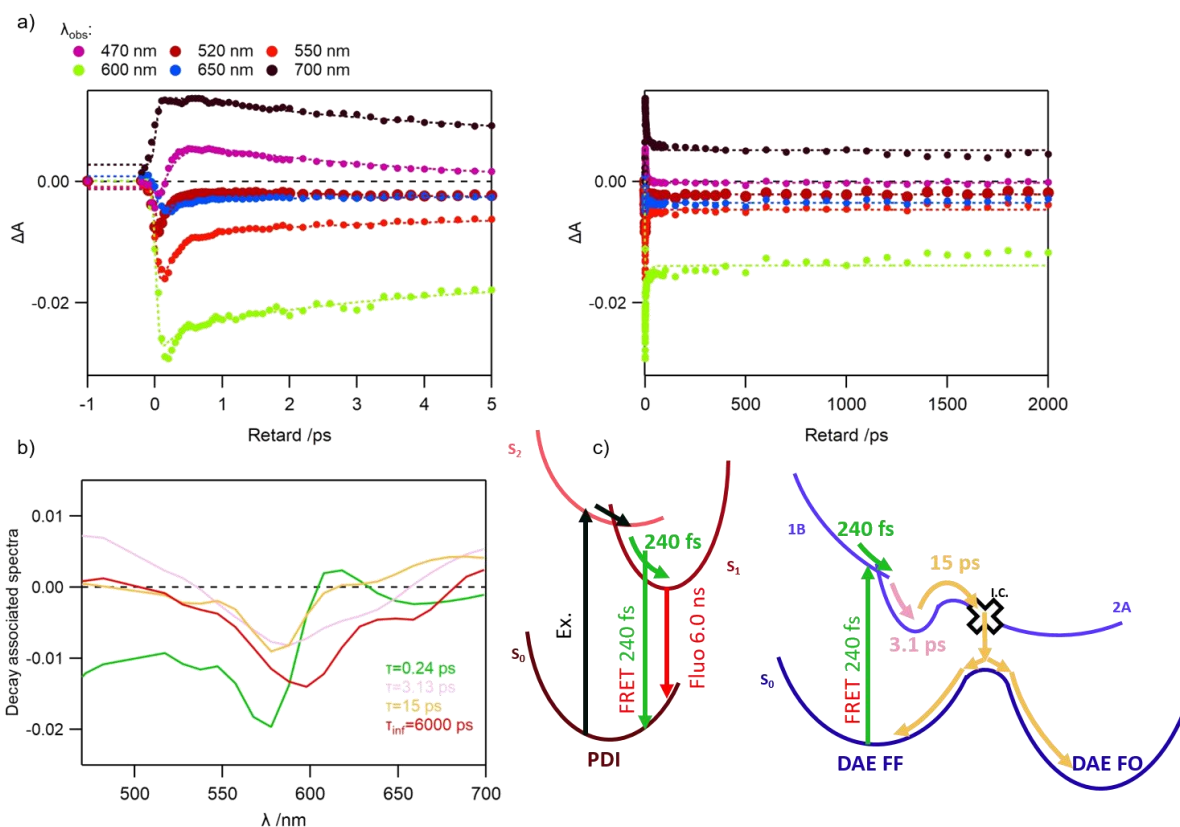


Figure 84. a) Profils temporels de la variation d'absorption de **DAE-PDI** à l'EPS-365 en solution dans le THF durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à trois exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **DAE-PDI** à l'EPS-365 en solution dans le THF. c) Mécanisme proposé pour la désexcitation de **DAE-PDI** EPS-365 en solution dans le THF après excitation à 435 nm. L'intersection conique est représentée par une croix.

L'évolution temporelle de la variation d'absorption est tracée à plusieurs longueurs d'ondes choisies pour permettre un ajustement numérique global, comme le montre la Figure 84.a. Des ajustements numériques satisfaisants ont été obtenus en utilisant trois exponentielles gaussiennes qui fournissent trois temps caractéristiques de 240 fs, 3,13 ps et 15 ps.

Nous pouvons remarquer sur les profils temporels qu'après le temps de montée, le déclin n'est pas immédiat, comme pour 470 nm où le profil est négatif puis devient positif avant de décliner. Le temps de 240 fs est un peu plus élevé que celui obtenu pour la conversion interne de S_2 vers S_1 mesuré pour le fragment PDI de la dyade en FO. Ce temps est également dans la même gamme que celui obtenu pour **DAE** FF (temps de 440 fs) pour la relaxation de 1B vers 2A. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que ce temps court de 240 fs correspond à la conversion interne de S_2 vers S_1 (états électroniques excités du PDI), à la génération du DAE à l'état excité et désexcitation par transfert d'énergie de l'état S_1 du fragment PDI (ce qui

correspondrait au temps caractéristique du FRET), et à la conversion interne 1B vers 2A pour le DAE. Mais il n'est pas exclu que le transfert d'énergie s'opère depuis l'état S_1 chaud du PDI vers un état excité du DAE, l'analyse des DAS, présenté en Figure 84.b, nous permet de confirmer l'attribution du temps court de 240 fs. En effet, la partie positive de 600 à 630 nm correspond à l'émission stimulée du PDI, ce qui permet d'affirmer que l'émission stimulée du PDI augmente, donc la proportion de l'état excité S_1 relaxé du PDI augmente. Par ailleurs, la partie négative de 630 à 700 nm va dans le sens d'un peuplement de l'état 2A du DAE dont la bande d'absorption se situe dans cette gamme de longueur d'onde. Ces observations nous permettent donc de valider l'hypothèse émise précédemment quant au fait que la relaxation vibrationnelle de l'état S_1 du PDI, le transfert d'énergie de type FRET et la relaxation vibrationnelle 1B vers 2A du DAE ont lieux avec le même temps caractéristique de 240 fs.

Par ailleurs, le temps de 3,13 ps est quant à lui attribué à la relaxation vibrationnelle de l'état 2A excité vers 2A relaxé comme observé pour la dynamique du DAE seul. Enfin, le temps le plus long de 15 ps est attribué à la désexcitation de l'état 2A du DAE par passage de la barrière d'énergie potentielle et passage à l'état fondamental via l'intersection conique. Les DAS correspondant à ces deux temps présentent la même allure que ceux obtenus pour la molécule de **DAE** FF seule en Figure 80.b et valide également l'attribution de ces deux temps à la dynamique de relaxation du DAE.

Enfin, la Figure 84.c présente le schéma de désexcitation de la dyade **DAE-PDI** en solution dans le THF à l'EPS. Pour les dyades qui sont en FF : après excitation à 435 nm, la molécule est excitée dans l'état S_2 correspondant au fragment PDI. S'en suit une conversion interne vers l'état S_1 (toujours du PDI) puis une relaxation de l'état S_1 chaud puis un transfert d'énergie résonnant vers l'état 1B du DAE qui se relaxe vers l'état 2A excité. Ces étapes ont toutes le même temps caractéristique de 230 ps. Puis l'état 2A excité se désexcite vers l'état 2A relaxé en 3,13 ps qui peut alors passer la barrière d'énergie potentielle pour rejoindre l'intersection conique et se retrouver dans l'état fondamental en 13 ps. Pour celles en FO : le même schéma de désexcitation que celui présenté juste au-dessus reste valable.

Ainsi l'étude des composés en solution nous a permis de mettre en évidence que le transfert d'énergie de type FRET du PDI vers le DAE au sein de la dyade **DAE-PDI** s'effectue avec un

temps de l'ordre de 240 fs. Il est possible de comparer ce temps avec celui trouvé dans le cadre des calculs de rayons de Förster du chapitre 2. La constante de transfert d'énergie estimée à $k_{ET}=2,38 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ fournit un temps caractéristique de transfert d'énergie de 420 fs. Ces deux valeurs sont cohérentes entre elles. De plus, nous n'avons pas observé de bandes caractéristiques de signaux d'espèces cationiques (signaux généralement piqués et situés entre 300 et 400 nm) ou anioniques ce qui conforte l'hypothèse d'une absence de transfert d'électron photoinduit au sein de la dyade **DAE-PDI**.

2.2. Résultats en suspension colloïdale dans l'eau

Après avoir étudié les composés modèles **PDI**, **DAE**, ainsi que la dyade **DAE-PDI** en solution dans le THF, nous avons souhaité réaliser les expériences d'absorption transitoires sur les mêmes composés en NP. Ainsi, les expériences ont été réalisées sur **PDI** et **DAE-PDI** en FO et à l'EPS-365 en NP sous excitation à 435 nm. Contrairement à la solution pour laquelle les déclinés de fluorescence étaient mono-exponentiels, ceux mesurés pour les NP sont multi-exponentiels. Ces temps caractéristiques supplémentaires devront être pris en compte lors de l'analyse. Enfin, la puissance d'irradiation du laser de pompe est un paramètre critique, car des phénomènes d'annihilation singulet-singulet peuvent intervenir. Par conséquent, l'effet de la puissance sera évalué sur le composé **PDI** modèle.

2.2.1. Cas du composé **PDI** modèle

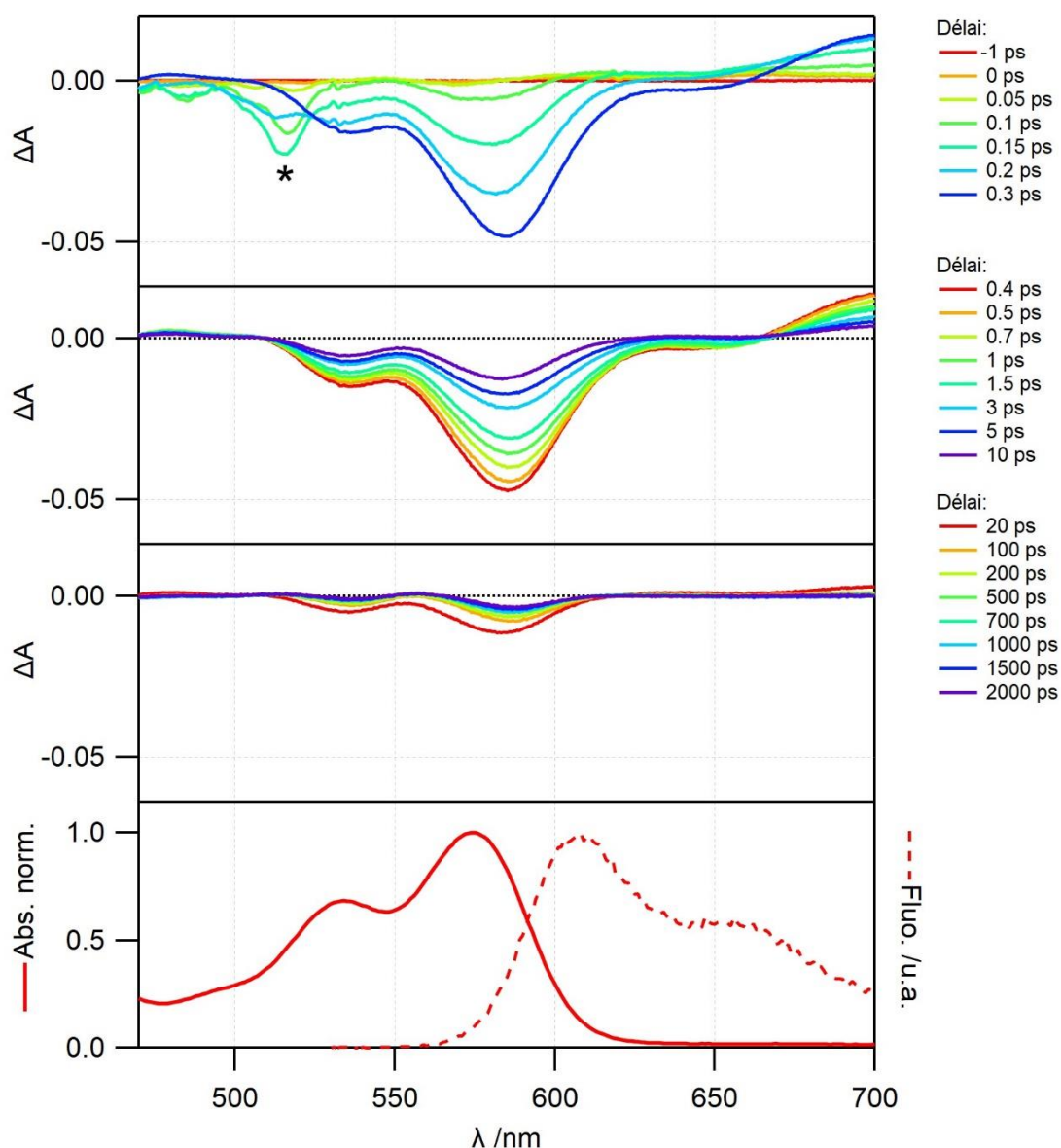


Figure 85. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans l'eau pour **PDI** en NP (suspension colloïdale dans l'eau) avec différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 435 nm à une puissance de 1,15 μ J par impulsion). Les trois cadres supérieures montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 2000 ps). Le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) de NP de **PDI** en suspension colloïdale dans l'eau. (*=émission Raman stimulée)

La Figure 85 rassemble les spectres de variation d'absorption du composé **PDI** en NP dans l'eau sous excitation à 435 nm. Comme pour ceux en solution, nous pouvons observer tout d'abord l'apparition d'une large bande négative entre 500 et 650 nm juste après l'excitation qui correspond à la dépopulation de l'état fondamental et à l'émission stimulée du **PDI**. Nous constatons, pendant la gamme de temps 0 à 0,3 ps le déplacement bathochrome de cette bande négative. On observe également une bande positive qui correspondent à l'absorption

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

des états excités. La principale différence avec le **PDI** en solution dans le THF se situe sur la gamme de 0,4 à 10 ps, où l'on observe un déclin de toutes les bandes. Ce déclin se poursuit jusqu'à 2000 ps et le niveau du dernier spectre de variation à 2000 ps est plus faible que celui observé en solution car le rendement quantique de fluorescence est plus faible.

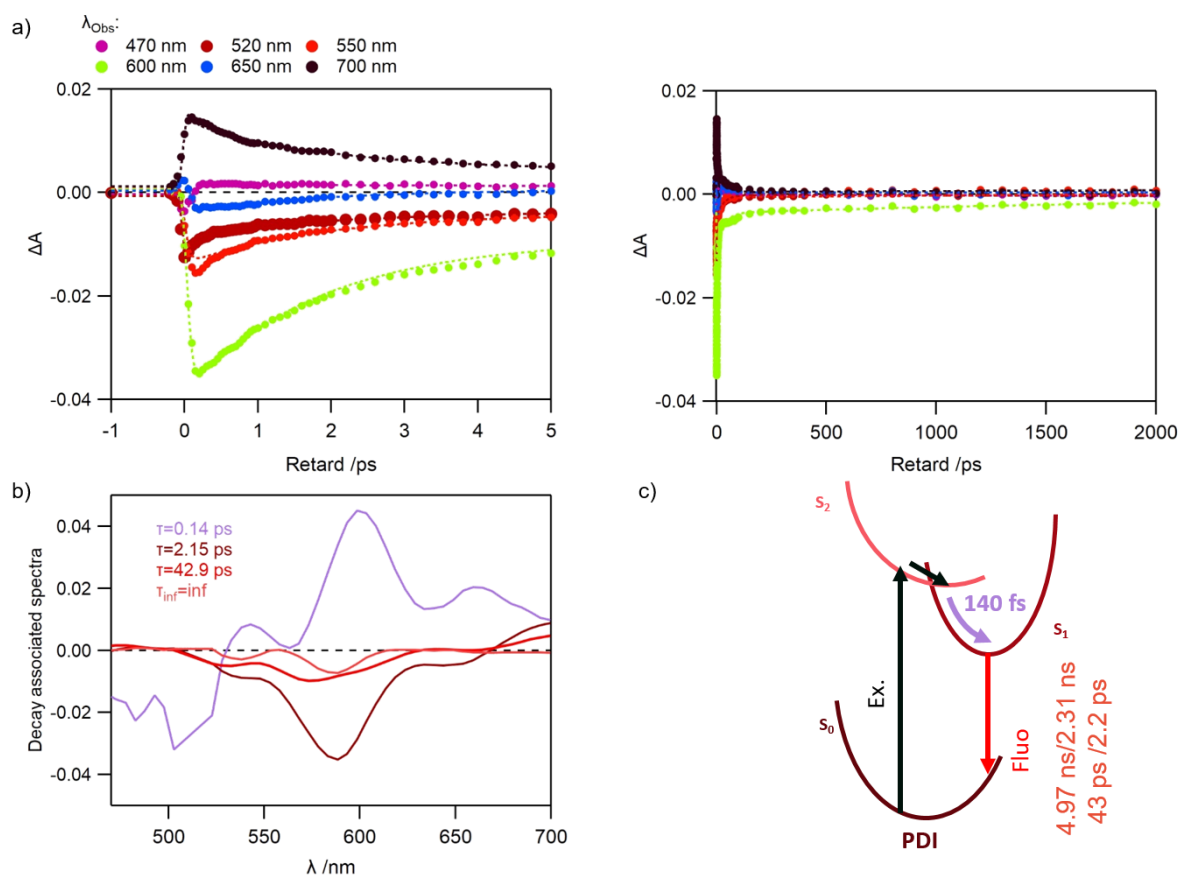


Figure 86. a) Profils temporels de la variation d'absorption de **PDI** en NP (suspension colloïdale dans l'eau) durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à 3 exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **PDI** en NP. Le temps τ_{inf} correspond à la moyenne pondérée par leur coefficient pré exponentiel des temps long de 4,97 et 2,31 ns déterminé par les déclins de fluorescence. c) Mécanisme proposé pour la désexcitation de **PDI** en NP après excitation à 435 nm.

Comme précédemment, l'analyse de l'évolution temporelle de la variation d'absorption est réalisée à différentes longueurs d'ondes pour permettre un ajustement numérique comme le montre la Figure 86.a. L'ajustement a été réalisé avec trois exponentielles convoluées à une fonction gaussienne qui fournissent des temps de 140 fs, 2,15 ps et 42,9 ps. La constante de temps de 140 fs correspond relaxation de l'état vibrationnel S_1 chaud. Cette interprétation est confortée par la bande positive d'émission stimulée, entre 570 et 700 nm, observable sur le DAS (présenté en Figure 86.b) associé dont l'allure est proche de celle du **PDI** en solution dans

le THF. Le temps caractéristique de 42,9 ps correspond à l'une des constantes de temps de déclin de fluorescence qui ont été déterminés précédemment (0,04 ns) et est donc attribuable à l'état excité S_1 relaxé. Les DAS associés aux temps de 2,15 ps et au temps long (τ_{inf} correspond à la moyenne pondérée par leur coefficient pré exponentiel des temps long de 4,97 et 2,31 ns déterminé par les déclins de fluorescence) ont des allures tout à fait comparables, correspondent également à l'état excité S_1 du **PDI**. Il est intéressant de noter que l'émission stimulée est pratiquement absente des DAS à 42,9 ps et du temps long (inf.), ce qui est compatible avec le rendement quantique de fluorescence beaucoup plus faible pour **PDI** en NP (0,09) comparé à celui en solution dans le THF (0,93). Ainsi, après excitation à 435 nm, le **PDI** en NP est porté dans son état S_2 , réalise une conversion interne vers S_1 qui se relaxe vibrationnellement en 140 fs puis se désactive par voies radiatives et non-radiatives avec quatre constantes de temps de déclins distinctes, comme l'illustre la Figure 86.c.

2.2.2. Effet de la puissance de la pompe

En NP, la densité de molécules **PDI** est importante et l'intensité d'excitation de la pompe l'est également, par conséquent un grand nombre d'espèces excitées peuvent être générées dans un volume confiné. Des processus non linéaires peuvent donc apparaître et notamment un phénomène d'annihilation singulet-singulet, transfert d'énergie de type FRET, à partir de deux molécules à l'état excité, à la relaxation simultanée de l'une vers son état fondamental et l'autre vers un état excité supérieur. Cette annihilation singulet-singulet est une équation bimoléculaire qui dépend de la concentration de molécule excitée par impulsion, donc plus importante à haute puissance. Pour évaluer la présence de cet éventuel processus d'annihilation singulet-singulet au sein des NP de **PDI**, nous avons réalisé trois acquisitions équivalentes, avec une puissance de faisceau pompe croissante, de 0,22, 1,15 et 2,20 μJ . Il est possible d'estimer le nombre de molécules excitées au sein d'une NP. Pour une puissance de 0,22 μJ c'est environ 750 dyades qui sont excitées par NP (1% des molécules composant la NP), contre 6500 dyades par NP pour une puissance de 1,15 μJ (9% des molécules composant la NP) et 12750 dyades par NP avec une puissance de 2,2 μJ (17% des molécules composant la NP). Les profils temporels de variation d'absorption mesurés à 580 nm sont présentés et comparés en Figure 87. Nous remarquons que le déclin devient plus rapide à mesure que l'intensité de la pompe augmente. Un processus d'annihilation singulet-singulet est donc présent au sein des NPs de **PDI**, dès 1,15 μJ de puissance de pompe (expérience décrite

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

précédemment). La détermination de constantes de vitesse d'annihilation demande une étude plus détaillée en fonction de la puissance.

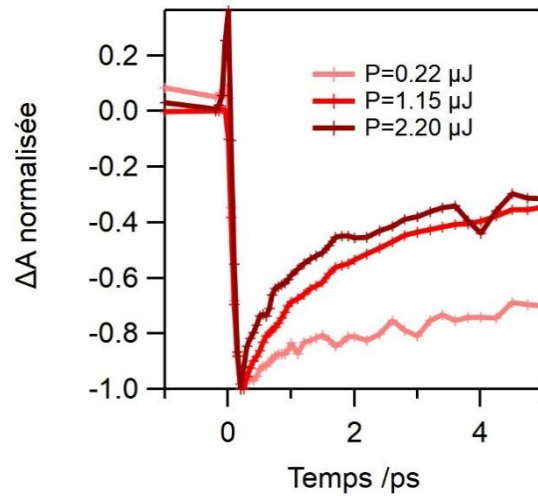


Figure 87. Effet de la puissance d'excitation sur le profil temporel de l'absorption différentielle normalisée à 580 nm pour **PDI** en NP (suspension colloïdale dans l'eau).

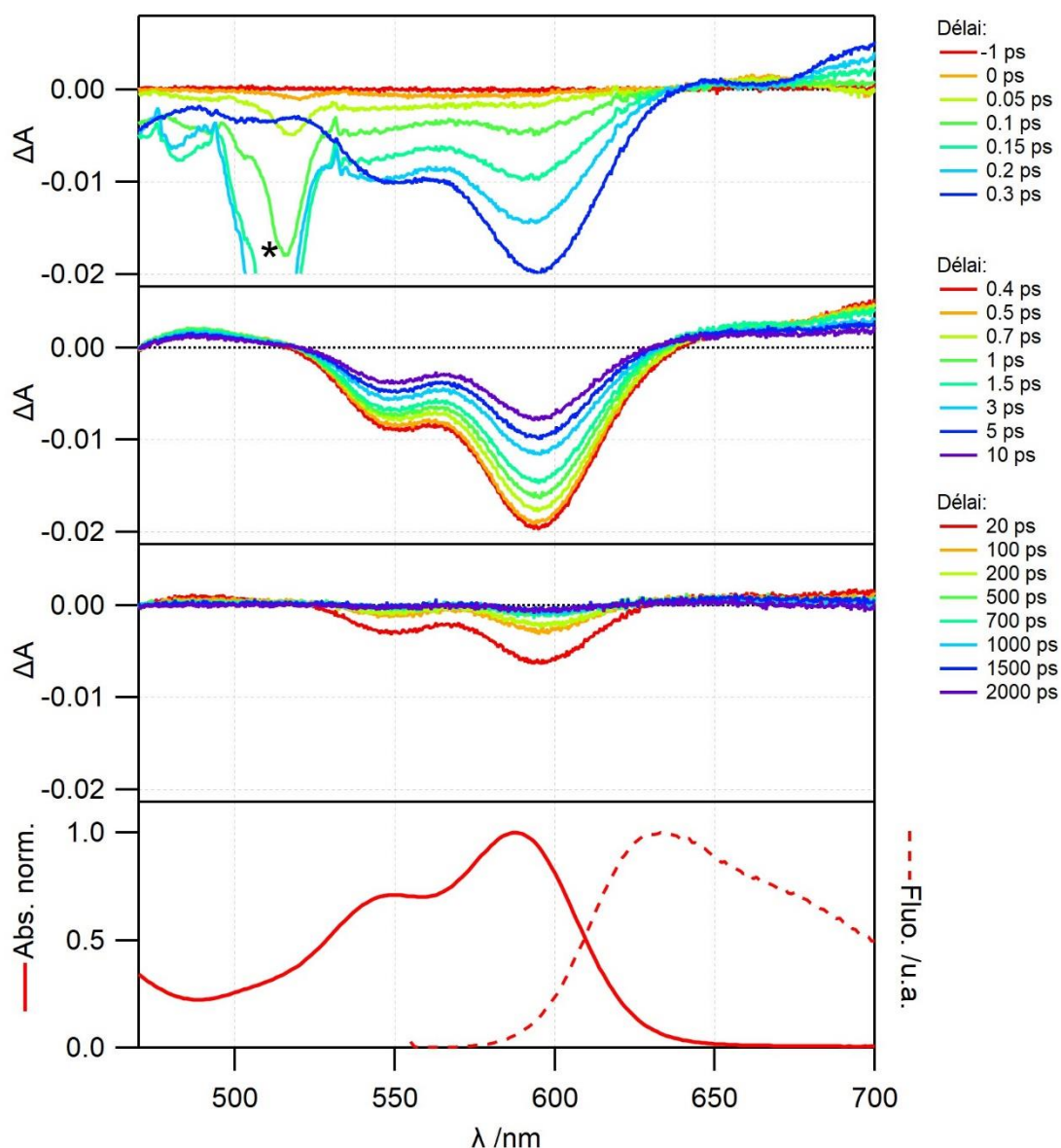
2.2.3. Cas de la dyade **DAE-PDI** OF

Figure 88. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans l'eau pour **DAE-PDI** FO en suspension colloïdale avec différents délais entre la pompe et la sonde (faisceau pompe à 435 nm à une puissance de 1,15 μ J par impulsion). Les trois cadres supérieures montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 2000 ps). Le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) de NP de **DAE-PDI** OF en suspension colloïdale dans l'eau. (*=émission Raman stimulée)

La Figure 88 compile les spectres d'absorption différentielle du composé **DAE-PDI** FO en NPs dans l'eau sous excitation à 435 nm. Tout est comparable à la molécule de **PDI** en NP. Les temps caractéristiques obtenus par les ajustements numériques des profils présentés en Figure 89.a sont les suivants : 200 fs, 1,4 ps et 40 ps. Le temps de 200 fs correspond à la relaxation vibrationnelle de S_1 chaud vers S_1 froid (compatible avec les DAS présentés en Figure 89.b). Le temps de 40 ps a été déterminé par les déclinés de fluorescence.

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

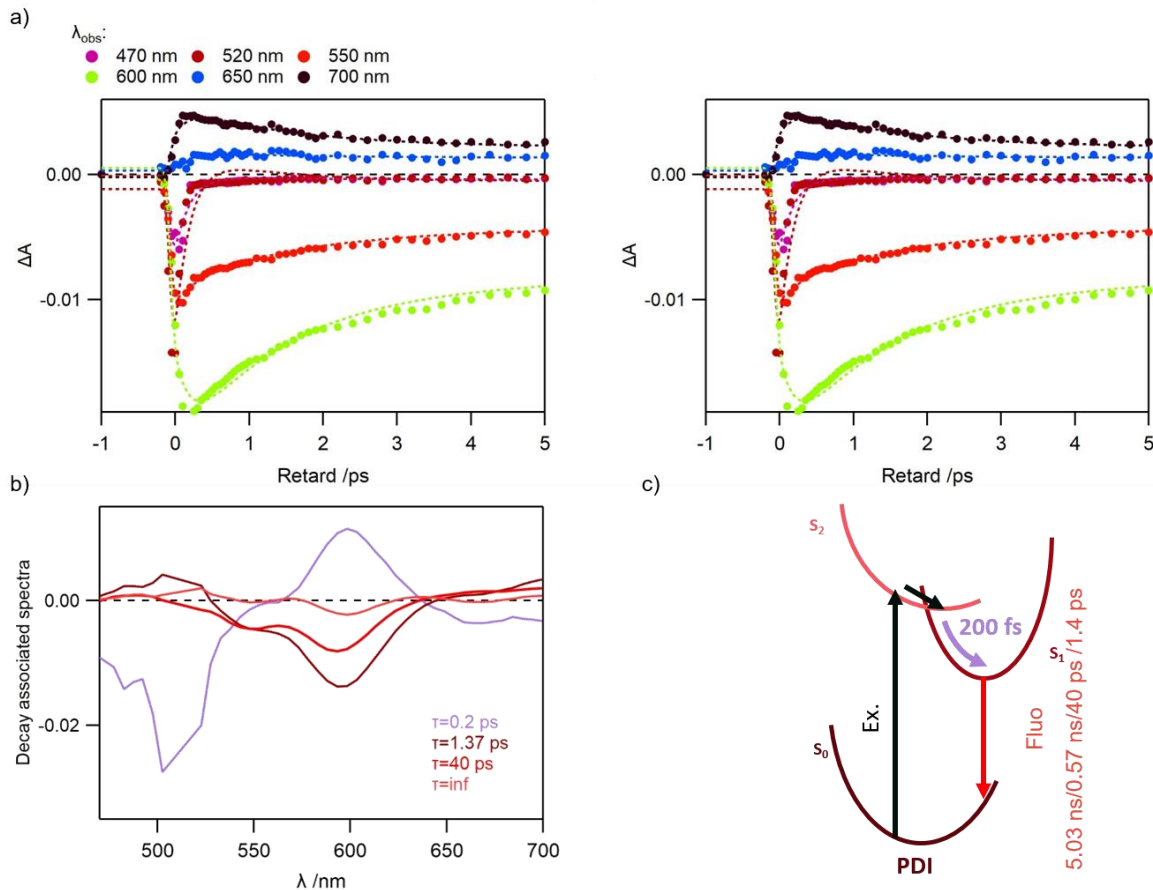


Figure 89. a) Profils temporels de la variation d'absorption de **DAE-PDI** FO en NP (suspension colloïdale dans l'eau) durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à 2 exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **DAE-PDI** FO en NP. Le temps τ_{inf} correspond à la moyenne pondérée par leur coefficient pré exponentiel des temps long de 5,03 et 0,57 ns déterminé par les déclinés de fluorescence. c) Mécanisme proposé pour la désexcitation de **DAE-PDI** FO en NP après excitation à 435 nm.

2.2.4. Cas de la dyade **DAE-PDI** à l'EPS-365

Les spectres d'absorption différentielle de la dyade **DAE-PDI** à l'EPS-365 en suspension colloïdale dans l'eau sous excitation à 435 nm sont présentés en Figure 90. Comme pour la dyade **DAE-PDI** FO, la partie DAE n'absorbe pas à 435 nm, c'est donc uniquement le PDI qui est excité. Ainsi, juste après l'excitation, sur la gamme de temps de 0 à 0,3 ps, nous retrouvons l'apparition de la bande négative attribuable à la dépopulation de l'état fondamental et à l'émission stimulée ainsi que la bande positive correspondant à l'absorption des états excités. En revanche, sur la gamme de temps de 0,4 à 10 ps, l'évolution des signaux est différente de ceux de la dyade en FO. Il est possible d'apercevoir nettement l'apparition et la disparition sur cet intervalle de temps d'une bande positive située entre 470 et 520 nm correspondant à un

état excité du DAE qui avait déjà été observé pour la dyade à l'EPS-365 en solution dans le THF. Puis, au-delà de 10 ps, l'ensemble des signaux décline.

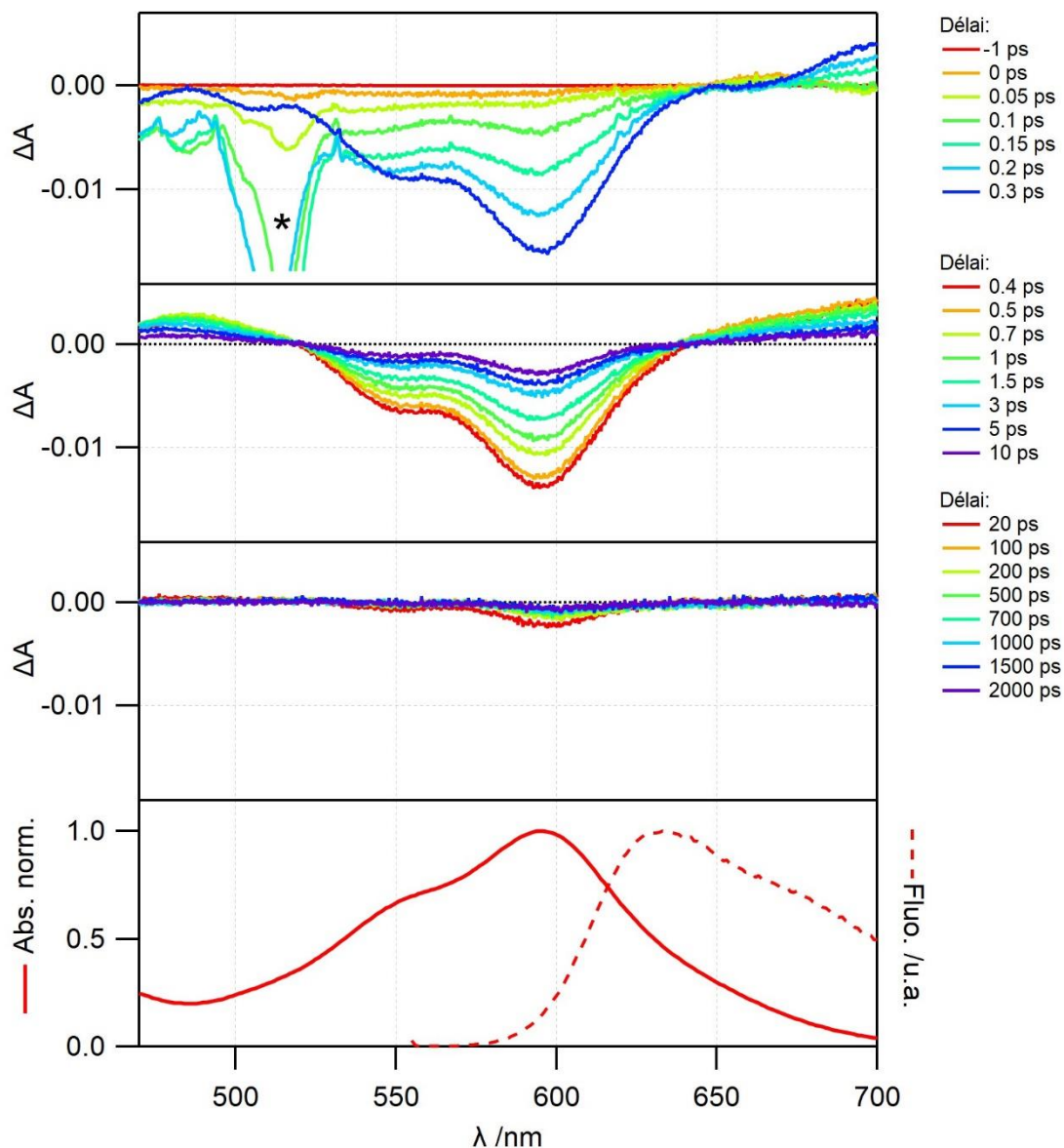


Figure 90. Spectres de variation d'absorption obtenus par spectroscopie d'absorption transitoire dans l'eau pour **DAE-PDI** à l'EPS-365 en suspension colloïdale avec différents délais entre la pompe et la sonde (laser femtoseconde excitant à 435 nm à une puissance de 1,15 μ J). Les trois cadres supérieures montrent l'évolution des spectres sur différentes gammes de temps (-1 à 0,3 ps, 0,4 à 10 ps et 20 à 2000 ps), le cadre inférieur rappelle les spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission de fluorescence (trait pointillé rouge) de la molécule de **DAE-PDI** à l'EPS-365 en suspension colloïdale dans l'eau. (*=émission Raman stimulée)

L'évolution temporelle de l'absorption différentielle est tracée à plusieurs longueurs d'ondes distinctes, puis ajustée numériquement, comme le montre la Figure 91.a. Au vu des évolutions des spectres, les ajustements numériques ont été réalisés en utilisant quatre exponentielles

2. Absorption transitoire par excitation femtoseconde

gaussiennes qui fournissent quatre temps caractéristiques de 110 fs, 350 fs, 5,2 ps et 6,1 ps. Comme pour la dyade à l'EPS-365 en solution dans le THF, nous pouvons remarquer sur les profils temporels qu'après le temps de montée, le déclin n'est pas immédiat, comme pour 470 nm ou le profil est négatif puis devient positif avant de décliner : ceci est la signature de la génération de l'état excité du fragment DAE. Il est cependant difficile d'attribuer des constantes de temps aux différents processus. Les DAS obtenus en Figure 91.b sont très difficiles à analyser, mais nous pouvons remarquer que l'émission stimulée disparaît totalement en NPs (comparée à celle mesurée pour **DAE-PDI** FF en solution), la bande de dépopulation diminue de plus de 80% en 10 ps en NPs (contre 50% en solution), et l'ensemble des espèces excitées ont disparu à 1 ns. Toutes ces observations vont dans le sens d'un retour à l'état fondamental beaucoup plus rapide, et d'une extinction de la fluorescence bien plus efficace en NPs qu'en solution dans le THF.

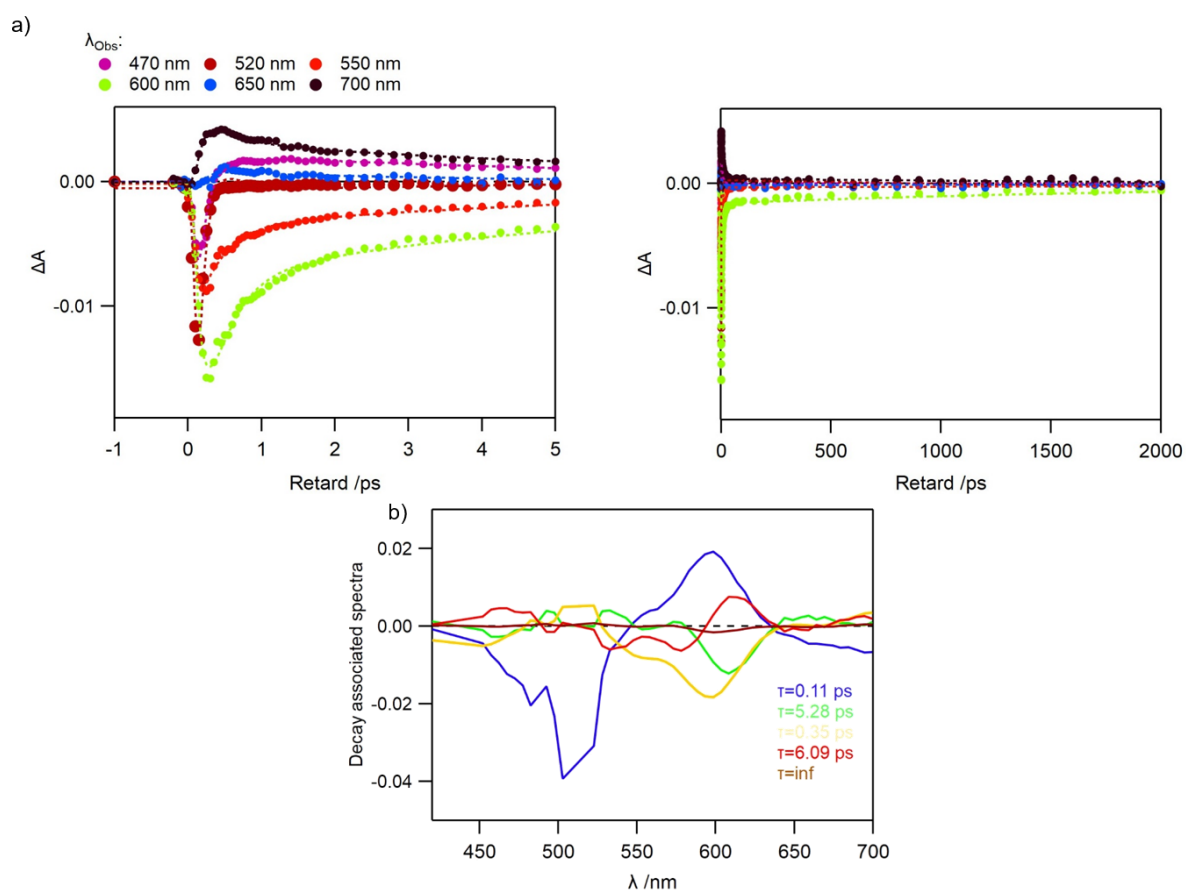


Figure 91. a) Profils temporels de la variation d'absorption de **DAE-PDI** à l'EPS-365 en suspension colloïdale dans l'eau durant l'expérience de spectroscopie transitoire à différentes longueurs d'ondes et ajustements numériques associés avec un modèle à quatre exponentielles convoluées à une fonction gaussienne représentant la largeur de l'impulsion de pompe (FWHM = 110 fs). Le graphique de gauche est centré sur les temps très courts, celui de droite comprend l'ensemble de la gamme temporelle étudiée. b) Spectres associés aux constantes de temps (DAS) obtenues en absorption transitoire pour **DAE-PDI** à l'EPS-365 en suspension colloïdale dans l'eau.

Ainsi l'étude des composés en NPs nous a permis de mettre en évidence que le transfert d'énergie du PDI vers le DAE en FF au sein de la dyade **DAE-PDI** est plus efficace qu'en solution. Pour permettre une analyse plus fine, nous aurions besoin d'explorer la dynamique de la molécule de **DAE** à l'EPS-365 sous forme de NPs (qui n'a pas pu être mesurée faute de temps). Ceci pourrait nous permettre de consolider le mécanisme de désexcitation de la dyade en NPs. Il est intéressant de noter également que les dynamiques sont plus complexes en NPs : les déclinés de fluorescence deviennent multi-exponentiels, et la concentration élevée de fluorophores peut conduire à des mécanismes non linéaires comme l'annihilation singulet-singulet. Cette densité élevée de fluorophores peut également conduire à des homo-transferts d'énergie entre PDI, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

3. Anisotropie de fluorescence

L'excitation d'un échantillon sous irradiation lumineuse polarisée peut conduire à une émission de fluorescence elle aussi polarisée. L'étude de cette émission polarisée est appelée anisotropie de fluorescence r . La mesure de l'anisotropie de fluorescence d'une molécule donnée peut notamment renseigner sur la différence de direction entre ses moments de transitions dipolaires en absorption et en émission, par exemple. L'émission de fluorescence peut être dépolarisée par de nombreux procédés tels que les transferts d'énergie résonants. L'étude et la comparaison de l'anisotropie de fluorescence r à la fois en solution et en NPs pour le composé modèle **PDI** et les dyades pourra nous renseigner sur la possibilité que des homo-transferts d'énergie résonants entre fluorophores aient lieu, ainsi que sur la structure des NPs.

3.1. Objectifs de mesures

En plus de nous renseigner sur l'angle entre les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission, les mesures d'anisotropie peuvent nous fournir d'autres indications, notamment la possibilité d'un homo-transfert d'énergie ou bien la vitesse de diffusion des molécules ou NPs. Ici, ce qui nous intéresse, c'est la dépolarisation qui peut être induite par un homo-transfert d'énergie entre PDI en NPs.

La comparaison de la valeur d'anisotropie en solution et en NPs pourra nous renseigner sur plusieurs aspects des NPs. Si la valeur de r ne diminue pas lors du passage de la solution à la

3. Anisotropie de fluorescence

NPs, alors il n'y a pas de phénomène de homo-transfert d'énergie résonant entre PDI. Si la valeur de r diminue lors du passage de la solution à la NPs, on peut alors discriminer deux cas :

- 1^{er} cas : si $0 < r_{\text{NPs}} < r_{\text{Sol}}$, l'anisotropie mesurée en NPs est non nulle mais plus faible que celle en solution. Il y a donc une dépolarisation partielle de l'émission de fluorescence due à des homo-transferts d'énergie résonants entre PDI mais cela peut traduire une certaine organisation des molécules au sein de la NP, ce qui peut suggérer une certaine cristallinité des NPs.
- 2^{ème} cas : si $r_{\text{NPs}} = 0$, l'anisotropie mesurée en NPs est nulle. Il y a donc une dépolarisation totale de l'émission de fluorescence due à des homo-transferts d'énergie résonants entre PDI. De plus, la dépolarisation totale traduit le fait que les molécules de PDI ne sont pas ordonnées entre elles, ce qui implique que les NPs sont amorphes.

3.2. Mesures d'anisotropie stationnaire

Des mesures d'anisotropie en excitation et en émission ont été réalisées. Pour les mesures en excitation, la longueur d'onde d'excitation varie de 300 à 600 nm avec une détection à 620 nm. Concernant celles en émission, la longueur d'onde d'émission varie de 560 à 800 nm avec une excitation à 545 nm. Les mesures en solution sont réalisées en milieu dilué ($C \sim 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) et dans le propylène glycol à $-55 \text{ }^\circ\text{C}$. Celles en NPs sont réalisées avec une concentration $C = 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en suspension colloïdale dans l'eau et à température ambiante.

3.2.1. Cas du **PDI** modèle

L'anisotropie en excitation et en émission pour le composé **PDI** modèle en solution gelée et en NPs est présentée en Figure 92.

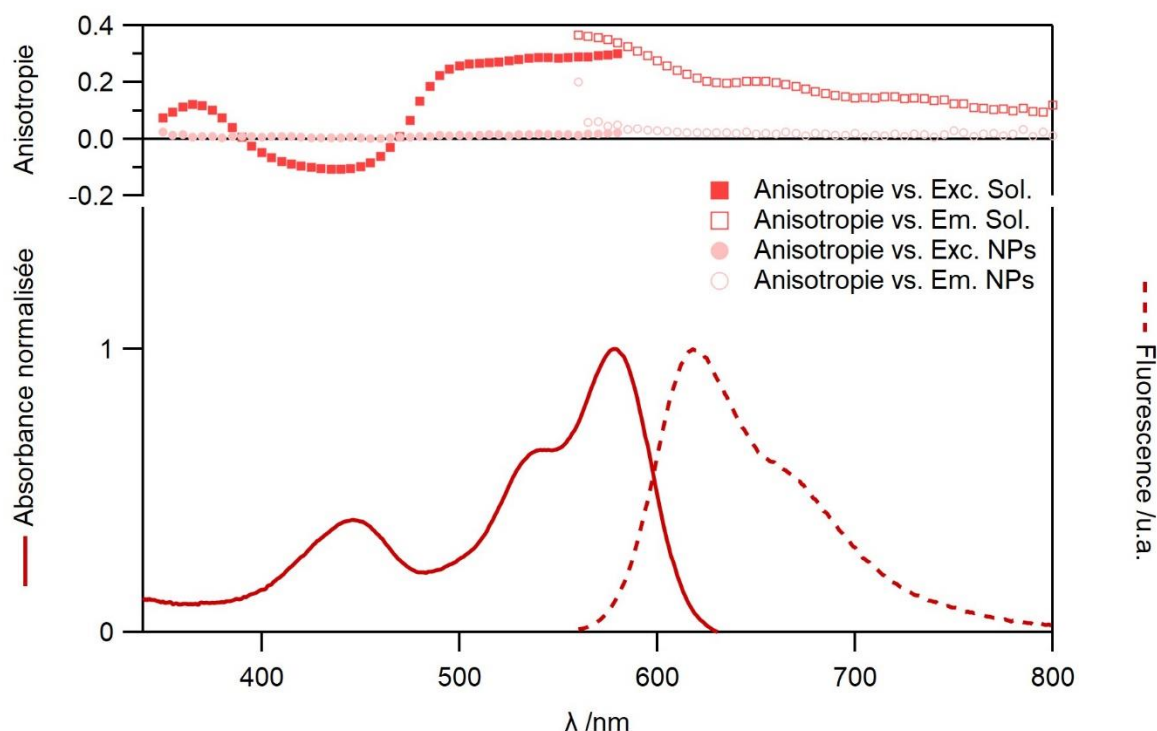


Figure 92. (bas) Spectres d'absorption (trait plein rouge) et d'émission (trait pointillé rouge) du composé modèle **PDI** en solution dans le THF. (haut) Anisotropie en excitation pour le composé modèle **PDI** en solution gelée à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (carré plein rouge) et en NPs (cercle plein rose) et anisotropie en émission pour le composé modèle **PDI** en solution gelée à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (carré rose) et en NPs (cercle rose).

En solution gelée, l'anisotropie en excitation est d'abord positive de 500 à 600 nm avec une valeur moyenne aux alentours de 0,30. Cette valeur nous permet alors d'estimer l'angle β (défini en Annexe par l'équation (A.13)) qui est l'angle entre les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission, qui est estimé à $\beta = 24,1^{\circ}$. Pour les dérivés de la famille des PDI, l'anisotropie en solution gelée est souvent proche de 0,4, mais ici la présence des substituants encombrants aux positions "baies" conduit à une non-planéité du cycle, ce qui a pour effet d'augmenter l'angle β . Si l'on regarde à présent la gamme de longueur d'onde de 400 à 480 nm, la valeur d'anisotropie change et devient négative. En augmentant l'énergie de la longueur d'onde d'excitation, on réalise la transition $S_0 \rightarrow S_2$ alors que l'émission de fluorescence elle s'effectue toujours depuis l'état S_1 . C'est donc pour cela que la valeur de l'anisotropie chute car cela correspond à un autre moment de transition dipolaire en absorption. Dans ce cas-ci, nous pouvons également estimer la valeur de β à $65,9^{\circ}$. L'angle entre les moments de transition en absorption et en émission est élevé, ce qui est en accord avec le fait que le moment de transition $S_0 \rightarrow S_2$ est porté plutôt par le petit axe du PDI.

Concernant l'anisotropie en émission en solution gelée, cette dernière est toujours positive de 600 à 800 nm. A 600 nm, la valeur est proche de celle obtenue en excitation en solution gelée également.

En NPs, l'anisotropie en excitation et en émission est nulle. On observe donc une dépolarisation totale du signal de fluorescence émis. On peut donc conclure qu'une migration d'énergie (homo-transfert d'énergie résonant) à lieu entre les molécules de **PDI** au sein d'une NPs. De plus, on peut également conclure que les NPs obtenus par reprécipitation sont donc amorphes du fait de la dépolarisation totale.

3.2.2. Cas des dyades **DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE**

L'anisotropie en excitation et en émission pour le composé **DAE-PDI** modèle en solution gelée et en NPs est présentée en Figure 93. De même, L'anisotropie en excitation et en émission pour le composé **DAE-PDI-DAE** modèle en solution gelée et en NPs est présentée en Figure 94.

Pour ces deux composés, nous observons des profils similaires en solution gelée en excitation et en émission à ceux trouvé pour le fluorophore **PDI** modèle. Comme précédemment, nous pouvons donc estimer l'angle β entre les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission. Les moments de transition de $S_0 \rightarrow S_1$ et de $S_1 \rightarrow S_0$ sont déterminés et rassemblés dans le Tableau 20. Nous remarquons qu'au sein des dyades, l'angle β devient un plus faible, les moments se rapprochent de la colinéarité. Cela peut s'expliquer par la géométrie au sein de la dyade de la partie PDI, qui doit être un peu plus contrainte que lorsque le PDI est seul en solution. Les mêmes calculs ont été réalisés pour estimer β entre les moments de transition $S_0 \rightarrow S_2$ et $S_1 \rightarrow S_0$, et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 20. Cette fois ci, les valeurs d'angles sont très proches de celles obtenus pour le PDI modèle.

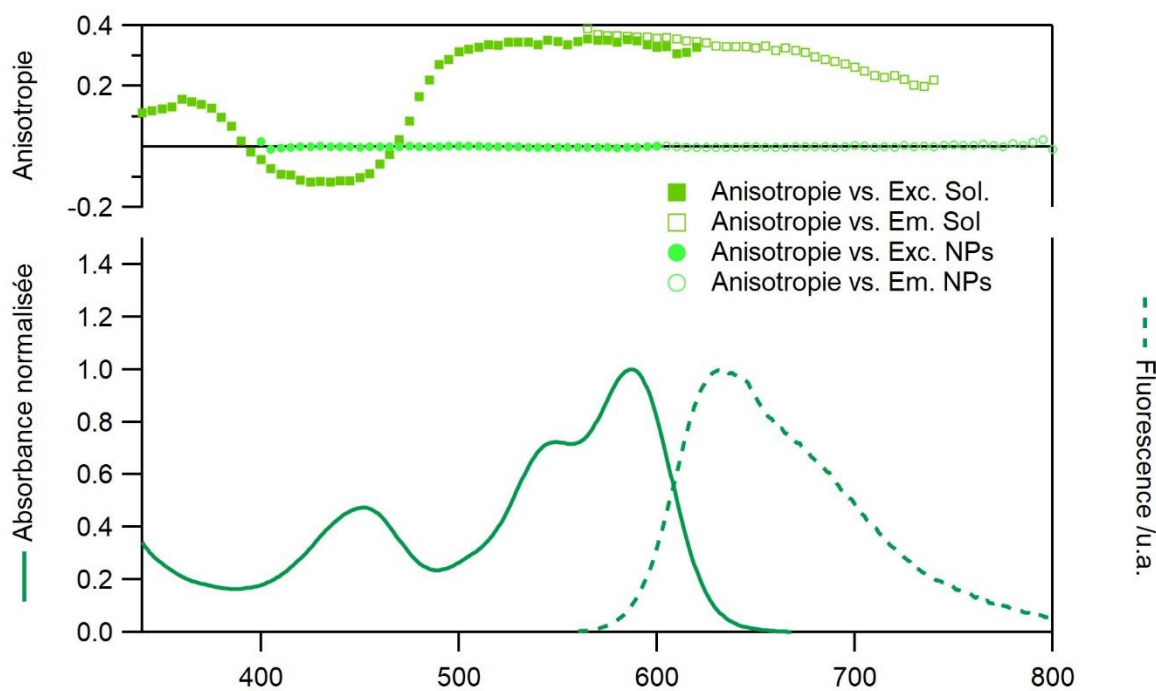


Figure 93. (bas) Spectres d'absorption (trait plein vert) et d'émission (trait pointillé vert) du composé modèle **DAE-PDI** en solution dans le THF. (haut) Anisotropie en excitation pour le composé modèle **DAE-PDI** en solution gelée à -55 °C (carré plein vert) et en NPs (cercle plein vert) et anisotropie en émission pour le composé modèle **DAE-PDI** en solution gelée à -55 °C (carré vert) et en NPs (cercle vert).

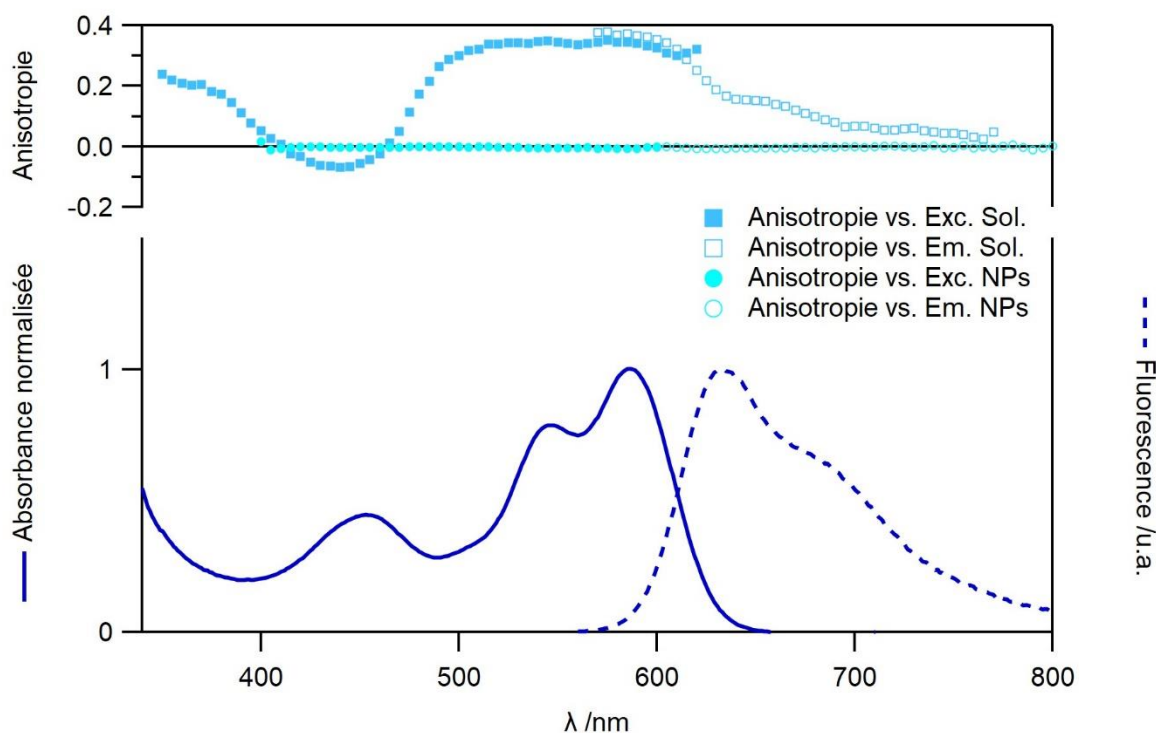


Figure 94. (bas) Spectres d'absorption (trait plein bleu) et d'émission (trait pointillé bleu) du composé modèle **DAE-PDI-DAE** en solution dans le THF. (haut) Anisotropie en excitation pour le composé modèle **DAE-PDI-DAE** en solution gelée à -55 °C (carré plein bleu) et en NPs (cercle plein bleu) et anisotropie en émission pour le composé modèle **DAE-PDI-DAE** en solution gelée à -55 °C (carré bleu) et en NPs (cercle bleu).

3. Anisotropie de fluorescence

Tableau 20. Valeurs des angles β entre le moment de transition dipolaire en absorption $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$ et celui en émission $S_1 \rightarrow S_0$.

$S_0 \rightarrow S_1$	PDI	DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
r	0.30	0.35	0.34
β (°)	24.1	16.7	18.4
$S_0 \rightarrow S_2$	PDI	DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
r	-0,10	-0,11	-0,06
β (°)	65,9	67,2	61,1

Concernant les mesures d'anisotropie de fluorescence en suspension colloïdale de NPs dans l'eau, nous observons dans le cas des deux dyades une dépolarisation du signal de fluorescence émis. L'anisotropie est totalement nulle, à la fois en émission et en excitation. Nous aboutissons aux mêmes conclusions que celles déduites du cas du **PDI** modèle : un homo-transfert d'énergie résonant entre les PDI de chaque dyade intervient au sein des NPs, et comme l'anisotropie est nulle, les NPs qui sont très probablement amorphes pour ces deux dyades.

3.2.3. Cas de la dyade **PDI-DAE-PDI**

Au vu des résultats observés pour les autres molécules en NPs, nous pouvons nous attendre à ce qu'un homo-transfert d'énergie résonant ait lieu à la fois en NPs mais également en solution gelée pour la dyade **PDI-DAE-PDI**. Cette dyade possède en effet deux PDI suffisamment proches pour qu'un transfert d'énergie puisse avoir lieu. L'angle entre les moments de transitions en absorption $S_0 \rightarrow S_1$ pour les deux PDI est estimé à 40° d'après les optimisations de géométries présentées dans le chapitre 2. Ceci nous permet alors d'estimer une valeur de l'anisotropie à $r=0,15$ pour la transition $S_0 \rightarrow S_1$ en cas de transfert d'énergie entre les deux PDI de la dyade **PDI-DAE-PDI**

L'anisotropie en excitation et en émission pour le composé **PDI-DAE-DAE** en solution gelée et en NPs est présentée en Figure 95. En solution gelée, l'anisotropie s'approche de zéro pour ce qui correspond à la transition $S_0 \rightarrow S_1$. Cette valeur expérimentale est plus faible que celle prédite par le calcul précédent issu des géométries calculées par DFT. Nous avons pris uniquement en compte la forme antiparallèle photo-active de la dyade **PDI-DAE-PDI** FO pour estimer la valeur de l'anisotropie, mais il existe également la forme antiparallèle non photo-active et dont l'angle entre les PDI est différent. Une hypothèse pour expliquer la valeur nulle de l'anisotropie en

solution gelée consiste donc à invoquer la présence de plusieurs conformères pour ce système complexe.

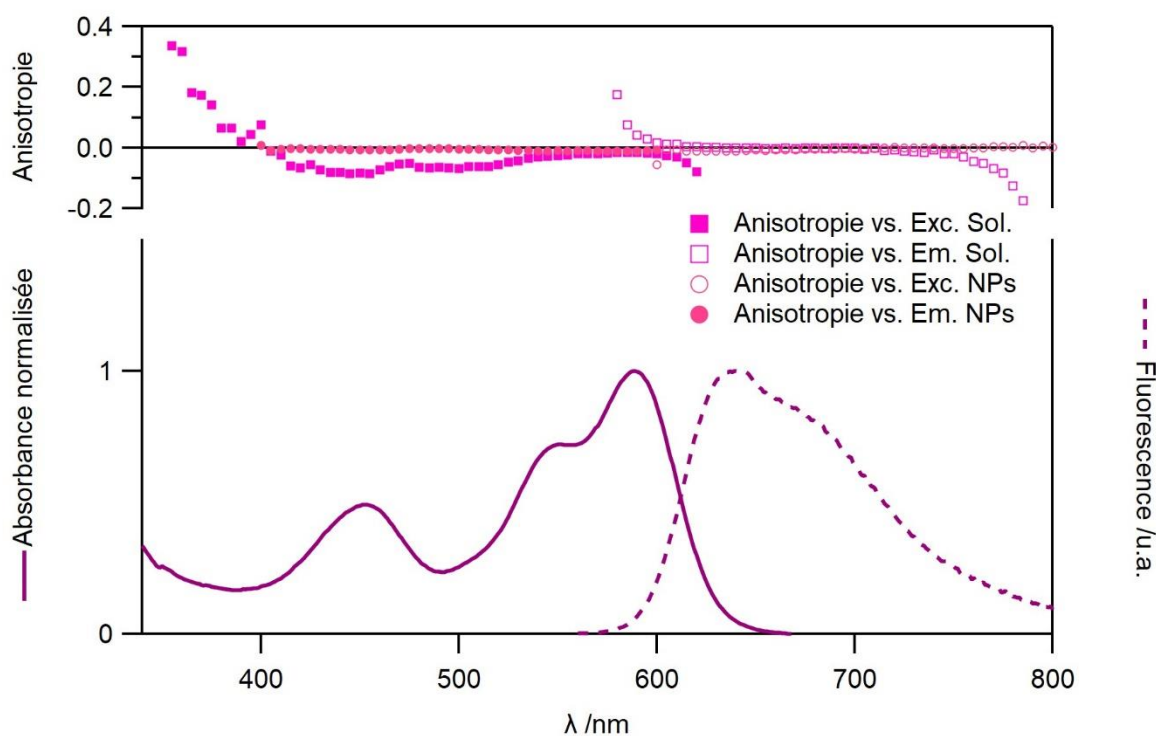


Figure 95. (bas) Spectres d'absorption (trait plein violet) et d'émission (trait pointillé violet) du composé modèle **PDI-DAE-PDI** en solution dans le THF. (haut) Anisotropie en excitation pour le composé modèle **PDI-DAE-PDI** en solution gelée à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (carré plein rose) et en NPs (cercle plein rose) et anisotropie en émission pour le composé modèle **PDI-DAE-PDI** en solution gelée à $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ (carré rose) et en NPs (cercle rose).

Concernant l'anisotropie des NPs de **PDI-DAE-PDI**, le même résultat est observé que pour les deux dyades précédentes et le **PDI** modèle, à savoir une dépolarisation du signal de fluorescence, avec une valeur d'anisotropie de fluorescence nulle (voire même légèrement négative) à la fois en émission et en excitation. Nous aboutissons donc aux mêmes conclusions que précédemment : au sein des NPs, une migration d'énergie efficace entre les PDI conduit à une anisotropie nulle, révélatrice de NPs amorphes (système désordonné).

3.3. Mesures d'anisotropie résolue en temps

Au vu des résultats obtenus par anisotropie stationnaire, un homo-transfert d'énergie résonant à lieu entre les PDI au sein des NPs. Pour identifier le temps caractéristique de ce transfert d'énergie $\tau_{\text{homo,NPs}}$, nous avons réalisé des mesures d'anisotropie résolue en temps. Cela revient à enregistrer quatre déclinés de fluorescence, avec une polarisation d'excitation et une polarisation d'émission respectivement verticales et horizontales. Les quatre déclinés sont

3. Anisotropie de fluorescence

enregistrés avec le même temps d'acquisition. Ainsi, l'anisotropie en fonction du temps est tracée et représentée en Figure 96.

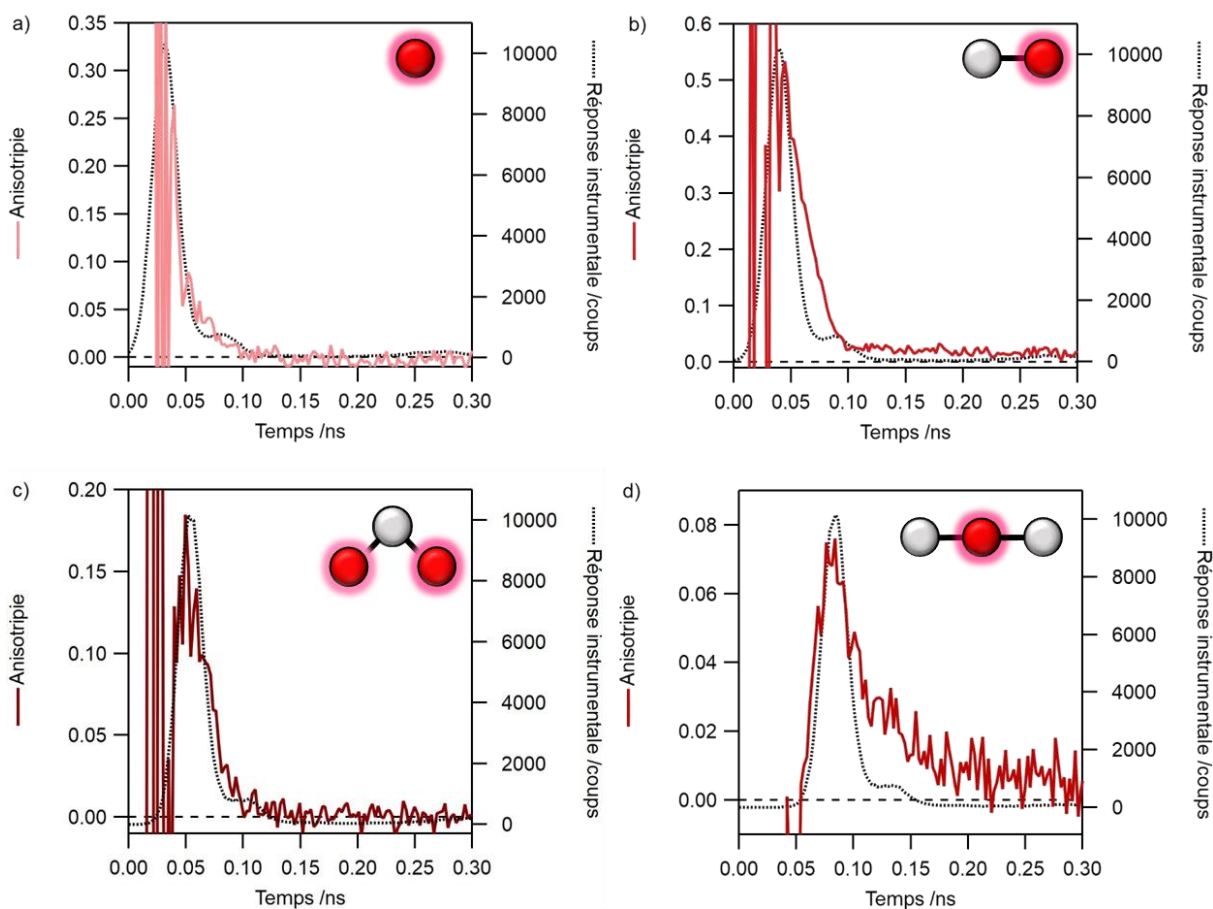


Figure 96. Déclins d'anisotropie (traits plein rouges) pour les composés a) **PDI**, b) **DAE-PDI**, c) **PDI-DAE-PDI** et d) **DAE-PDI-DAE** en suspension colloïdale de NPs dans l'eau. La réponse instrumentale est donnée (trait pointillé noir) pour chaque déclin.

Bien que les déclins soient enregistrés sur 10 ns, l'anisotropie devient nulle dès environ 0,20 ns pour chaque déclin. La réponse instrumentale est superposée à chaque déclin et on note que le déclin a lieu dans le temps de la réponse instrumentale. Malheureusement, nous n'avons pas pu déconvoluer le signal de la réponse instrumentale, nous pouvons donc uniquement affirmer que le temps caractéristique de l'homo-transfert d'énergie résonant entre PDI est plus court que la largeur temporelle de la réponse instrumentale, de l'ordre de 30 ps dans ces conditions de mesures. Par conséquent, nous pouvons en déduire que $\tau_{\text{homo,NPs}} \leq 30$ ps.

Étant donnée la proximité des deux PDI au sein de la dyade **PDI-DAE-PDI**, il est également intéressant de caractériser $\tau_{\text{homo,Sol}}$ pour cette dyade en solution gelée. Le déclin d'anisotropie mesuré est représenté en Figure 97.

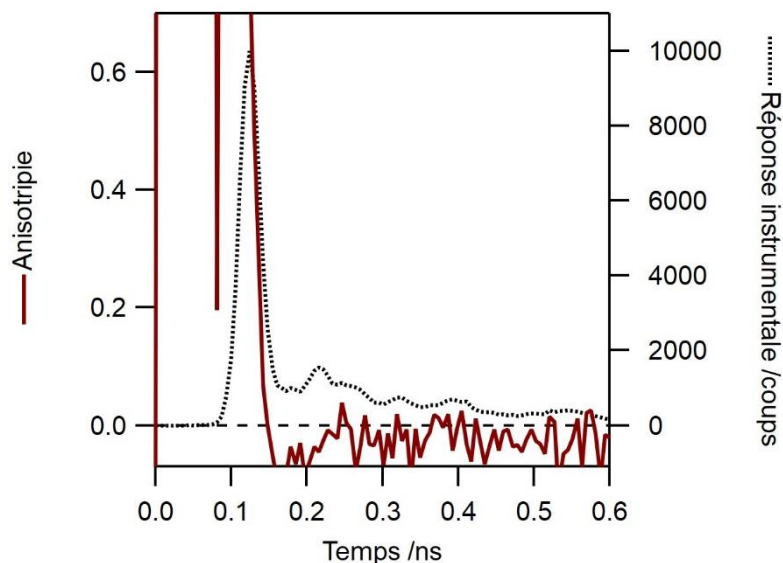


Figure 97. Déclin d'anisotropie (trait plein rouge) pour la dyade **PDI-DAE-PDI** en solution gelée. La réponse instrumentale est donnée (trait pointillé noir).

Comme pour les déclin d'anisotropie enregistrés pour les systèmes sous forme de NPs, nous remarquons que l'anisotropie a fini de décliner en même temps que la réponse instrumentale. La même conclusion peut être donc proposée : le temps caractéristique de ce transfert d'énergie entre les deux PDI de la dyade **PDI-DAE-PDI** est plus court que la largeur temporelle de la réponse instrumentale, et ainsi $\tau_{\text{homo,Sol}} \leq 30$ ps.

En résumé, les mesures d'anisotropie stationnaire nous ont permis de mettre en évidence un homo-transfert d'énergie résonant entre PDI pour chaque dyade **DAE-PDI**, **DAE-PDI-DAE**, **PDI-DAE-PDI** et le composé modèle **PDI** en NPs. Ceci nous a également renseigné sur la morphologie amorphe des NPs, pour lesquelles les molécules sont désordonnées. Cet homo-transfert peut être bénéfique dans le cas de la modulation de fluorescence en NPs et peut renforcer l'effet d'amplification géant identifié dans le chapitre 2. En effet, dans le cas d'une dyade, un PDI excité qui ne se trouve pas dans la sphère de Förster d'un DAE-FF peut potentiellement transférer son énergie à un autre PDI qui lui peut être éteint par un DAE-FF situé dans son environnement proche. Cette migration d'énergie va dans sens d'une amélioration de l'efficacité d'extinction de la fluorescence des PDI par les DAE-FF.

Cet homo-transfert d'énergie résonant a pu également être mis en évidence en solution pour la molécule **PDI-DAE-PDI** qui possède deux PDI suffisamment proches pour qu'ils puissent

interagir. Mais cet effet est uniquement intramoléculaire, il est par conséquent sans effet sur l'extinction de la fluorescence par le DAE central de la molécule.

Enfin, nous avons essayé de mesurer le temps caractéristique de l'homo-transfert d'énergie, mais ce dernier étant trop rapide pour la résolution temporelle de notre instrument, nous avons pu uniquement obtenir une valeur maximale.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre déterminer les durées de vie du composé **PDI** et de chacune des dyades en solution et en suspension colloïdale de NPs. En solution, les déclin de fluorescence de chacun des composés sont mono-exponentiels et sont tous dans la même gamme de temps (aux alentours de 6 ns). L'irradiation est sans effet apparent sur les déclin de fluorescence, ce qui indique que l'extinction de fluorescence par transfert d'énergie entre le PDI et le DAE-FF, très rapide, intervient à une échelle de temps inférieure à la résolution temporelle de notre instrument. Les déclin de fluorescence des échantillons sous forme de NPs, multi-exponentiels, sont plus complexes à analyser du fait d'un environnement variable des molécules au sein des NPs. En effet, les molécules en périphérie des NPs, en interaction avec les molécules d'eau, voient leur durée de vie de fluorescence drastiquement diminuer en comparaison de celles situées au cœur des NPs. Il n'a pas été possible d'évaluer l'effet de la présence de DAE FF au sein des NPs car le laser induit une réaction de cycloréversion pendant la mesure. Des expériences complémentaires, utilisant un mode d'acquisition permettant la reconstruction des déclin de fluorescence au fur et à mesure de la photoconversion, pourraient être envisagées dans l'optique de mieux comprendre ces disparités de durée de vie et de mesurer l'impact de la présence des espèces DAE FF. Nous avons ensuite essayé de mieux comprendre la dynamique des états excités de la dyade **DAE-PDI** grâce à des mesures d'absorption transitoire femto-seconde. Au-delà de l'analyse mécanistique du PDI et du DAE excités, le but de ces expériences était d'identifier le temps caractéristique du transfert d'énergie conduisant à l'extinction de fluorescence des PDI, en solution et sous forme de NPs. Ce temps a pu être déterminé pour la dyade en solution et est estimé à environ 0,2 ps. En revanche, l'analyse s'est avérée plus complexe en NPs du fait de la présence de plusieurs constantes de temps de déclin de fluorescence. Une constante de temps caractéristique pour

le transfert d'énergie, plus faible qu'en solution, a été estimée de l'ordre de 0,1 ps. Pour compléter ces expériences d'absorption transitoire femto-seconde, il serait intéressant de mesurer les déclin de la dyade sous excitation à 640 nm pour explorer la dynamique de l'état excité en excitant uniquement le fragment DAE. Ceci nous renseignerait sur les attributions des composantes temporelles que nous avons réalisées jusqu'alors. Nous avons également pu mettre en exergue un phénomène d'annihilation singulet-singulet au sein des NPs, ce qui nous a ensuite amené à nous pencher sur les processus d'homo-transfert d'énergie entre fluorophores PDI (migration d'énergie) en réalisant des expériences d'anisotropie de fluorescence. Ce phénomène est absent pour les dyades en solution, sauf pour **PDI-DAE-PDI** pour laquelle nous observons une dépolarisation complète de la fluorescence. Cette dépolarisation est difficile à rationaliser car deux conformères (formes parallèle et anti-parallèle) sont impliqués dans cet homo-transfert. Par ailleurs, en suspension colloïdale de NPs dans l'eau, une dépolarisation est observée pour toutes les dyades. Ceci confirme la présence d'un homo-transfert d'énergie impliquant plusieurs PDI. Cet effet est intéressant car il doit permettre à un DAE d'éteindre la fluorescence d'un PDI en dehors de sa sphère de Förster. Par ailleurs, cette dépolarisation en NPs nous renseigne sur l'état des NPs, amorphes, constituées de molécules désordonnées. Enfin, nous avons essayé de quantifier ce temps d'homo-transfert d'énergie grâce à des expériences d'anisotropie de fluorescence résolue en temps pour les dyades en NPs. Malheureusement, ce phénomène est trop rapide, inférieur à la résolution temporelle de notre instrument.

Chapitre 4 : Microscopie de fluorescence champ large et confocale de nanoparticules individuelles photochromes-fluorescentes

Table des matières :

1.	ÉTUDE EN MICROSCOPIE CHAMP LARGE	202
1.1.	Présentation du montage de microscopie en champ large	202
1.2.	Résistance au photoblanchiment	204
1.3.	Photomodulation de la fluorescence	205
2.	ÉTUDE EN MICROSCOPIE CONFOCALE	210
2.1.	Présentation du montage	210
2.2.	Résistance au photoblanchiment	211
2.3.	Photomodulation de la fluorescence	213
2.4.	Méthodologie d'auto super-résolution optique	217
	CONCLUSION	220

Les dyades photochromes fluorescentes composés de DAE et de PDI présentent des caractéristiques intéressantes et il est possible d'obtenir une modulation "ON-OFF" de la fluorescence avec une extinction totale dans l'état OFF. Par ailleurs, l'effet d'amplification géant et l'effet de seuil observables en NPs peuvent être intéressants à étudier en microscopie de fluorescence, à l'échelle de NPs individuelles. L'excellent contraste de fluorescence, ainsi que le retard à la réapparition de la fluorescence sous irradiation visible, peuvent être mis à profit pour des méthodes d'imagerie de super-résolution. Ainsi, des expériences préliminaires de microscopie de fluorescence sur des NPs composées de dyades déposées sur des lamelles de verre ont été réalisées à la fois en champ large et mode confocal. Les premières expériences seront menées par microscopie en champ large car ce mode est plus simple à mettre en œuvre et permet d'obtenir des images contenant de nombreuses NPs. La microscopie confocale permet d'explorer ensuite les propriétés de NPs individuelles avec de nombreuses possibilités et une meilleure résolution. La résistance au photoblanchiment ainsi qu'une photomodulation efficace de la fluorescence d'objets uniques seront présentées montrant le potentiel de ces NPs. Enfin, un premier test de la méthodologie d'auto-super-résolution optique sera proposée avec cette génération de dyades.

1. Étude en microscopie champ large

1.1. Présentation du montage de microscopie en champ large

Le montage de microscopie en champ large est présenté au Schéma 8. Sur une platine peut être déposée une lamelle contenant les NPs sèches à étudier. Cet échantillon peut être illuminé par une source continue (LED lampe Lumencor Spectra X centrée à 514nm) qui permettra de sonder la fluorescence ($\lambda_{exc}=514$ nm). Le signal de fluorescence émis est collecté à travers un objectif de microscope ($\times 60$), un miroir dichroïque R532 (Di02-R532; BLP01-532R-25 de marque Semrock), puis est détecté par une caméra EMCCD. Il est possible d'irradier l'échantillon en utilisant une lampe mercure continue équipée de filtre interférentiel, focalisée sur l'échantillon. Dans notre cas, un filtre interférentiel à 313 nm est introduit pour déclencher la réaction de photocyclisation des entités photochromes DAE. La réaction de cycloréversion pourra être simplement induite par la source d'excitation à 514 nm utilisée pour exciter la fluorescence. Grâce à ces deux sources, il sera possible d'irradier simultanément à 313 et 514 nm pour induire la fermeture ou la réouverture de cycle des DAE, tout en sondant le signal

1. Étude en microscopie champ large

de fluorescence des PDI. Les échantillons sont préparés en nettoyant tout d'abord des lamelles de microscope, puis 20 μL d'une suspension colloïdale de NPs de la dyade souhaitant être étudiée sont déposés sur la lamelle propre. Après le dépôt, l'échantillon est placé à l'abri de la lumière au moins 12 h avant d'être utilisé. Le protocole est détaillé dans la partie Matériels et méthodes.

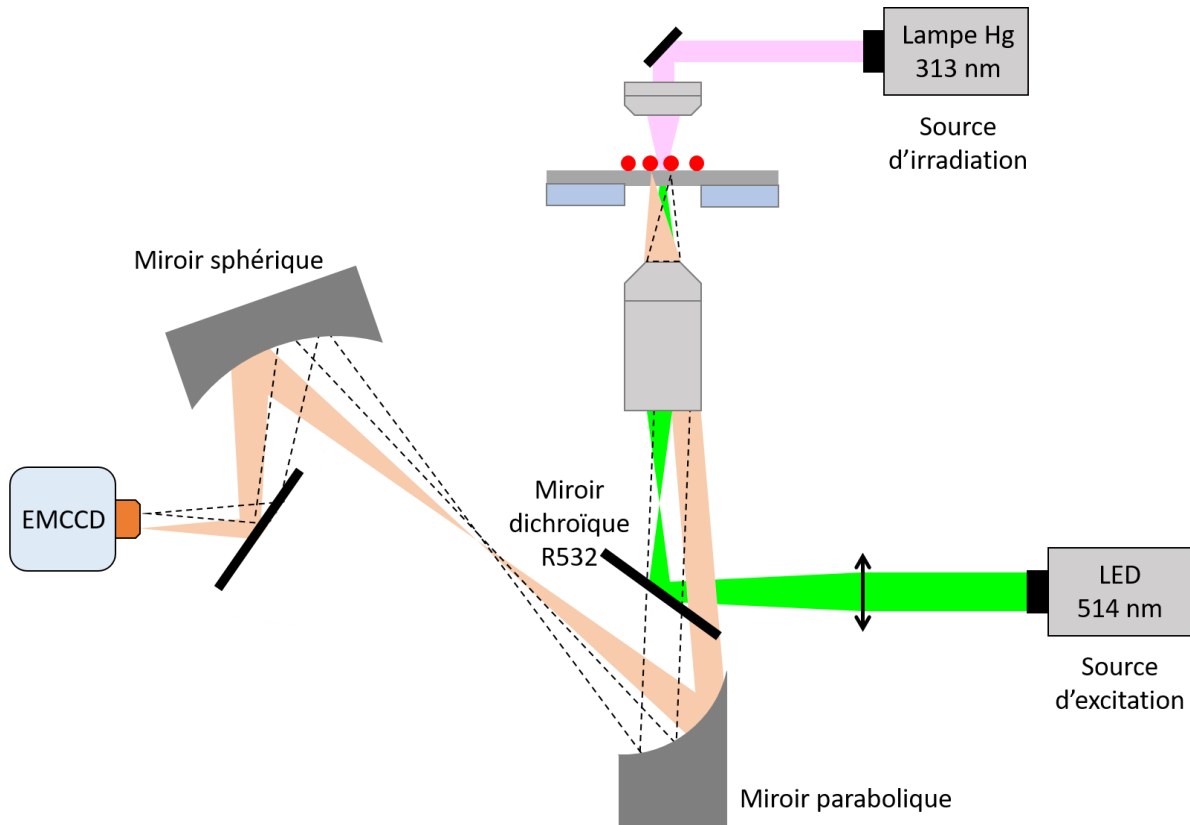


Schéma 8. Schéma du montage de microscopie de fluorescence en champ large, doté de deux sources d'excitation / irradiation, à 514 nm et 313 nm.

1.2. Résistance au photoblanchiment

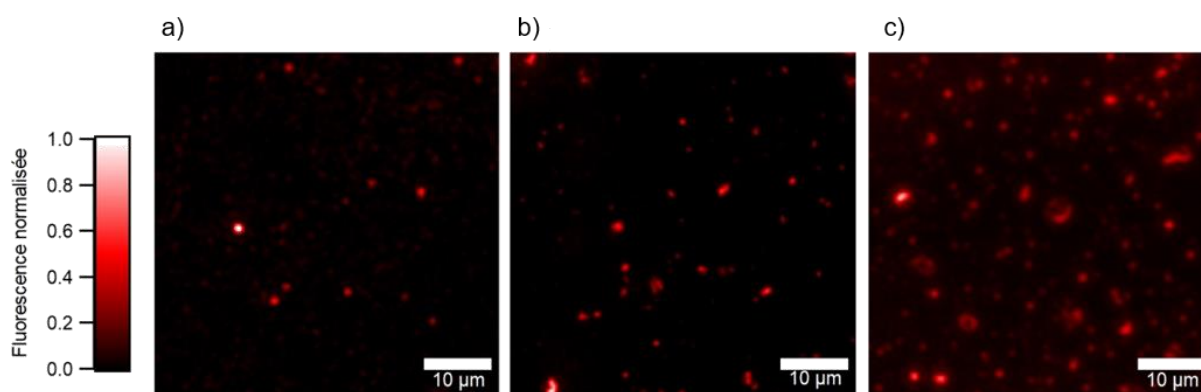


Figure 98. Image de fluorescence des NPs de a) **DAE-PDI** b) **PDI-DAE-PDI** et c) **DAE-PDI-DAE** déposées sur lamelle de verre (grossissement $\times 60$, temps d'exposition de 2 s, excitation à 514 nm avec une intensité de 240 W m^{-2} et une taille de faisceau d'excitation de $350 \mu\text{m}$ de diamètre)

Nous avons commencé par réaliser l'imagerie de fluorescence de zones contenant des NPs isolées. Une image correspondant à chacun des trois dyades sont présentées en Figure 98. Sur chaque image, un très grand nombre de particules sont identifiables, avec des tailles et des intensités de fluorescence différentes. Nous pouvons distinguer des NPs qui semblent isolées ainsi que des amas de NPs. Une vérification par AFM des zones de fluorescence n'a pas pu être faite, mais cela pourrait être une solution pour s'assurer que l'on a bien des objets isolés. Dans toute la suite de ce chapitre, nous étudierons uniquement les objets suffisamment séparés des autres et bien définis pour être considérés comme NPs isolées.

Dans un premier temps, nous souhaitons étudier le photoblanchiment des NPs lorsqu'elles sont exposées à la source d'excitation de la fluorescence, dans des conditions habituelles de travail et sans autre précaution particulière (température ambiante, à l'air). Une acquisition continue d'images est effectuée pendant 600 s, avec la source d'excitation à 514 nm délivrant une intensité de 240 W m^{-2} ou $2,6 \text{ kW m}^{-2}$. Les profils de fluorescence ainsi obtenus pour plusieurs NPs isolées de chaque échantillon sont présentés en Figure 99.

1. Étude en microscopie champ large

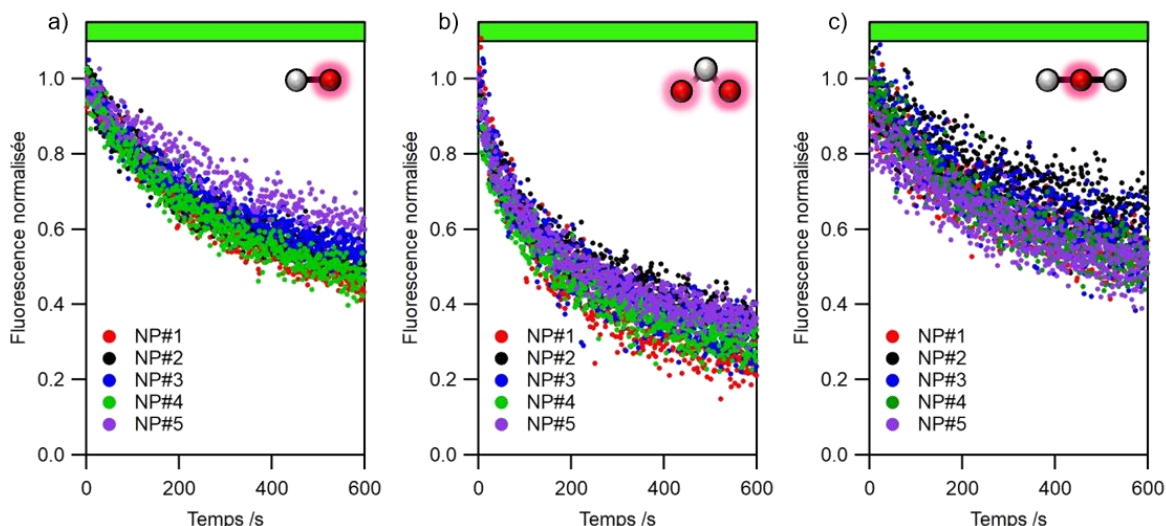


Figure 99. Évolution du signal de fluorescence normalisée pour cinq NPs de a) **DAE-PDI** (Intensité de 240 W m⁻²), b) **PDI-DAE-DAE** (Intensité de 2,6 kW m⁻²) et c) **DAE-PDI-DAE** (Intensité de 240 W m⁻²) soumises à une irradiation à 514 nm pendant 600 s.

Les cinq NPs par dyade, dont nous avons suivi l'évolution du signal de fluorescence en fonction du temps, présentent des intensités de fluorescence différentes. Pour s'affranchir de cette disparité, nous avons décidé de normaliser le signal de fluorescence. Pour une même dyade, les cinq NPs présentent des profils de photoblanchiment tout à fait comparables. Pour **DAE-PDI**, au bout de 600 s, la fluorescence initiale décroît d'environ 50%. Le profil obtenu pour la dyade **DAE-PDI-DAE** est similaire, avec 45% de la fluorescence initiale perdue à l'issue de la période d'excitation. Pour ces dyades, l'intensité de la source lumineuse à 514 nm a été fixée à 240 W m⁻². Concernant le dérivé **PDI-DAE-PDI**, l'intensité d'excitation a été fixée à 2,6 kW m⁻², ce qui conduit dans ce cas à un photoblanchiment plus important, de l'ordre de 70% du signal de fluorescence perdu à l'issue des 600 s d'excitation continue. Nous constatons qu'il y a donc un effet de l'intensité sur la vitesse de photoblanchiment. Il est nécessaire de trouver un compromis entre un photoblanchiment limité et un rapport signal sur bruit suffisant. L'excitation de la fluorescence avec une intensité de 240 W m⁻² semble satisfaisante pour l'ensemble des composés : pour des mesures de durée inférieure à une centaine de secondes, une perte du signal de fluorescence inférieure à 15-20% est attendue.

1.3. Photomodulation de la fluorescence

Notre objectif principal consiste à étudier les propriétés de photomodulation de la fluorescence en champ large, à l'échelle de la NP individuelle, notamment le contraste, les vitesses et le type de profil de photocommutation. Pour commencer, nous avons étudié la

dyade **DAE-PDI**. Après avoir localisé une zone intéressante de l'échantillon, présentant plusieurs NPs isolées, le faisceau sonde délivre une intensité de 240 W m^{-2} pour pouvoir suivre l'évolution de la fluorescence tout au long de l'expérience. Puis la source UV (lampe Hg/Xe) est déclenchée et délivre une irradiation à 313 nm pendant 10 s avec une puissance variable pour induire la réaction de photocyclisation, dans le but d'éteindre la fluorescence. Une première expérience est réalisée avec une intensité à 313 nm de 5 W m^{-2} et le profil de fluorescence pour une NP isolée est présenté en Figure 100.a. Le signal est stable puis dès que l'irradiation UV est allumée, il chute de 60% et reste stable pendant le reste de l'irradiation. En effet, l'irradiation UV conduit à la génération d'espèces DAE-FF et à l'extinction de la fluorescence des unités PDI, mais l'EPS atteint (résultant de l'équilibre entre irradiation à 313 nm et excitation à 514 nm) n'est pas suffisamment déplacé vers la FF du DAE, ce qui explique l'extinction partielle de fluorescence. Dès que l'irradiation UV est stoppée, l'intensité du signal de fluorescence revient instantanément à son niveau initial, car le faisceau sonde à 514 nm induit la réaction de cycloréversion des DAE FF vers FO de manière efficace. Pour essayer d'observer une extinction totale de la fluorescence, comme décrit dans le chapitre 2 pour les échantillons en suspension colloïdale, nous avons augmenté la puissance de l'irradiation à 313 nm pour générer une quantité plus importante de FF de l'unité DAE. Ainsi, la même expérience est réalisée avec une intensité de 30 W m^{-2} à 313 nm, comme le montre la Figure 100.b. Lors de l'irradiation UV, l'intensité de fluorescence chute brutalement à zéro en 2 s, la fluorescence est totalement éteinte. Lorsque l'irradiation à 313 nm est arrêtée, le signal de fluorescence n'augmente pas instantanément, mais reste au niveau du bruit de fond (aucun signal) pendant plusieurs secondes supplémentaires, avant de croître selon un profil sigmoïdal et d'atteindre un plateau stable au bout de 15 s. Nous observons donc, à l'échelle de la NP individuelle, à la fois l'effet de seuil et le profil sigmoïdal que nous avons mis en évidence au chapitre 2 sur des ensembles macroscopiques de NPs en suspension colloïdale. Par ailleurs, après cette étape de réapparition de l'émission, le niveau initial du signal de fluorescence n'est pas atteint. Uniquement 20% du signal initial est récupéré. Cette baisse n'est pas uniquement imputable au photoblanchiment, mais certainement à la génération d'un photoproduit (ne favorisant pas la fluorescence) lors de la réaction photochrome. Nous avons réalisé une deuxième irradiation UV et nous observons le même résultat : la fluorescence est totalement éteinte sous irradiation UV et réapparaît avec un profil sigmoïdal en absence d'UV, avec une nouvelle chute du niveau final de fluorescence. Il conviendra donc de trouver un compromis entre l'énergie apportée par

1. Étude en microscopie champ large

l'irradiation à 313 nm et celle du faisceau de sonde pour obtenir un niveau de fluorescence détectable, une modulation "ON-OFF" de la fluorescence rapide et contrastée, et un effet de seuil au retour "OFF-ON".

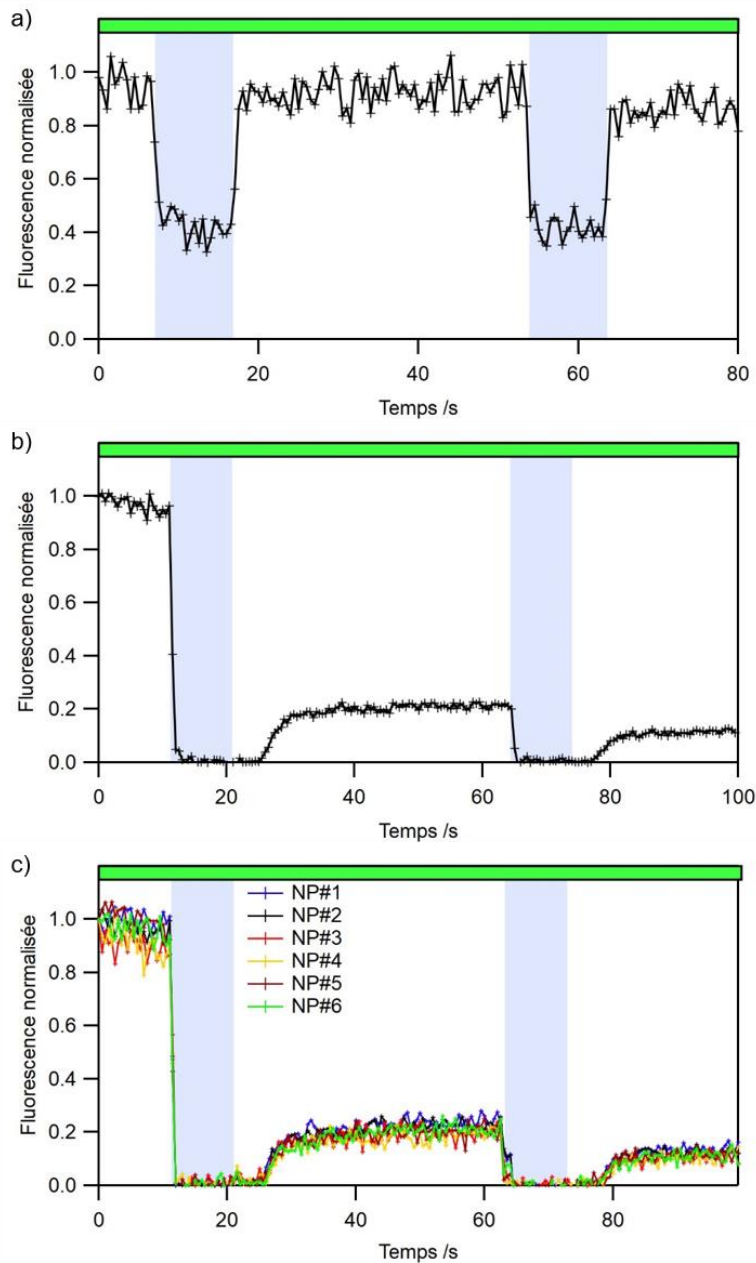


Figure 100. Évolution de la fluorescence en fonction du temps pour une NP individuelle de **DAE-PDI** sous irradiation continue à 514 nm avec une intensité de 240 W m^{-2} et deux séquences d'irradiation à 313 nm (rectangle bleu) de 10 s à a) 5 W m^{-2} et b) 30 W m^{-2} . c) Évolution de la fluorescence pour plusieurs NPs individuelles de **DAE-PDI** soumises à deux séquences d'irradiation à 313 nm pendant 10 s à 30 W m^{-2} .

La Figure 100.c présente l'évolution du profil temporel de la fluorescence pour 6 NPs différentes sous excitation continue à 514 nm pour sonder la fluorescence et sous irradiation à 313 nm pendant deux séquences de 10 s à 30 W m^{-2} . Les profils sont tous similaires et les

mêmes constats qu'au paragraphe précédent peuvent être faits : une extinction complète de la fluorescence sous irradiation UV, un effet de seuil et un profil sigmoïdal lors de la réapparition de fluorescence en absence d'UV, et un niveau final de fluorescence plus bas que celui initial.

Les mêmes expériences ont été réalisées pour des NPs individuelles des dyades **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** et là aussi un effet de seuil est observé lors du rallumage de la fluorescence comme le montrent les Figure 101.b-c. Pour comparer les dyades et déterminer les plus prometteuses, nous avons quantifié l'extinction de fluorescence et l'effet de seuil au retour, à travers trois critères : le temps d'extinction de fluorescence à 95% τ_{ext} , le temps de réapparition de la fluorescence à 5% et 50% de l'intensité finale (au plateau). Les temps moyens obtenus sont présentés dans le Tableau 21.

Tableau 21. Temps moyens d'extinction de la fluorescence et de réapparition de la fluorescence à 5% et 50% du niveau final.

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
τ_{ext} /s	2	2	2
$\tau_{5\%} /s$	4,5	5,5	6,5
$\tau_{50\%} /s$	6,5	7	11,5

Ces temps sont des moyennes obtenues sur plusieurs NPs (une quinzaine pour chaque dyade). Les temps d'extinction à 95% (τ_{ext}) est estimé à 2 s pour chacune des dyades, l'extinction est efficace, un très faible taux de conversion suffit à éteindre totalement la fluorescence. Le temps à 5% ($\tau_{5\%}$) est difficile à quantifier, mais nous pouvons noter qu'un délai d'au moins 4 s est mesuré avant que la fluorescence ne réapparaisse dans ces conditions. C'est la dyade **DAE-PDI-DAE** qui possède le temps de réapparition de la fluorescence le plus long (11,5 s en moyenne) suivi de **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI** (autour de 6-7 s en moyenne). Il est difficile de classer les deux dernières dyades car leur temps sont très proches, mais le fait que ce soit **DAE-PDI-DAE** qui possède l'effet de seuil le plus prononcé est en accord avec les résultats obtenus au chapitre 2, car c'est cette dyade qui possède le plus grand nombre N de DAE pouvant éteindre la fluorescence d'un PDI.

1. Étude en microscopie champ large

Enfin, nous avons réalisé un ajustement numérique en utilisant l'équation (2.21) (cf. chapitre 2) pour le profil sigmoïdal obtenu pour chacune des dyades en microscopie champ large. Cette équation est adaptée comme suit :

$$I_{Fluo}(t) = \rho \times I_{sonde} (1 - \alpha_{FF}^0 \exp(-K' \times t))^N \quad (4.1)$$

Avec $K' = \Phi_{FF \rightarrow FO} \times \frac{\lambda_{irr} \times 10^{-9}}{h \times c \times N_A} \times P \times \ln(10) \times \varepsilon_{FF} \times l$

Grâce à l'équation (4.1), les ajustements numériques des profils sigmoïdaux sont réalisés et sont présentés en Figure 101 pour chacune des dyades. Les paramètres K' et N obtenus sont présentés dans le Tableau 22. La constante K' est équivalente à une constante de temps et traduit l'efficacité de la réaction de cycloréversion, qui dépend à la fois du rendement quantique de photochromisme de cycloréversion du DAE, de son coefficient d'absorption molaire et de l'intensité d'irradiation. Les dyades **DAE-PDI-DAE** et **PDI-DAE-PDI** possèdent la constante de temps K' la plus longue (0,31-0,32 s⁻¹), ce qui signifie que la réaction de cycloréversion est la plus favorisée, comparée à la dyade **DAE-PDI**. Par ailleurs, le nombre N représente le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI, et c'est ce paramètre qui engendre l'effet de seuil observé à la réapparition de la fluorescence. Les nombres N déterminés sur les NPs individuelles sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés en suspension colloïdale dans le chapitre 2.

Tableau 22. Paramètres K' et N obtenus après ajustements numériques des profils sigmoïdaux pour trois NPs individuelles des dyades **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** (microscopie en champ large).

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
K' /s^{-1}	0,2	0,31	0,32
N	300	400	500

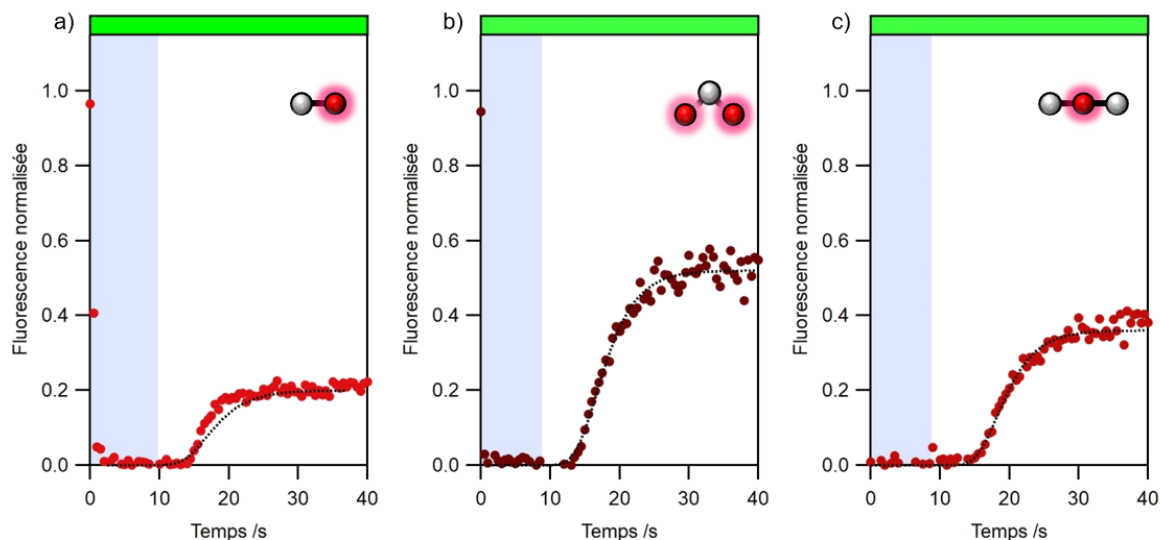


Figure 101. Profil sigmoïdal de réapparition de la fluorescence de NPs individuelles (points rouges) obtenu après irradiation à 313 nm de 10 s avec une intensité de 30 W m^{-2} (rectangle bleu) et ajustement numérique (tirets noirs) pour les dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** observées par microscopie en champ large.

Les résultats obtenus en microscopie champ large sont prometteurs et une modulation efficace de la fluorescence est possible. Il est toutefois nécessaire de trouver un compromis entre les puissances des différents faisceaux utilisés pour obtenir la modulation de fluorescence et l'effet de seuil, tout en évitant une perte de signal de fluorescence trop importante par photodégradation.

2. Étude en microscopie confocale

2.1. Présentation du montage

Le montage de microscopie confocale employé pour la suite de cette étude est présenté au Schéma 9. Deux diodes lasers à 375 et 514 nm, jouant le rôle de sources d'excitation et d'irradiation, sont synchronisées et contrôlées en puissance. Les faisceaux laser sont dirigés vers l'échantillon après réflexion sur un miroir dichroïque R561 (Di02-R561 de la marque Semrock) puis focalisés sur l'échantillon à travers un objectif de microscope ($\times 100$, Nikon). Le signal de fluorescence est collecté à travers l'objectif, traverse le miroir dichroïque R561, et est renvoyé vers un miroir parabolique. Le signal est alors filtré par un pinhole de $100 \mu\text{m}$ placé dans le plan image, puis un miroir sphérique le focalise sur une photodiode à avalanche (APD). Le signal est filtré en entrée de l'APD pour éviter les signaux parasites issus des faisceaux d'excitation de la fluorescence ou d'irradiation.

2. Étude en microscopie confocale

Les trois diodes lasers ont chacune un rôle spécifique. La diode laser à 514 nm constitue le faisceau "sonde", elle est utilisée pour exciter la fluorescence de l'échantillon et elle permettra aussi de rallumer les NPs qui se trouvent dans un état éteint avant de sonder leur fluorescence. La lampe à 375 nm joue le rôle de faisceau "reset", elle permettra de convertir les NPs vers un état éteint, non émissif.

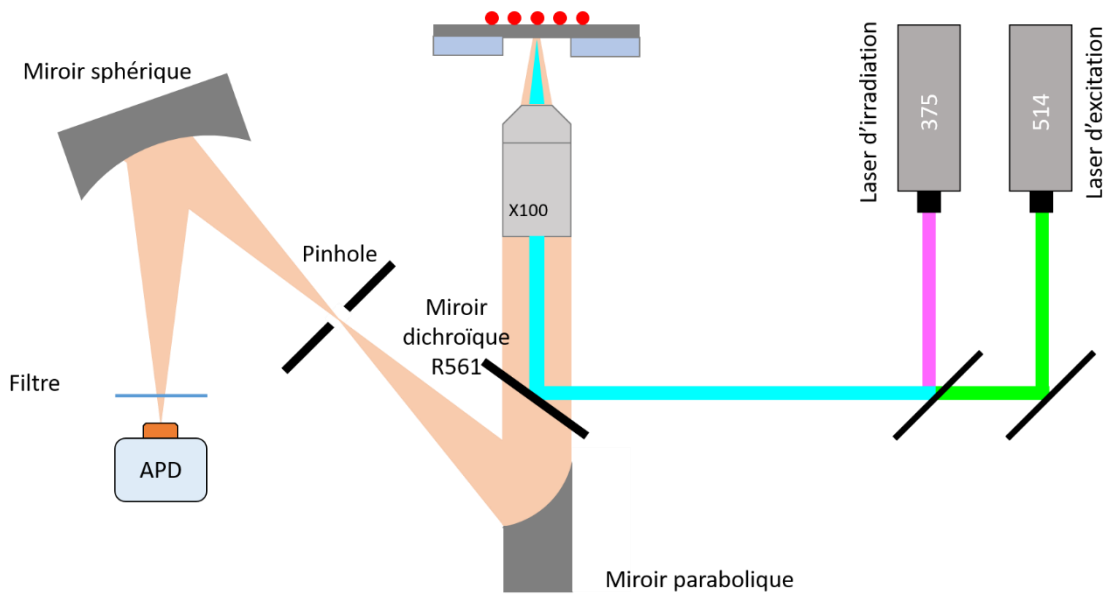


Schéma 9. Schéma du montage de microscopie de fluorescence en mode confocal, doté de deux diodes lasers d'excitation / irradiation, à 375 nm et 514 nm..

2.2. Résistance au photoblanchiment

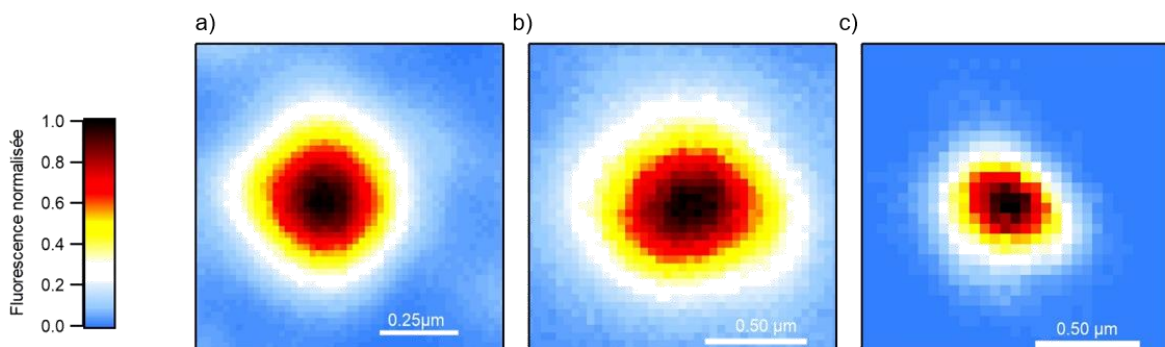


Figure 102. Images de microscopie confocale des NPs individuelles de dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI** et c) **DAE-PDI-DAE** déposées sur lamelle de verre (grossissement $\times 100$, longueur d'onde d'excitation à 514 nm avec une énergie surfacique de $5,5 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ par séquence d'illumination).

Comme précédemment, pour étudier le photoblanchiment nous avons réalisé une image de NP de chaque dyade, comme illustré en Figure 102. Contrairement aux images obtenues en

champ large, celles-ci présentent chacune une unique NP. Les tailles sont différentes suivant la dyade utilisée comme nous avons pu voir dans le chapitre 2 (Le diamètre moyen d'une NP de **DAE-PDI** est de 50 ± 30 nm, contre 70 ± 30 nm pour **PDI-DAE-PDI** et 60 ± 30 nm pour **DAE-PDI-DAE**). Les images ont été mesurées en utilisant la diode laser à 514 nm, délivrant des séquences d'illumination de 0,1 ms et avec un écart de 10 ms entre chaque séquence. L'intensité délivrée lors d'une séquence est de $5,5\times 10^{-5}$ J cm⁻². L'expression en joule plutôt qu'en watt est dû au fait que la séquence d'illumination dure 0,1 ms. Pour étudier le photoblanchiment, nous avons suivi l'évolution du signal de fluorescence au centre de chaque particule sous irradiation pendant 600 s dans les mêmes conditions que celles employées pour l'acquisition des images. Le temps total de manipulation dure 600 s mais la NP est en fait irradiée pendant 6 s. Les profils temporels de la fluorescence, pour chacune des NPs, sont présentés en Figure 103.

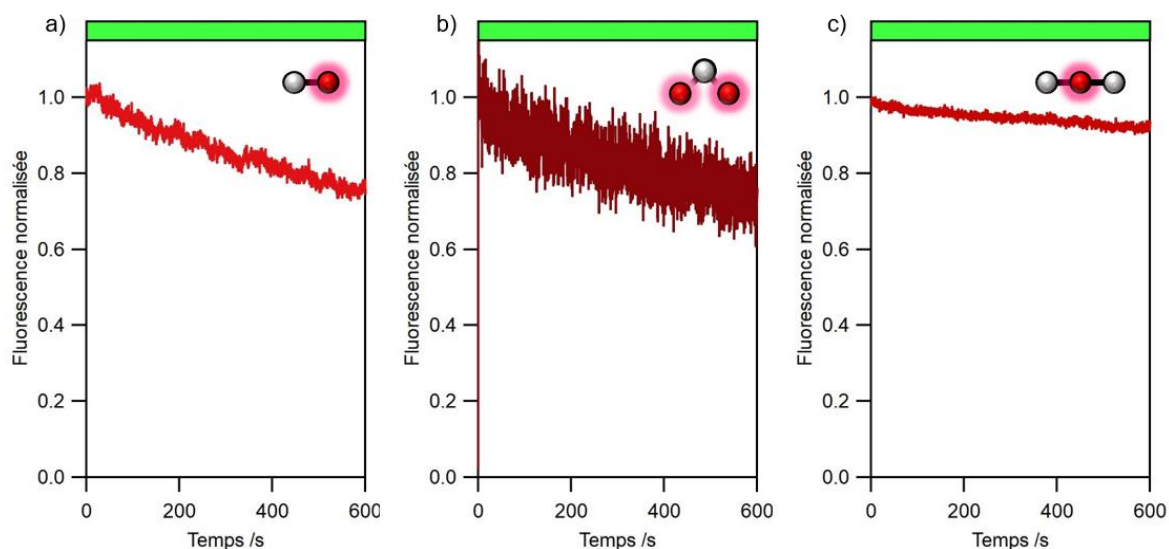


Figure 103. Évolution du signal de fluorescence normalisé pour une NP individuelle des dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI** et c) **DAE-PDI-DAE** sous irradiation à 514 nm par des séquences de 0,1 ms d'énergie $5,5\times 10^{-5}$ J cm⁻². Le temps de l'axe des abscisses est le temps total de la durée de l'expérience.

Pour les NPs de **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI**, au bout de 600 s, une perte de 25% du signal initial de fluorescence est observée, contre 5% pour la NP de **DAE-PDI-DAE**. De manière générale, la résistance au photoblanchiment est satisfaisante pour les trois composés. Comme en microscopie champ large, il faut déterminer le compromis idéal entre puissance du laser de sonde et photoblanchiment. Pour le cas présent, l'intensité du laser employée est tout à fait convenable. Si l'on compare le photoblanchiment en champ large et confocal, les dyades semblent plus photorésistantes en confocal. Cependant, elles ne sont pas soumises à une

2. Étude en microscopie confocale

irradiation continue mais à des séquences d'irradiations qui durent 0,1 ms toutes les 10 ms. Le photoblanchiment est donc plus important en confocal qu'en champ large. Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser les expériences de photoblanchiment sur plusieurs NPs, ni utiliser plusieurs puissances.

Plusieurs possibilités s'offrent à nous pour exprimer la trace du signal de fluorescence : soit en fonction du temps total de la manipulation (comme présenté pour les profils de photoblanchiment) soit en fonction du temps effectif de sonde. Cette dernière possibilité est choisie car elle rend mieux compte de l'énergie reçu par l'échantillon.

2.3. Photomodulation de la fluorescence

Comme en champ large, nous avons souhaité étudier la photomodulation de la fluorescence. Pour cela, nous avons choisi une NP isolée et suivi son signal de fluorescence en fonction du temps. Ce suivi est réalisé à l'aide du laser de sonde à 514 nm, tout en faisant intervenir le faisceau à 375 nm pour induire la photoconversion du DAE. En résumé, la séquence d'irradiation est la suivante lorsque le faisceau à 375 nm est activé : 0,1 ms d'irradiation à 375 nm ; 0,1 ms d'excitation à 514 nm puis 10 ms sans irradiation. Lorsque le laser à 375 nm est éteint la séquence redevient : 0,1 ms d'excitation à 514 nm puis une 10 ms s'écoule entre deux excitations successives. L'échelle de temps choisie pour représenter les figures suivantes est celle du temps de sonde. L'intensité du faisceau à 375 nm est variable de à $1,2 \times 10^{-5}$ à $6,5 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ et celle à 514 nm est de $5,5 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$.

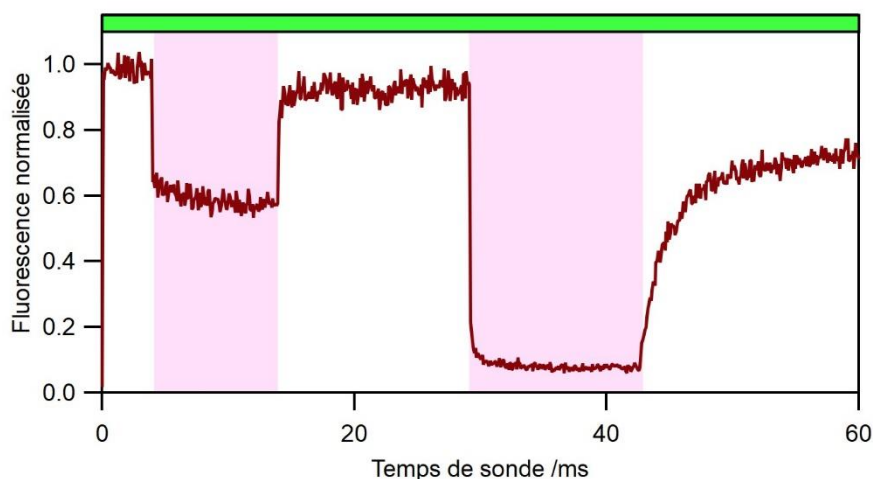


Figure 104. Profil temporelle du signal de fluorescence pour une NP individuelle de la dyade **PDI-DAE-PDI** soumise à des séquences laser à 514 nm de 0,1 ms toutes les 10 ms d'intensité $5,5 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ et à des séquences laser à 375 nm de 0,1 ms chacune espacée de 10 ms pendant 10 ms (premier rectangle lavande, temps effectif d'irradiation) d'intensité $1,2 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ et pendant 15 ms (second rectangle lavande, temps effectif d'irradiation) d'intensité $6,5 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$. Le temps de l'axe des abscisses est le temps effectif d'exposition au laser de sonde à 514 nm.

La Figure 104 présente l'évolution temporelle de la fluorescence pour une NP de **PDI-DAE-PDI**, excitée à 514 nm et irradiée à 375 nm pendant deux périodes temporelles, à des niveaux de puissances et des temps différents. Lors de la première séquence d'irradiation, avec une intensité de $1,2 \times 10^{-5} \text{ J cm}^{-2}$ et qui dure 10 ms (temps effectif d'irradiation à 375 nm), l'intensité du signal diminue en 2 ms de temps de sonde et se stabilise à environ 60% de sa valeur initiale. Au bout des 10 ms d'irradiation à 375 nm, le signal de fluorescence revient à 95% de son niveau de départ en 3,3 ms dès que l'irradiation est stoppée. Le laser à 514 nm sert donc ici aussi à induire la réaction de cycloréversion. En revanche, lors de la seconde irradiation, avec une énergie de $5 \times 10^{-10} \text{ J}$ par séquence d'illumination et pendant 15 ms (temps effectif d'irradiation à 375 nm), le signal diminue à 10% de sa valeur initiale en 1,2 ms pendant l'irradiation. Dès que l'irradiation à 375 nm est stoppée, le signal met environ 15 ms pour atteindre un plateau à 70% de l'intensité initiale. Comme lors des expériences de microscopie en champ large, le photoblanchiment ne peut pas être le seul responsable de cette diminution du signal de fluorescence. Une fraction de DAE doit probablement se dégrader lors de la photoconversion sous irradiation à 375 nm et entraîne cette diminution de la fluorescence.

Pour essayer d'obtenir un effet de seuil et un profil sigmoïdal de réapparition de la fluorescence, nous avons augmenté l'énergie délivrée par séquence d'irradiation. En employant une énergie de $10 \times 10^{-10} \text{ J}$ par séquence d'irradiation à 375 nm, la fluorescence des NPs composées de chacune des dyades est totalement éteinte, comme le montre la Figure 105.

2. Étude en microscopie confocale

Pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI**, la durée de l'irradiation UV est de respectivement 10 et 15 ms (temps effectif d'irradiation UV) et l'extinction de la fluorescence a lieu en moins de 1 ms de temps de sonde. À la fin de l'irradiation à 375 nm, la fluorescence ne réapparaît pas instantanément, un effet de seuil est observable, à l'image de ce qui a été mis en évidence en microscopie champ large. Les temps de réapparition de la fluorescence à 50% du niveau final est de 7 ms pour **DAE-PDI** et de 12 ms pour **PDI-DAE-PDI**. Ce temps est plus court en confocal pour **DAE-PDI** et pour **PDI-DAE-PDI** que celui trouvé en champ large. L'énergie apportée en confocal est plus importante qu'en champ large. En revanche, le niveau de signal final est très faible par rapport à celui initial, et dans le cas de **PDI-DAE-PDI**, il ne reste que 14% de l'intensité initiale, ce qui dénote un niveau de dégradation sous irradiation UV plus important qu'en microscopie en champ large.

Concernant la dyade **DAE-PDI-DAE**, une irradiation de 40 ms à 375 nm (en temps effectif) a été réalisée, comme le montre la Figure 105.c. L'extinction de la fluorescence est plus longue que celles des autres dyades et a lieu en 4 ms environ. Nous attendions un temps tout aussi court que ceux des autres dyades car le nombre de DAE pouvant éteindre la fluorescence d'un PDI est le plus élevé pour cette dyade. Concernant la récupération du signal de fluorescence, là aussi, un profil sigmoïdal avec effet de seuil est observé. L'effet de seuil obtenu est très important car il faut 28 ms pour obtenir une réapparition de 50% du niveau final de fluorescence. Par ailleurs, l'intensité finale de fluorescence est très satisfaisante car 60% du signal de fluorescence est récupéré après cette longue irradiation. Il semblerait donc que la durée de l'irradiation UV impacte directement l'effet de seuil : plus l'irradiation à 375 nm est longue et intense, plus le nombre de DAE en FF au sein de la NP est important, et plus l'effet de seuil est important (un temps d'irradiation à 514 nm plus long est nécessaire pour que toutes les unités DAE soient promues en FO). Il faut cependant tenir compte du niveau final de fluorescence que l'on souhaite obtenir car des irradiations UV prolongées ont tendance à dégrader les NPs.

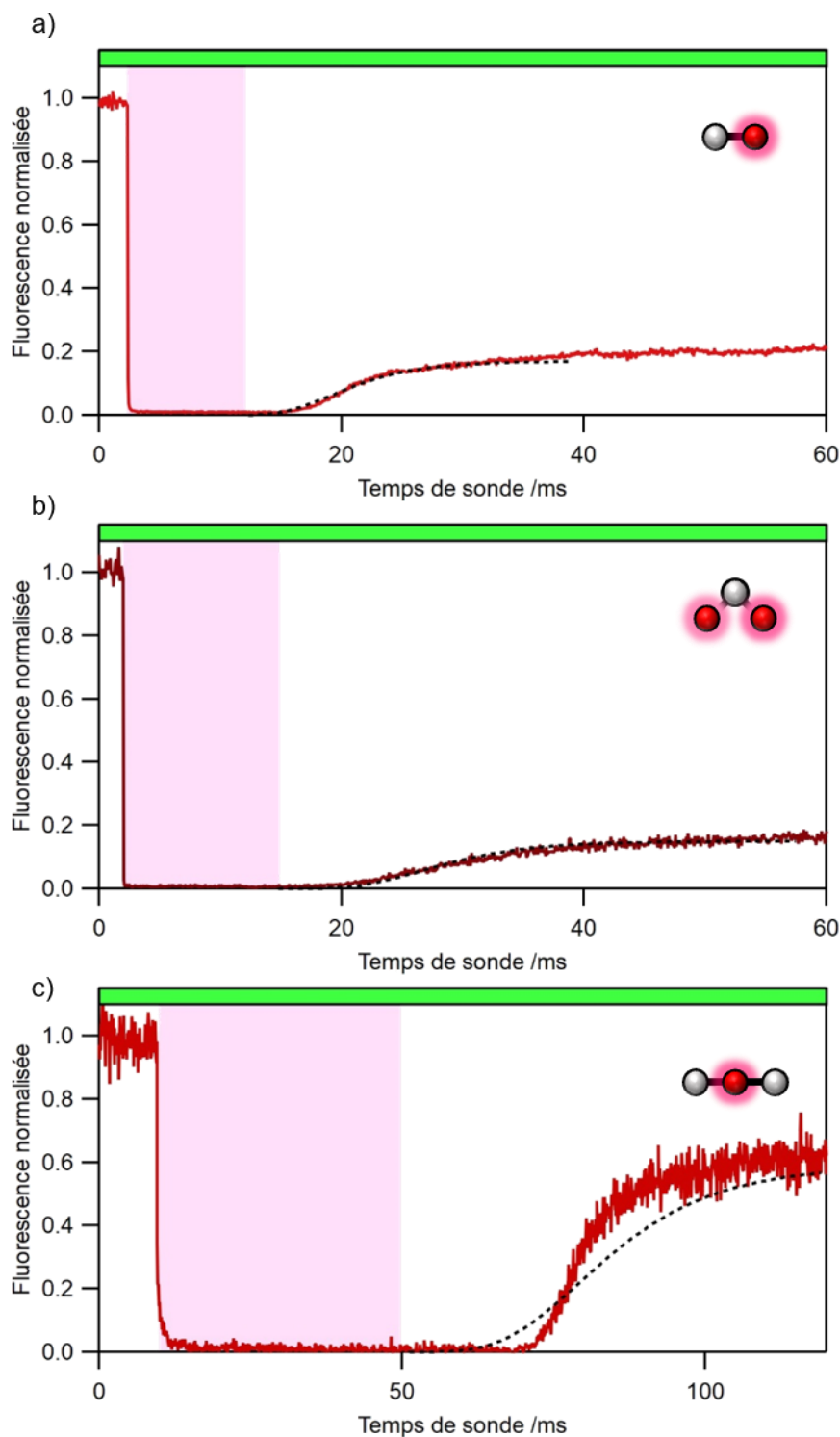


Figure 105. Profil temporel sigmoïdal de réapparition de la fluorescence de NPs individuelles (points rouges) et ajustement numérique (tirets noirs) pour les dyades a) **DAE-PDI**, b) **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** observées par microscopie confocale. Le rectangle lavande correspond à la durée de l'irradiation laser à 375 nm en temps effectif d'irradiation. Le temps de l'axe des abscisses est le temps effectif d'exposition au laser à 514 nm.

Enfin, comme précédemment, nous avons réalisé des ajustements numériques en employant l'équation (4.1). Nous pouvons ainsi accéder au nombre N de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI et à la constante de vitesse apparente K' . Les valeurs de ces deux paramètres

2. Étude en microscopie confocale

pour des ajustements numériques menées pour les trois types de NPs sont rassemblés dans le Tableau 23.

Tableau 23. Paramètres K' et N obtenus après ajustements numériques des profils sigmoïdaux pour trois NPs individuelles des dyades **DAE-PDI**, **PDI-DAE-PDI** et **DAE-PDI-DAE** (microscopie confocale).

	DAE-PDI	PDI-DAE-PDI	DAE-PDI-DAE
K' /s^{-1}	25	20	8
N	250	400	700

Pour les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI**, le nombre N est proche de celui déterminé en champ large. En revanche, pour **DAE-PDI-DAE**, N augmente considérablement, à 700, et l'ajustement numérique n'est pas totalement satisfaisant. Pour l'ensemble des dyades, la constante K' augmente car, étant focalisée, la puissance reçue par l'échantillon est plus importante. Cette augmentation de K' est compatible avec une diminution du temps de l'effet de seuil. Cependant le paramètre N ne devrait pas évoluer car les NPs sont toujours composées des mêmes dyades.

Pour confirmer cet effet de seuil très long pour la dyade **DAE-PDI-DAE**, il serait nécessaire de faire l'acquisition d'autres profils de NPs pour réaliser une statistique complète. Pour le confirmer, il faudrait poursuivre l'étude en élargissant la statistique.

Au vu des excellents résultats obtenus, nous avons décidé d'employer les deux lasers à 375 nm et 514 nm pour essayer d'obtenir une image "auto-super-résolue" d'une NP de la dyade **DAE-PDI**.

2.4. Méthodologie d'auto super-résolution optique

L'objectif est de réaliser l'image d'une NP en utilisant le mode confocal simple (excitation classique à 514 nm), puis de réaliser la même image mais en employant la méthode d'excitation suivante : en chaque point de l'image, le système est d'abord porté dans son état éteint par irradiation à 375 nm, puis le faisceau laser à 514 nm contribue à faire réapparaître et à sonder simultanément la fluorescence. La platine piézoélectrique se déplace de pixel en pixel et la répétition de la séquence d'illumination décrite permet d'obtenir l'image résultante. Cette méthode se base sur l'effet d'amplification géant de la fluorescence et de l'effet de seuil et le profil de rallumage de la fluorescence qui en découle. En considérant que le faisceau à 514 nm

ait un profil gaussien, son maximum d'intensité est situé en son centre. En portant dans un état éteint la NP, l'effet de seuil apparaît et la fluorescence ne se rallume que si l'énergie apportée est suffisante. En choisissant le bon ratio de puissance entre le laser à 375 nm et à 514 nm, il sera possible de rallumer uniquement la fluorescence des dyades qui se situent au centre du faisceau gaussien à 575 nm, correspondant aux seules dyades à avoir reçu suffisamment d'énergie pour passer l'effet de seuil. Les autres dyades, en périphérie du faisceau, ne seront pas sondées car l'effet de seuil ne sera pas franchi. Nous avons appliqué cette méthodologie de mesure sur la dyade **DAE-PDI**.

La Figure 106 présente une image d'une NP réalisée en microscopie confocale classique. Les fonctions d'étalement du point (PSF) ont été tracées horizontalement et verticalement en noir sur la Figure 106. La même image a été réalisée en utilisant les deux lasers pour appliquer la méthodologie auto-super-résolution. Les PSF horizontale et verticale ont été tracées et ajoutées sur la Figure 106, en bleu. On remarque que les PSF obtenues avec les deux lasers sont moins larges que celles obtenues en mode confocal classique. Pour quantifier la réduction des PSF, nous les avons ajustées numériquement par des fonctions gaussiennes : les largeurs à mi-hauteur (FWHM) de chacune des courbes gaussiennes obtenues sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24. FWHM en nm des PSF horizontales et verticale obtenues en mode confocal et deux lasers, sur une NP de la dyade **DAE-PDI**.

FWHM /nm	Confocal	Deux lasers
Horizontale	450	349
Verticale	418	334

À la fois horizontalement et verticalement, les PSF obtenues en mode confocal classique sont plus larges que celles obtenues en mode deux lasers (450 contre 349 en horizontal et 418 contre 334 en vertical). Une réduction d'environ 20% est observée horizontalement et verticalement. Une deuxième expérience a été réalisée sur une deuxième NP, et cette fois-ci la réduction de la FWHM de la PSH horizontal est de 30% et la réduction verticale est de 15%.

2. Étude en microscopie confocale

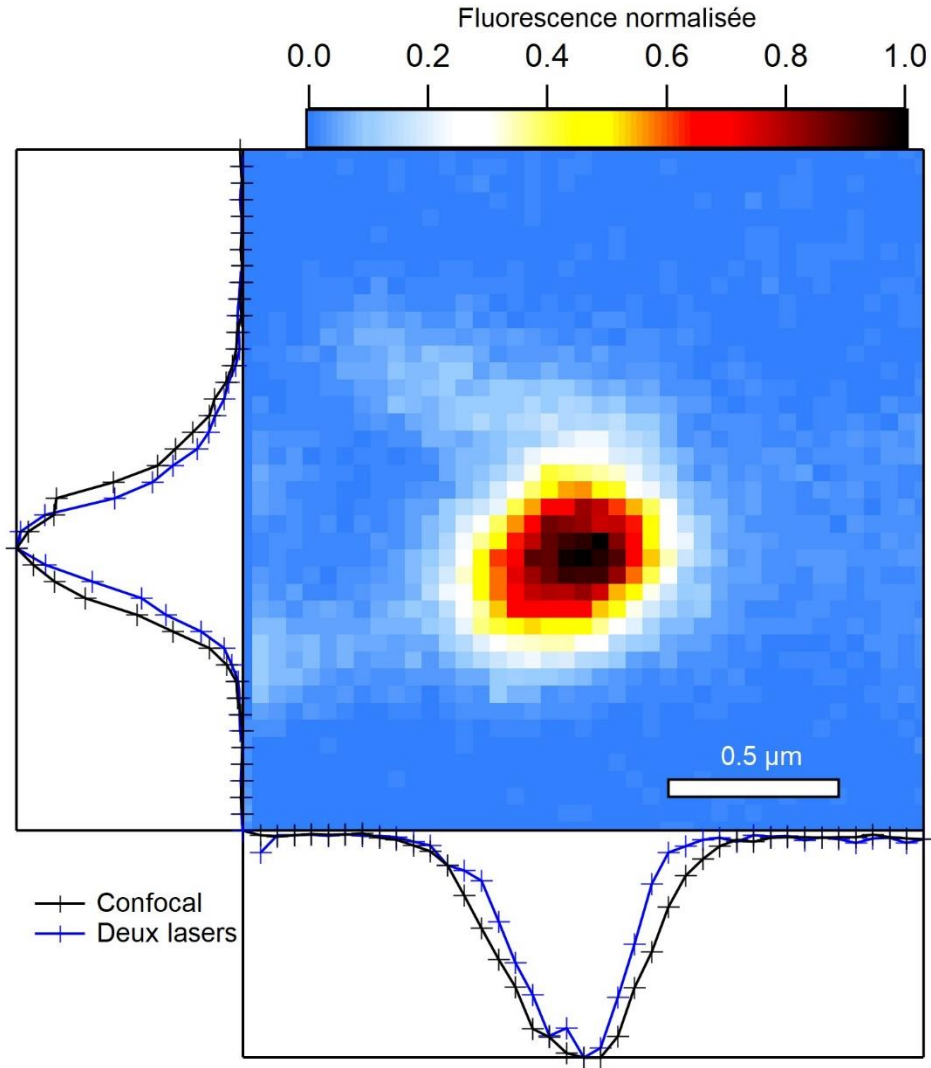


Figure 106. Image d'une NP de **DAE-PDI** obtenu en mode confocal. Les PSF horizontales et verticales sont présentées pour le mode confocal (en noir) et le mode deux lasers (en bleu).

Cette méthode d'auto-super-résolution à deux lasers, basée sur l'effet d'amplification géant et notamment l'effet seuil lors de l'étape de réapparition de la fluorescence, est prometteuse. Il est intéressant de constater qu'une réduction de la PSF est obtenue en ajoutant simplement un second laser au montage de microscopie confocale. Dans le cas de la dyade **DAE-PDI**, une réduction d'environ 20% de la FWHM des PSF est observée et nous pouvons nous attendre à de meilleurs résultats en utilisant la dyade **DAE-PDI-DAE**.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons constaté qu'il était possible de réaliser une photomodulation de la fluorescence "ON-OFF" sur des NPs individuelles. Les expériences en microscopie en champ large ont permis de mettre en évidence le double effet du faisceau à 514 nm, qui joue le rôle de sonde mais également d'activation de la fluorescence. Un juste milieu doit être trouvé pour la puissance de ce faisceau, pour maximiser le rapport signal sur bruit tout en minimisant le photoblanchiment. Le faisceau UV qui induit la photoconversion du DAE en FF et l'extinction de la fluorescence doit lui être adapté en puissance : si l'apport d'énergie est trop faible, une extinction totale de la fluorescence n'est pas atteinte, et s'il est trop important c'est le niveau final de la fluorescence réapparue qui s'en trouve affecté. Lorsque les conditions optimales de puissance et de durée d'irradiation sont déterminées, il devient alors possible d'éteindre totalement la fluorescence de la NP étudiée sous UV en 2 s, et d'observer l'effet de seuil ainsi que le profil sigmoïdal de réapparition de la fluorescence en absence d'UV. Cet effet de seuil dure jusqu'à 7 s dans le cas de la dyade **DAE-PDI-DAE**. Un ajustement numérique de ce profil a été réalisé et des valeurs de nombre N de DAE contenus dans la sphère de Förster ont été déterminées, compatibles avec les résultats obtenus à l'échelle macroscopique de suspensions colloïdales dans le chapitre 2.

Ces expériences encourageantes nous ont conduit à étudier les NPs individuelles de chacune des dyades en microscopie confocale. Dans ce mode, nous avons pu également mettre en évidence la photomodulation de la fluorescence "ON-OFF". Les mêmes problématiques que celles rencontrées en champ large sont présentes, à savoir l'optimisation de la quantité d'énergie qui doit être apportée au système pour permettre une extinction totale de la fluorescence sans induire de dégradation trop importante des NPs. Lorsque l'extinction complète de la fluorescence est atteinte en 2 ms de temps effectif de laser de sonde, le profil sigmoïdal de réapparition de la fluorescence avec l'effet de seuil sont observés. Les temps de réapparition pour **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** sont comparables de l'ordre de la dizaine de ms mais il devient beaucoup plus long (28 ms) pour **DAE-PDI-DAE**. Cependant ces temps sont de l'ordre de la milliseconde. Cette dernière molécule semble particulièrement prometteuse pour les développements futurs de cette étude.

Enfin, nous avons appliqué la méthodologie d'auto-super-résolution à une NP constituée de **DAE-PDI**. À l'occasion d'un premier test préliminaire, nous avons comparé les FWHM des PSF

Conclusion

obtenues par microscopie confocale et par notre méthode à deux lasers. Une réduction de 20% de la taille des PSF est obtenue par la méthode deux lasers, et pourra probablement être poussée plus loin à l'avenir, en optimisant de façon systématique chaque paramètre de l'acquisition. Nous comptons également appliquer cette méthodologie aux autres dyades pour identifier la plus adaptée à cette application.

Chapitre 5 : Synthèse et étude des unités moléculaires photochromes négatifs et fluorophores

Table des matières :

1.	SYNTHESE DES COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS ET DES FLUOROPHORES	224
1.1.	Synthèse du précurseur des composés photochromes négatifs Bn-Imd-TPA et Bn-Imd-Br .	225
1.2.	Synthèse du composé Bn-Imd-Br	226
1.3.	Synthèse du composé Bn-Imd-TPA	227
1.4.	Synthèse du composé fluorophore BTD-amide	228
2.	ÉTUDE PHOTOPHYSIQUE ET MODELISATION	228
2.1.	Photochrome négatif : le composé Bn-Imd-TPA	228
2.2.	Photochrome négatif : le composé Bn-Imd-Br	236
2.3.	Photochrome négatif : le composé Bn-Pic1	241
2.4.	Photochrome négatif : le composé Bn-Pic2 .	243
2.5.	Fluorophore : le composé BTD-amide	245
2.6.	Fluorophore : le composé Bodipy	246
3.	CARACTERISATION DE L'ESPECE INTERMEDIAIRE BI-RADICALAIRE POUR LES COMPOSES PHOTOCHROMES NEGATIFS	
	BN-IMD	247
3.1.	Cas du composé Bn-Imd-TPA	248
3.2.	Cas du composé Bn-Imd-Br	250
	CONCLUSION	252

Afin d'obtenir une modulation "OFF-ON" de la fluorescence et d'atteindre un meilleur contraste, nous avons cherché à synthétiser des composés photochromes négatifs pour les mettre en interaction avec des fluorophores adaptés. Dans ce chapitre, la synthèse de deux composés de la famille des bis-naphthyl dimères d'imidazoles pontés (bi-naphthyl bridged imidazole dimers) (Bn-Imd) sera présentée. L'étude photophysique de ces composés sera décrite ainsi que celles de deux autres composés photochromes négatifs de la famille des complexes de bis-naphthyl phénoxy-imidazoles (Bn-Pic). Concernant les fluorophores, la synthèse d'un dérivé de la famille des benzothiadiazoles (BTD) sera développée. L'étude photophysique de ce dernier sera présentée ainsi que celle d'un composé de la famille des bore-dipyrrrométhènes (BODIPY).

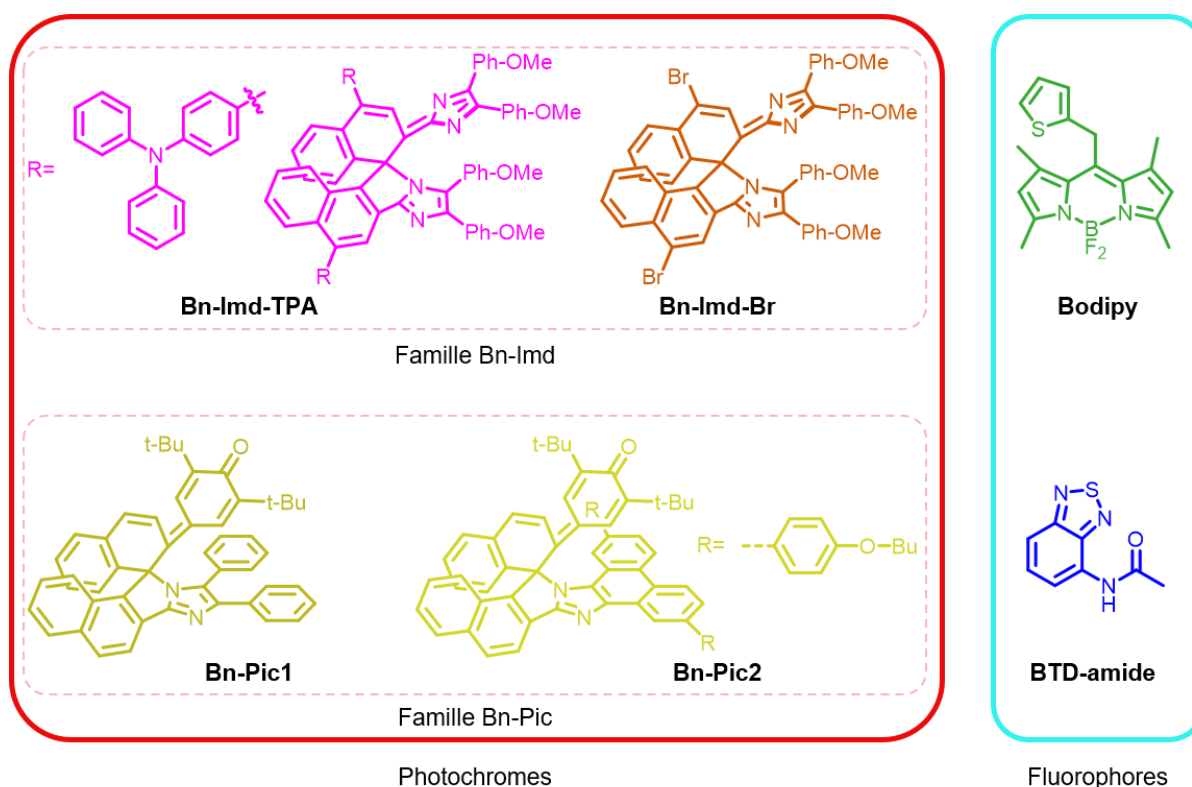


Figure 107. Structures des composés photochromes **Bn-Imd-TPA**, **Bn-Imd-Br**, **Bn-Pic1**, et **Bn-Pic2** et des fluorophores **Bodipy** et **BTD-amide** étudiés dans ce chapitre.

1. Synthèse des composés photochromes négatifs et des fluorophores

Les composés cibles sont présentés en Figure 107. Les molécules photochromes de la famille des Bn-Imd ont été synthétisés lors d'un séjour de recherche de 2 mois au sein du laboratoire du Prof. Jiro Abe à l'Université Ayoama Gakuin au Japon. Les photochromes de la famille des Bn-Pic ont été synthétisés par l'équipe du Prof. Jiro Abe. Concernant les fluorophores, le dérivé

Bodipy était déjà disponible au laboratoire. La synthèse de la molécule **BTD-amide** a quant à elle été réalisée.

1.1. Synthèse du précurseur des composés photochromes négatifs **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br**.

Afin de réaliser la synthèse des composés **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br**, l'acide 1-bromo-2-naphthoïque est utilisé comme réactif de départ. Il est dans un premier temps activé à l'aide de chlorure de thionyle pour être transformé en l'ester méthylique correspondant (**13**) obtenu avec un rendement de 77% après purification. Celui-ci est ensuite engagé dans un homo-couplage, catalysé par du cuivre activé, qui permet l'obtention du dérivé bis-naphthyle (**14**) (49%). Ce dernier, est engagé sans purification dans une réaction de dibromation dans le tétrachlorométhane permettant d'obtenir après purification l'intermédiaire (**15**) (41%). Cette molécule dibromée est engagée dans une réaction de réduction avec l'hydruure de diisobutylaluminium pour fournir le composé (**16**) (90%), qui subit une oxydation ménagée à l'aide du réactif de Corey pour fournir le di-aldéhyde (**17**), avec un rendement de 94% après purification. Ce di-aldéhyde peut être engagé avec deux équivalents de *p*-anisil et un excès d'acétate d'ammonium dans l'acide éthanoïque pour former les cycles imidazoles et obtenir après purification le dérivé (**18**) avec un rendement de 50%.^[52]

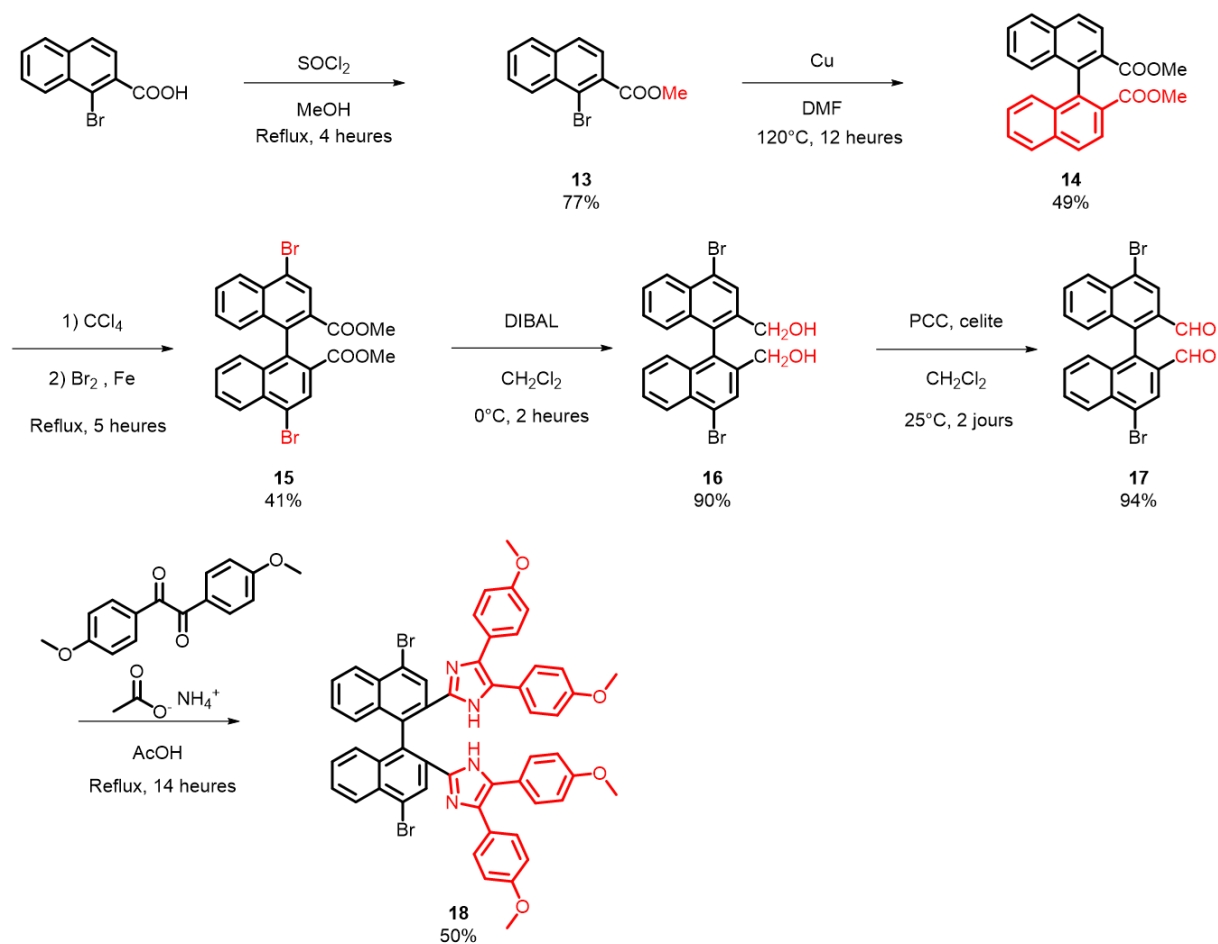


Schéma 10. Voie de synthèse du précurseur (**18**).

Cet intermédiaire (**18**) peut alors être fonctionnalisé de façon différente pour donner le composé **Bn-lmd-Br** ou **Bn-lmd-TPA**.

1.2. Synthèse du composé **Bn-lmd-Br**

Pour l'obtention du composé **Br**, (**18**) est directement oxydé en présence de potasse et de ferricyanure de potassium dans le benzène pour donner après purification sur plaque préparative la molécule **Bn-lmd-Br** avec un rendement de 75%.

1. Synthèse des composés photochromes négatifs et des fluorophores

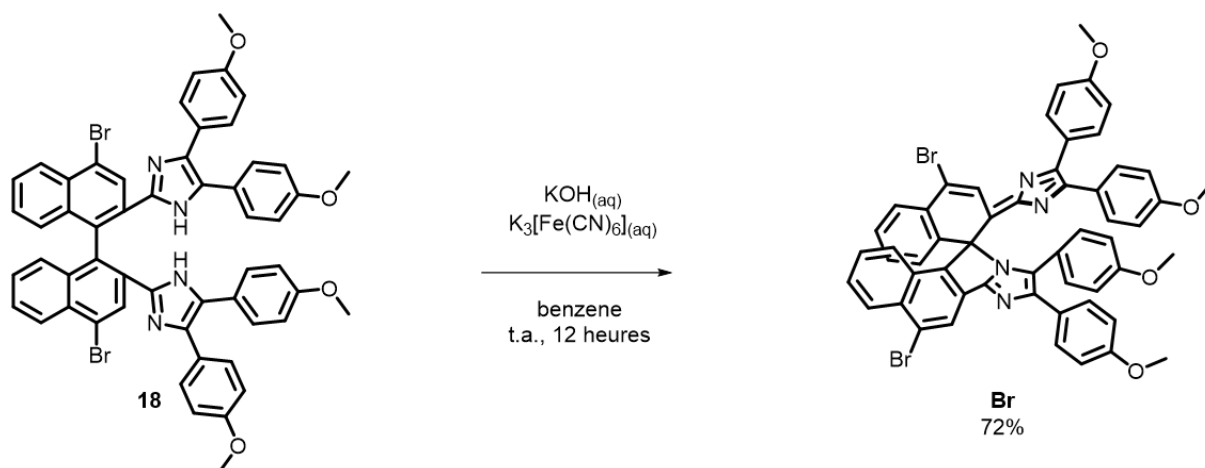


Schéma 11. Voie de synthèse du composé photochrome négatif **Bn-Imd-Br** à partir du précurseur (**18**).

La synthèse du composé **Bn-Imd-Br** a nécessité 7 étapes avec un rendement moyen de 68% par étape, et un rendement global de 7% à partir de l'acide 1-bromo 2-naphthoïque.

1.3. Synthèse du composé **Bn-Imd-TPA**

Pour l'obtention de la molécule **Bn-Imd-TPA**, (**18**) est dans un premier temps engagé dans un couplage de Suzuki pour introduire des substituants triphénylamine pour donner l'intermédiaire (**19**) (73%). Ce dernier est alors oxydé en présence de potasse et de ferricyanure de potassium dans le benzène pour donner après purification sur colonne de silice le dérivé **Bn-Imd-TPA** avec un rendement de 92%.

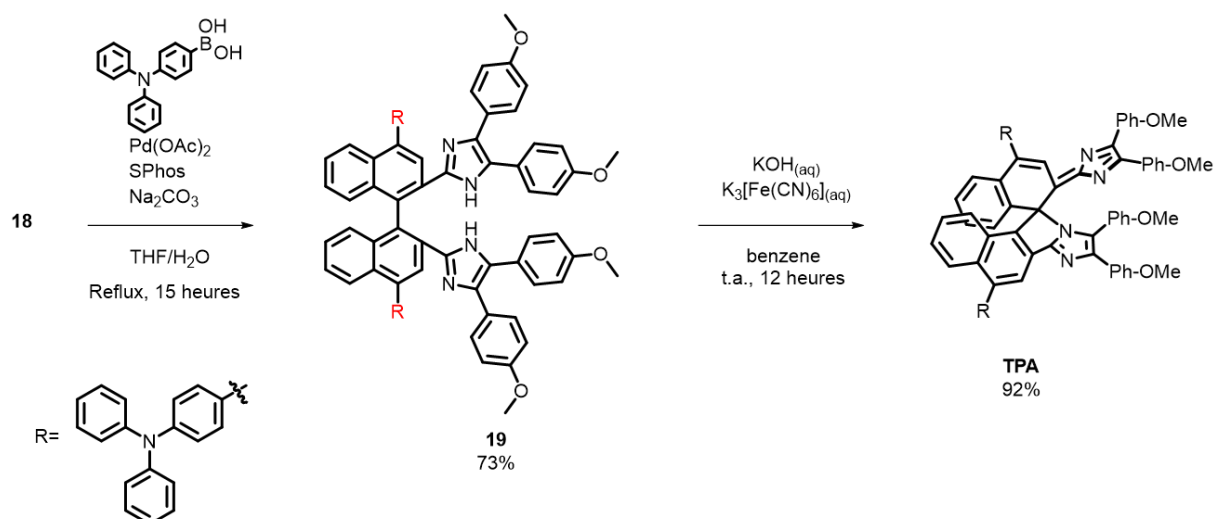


Schéma 12. Voie de synthèse du composé photochrome négatif **Bn-Imd-TPA** à partir du précurseur (**18**).

La synthèse du composé **Bn-Imd-TPA** a nécessité 8 étapes avec un rendement moyen de 72% par étape, et un rendement global de 9% à partir de l'acide 1-bromo 2-naphthoïque.

1.4. Synthèse du composé fluorophore **BTD-amide**

Le dérivé **BTD-amide** est obtenu en réalisant l'acylation du benzothiadiazole-amine en présence d'anhydride acétique et de pyridine. Après purification, le composé cible est isolé avec un rendement de 75%.^[231]

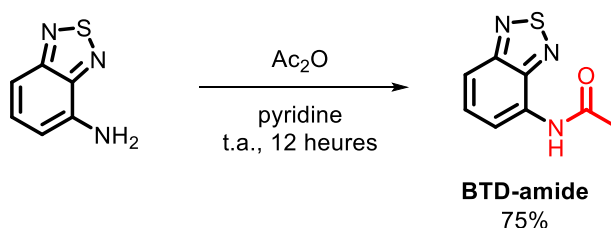


Schéma 13. Synthèse du composé fluorescent **BTD-amide**.

2. Étude photophysique et modélisation

2.1. Photochrome négatif : le composé **Bn-lmd-TPA**

La molécule **Bn-lmd-TPA** possède deux isomères, l'un coloré et l'autre incolore, comme indiqué en Figure 108. Le plus stable est celui coloré ce qui justifie l'appellation de photochrome négatif pour ce composé. De plus, une espèce intermédiaire biradicale apparaît également dans la réaction photochrome permettant le passage de l'un à l'autre des deux isomères.^[232]

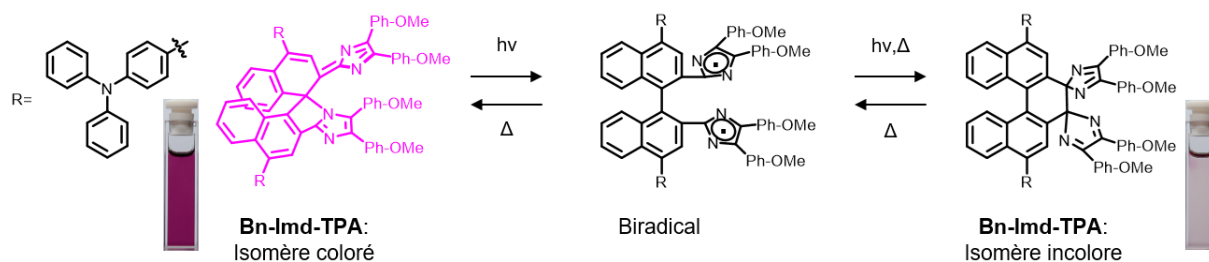


Figure 108. Réaction photochrome et structures des isomères du **Bn-lmd-TPA** (en insert : photographies du **Bn-lmd-TPA** dans l'acétonitrile avant et après irradiation à 546 nm avec une puissance de 50 mW cm⁻²).

2.1.1. Etude photo-physique

Le spectre d'absorption de l'isomère coloré du **Bn-lmd-TPA** dissous dans le toluène présente une large bande d'absorption présentant plusieurs épaulements qui s'étend de 420 à 700 nm, les suivantes se situant en-dessous de 400 nm, avec un épaulement autour de 340 nm, comme le montre la Figure 109. Pour obtenir l'isomère incolore, le **Bn-lmd-TPA** coloré est irradié dans le visible à 546 nm. La bande d'absorption entre 420 et 700 nm disparaît alors et une nouvelle

2. Étude photophysique et modélisation

bande s'étendant de 350 à 430 nm apparaît. Deux points isosbestiques sont identifiés à 359 et 423 nm. Une fois l'irradiation arrêtée, les spectres d'absorptions évoluent spontanément de façon réversible vers le spectre initial de l'isomère coloré.

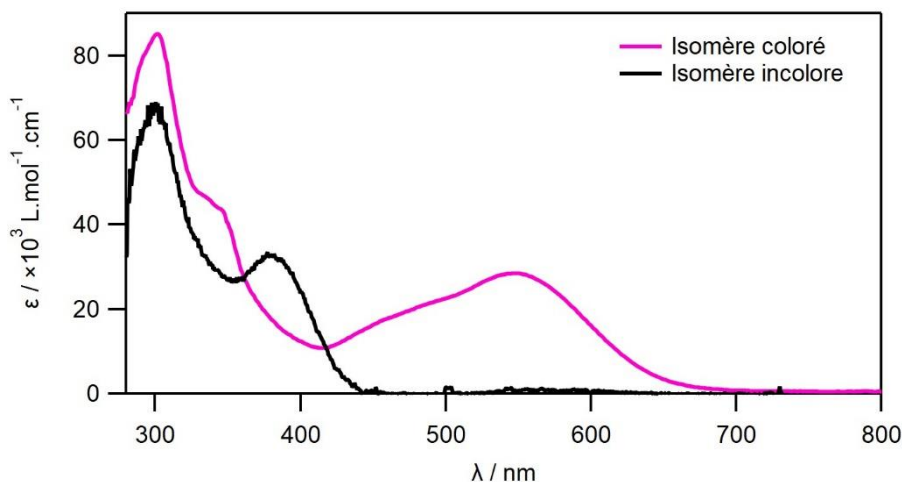


Figure 109. Spectre d'absorption (coefficient d'absorption molaire) de l'isomère coloré (trait plein rose) et de l'isomère incolore (trait plein noir) du composé **Bn-lmd-TPA** dans le toluène sous irradiation à 575 nm avec une puissance de 30 mW cm^{-1} .

Nous nous sommes ensuite penchés sur la résistance à la fatigue du composé **Bn-lmd-TPA**. Le composé est capable de subir une dizaine de cycle (forme colorée) → (EPS-575) → (forme colorée) sans dégradation notable de ses propriétés spectrales, comme le montre la Figure 110. Sur la figure présentée, nous avons relevé une diminution de 4% de l'absorbance initiale après 6 cycles. Nous remarquons que sous une puissance d'irradiation de $11,5 \text{ mW cm}^{-2}$ à 575 nm, l'isomère coloré du **Bn-lmd-TPA** n'est pas totalement converti sous sa forme incolore.

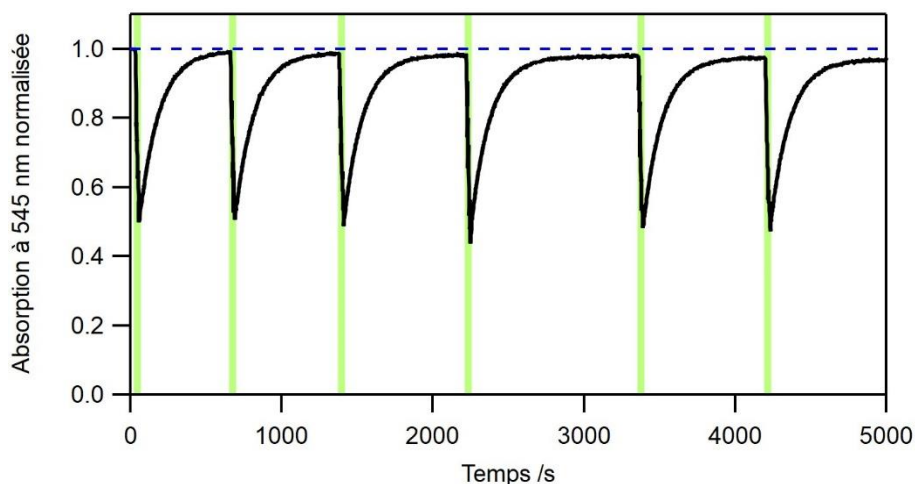


Figure 110. Evolution de l'absorbance à 545 nm normalisée du composé **Bn-lmd-TPA** dans le toluène en fonction du temps. Le dérivé est irradié pendant 30 s à 575 nm avec une puissance de $11,5 \text{ mW cm}^{-2}$ (barre verte sur le graphique) pour générer l'isomère incolore. Les irradiations sont répétées six fois.

Pour caractériser la réaction retour, nous avons déterminé la constante de vitesse de retour thermique $k_{I \rightarrow C}$. Pour ce faire, nous avons irradié à 575 nm avec une puissance de $26,0 \text{ mW cm}^{-2}$ pendant 30 s le composé **Bn-Imd-TPA** pour atteindre l'EPS-575 correspondant, et nous avons suivi l'évolution des spectres d'absorption en fonction du temps pour caractériser le retour thermique de l'isomère incolore vers l'isomère coloré, comme le montre la Figure 111.a. La Figure 111.a présente l'évolution des spectres d'absorption de **Bn-Imd-TPA** après l'irradiation de 30 s à 575 nm à certains temps choisis. La Figure 111.b, quant à elle présente le profil complet de l'absorption à 545 nm en fonction du temps. Nous avons ensuite modélisé ce retour thermique par une simple exponentielle, et l'ajustement numérique est satisfaisant et nous permet de déterminer $k_{I \rightarrow C} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à $22 \text{ }^\circ\text{C}$. La cinétique est pourtant la suivante depuis l'EPS-575 : (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) \rightarrow (forme colorée). Le fait qu'un ajustement avec une simple exponentielle soit possible, signifie que l'une des deux réactions est beaucoup plus rapide que l'autre. Aucune signature spectrale de l'intermédiaire biradicalaire n'est observée (cette espèce absorbe dans le proche-infrarouge), cela signifie que sa concentration est infime par rapport à celles des deux autres isomères.^[8] Le retour (intermédiaire biradical) \rightarrow (forme colorée) est donc beaucoup plus rapide que celui (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical). Donc l'étape cinétiquement déterminante est cette dernière. Par conséquent, nous pouvons faire l'approximation que la cinétique complète s'apparente à (forme incolore) \rightarrow (forme colorée).

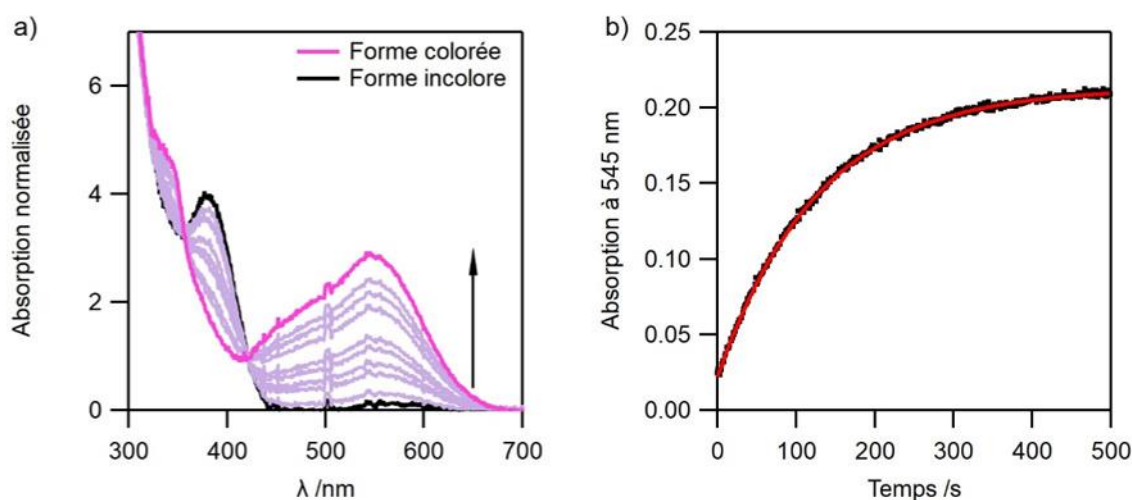


Figure 111.a) Evolution des spectres d'absorption du composé **Bn-Imd-TPA** de la forme incolore (trait plein noir) vers la forme colorée (trait plein violet). Les spectres en violet clair correspondent à des états intermédiaires. b) Evolution de l'absorbance à 545 nm en fonction du temps du composé **Bn-Imd-TPA** de la forme incolore vers la forme colorée (points noirs). Un ajustement numérique mono exponentiel est ajouté (trait plein rouge).

2. Étude photophysique et modélisation

Nous avons répété la manipulation précédente en faisant varier la température de 22 à 40 °C. Le composé **Bn-Imd-TPA** dans le toluène a été irradié à chaque fois à 575 nm avec une puissance de 26,0 mW cm⁻² pendant 30 s et les données ont été ajustées numériquement de la même manière. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 25. Nous pouvons noter l'augmentation de la constante de vitesse avec la température ce qui est bien conforme à la loi d'Arrhenius présentée en (5.1) :

$$k_{I \rightarrow C} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (5.1)$$

Avec A le coefficient pré-exponentielle, R la constante des gaz parfaits et E_A l'énergie d'activation.

Nous avons pu déterminer la valeur du coefficient pré-exponentielle A et de l'énergie d'activation E_A en traçant $\ln(k_{I \rightarrow C}) = f(1/T)$ comme le montre la Figure 112.a. La droite obtenue est alors modélisée et permet de déterminer l'énergie d'activation E_A = 83,8 kJ mol⁻¹ et le coefficient pré-exponentiel A = 5,6 × 10¹² s⁻¹.

L'équation d'Eyring peut nous renseigner sur les paramètres d'activation de cette réaction. L'équation est donnée en (5.2) :

$$k_{I \rightarrow C} = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (5.2)$$

Avec κ le coefficient de transmission, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, R la constante des gaz parfaits et ΔG[‡] l'enthalpie libre d'activation. En utilisant la relation entre enthalpie libre d'activation ΔG[‡], enthalpie d'activation ΔH[‡] et entropie d'activation ΔS[‡], l'équation d'Eyring peut être mise sous la forme :

$$\ln\left(\frac{k_{I \rightarrow C}}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \ln\left(\frac{\kappa k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (5.3)$$

En traçant le graphique d'Eyring, comme présenté en Figure 112.b, l'enthalpie libre d'activation ΔG[‡], enthalpie d'activation ΔH[‡] et entropie d'activation ΔS[‡] peuvent également être estimées et valent : ΔG[‡](293 K) = 84,1 kJ mol⁻¹, ΔH[‡] = 81,3 kJ mol⁻¹, ΔS[‡] = -9,4 kJ mol⁻¹. La valeur de ΔS[‡] étant négative, cela traduit le fait que la forme incolore est moins stable que la forme colorée ; cela peut s'expliquer par le passage d'un cycle à 6 chaînons à un cycle à 5 chaînons, beaucoup plus contraint donc ordonné. La valeur de ΔH[‡] étant fortement positive, cela implique que des liaisons sont rompues pour donner l'isomère coloré. Or si nous faisons le bilan du nombre de liaisons rompues et créées au cours de la transformation (forme incolore) → (forme colorée),

nous remarquons qu'il y a autant de liaisons rompues que créées. Cependant, l'aromaticité du naphthalène est rompue pour obtenir l'isomère coloré, ce qui nécessite beaucoup d'énergie et peut donc expliquer cette valeur fortement positive de ΔH^\ddagger .

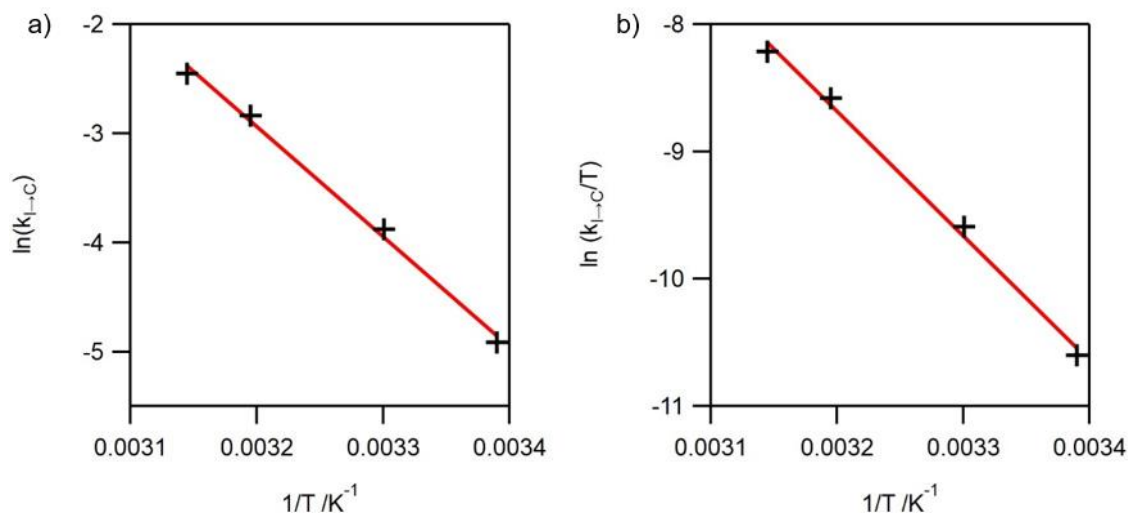


Figure 112. a) Logarithme népérien de la constante de vitesse en fonction de l'inverse de la température et. b) graphique d'Eyring : logarithme népérien de la constante de vitesse divisé par la température en fonction de l'inverse de la température pour le composé **Bn-lmd-TPA**.

Tableau 25 Valeurs caractéristiques de la constante de vitesse (k) et du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) de la réaction de retour thermique du composé **Bn-lmd-TPA**.

Température /°C	22	30	40	45
Constante de vitesse $k_{I\rightarrow C}$ /s ⁻¹	$7,35 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$5,88 \cdot 10^{-2}$	$8,62 \cdot 10^{-2}$
Temps caractéristique /s	136	48	17	11
Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ /s	94	34	12	8

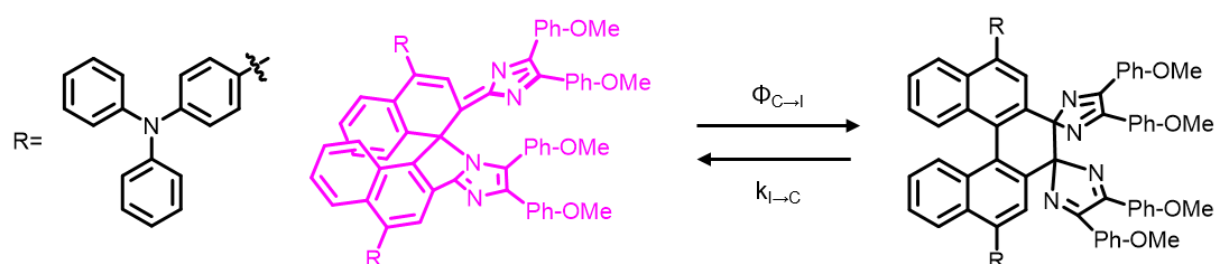


Figure 113. Réaction photochromique simplifiée pour le composé **Bn-lmd-TPA**.

Pour compléter la caractérisation du composé photochrome **Bn-lmd-TPA**, nous avons déterminé son rendement quantique de photochromisme de la forme colorée vers la forme incolore $\Phi_{C\rightarrow I}$. Plutôt que d'employer une méthode comparative qui est généralement utilisée pour ces composés photochromes négatifs, nous avons décidé d'approximer la réaction

2. Étude photophysique et modélisation

photochrome à un simple équilibre comme présenté en Figure 113, et d'utiliser le fait qu'uniquement la forme colorée absorbe la lumière lorsque l'échantillon est irradié à 575 nm. Ainsi l'équation (2.1) de photocinétique est adaptée pour cette réaction et devient :

$$\frac{dC_I(t)}{dt} = -\Phi_{C \rightarrow I} I_0(\lambda_{irr}) [1 - 10^{-Abs(\lambda_{irr}, t)}] + k_{I \rightarrow C} C_I(t) \quad (5.2)$$

Avec C_I la concentration en espèce incolore, et $k_{I \rightarrow C}$ la constante de vitesse de retour thermique de la forme incolore vers la forme colorée. Sachant qu'à l'EPS les concentrations n'évoluent plus et en utilisant la concentration totale en photochrome C_0 , on obtient :

$$\Phi_{C \rightarrow I} I_0(\lambda_{irr}) [1 - 10^{-Abs_{EPS}(\lambda_{irr})}] = k_{I \rightarrow C} (C_0 - \frac{Abs_{EPS}(\lambda_{irr})}{\epsilon_{C, \lambda_{irr}} l}) \quad (5.3)$$

Enfin, l'intensité de lumière incidente I_0 , exprimée en moles de photons par seconde, est directement liée à la puissance d'irradiation de la lampe P (en Watt) reçue par l'échantillon par la relation (2.5). Ainsi, la molécule est irradiée à plusieurs puissances différentes, la composition de l'EPS est déterminée et l'on peut alors tracer :

$$P = f\left(\frac{C_0 - \frac{Abs_{EPS}(\lambda_{irr})}{\epsilon_{C, \lambda_{irr}} l}}{1 - 10^{-Abs_{EPS}(\lambda_{irr})}}\right) \quad (5.5)$$

La pente de cette droite est :

$$\frac{k_{I \rightarrow C} \times h \times c \times N_A}{\Phi_{C \rightarrow I} \times \lambda_{irr} \times 10^{-9}} \quad (5.5)$$

ce qui donne accès au rendement quantique de photochromisme de la forme colorée vers la forme incolore $\Phi_{C \rightarrow I}$. Le rendement quantique est estimé à $\Phi_{C \rightarrow I} = 0.17$. Cette valeur est plus élevée que celle rapportée dans la littérature pour des composés similaires mais les groupements TPA peuvent aider à la rupture de la liaison et à la réaction photochrome.

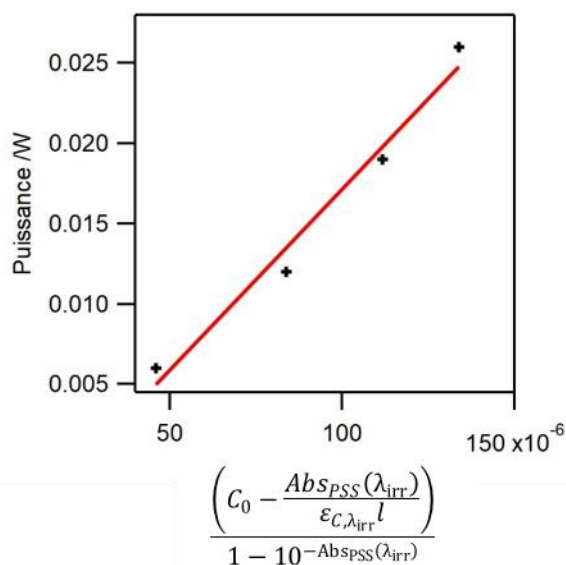


Figure 114. Puissance d'irradiation en fonction de l'absorption à l'EPS-575 pour **Bn-Imd-TPA** (croix noires) et ajustement numérique (en rouge).

2.1.2. Modélisation

Des calculs de DFT ont été menés avec la fonctionnelle MPW1MPW91 et une base 6-31G(d) pour déterminer la géométrie de **Bn-Imd-TPA** sous sa forme colorée et incolore comme le montre la Figure 115Figure 121. Il est intéressant de regarder l'énergie relative de chacune de ces géométries qui obtenue par la modélisation. Ces énergies valent -4097,8 et -3940,5 Hartree pour les isomères coloré et incolore de la molécule **Bn-Imd-TPA** respectivement. C'est donc la forme colorée qui est la plus stable et ce résultat est en accord avec la dénomination de photochrome négatif de cette molécule.

2. Étude photophysique et modélisation

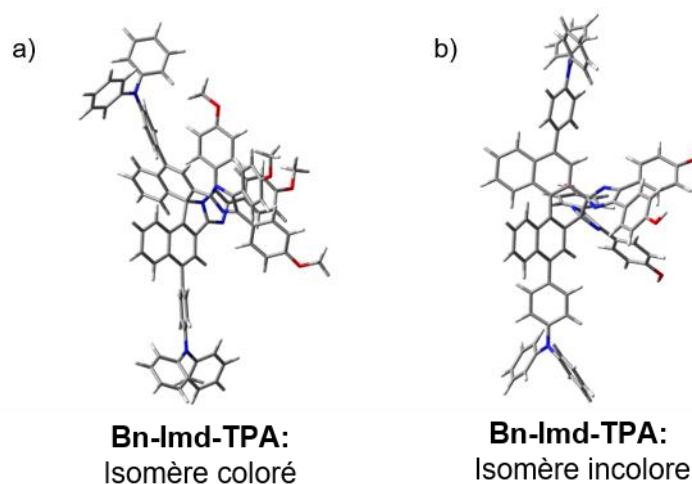


Figure 115. Géométrie optimisée pour a) l'isomère coloré et b) l'isomère incolore de **Bn-lmd-TPA** au niveau de théorie MPW1MPW91/6-31G(d,p) dans le vide.

Nous avons également déterminé les énergies de transitions pour l'isomère coloré de **Bn-lmd-TPA** uniquement grâce à des calculs TD-DFT menés avec la fonctionnelle MPW1MPW91 et une base 6-31G(d,p) dans le vide. Les énergies de transition ainsi obtenues sont superposées au spectre expérimental comme le montre la Figure 116.a. La corrélation entre le calcul et l'expérience est satisfaisante et c'est plusieurs transitions qui sont responsables de la large bande d'absorption de 420 à 700 nm. Les deux premières transitions à 592 et 570 nm sont représentées en Figure 116.b. La première à 592 nm correspond majoritairement à la transition HOMO-1 \rightarrow LUMO qui correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Celle à 570 nm correspond majoritairement à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO qui est aussi une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans les deux cas, il y a un transfert de charge des substituants TPA (groupement électrodonneur) vers le cœur diazafulvène (groupement électroattracteur).

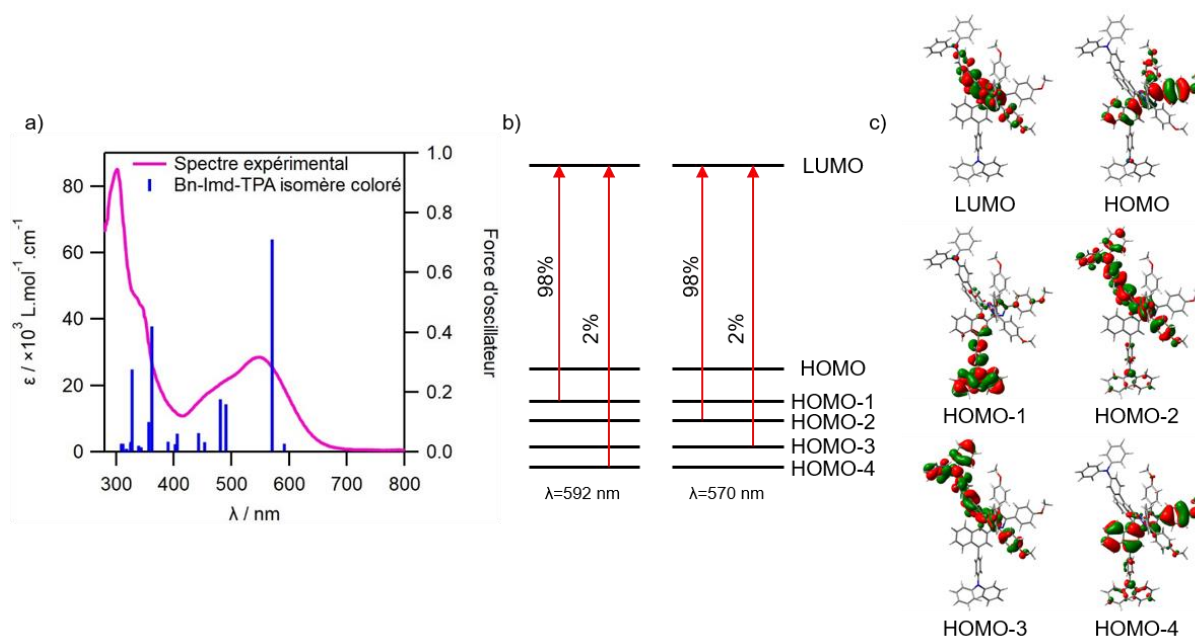


Figure 116. a) Spectres d'absorption expérimental (trait plein violet) et énergies de transitions calculées (barres bleues) par TD-DFT au niveau de théorie MPW1MPW91/6-31G(d,p) dans le vide pour l'isomère coloré de **Bn-Imd-TPA**. b) deux premières transitions électroniques ayant les forces d'oscillateurs les plus importantes et c) OMs associées.

2.2. Photochrome négatif : le composé **Bn-Imd-Br**

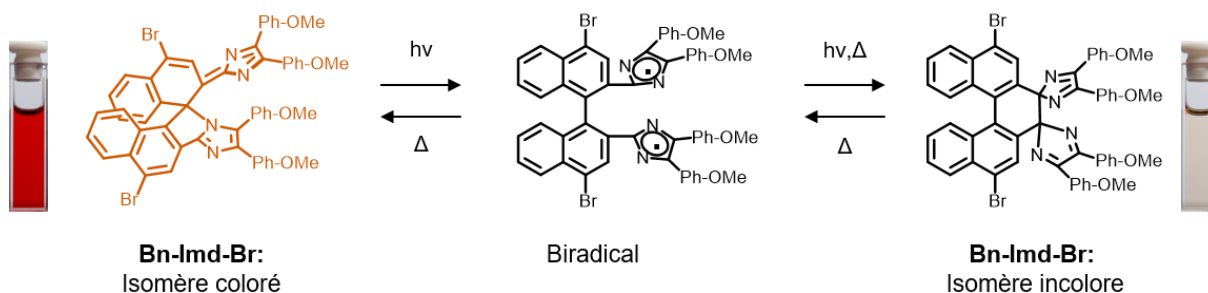


Figure 117. Réaction photochrome et structures des isomères du composé **Bn-Imd-Br** (en insert : photographies du **Bn-Imd-Br** dans l'acétonitrile avant et après irradiation à 546 nm avec une puissance de 20 mW cm⁻²).

Comme la molécule **Bn-Imd-TPA**, le dérivé **Bn-Imd-Br** fait partie de la famille des composés des Bn-Imd. Ce composé possède également un isomère coloré, un isomère incolore et une espèce transitoire bi-radicalaire. Les différents isomères sont représentés en Figure 117 avec les photographies des solutions des isomères colorés et incolores (après irradiation à 546 nm avec une puissance de 20 mW cm⁻²) dans l'acétonitrile.

2.2.1. Etude photophysique

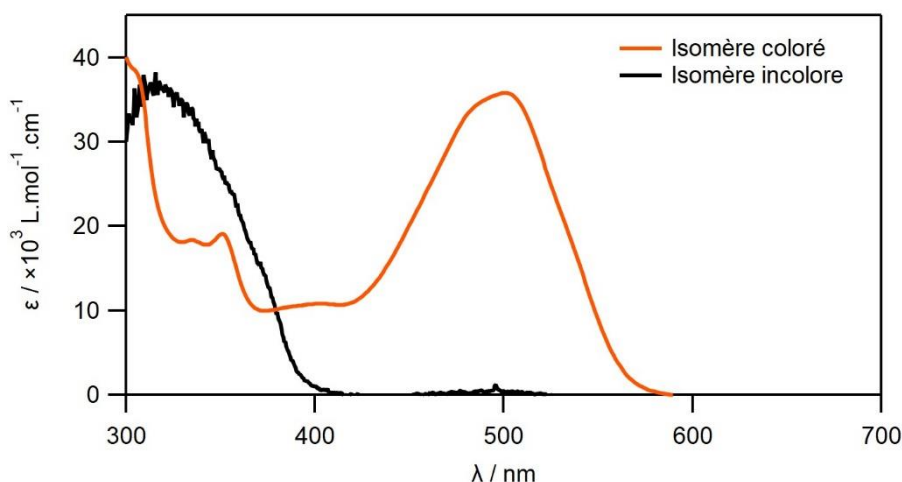


Figure 118. Spectres d'absorption (coefficient d'absorption molaire) de l'isomère coloré (trait plein orange) et de l'isomère incolore (trait plein noir) du composé **Bn-Imd-Br** dans le toluène sous irradiation à 546 nm avec une puissance de $10,5 \text{ mW cm}^{-1}$.

Le spectre d'absorption de l'isomère coloré du composé **Bn-Imd-Br** dans le toluène présente une bande d'absorption centrée à 500 nm qui s'étend de 420 nm à 580 nm, puis on devine une seconde bande centrée à 400 nm et enfin une bande structurée à 350 nm. Pour générer l'isomère incolore, la molécule **Bn-Imd-Br** colorée est irradiée dans le visible à 546 nm avec une puissance de $10,5 \text{ mW cm}^{-2}$. La bande centrée sur 500 nm disparaît et une nouvelle bande apparaît entre 300 et 400 nm sans structure particulière. Deux points isosbestiques sont observés à 380 nm et 312 nm. Lorsque l'on stoppe l'irradiation, le spectre d'absorption de la solution évolue spontanément vers le spectre de la forme colorée initiale.

Nous avons également déterminé la constante de retour thermique de la forme incolore vers l'isomère coloré du composé **Bn-Imd-Br**. Nous avons procédé de la même manière que pour le composé **Bn-Imd-TPA**, et par un ajustement numérique mono-exponentiel, la constante de retour thermique $k_{I \rightarrow C}$ a été estimée à $k_{I \rightarrow C} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 22°C . Le même raisonnement que pour la molécule **Bn-Imd-TPA** nous permet de considérer que la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) est l'étape cinétiquement déterminante. Ainsi, nous pouvons faire l'approximation que la cinétique complète s'apparente à (forme incolore) \rightarrow (forme colorée).

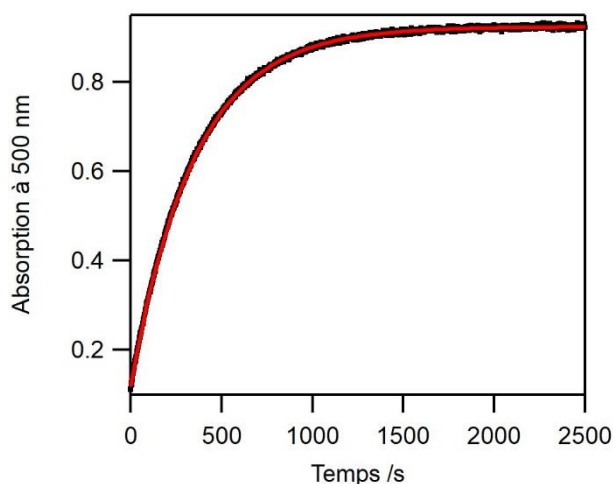


Figure 119. Evolution de l'absorbance à 500 nm en fonction du temps du composé **Bn-Imd-TPA** de la forme incolore vers la forme colorée (points noirs). Un ajustement numérique mono exponentiel est ajouté (trait plein rouge).

Nous avons également mené une étude en température de 22 à 45 °C pour cette molécule **Bn-Imd-Br** et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 26. Nous pouvons noter l'augmentation de la constante de vitesse avec la température ce qui est bien conforme à la loi d'Arrhenius présenté en (5.1). Comme précédemment, nous avons pu déterminer la valeur du coefficient pré-exponentiel $A=2,4 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ et de l'énergie d'activation $E_A=89,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ainsi que l'enthalpie libre d'activation, l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation à l'aide d'un graphique d'Eyring et valent respectivement $\Delta G^\ddagger(293 \text{ K})=86,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger=85,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger=-3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. On retrouve des valeurs d'enthalpie et d'entropie d'activation qui ont le même signe que celles de la molécule de **Bn-Imd-TPA**, nous pouvons donc conclure que ce que nous avons formulé pour ce dérivé s'applique également au composé **Bn-Imd-Br**.

Tableau 26 Valeurs caractéristiques de la constante de vitesse (k) et du temps de demi-réaction ($t_{1/2}$) de la réaction de retour thermique du composé **Bn-Imd-Br**.

Température /°C	22	30	40	45
Constante de vitesse k / s^{-1}	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$
Temps caractéristique /s	227	121	38	23
Temps de demi-réaction $t_{1/2} / \text{s}$	158	84	26	15

Enfin, le caractère photochrome a également été étudié en déterminant le rendement quantique de photochromisme de la forme colorée vers la forme incolore $\Phi_{C \rightarrow I}$. La même méthode que celle présentée pour le composé **Bn-Imd-TPA** a été employée. Le rendement quantique ainsi obtenu est estimé à $\Phi_{C \rightarrow I} = 0,05$. On remarque que cette valeur est plus faible

que celle obtenue pour le dérivé **Bn-Imd-TPA** ($\Phi_{C-I} = 0.17$), mais est compatible avec ce qui est rapporté dans la littérature.^[52] La nature du substituant présent sur les cycles naphthalènes affecte donc de manière conséquente la réaction photochrome pour des molécules de la famille des Bn-Imd. La présence de TPA qui a un effet électrodonneur va rendre la rupture de liaison plus facile.

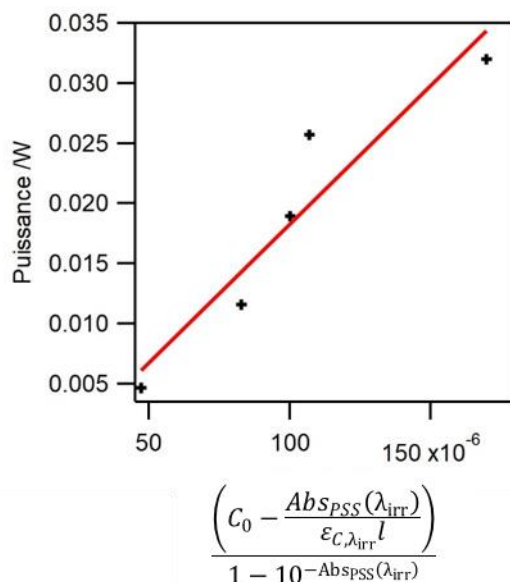


Figure 120. Puissance d'irradiation en fonction de l'absorption à l'EPS-575 pour **Bn-Imd-Br** (croix noires) et ajustement numérique (en rouge).

2.2.2. Modélisation

Comme pour le composé **Bn-Imd-TPA**, des calculs de DFT ont été menées avec la fonctionnelle MPW1MPW91 et une base 6-31G(d) pour déterminer la géométrie de **Bn-Imd-Br** sous sa forme colorée et incolore comme le montre la Figure 121. L'énergie relative de chacune de ces géométries qui obtenue par la modélisation vaut -7743,6 et -7585,5 Hartree pour les isomères coloré et incolore de la molécule **Bn-Imd-Br** respectivement. C'est donc la forme colorée qui est la plus stable et ce résultat est en accord avec la dénomination de photochrome négatif de cette molécule.

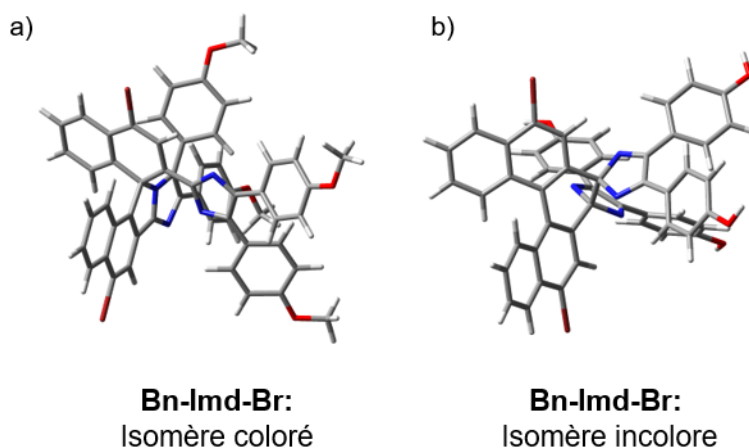


Figure 121. Géométrie optimisée pour a) l'isomère coloré et b) l'isomère incolore de **Bn-Imd-Br** au niveau de théorie MPW1MPW91/6-31G(d,p) dans le vide.

Nous avons également déterminé les énergies de transitions pour l'isomère coloré de **Bn-Imd-Br** uniquement grâce à des calculs TD-DFT menés avec la fonctionnelle MPW1MPW91 et une base 6-31G(d,p) dans le vide. Les énergies de transition ainsi obtenues sont superposées au spectre expérimentale comme le montre la Figure 122.a. La corrélation entre le calcul et l'expérience est satisfaisante et c'est plusieurs transitions qui sont responsables de la large bande d'absorption de 420 à 580 nm. Les deux premières transitions à 515 et 497 nm sont représentées en Figure 116.b. La première à 515 nm correspond majoritairement à la transition HOMO-1 \rightarrow LUMO qui correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Celle à 570 nm correspond majoritairement à la transition HOMO-2 \rightarrow LUMO qui est aussi une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. La présence de groupement électrodonneur impacte le spectre d'absorption, leur présence permet d'avoir des spectres d'absorption plus élargis et d'avoir des transitions supplémentaires de ce groupement vers le cœur diazafulvène comme pour la molécule **Bn-Imd-TPA** ce qui n'apparaît pas (ou peu) avec le composé **Bn-Imd-Br**.

2. Étude photophysique et modélisation

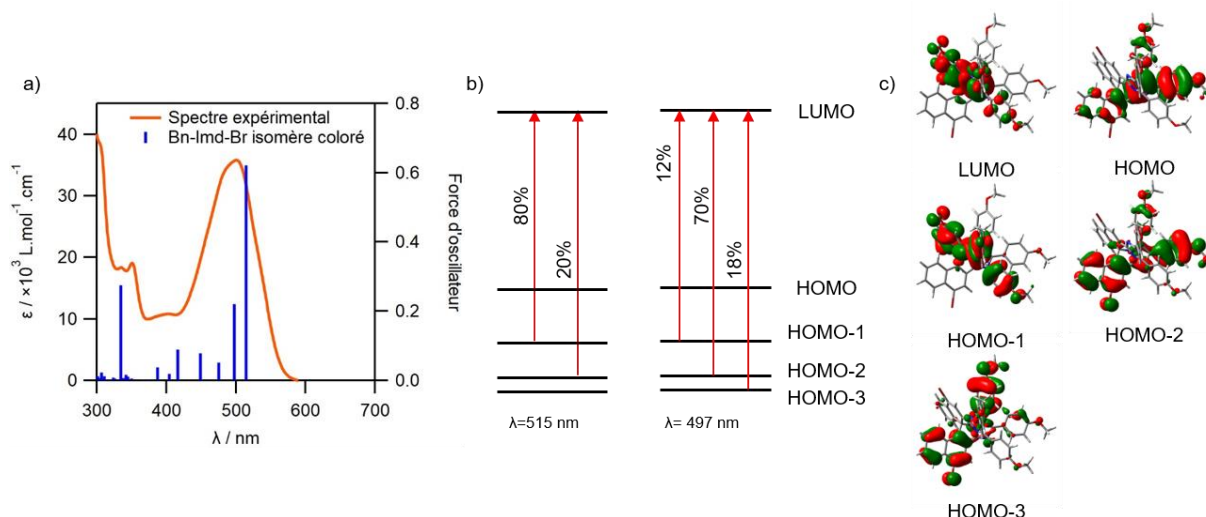


Figure 122. a) Spectres d'absorption expérimental (traits pleins orange) et énergies de transitions calculées (barres bleues) par TD-DFT au niveau de théorie MPW1MPW91/6-31G(d,p) dans le vide pour l'isomère coloré de **Bn-Imd-Br**. b) Deux premières transitions électroniques ayant les forces d'oscillateurs les plus importantes et c) OM associées.

2.3. Photochrome négatif : le composé **Bn-Pic1**

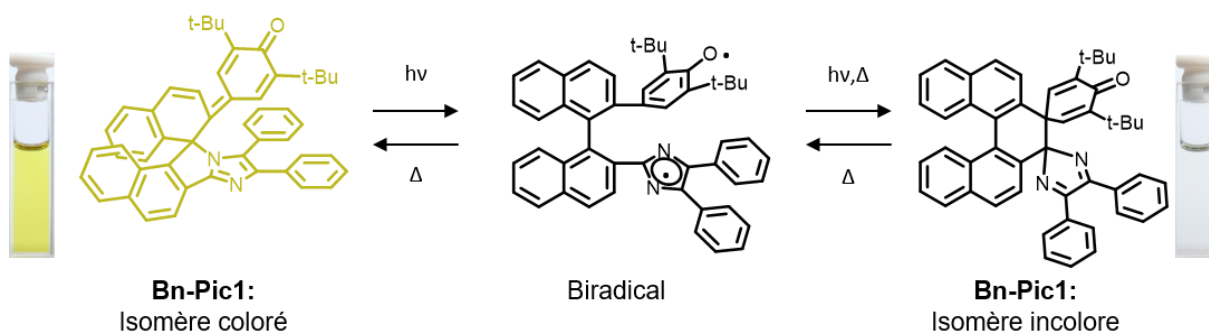


Figure 123. Réaction photochrome et structures des isomères du composé **Bn-Pic1** (en insert : photographies du **Bn-Pic1** dans le toluène avant et après irradiation à 435 nm avec une puissance de 1 mW cm^{-2}).

Le composé **Bn-Pic1**, dont la structure est représentée en Figure 123, est également un photochrome négatif et fait partie de la famille des Bn-Pic. Cette famille diffère de celle des Bn-Imd par la présence d'un groupement cyclohexadiène-one à la place d'un cycle imidazole. Le dérivé **Bn-Pic1** existe également sous plusieurs formes : un isomère coloré, un isomère incolore et une espèce transitoire biradicalaire.

Le spectre d'absorption de l'isomère coloré du **Bn-Pic1** dans le toluène présente une première bande d'absorption entre 400 et 500 nm avec un épaulement autour de 420 nm. Une seconde bande est présente de 380 à 400 nm puis une troisième de 320 à 350 nm et enfin une dernière qui s'étend sous les 320 nm. Lorsque ce composé est irradié à 438 nm, l'isomère incolore est alors obtenu. Cet isomère possède une bande d'absorption de 320 à 370 nm et une autre qui

s'étend de l'UV à 320 nm. De manière similaire aux autres composés photochromes négatifs, lorsque l'irradiation est arrêtée, le composé se recolore spontanément et la bande dans le visible refait alors son apparition.

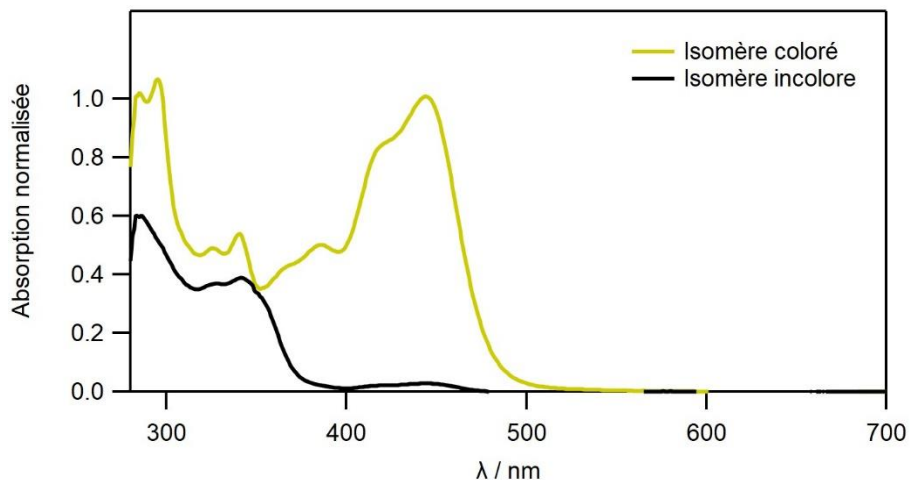


Figure 124. Spectres d'absorption de l'isomère coloré (trait plein jaune) et de l'isomère incolore (trait plein noir) du composé **Bn-Pic1** dans le toluène sous irradiation à 435 nm avec une puissance de 1 mW cm^{-1} .

La constante de vitesse de retour thermique de ce composé n'a pas été mesurée, mais est décrite par Yamaguchi *et al.* et est estimée à $k_{I \rightarrow C} = 1,41 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 25°C. Comme précédemment, le profil est bien ajusté par une fonction mono-exponentielle, ce qui permet de considérer que la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) est l'étape cinétiquement déterminante. La cinétique complète s'apparente à (forme incolore) \rightarrow (forme colorée).^[51]

Nous n'avons pas déterminé nous-même le rendement quantique de photochromisme de la forme colorée vers la forme incolore. Ce dernier a déjà été mesuré par Yamaguchi *et al.* et est estimé à $\Phi_{C \rightarrow I} = 0,09$.

2.4. Photochrome négatif : le composé **Bn-Pic2**.

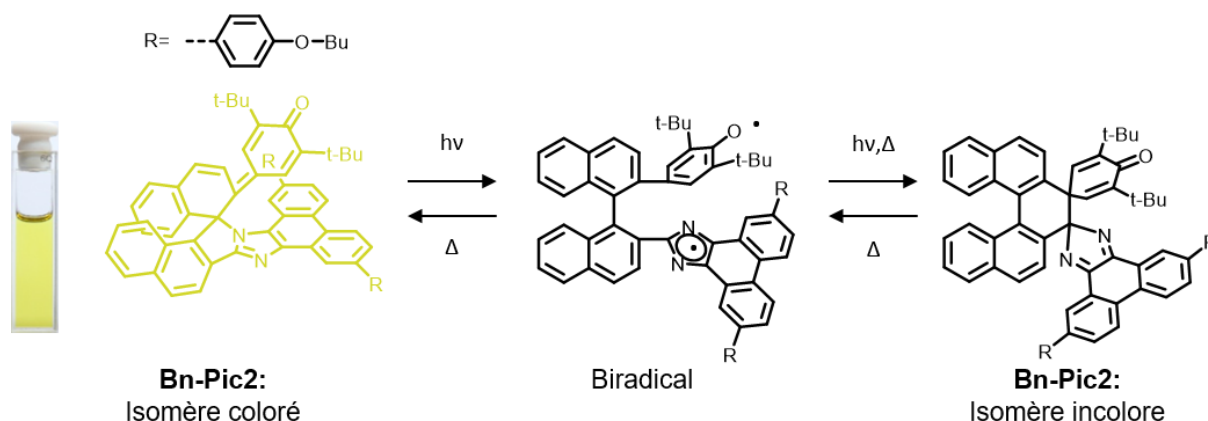


Figure 125. Réaction photochrome et structures des isomères du composé **Bn-Pic2** (en insert : photographies du **Bn-Pic1** dans le toluène avant irradiation).

Le photochrome **Bn-Pic2** appartient également à la famille des Bn-Pic. Il diffère de **Bn-Pic1** par la présence d'une liaison connectant les deux cycles phényles et ces derniers sont substitués par un groupement butoxy-phényle. Comme les autres molécules photochromes négatives décrites dans ce chapitre, **Bn-Pic2** possède également un isomère coloré, un isomère incolore et une espèce bi-radicalaire intermédiaire.

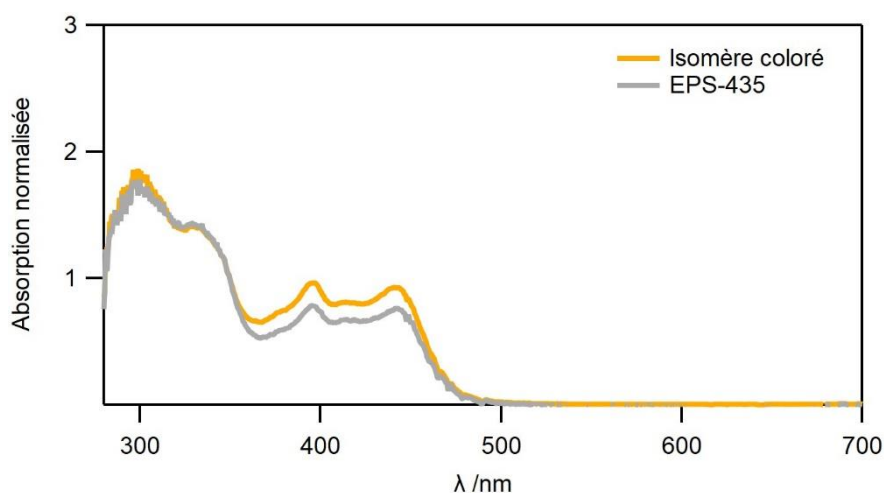


Figure 126. Spectre d'absorption de l'isomère coloré du **Bn-Pic2** (trait plein orangé) et à l'EPS-435 (trait plein gris) avec une puissance d'irradiation de 1 mW cm^{-2} dans le toluène.

Le spectre d'absorption de l'isomère coloré du **Bn-Pic2** dans du toluène, Figure 126, présente plusieurs bandes d'absorption à 450, 420 et 390 nm qui se recouvrent pour former une large bande de 365 à 500 nm. Une autre bande ayant un maximum à 300 nm s'étend jusqu'à 380 nm et présente un épaulement à 335 nm. Le spectre de l'isomère incolore n'a malheureusement pas pu être obtenu, et c'est seulement l'EPS-435 qui a été obtenu comme présenté en Figure

126. La bande visible diminue en intensité lorsque le composé est irradié à 435 nm avec une irradiation de 1 mW cm^{-2} . Quand l'irradiation est stoppée, la bande visible retrouve son niveau initial.

Nous avons essayé de déterminer la constante de vitesse de retour thermique de ce composé comme le montre la Figure 127. Malheureusement, nous n'avons pu obtenir qu'un EPS-435 (irradiation à 5 mW cm^{-2} à 435 nm) comportant environ 50% de forme incolore en utilisant l'irradiation maximale que peut délivrer notre système d'irradiation. Nous avons ajusté numériquement la cinétique de retour par une mono-exponentielle et pu extraire un temps caractéristique $\tau \sim 7 \text{ s}$ ce qui correspond à une constante de retour thermique $k_{I \rightarrow C} = 1 \text{ s}^{-1}$. Nous pouvons donc noter que de faibles modifications structurales permettent d'accélérer la réaction de quatre ordres de grandeurs par rapport au composé **Bn-Pic1**. L'étude en température n'a pas été réalisée pour déterminer les paramètres d'activation.

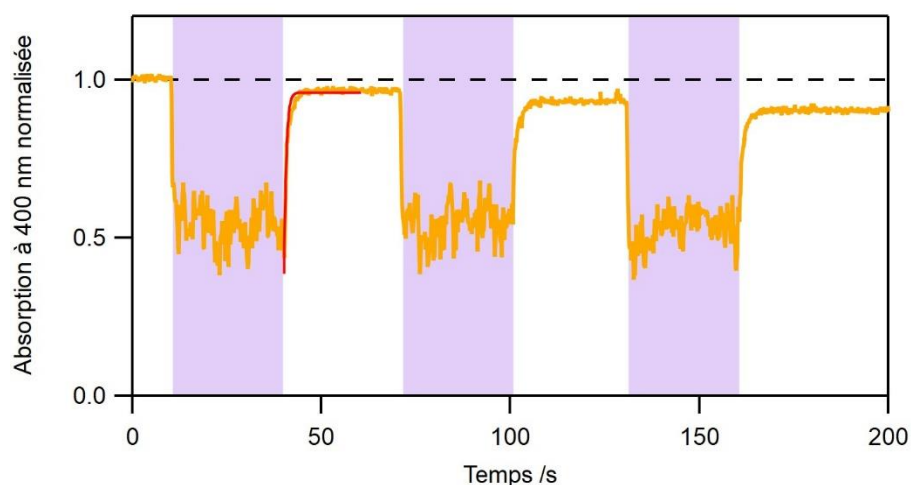


Figure 127. Evolution de l'absorbance à 400 nm normalisée du composé **Bn-Pic2** dans le toluène en fonction du temps (trait plein orange). Le dérivé est irradié pendant 30 s à 435 nm avec une puissance de 5 mW cm^{-2} (zone violette sur le graphique) pour atteindre l'EPS-435. Les irradiations sont répétées trois fois. Un ajustement numérique mono exponentiel est ajouté (trait plein rouge) pour le premier retour thermique EPS-435 → (forme colorée).

Nous avons également remarqué que la résistance à la fatigue de ce composé n'est pas optimale. En effet, comme le montre la Figure 127, nous pouvons remarquer qu'après trois séquences d'irradiations de 30 s à 435 nm, l'absorbance retrouve un niveau équivalent à environ 90% de son niveau initial.

2. Étude photophysique et modélisation

2.5. Fluorophore : le composé **BTD-amide**

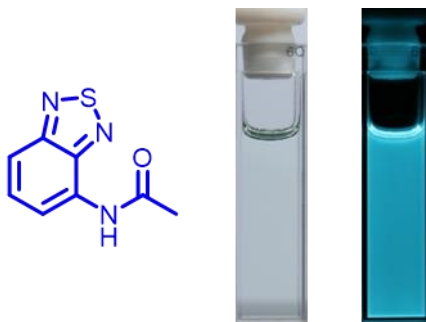


Figure 128. Structure du composé fluorophore **BTD-amide** et photographies en lumière blanche (à gauche) et sous excitation à 365 nm dans l'acétonitrile.

Le dérivé **BTD-amide** fait partie de la famille des benzothiadiazoles. Sa structure est présentée en Figure 128.

Les spectres d'absorption et d'émission de ce fluorophore dans l'acétonitrile sont représentés en Figure 129. Cette molécule présente une première bande d'absorption de 320 à 420 nm, suivie d'une seconde bande structurée de 280 à 320 nm. Le spectre d'émission de fluorescence s'étend de 410 à 640 nm avec un maximum à 471 nm. Le déplacement de Stokes est estimé à 6090 cm^{-1} . La valeur du déplacement de Stokes étant assez grande, on peut considérer que la différence de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité du **BTD-amide** est conséquente. De plus, nous pouvons remarquer un effet miroir entre spectre d'absorption et d'émission, ce qui nous permet d'estimer que la géométrie de l'état fondamental et de l'état excité sont proches.

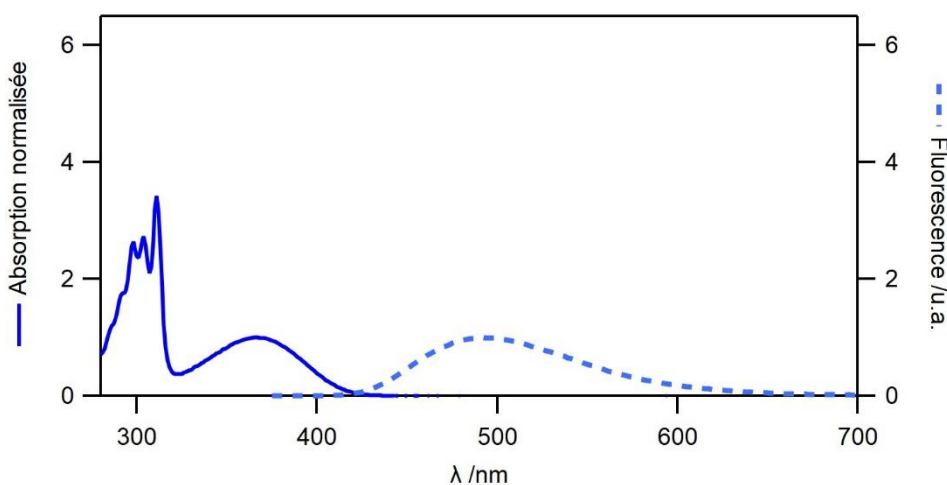


Figure 129. Spectres d'absorption (trait plein bleu) et d'émission (trait pointillé bleu, $\lambda_{exc}=350\text{ nm}$) du composé **BTD-amide** dans l'acétonitrile.

Le rendement quantique de fluorescence du **BTD-amide** est estimé à $\Phi_{flu} = 0,67$. Ce composé possède une large bande d'émission de fluorescence et celle-ci recouvre les spectres d'absorptions des isomères colorés des molécules de la famille des Bn-Imd et Bn-Pic. On peut donc envisager une association avec l'un de ces composés photochromes pour obtenir une modulation de la fluorescence avec le **BTD-amide** qui jouera le rôle de donneur d'énergie.

2.6. Fluorophore : le composé **Bodipy**

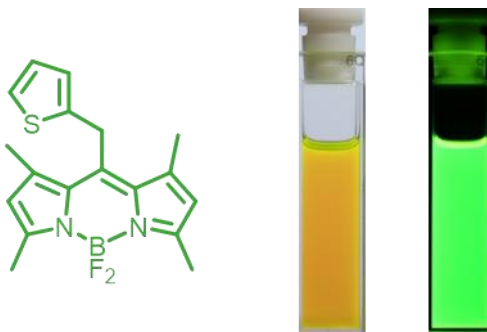


Figure 130. Structure du composé fluorophore **Bodipy** et photographies en lumière blanche (à gauche) et sous excitation à 365 nm dans le toluène

Le dérivé **Bodipy** fait partie de la famille des complexes de bore-dipyrrométhène. La structure de ce fluorophore est présentée en Figure 130.

Les spectres d'absorption et d'émission du **Bodipy** dans le toluène sont représentés en Figure 131. Le spectre d'absorption présente une bande de 430 à 540 nm avec un maximum à 510 nm et possède un épaulement à 480 nm. L'émission de fluorescence s'étend de 500 à 600 nm avec un maximum à 523 nm. Le déplacement de Stokes est estimé à 490 cm^{-1} . La valeur du déplacement étant assez faible, nous pouvons conclure que le composé **Bodipy** possède une densité électronique similaire à la fois dans son état fondamental et dans son état excité. De plus, nous pouvons noter la présence d'un effet miroir, la géométrie des deux états et donc très proche.

3. Caractérisation de l'espèce intermédiaire bi-radicalaire pour les composés photochromes négatifs Bn-Imd

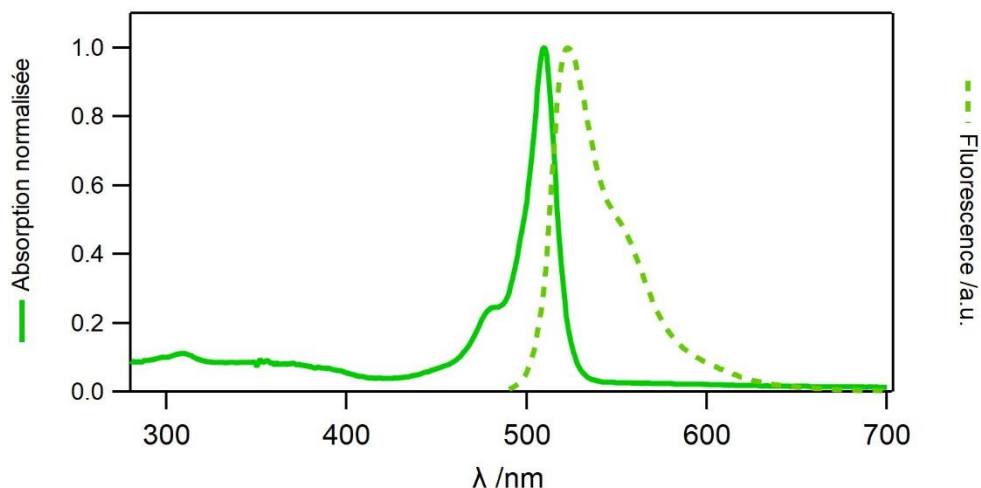


Figure 131. Spectre d'absorption (trait plein vert) et d'émission (trait pointillé vert, $\lambda_{exc}=485$ nm) du composé **Bodipy** dans le toluène.

Le rendement quantique de fluorescence Φ_{fluor} du **Bodipy** a été déterminé égal à l'unité dans le toluène, de manière absolue (mesure en sphère d'intégration). L'émission de fluorescence du **Bodipy** est plus piquée que celle du **BTD-amide**, celui-ci possède un recouvrement spectral satisfaisant avec uniquement les spectres d'absorption des molécules de la famille Bn-Imd. On peut donc envisager un système composé du **Bodipy** que serait le donneur d'énergie et d'une molécule Bn-Imd qui jouerait le rôle d'accepteur d'énergie pour obtenir une modulation de l'émission du **Bodipy**.

3. Caractérisation de l'espèce intermédiaire bi-radicalaire pour les composés photochromes négatifs Bn-Imd

Bien que l'isomère biradicalaire ne semble pas être cinétiquement déterminant pour la réaction (isomère incolore) \rightarrow (isomère coloré), nous avons essayé de caractériser cette espèce intermédiaire dans le cas des molécules de la famille des Bn-Imd, **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br**. Pour ce faire, nous avons réalisé des manipulations d'absorption transitoire nanoseconde. Le laser de pompe est fixé à 490 nm et délivre une puissance de 5 mJ par impulsion. L'échantillon est sondé par une lumière blanche continue pendant 200 μ s et cela nous permet d'obtenir des déclinés en échelle d'absorption différentielle à une seule longueur d'onde. Plusieurs déclinés sont alors enregistrés à différentes longueur d'onde (tous les 10 nm) et nous nous sommes assurés que le composé n'était pas dégradé après exposition au laser et qu'il était totalement revenu à sa forme colorée après chaque enregistrement à une longueur d'onde.

3.1. Cas du composé **Bn-Imd-TPA**

Le signal d'absorption différentielle du composé **Bn-Imd-TPA** à 600 nm, sur une gamme microseconde (0-180 μ s) est présenté en Figure 132. Nous pouvons remarquer qu'après l'impulsion laser, l'absorbance diminue brutalement puis on note l'apparition d'un déclin pendant environ 150 μ s et enfin un plateau apparaît au-delà des 150 μ s. Une absorption différentielle négative traduit la disparition d'une bande d'absorption, ce qui est cohérent car après l'absorption de l'impulsion laser, la réaction (forme colorée) \rightarrow (intermédiaire biradical) \rightarrow (forme incolore) a lieu, et une décoloration du milieu (donc une baisse de l'absorption) se produit. Ainsi, la rapide chute de l'absorption différentielle est attribuée à la génération de l'intermédiaire biradicalaire depuis la forme colorée. L'espèce biradicalaire est elle aussi légèrement absorbante dans le visible et le proche infrarouge, le déclin observé est attribué à sa durée de vie. Quant au plateau, il est attribuable à l'isomère incolore, sa durée de vie étant longue, son déclin ne peut pas être visualisé sur un temps aussi court. Pour obtenir la durée de vie de l'intermédiaire biradicalaire, le déclin est alors ajusté avec une fonction mono-exponentielle qui permet d'obtenir un temps caractéristique de 50 μ s. Une série de déclins d'absorption transitoire ont ensuite été enregistrés tous les 10 nm, de 500 à 800 nm, suivis par une analyse globale. Cette analyse permet d'extraire avec précision un temps de vie de l'espèce biradicalaire $\tau=44 \mu$ s. Cette constante de temps peut être comparée au temps caractéristique de la réaction de retour thermique (forme incolore) \rightarrow (forme colorée) qui est 136 s présenté dans le Tableau 25. L'intermédiaire biradicalaire a donc une durée de vie très courte de 44 μ s en comparaison de celle de la forme colorée. Nous pouvons ainsi confirmer notre hypothèse selon laquelle la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradicalaire) est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradicalaire) \rightarrow (forme colorée).

3. Caractérisation de l'espèce intermédiaire bi-radicalaire pour les composés photochromes négatifs Bn-Imd

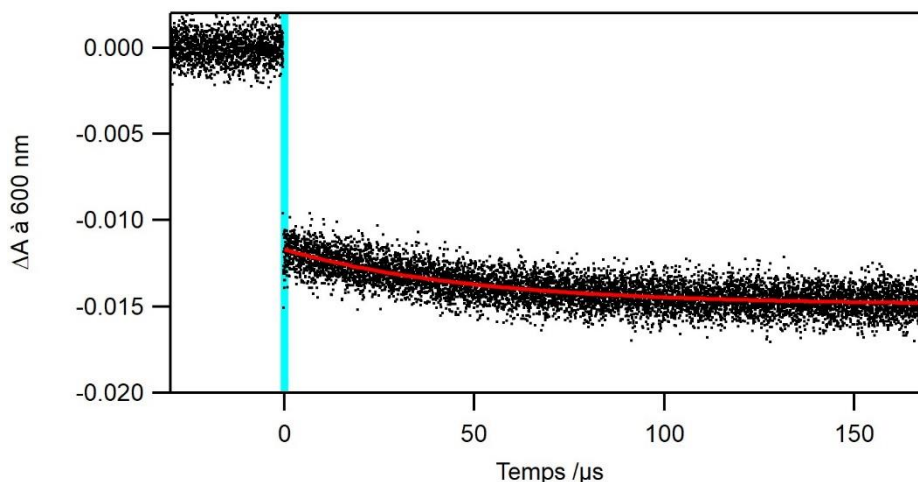


Figure 132. Absorption différentielle à 600 nm (points noirs) en fonction du temps du composé **Bn-Imd-TPA** après une impulsion laser à 490 nm (rectangle bleu). Un ajustement numérique mono exponentiel est ajouté (trait plein rouge).

Pour estimer le spectre d'absorption de cette espèce biradicalaire, nous avons tracé les coefficients pré-exponentiels obtenus lors de l'analyse globale en fonction de la longueur d'onde. La bande d'absorption décline avec le même temps caractéristique de 44 μs quel que soit la longueur d'onde, son intensité relative est donc liée à la valeur des coefficients pré-exponentiels. Après une normalisation arbitraire des coefficients par la valeur de celui à 500 nm, nous obtenons la Figure 133 qui présente les coefficients pré-exponentiel en fonction de la longueur d'onde. Ceci correspond à l'analyse du spectre à la durée de vie mesurée (Decay Associated Spectra, DAS) comme réalisé dans le Chapitre 3. Nous pouvons voir une première bande apparaître de 500 à 560 nm puis une seconde plus large commence à 600 nm et s'étend au-delà de 800 nm. Cette allure semble être cohérente avec ce qui est rapporté dans la littérature pour des molécules de la même famille.^[8,51]

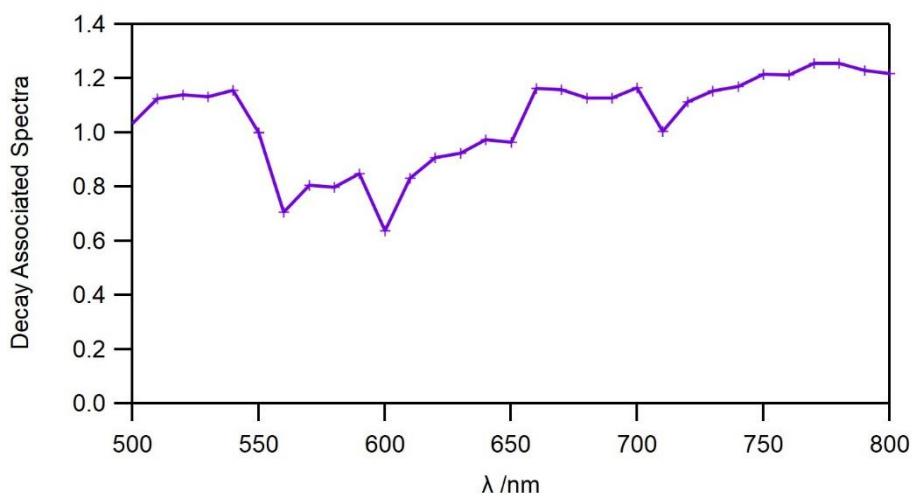


Figure 133. Spectre à la constante de temps (DAS) obtenue $\tau=44 \mu\text{s}$ pour **Bn-Imd-TPA** dans le toluène.

3.2. Cas du composé **Bn-Imd-Br**

L'absorption différentielle de la molécule **Bn-Imd-Br** à 600 nm est présentée en Figure 134. Pour ce dérivé, on voit l'absorbance augmenter après l'impulsion laser, puis un déclin rapide apparaît pendant 100 μs , suivi d'un plateau. L'apparition d'un signal positif en absorption différentielle signifie qu'une espèce colorée apparaît. L'absorption de l'isomère coloré de **Bn-Imd-Br** à 600 nm est presque nulle, après excitation à 490 nm, c'est donc l'apparition de l'espèce biradicale qui est responsable de cette augmentation. En effet cette dernière absorbe sur l'ensemble de la gamme visible et dans le proche infrarouge. Le déclin est lui assigné à la disparition de l'intermédiaire biradicalaire (disparition d'une bande visible, et le plateau correspond à la durée de vie de l'isomère incolore de **Bn-Imd-Br**, sa durée de demi-vie étant de 158 s, son déclin ne peut pas être observé sur 180 μs). Un ajustement numérique avec une fonction mono exponentielle permet d'obtenir un temps caractéristique de 40 μs à 600 nm pour l'intermédiaire biradical. Des déclins supplémentaires ont été enregistrés tous les 10 nm de 400 à 480 nm et de 500 à 800 nm. Après une analyse globale, le temps de vie de l'espèce biradicale est estimé à $\tau=36 \mu\text{s}$. Ce temps peut être comparé au temps caractéristique de la réaction de retour thermique (forme incolore) \rightarrow (forme colorée) qui est de 227 s. Nous pouvons ainsi, comme pour **Bn-Imd-TPA**, confirmer notre hypothèse selon laquelle la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) \rightarrow (forme colorée).

La durée de vie de l'intermédiaire biradical du composé **Bn-Imd-Br** est plus courte que celle de la molécule **Bn-Imd-TPA** alors que c'est **Bn-Imd-Br** qui possède une durée de vie de la

3. Caractérisation de l'espèce intermédiaire bi-radicalaire pour les composés photochromes négatifs Bn-Imd

forme incolore la plus longue. La présence de l'atome de brome qui est un atome lourd pourrait conduire à une déstabilisation de l'intermédiaire biradical.

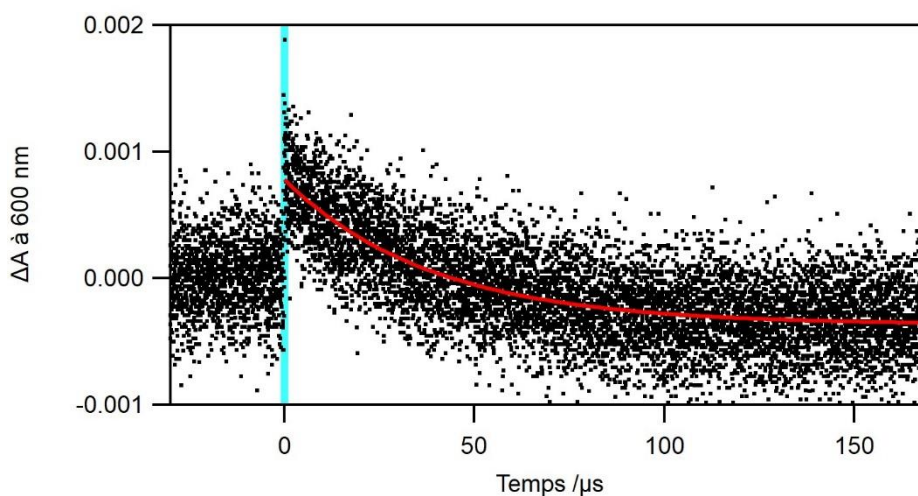


Figure 134. Absorption différentielle à 600 nm (points noirs) en fonction du temps du composé **Bn-Imd-Br** après une impulsion laser à 490 nm (rectangle bleu). Un ajustement numérique mono exponentiel est ajouté (trait plein rouge).

Comme pour le composé **Bn-Imd-TPA**, nous avons estimé le spectre d'absorption de l'intermédiaire biradical à l'aide des coefficients pré-exponentiels obtenus lors de l'analyse globale. Ces derniers sont normalisés arbitrairement à 1 à 440 nm, la Figure 135 présente alors ces coefficients pré exponentiels en fonction de la longueur d'onde. Ceci peut être assimilé à l'allure du spectre d'absorption de l'intermédiaire biradical.

Pour estimer le spectre d'absorption de cette espèce biradicalaire, nous avons tracé le DAS à 36 μs (après une normalisation arbitraire des coefficients par la valeur de celui à 500 nm), et obtenons la Figure 135. Ceci peut alors être assimilé à l'allure du spectre d'absorption de l'espèce biradical. Ce spectre présente une première bande d'absorption qui s'étend de 440 à 510 nm puis une seconde démarrant à 630 nm et qui s'étend au-delà de 800 nm. Ce dernier s'étend sur l'ensemble de la gamme visible et sur le proche infrarouge. On retrouve deux bandes d'absorption comme le spectre de l'intermédiaire biradical de et est cohérente avec le spectre obtenus pour des intermédiaires biradicaux de la famille des Bn-Imd.^[8,51]

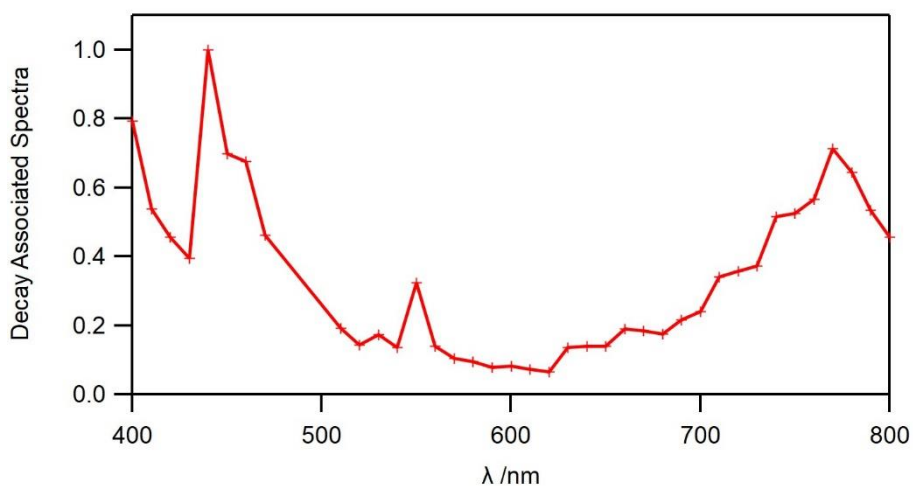


Figure 135. Spectre à la constante de temps (DAS) obtenue $\tau=36 \mu\text{s}$ pour **Bn-Imd-Br** dans le toluène.

La caractérisation de l'espèce biradical, à la fois son temps de vie et son spectre d'absorption nous renseigne sur le rôle que ce dernier peut avoir sur la dynamique de la réaction photochrome. Le fait que l'absorption de l'intermédiaire biradical couvre l'ensemble de la gamme du visible montre que celui-ci pourra jouer le rôle d'accepteur d'énergie de Förster et contribuer à l'extinction de l'émission de fluorophore. Enfin, son temps de vie de l'ordre de la μs pourra être plus élevé dans certains systèmes et pourra justifier certains comportements singuliers qui pourraient être relevés.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, deux nouveaux composés de la famille des Bn-Imd ont été synthétisés. Les propriétés photophysiques de ces deux photochromes négatifs ont été étudiées et comparées. Ces deux molécules possèdent un isomère coloré possédant une bande d'absorption couvrant une large gamme du spectre visible, et notamment la forme coloré **Bn-Imd-TPA** possède un spectre d'absorption avec une bande visible large s'étendant jusqu'à 700 nm. Une étude du retour thermique de ces deux dérivés a permis de conclure que la réaction (forme incolore) \rightarrow (intermédiaire biradical) était l'étape cinétiquement déterminante. Ainsi, la constante de retour thermique des deux composés a été déterminée et valent $k_{I-C} = 2,8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 22° C pour **Bn-Imd-Br** et $k_{I-C} = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ à 22 °C pour **Bn-Imd-TPA**. Une étude en température nous a permis de déterminer également les grandeurs d'activation pour la réaction de retour (forme incolore) \rightarrow (forme colorée) à l'aide d'un graphique d'Eyring. Nous

avons également déterminé les valeurs des rendements quantiques de photochromismes pour la réaction (forme colorée) → (forme incolore) en employant une méthode qui se base sur la composition de l'EPS en fonction de la puissance d'irradiation utilisée. Ainsi, $\Phi_{C \rightarrow I}$ a pu être estimé pour les deux molécules et vaut 0,17 et 0,054 pour **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br** respectivement. La présence de groupements électrodonneurs comme les TPA va ainsi rendre la rupture homolytique de liaisons plus facile. Enfin, nous avons essayé de caractériser cet intermédiaire biradical au moyen d'expériences d'absorption transitoire nanoseconde. La durée de vie de chaque biradical des molécules **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br** a pu être estimée à 44 et 36 μ s respectivement. Et les spectres de ces intermédiaires couvrent une gamme large du spectre visible et du proche infrarouge. Les résultats obtenus concernant ces espèces biradicalaires sont compatibles avec ce qui est rapporté dans la littérature pour la famille des Bn-Imd.^[8,52] Au vu des propriétés des deux molécules que nous avons étudiées, c'est **Bn-Imd-TPA** que nous étudierons car son isomère incolore est plus facile à obtenir, sa réaction (forme incolore) → (forme colorée) et son intermédiaire biradical possède la durée de vie la plus courte. Et sa large bande visible lui permettra d'avoir des recouvrements satisfaisants avec de nombreux fluorophores.

Nous nous sommes également intéressé à deux molécules de la famille des Bn-Pic. Les études photophysique ont été plus rapides, et c'est le composé **Bn-Pic1** que nous ferons interagir avec un fluorophore, le **BTD-amide**, dans le prochain chapitre.

La synthèse d'un fluorophore a été également présentée, le **BTD-amide**. Cette molécule qui possède un large spectre d'émission pourra être mise en interaction avec le composé **Bn-Pic1** pour jouer le rôle de donneur d'énergie pour obtenir une modulation de la fluorescence.

Enfin, les propriétés d'un dernier fluorophore, le dérivé **Bodipy**, ont été présentées. Du fait de son spectre d'émission s'étendant de 500 à 600 nm, celui-ci sera mis en interaction avec la molécule **Bn-Imd-TPA** pour jouer le rôle de donneur d'énergie pour essayer d'obtenir aussi dans ce cas une modulation "OFF-ON" de la fluorescence.

Chapitre 6 : Vers une modulation "OFF-ON" de la fluorescence : combinaison de photochromes négatifs et de fluorophores

Table des matières :

1.	PRINCIPE	256
2.	MODULATION EN POLYMERE : ETUDES PRELIMINAIRES	257
2.1.	Choix du polymère	257
2.2.	Choix des associations photochromes fluorophores	258
2.3.	Choix de la concentration en espèces photochromes et fluorophores	260
2.4.	Préparation du film mince polymère	262
3.	CAS DU COUPLE BN-Pic1/BTD-AMIDE EN MATRICE POLYMERE	262
4.	CAS DU COUPLE BN-IMD-TPA/ BODIPY EN MATRICE POLYMERE	268
4.1.	Échantillon de Bodipy seul	268
4.2.	Échantillon mixte de Bn-Imd-TPA /BODIPY	268
4.3.	Étude sous irradiation de l'échantillon mixte	270
4.4.	Prémices d'un effet d'amplification géant	277
5.	MODULATION EN NANOPARTICULES	281
5.1.	Choix des systèmes utilisés	281
5.2.	Les NPs organiques	282
5.3.	Les NPs polymères	284
5.4.	Les NPs de silice	287
	CONCLUSION	290

Dans le chapitre précédent, quatre composés photochromes négatifs et deux fluorophores ont été synthétisés et caractérisés en solution. L'objectif de ce chapitre consiste à présenter deux types d'associations non-covalentes photochromes/fluorophores permettant une photo-modulation "OFF-ON" de la fluorescence. Le principe de ces associations sera décrit ainsi que les systèmes envisagés afin d'obtenir cette modulation. Nous présenterons deux types de systèmes, le film mince polymère et des nanoparticules (NPs), pouvant encapsuler le couple de molécules choisies ainsi que les résultats obtenus. Concernant les NPs, nous essayerons plusieurs combinaisons différentes pour essayer de déterminer la plus prometteuse.

1. Principe

La combinaison d'un photochrome négatif avec un fluorophore permet de réaliser une modulation "OFF-ON". Par exemple, le système décrit par Mutoh *et al.* présente une association covalente entre un photochrome et un fluorophore dérivé du naphthalène.^[9] Contrairement aux systèmes "ON-OFF", ce dernier permet d'obtenir un meilleur contraste du fait de son état le plus stable qui est éteint. De plus, ces molécules ne nécessitent pas d'irradiation dans l'UV pour être photoconvertie et reviennent spontanément vers leur état OFF.^[9,233] Ces propriétés intéressantes font donc des molécules de la famille des Bn-Imd et Bn-Pic des candidates très intéressantes pour être utilisées en microscopie.

Nous avons également cherché à obtenir ce type de modulation "OFF-ON" en utilisant des composés non liés covalamment. Cette approche permet de limiter les étapes de synthèse supplémentaires correspondant aux fonctionnalisations et couplages des composés, et notamment celles de purifications. Cependant, le transfert d'énergie résonnant entre deux espèces non liées de façon covalente n'est pas réalisable en pratique. En effet, pour avoir un transfert d'énergie efficace, il faut que la distance entre donneur et accepteur d'énergie soit plus faible que le rayon de Förster. En solution, cela nécessiterait des concentrations extrêmement élevées (pour un couple donneur-accepteur avec un rayon de Förster de 30 Å, il faudrait une concentration en accepteurs supérieure à 0,05 mol L⁻¹ pour conduire à une extinction de 90 % de la fluorescence du donneur par transfert d'énergie de type Förster), ce qui dépasse la solubilité des composés et amènerait à des absorbances très élevées (une

1. Principe

concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ conduit à des absorbances supérieures à 5 ce qui entraîne des effets de filtres internes.

Ainsi, la première stratégie que nous avons décidé d'adopter pour associer les unités moléculaires photochromes et fluorophores consiste à les incorporer au sein de films minces polymères. La seconde consiste à les inclure au sein de nano-objets. Ces deux approches sont détaillées en Figure 136.

En effet, les films minces polymères, d'une épaisseur de quelques dizaines de micromètres par exemple, peuvent avoir une concentration très élevée en molécules photochromes et/ou fluorophores tout en préservant une absorbance relativement faible (une concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dans un film d'épaisseur de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec un coefficient d'absorption molaire de $20000 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ conduit à une absorbance de l'ordre de 10^{-2} ce qui est convenable). Concernant les nano-objets, ces derniers peuvent être dopés avec les composés photochromes et fluorescents à de faibles concentrations donnant lieu à des absorbances peu élevées tout en ayant une distance entre donneurs et accepteurs d'énergie compatible avec le critère du rayon de Forster.

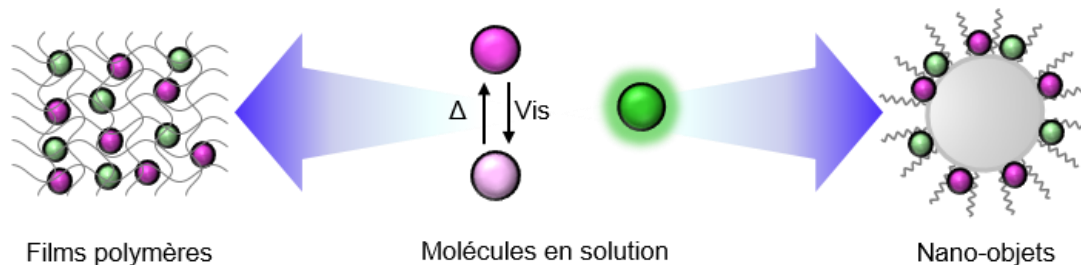


Figure 136. Stratégies envisagées pour obtenir une modulation de fluorescence "OFF-ON" à l'aide d'un photochrome négatif et d'un fluorophore non lié covalamment

2. Modulation en polymère : études préliminaires

2.1. Choix du polymère

Pour obtenir une modulation de la fluorescence au sein d'un film polymère, nous avons besoin d'un matériau suffisamment déformable pour que la réaction photochrome puisse se produire. Cela se traduit par une température de transition vitreuse T_g suffisamment basse. D'après l'étude menée par Mutoh et al.^[11], nous avons choisi le polymère Kurarity LA2230 de la marque

Kuraray. Celui-ci est un polymère composé de polyméthylacrylate et de polybutylacrilate et dont la structure est représentée sur le Schéma 14.

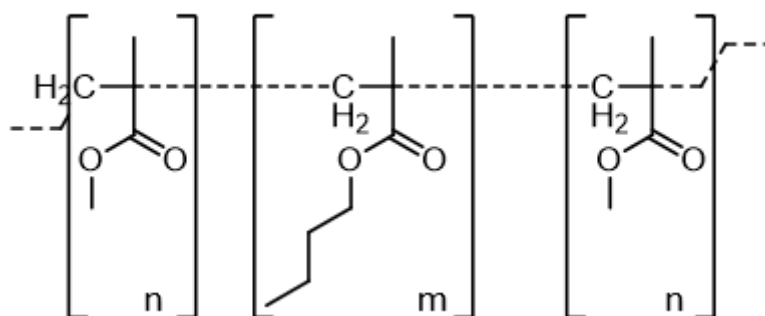


Schéma 14. Structure du polymère LA2230

Ce polymère présente une température de transition vitreuse $T_g \sim 40$ °C. Ce matériau est en fait constitué d'un premier bloc de température de transition vitreuse très élevée (bloc polyméthyl-acrylate $T_g \sim 120$ °C) et d'un second bloc de température de transition vitreuse très faible (poly-butyl-acrylate $T_g \sim -40$ °C). Cet enchainement permet d'avoir une bonne déformation mécanique et de laisser un volume libre suffisant autour de la molécule permettant à la réaction photochrome d'avoir lieu.

2.2. Choix des associations photochromes fluorophores

Pour déterminer l'association photochrome-fluorophore adéquate, nous sommes basés sur les spectres d'absorption des composés photochromes négatifs, qui vont jouer le rôle d'accepteur d'énergie, et ceux d'émission des molécules fluorescentes, qui vont être les donneurs. Ainsi, nous avons envisagé deux associations possibles :

- **Bn-Pic1** et **BTD-amide**
- **Bn-Imd-TPA** et **Bodipy**

Bien que les spectres d'absorption du **Bn-Pic1** et **Bn-Pic2** s'étendent dans le même domaine de longueurs d'onde, notre choix s'est plutôt porté sur le premier composé car son retour thermique est plus lent et son isomère incolore a pu être observé en solution.

Concernant le choix de la molécule de Bn-Imd, nous avons opté pour la molécule **Bn-Imd-TPA** car celle-ci possède une bande visible plus large que la molécule **Bn-Imd-Br**, nous pouvons donc espérer que le recouvrement spectral avec le spectre d'émission du **Bodipy** soit plus important dans le cas du dérivé **Bn-Imd-TPA** que **Bn-Imd-Br**.

2.2.1. Cas de Bn-Pic1 et BTD-amide.

La Figure 137 présente le recouvrement spectral entre le spectre d'absorption du **Bn-Pic1** et le spectre d'émission du **BTD-amide**. L'intégrale de recouvrement, nécessaire pour calculer le rayon de Förster, vaut $J=9,26 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \text{ nm}^4$, ce qui permet d'estimer le rayon de Förster à $R_0=30 \text{ \AA}$ (avec un rendement quantique de fluorescence $\Phi_{\text{fluo}}=0,67$ pour le **BTD-amide** et un coefficient d'absorption molaire de 31000 pour **Bn-Pic1** à 450 nm). Cette valeur est relativement élevée et laisse présager d'un transfert d'énergie efficace jusqu'à des distances de l'ordre de 30-40 Å. En revanche, cette valeur de R_0 est estimée dans le cadre de la solution (le solvant choisi est le THF, d'indice $n=1,4941$), cette valeur risque d'être différente en polymère, car la valeur du rendement quantique de fluorescence Φ_{fluo} du fluorophore, et dans une moindre mesure celle du coefficient d'absorption molaire du photochrome, peut être affectée par le changement de milieu.

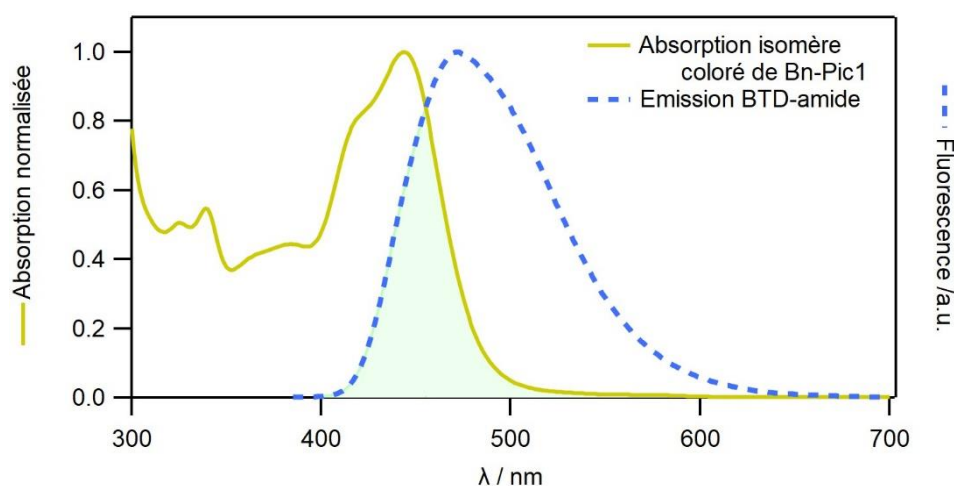


Figure 137. Recouvrement spectral (en vert) entre le spectre d'absorption de l'isomère coloré de **Bn-Pic1** (trait plein jaune) et le spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=375 \text{ nm}$) du **BTD-amide** (trait pointillé bleu).

2.2.2. Cas de Bn-Imd-TPA et Bodipy

La Figure 138, présente le recouvrement spectral entre le spectre d'absorption du **Bn-Imd-TPA** et le spectre d'émission du **Bodipy**. Comme pour le couple précédent, l'intégrale de recouvrement est estimée à $J=2,35 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \text{ nm}^4$ ($\Phi_{\text{fluo}}=1$ pour **Bodipy** et un coefficient d'absorption molaire de 28500 pour **Bn-Imd-TPA** à 550 nm) et le rayon de Förster à $R_0=55 \text{ \AA}$. Cette valeur est plus élevée que celle obtenu pour le couple précédent et laisse présager d'un transfert d'énergie encore plus efficace. Cependant, un transfert d'énergie moins efficace en polymère est attendu.

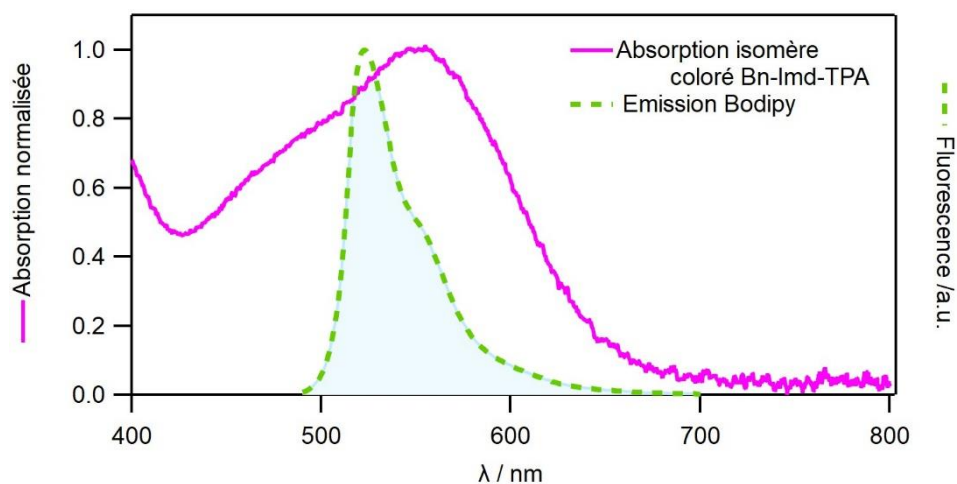


Figure 138. Recouvrement spectral (en bleu) entre le spectre d'absorption de l'isomère coloré de **Bn-Imd-TPA** (trait plein violet) et le spectre d'émission ($\lambda_{exc}=475$ nm) du **Bodipy** (trait pointillé vert).

2.3. Choix de la concentration en espèces photochromes et fluorophores

Afin d'obtenir une extinction initiale satisfaisante de la fluorescence, nous devons contrôler la concentration des espèces qui vont être incorporées au sein du film polymère. C'est uniquement la concentration en molécules photochromes qui est à l'origine de l'extinction de la fluorescence, comme le montre la Figure 139. En effet, il existe une concentration critique C_{crit} pour laquelle l'extinction de la fluorescence est pratiquement complète. Cela correspond à la situation pour laquelle chaque fluorophore contenu dans le polymère est inclus dans une sphère de Förster de l'un des photochromes. Au-delà de cette concentration C_{crit} , l'ajout de photochrome n'aura pas d'incidence sur le taux d'extinction mais une plus grande dose de lumière devra être délivrée afin d'obtenir une décoloration totale du matériau et un rallumage total de la fluorescence, ce qui n'est pas souhaitable.

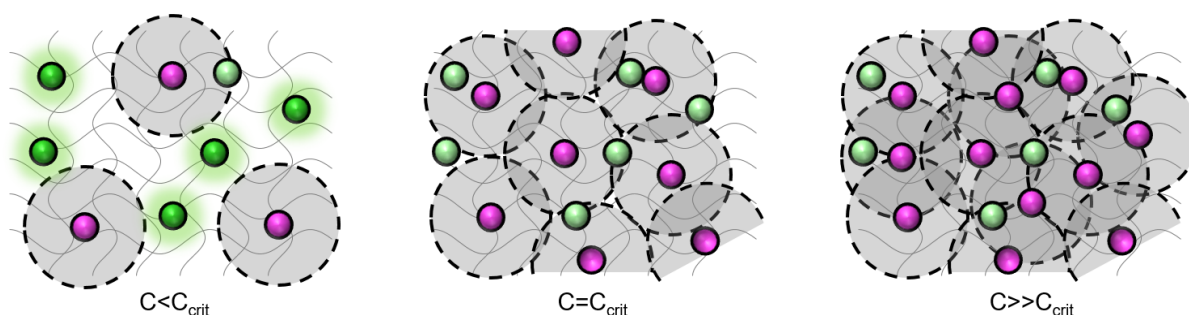


Figure 139. Influence de la concentration en photochrome (rose) sur l'extinction de la fluorescence.

Pour déterminer la concentration critique C_{crit} , nous avons combiné deux équations. La première est l'équation (1.6) de l'efficacité du transfert d'énergie de type Förster Φ_T en fonction

de la distance r présentée au chapitre 1. La seconde est la distribution du plus proche voisin ω en fonction de la distance r , pour une distribution aléatoire des molécules dans le volume du polymère :

$$\omega(r) = 4.10^3 \pi r^2 C N_A \exp\left(-\frac{4.10^3 \pi r^3 C N_A}{3}\right) \quad (6.1)$$

Avec C la concentration en espèce photochrome et N_A le nombre d'Avogadro.^[234] Nous pouvons noter que l'intégrale de cette fonction vaut 1, et qu'elle ne dépend que de la concentration C . En augmentant C , le maximum de la courbe se déplace vers des valeurs plus faibles.

Ainsi, en fixant la valeur du rayon de Förster R_0 à la valeur du couple choisi puis en traçant le produit de l'efficacité de transfert d'énergie de type Förster et de la distribution du plus proche voisin, et en laissant libre la valeur de la concentration C , nous pouvons déterminer le taux d'extinction de la fluorescence en intégrant la courbe $\Phi_T(r) \times \omega(r)$.

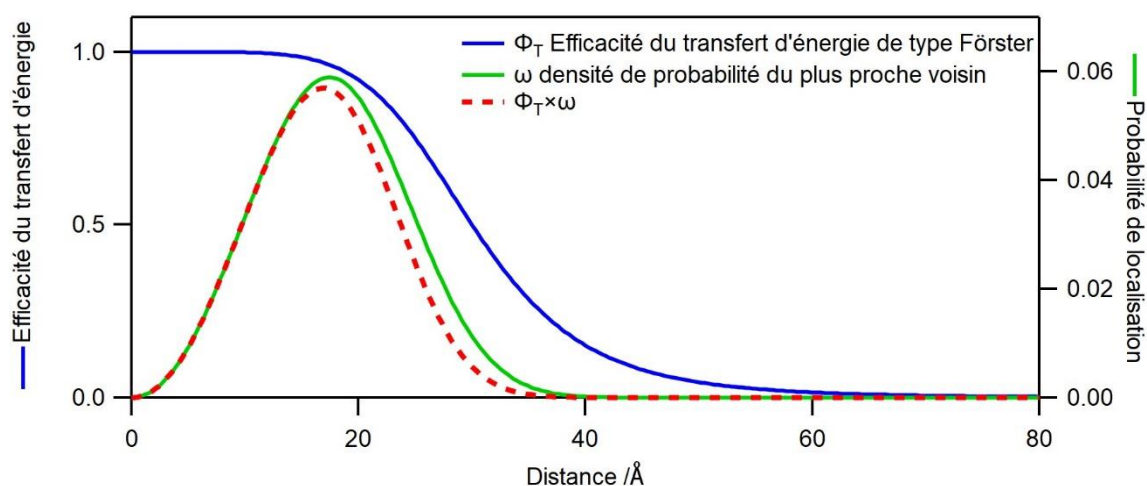


Figure 140. Efficacité du transfert d'énergie de type Förster Φ_T (ligne continue bleue), densité de probabilité du plus proche voisin ω (ligne continue verte) et produit $\Phi_T(r) \times \omega(r)$ (ligne pointillé rouge) en fonction de la distance.

La Figure 140 a été tracée pour une valeur de rayon de Förster $R_0 = 30 \text{ \AA}$, et une concentration en photochromes (accepteurs) de $C=0,05 \text{ mol L}^{-1}$. L'aire sous la courbe $\Phi_T(r) \times \omega(r)$ vaut alors 0,9. On peut donc s'attendre dans cette configuration à une extinction de 90% de la fluorescence initiale du fluorophore par le photochrome. Cette méthode de calcul sera donc appliquée aux deux couples photochrome / fluorophore considérés, et une extinction d'au moins 90% de la fluorescence initiale sera considérée comme satisfaisante.

2.3.1. Cas de **Bn-Pic1** et **BTD-amide**

Avec un rayon de Förster $R_0=30 \text{ \AA}$, une concentration $C=0,05 \text{ mol L}^{-1}$ en photochrome **Bn-Pic1** est donc nécessaire pour obtenir une extinction de 90% de la fluorescence du **BTD-amide**. Si l'on estime qu'à l'EPS, 95% du photochrome se trouvera sous forme isomère incolore, le taux d'extinction ne serait alors que de 20 %.

2.3.2. Cas de **TPA** et **BODIPY**

Avec un rayon de Förster $R_0=55 \text{ \AA}$, une concentration $C=8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en photochrome **Bn-Imd-TPA** est donc nécessaire pour obtenir une extinction de 90% de la fluorescence du **Bodipy**. Si l'on estime qu'à l'EPS, 95% du photochrome se trouvera sous forme isomère incolore, le taux d'extinction ne serait alors que de 20%. Le composé **Bn-Imd-TPA** nécessite une concentration moins élevée et donc l'absorbance sera plus faible.

2.4. Préparation du film mince polymère

Dans un premier temps, le polymère étant hygroscopique, il est préalablement mis à l'étuve à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durant une nuit. Puis, des solutions à 10 % en masse du composé polymère LA2230 dans le THF pour l'association **Bn-Pic1/BTD-amide** et dans le benzène pour l'association **Bn-Imd-TPA/ Bodipy** sont préparées. Ensuite, les composés photochromes et fluorophores sous forme de poudre sont dissous dans le volume de solution de polymère à 10% permettant d'obtenir la concentration voulue. Les films sont alors préparés en déposant $20 \text{ }\mu\text{L}$ de solution sur une lamelle de microscope en verre, préalablement nettoyée avec de l'éthanol, grâce à un applicateur motorisé et une barre d'application à spirales.

L'épaisseur des films minces après séchage est mesurée par AFM : le film est préparé puis entaillé avec une lame pour former un sillon dont la profondeur est mesurée. L'épaisseur du film est inhomogène, elle vaut environ $15 \text{ }\mu\text{m}$ proche du dépôt de la solution de polymère dopées, et environ $8 \text{ }\mu\text{m}$ à l'autre extrémité de lamelle.

3. Cas du couple **Bn-Pic1/BTD-amide** en matrice polymère

3.1.1. Échantillon de **Bn-Pic1** seul

Des films minces polymères contenant uniquement le composé **Bn-Pic1** à la concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ sont réalisés. Le film obtenu est jaune foncé. Le spectre d'absorption, présenté en

3. Cas du couple **Bn-Pic1/BTD-amide** en matrice polymère

Figure 141, est enregistré et présente la même structure pour la bande visible centrée à 450 nm que sur le spectre mesuré en solution.

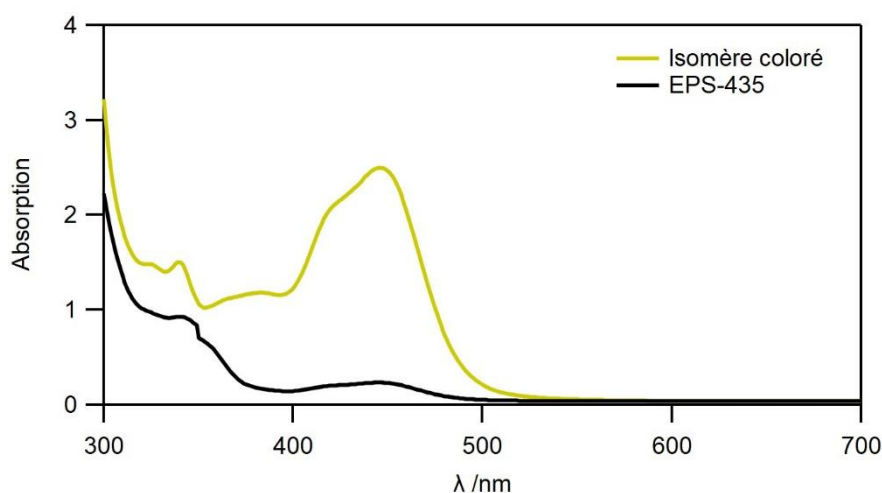


Figure 141. Spectres d'absorption du **Bn-Pic1** en film mince polymère, avant irradiation (isomère coloré, trait plein jaune) et à l'EPS-435 (trait plein noir), après irradiation à 435 nm pendant 5 min avec une intensité de 10 mW cm^{-2} .

Après une irradiation à 435 nm (pendant 5 min avec une intensité de 10 mW cm^{-2}), la bande centrée à 450 nm diminue en intensité mais ne disparaît pas entièrement. Lorsqu'on coupe l'irradiation, le film se recoloré et l'absorption mesurée trois heures après l'irradiation retrouve un niveau similaire à celui mesurée initialement, notamment pour la bande à 450 nm.

3.1.2. Échantillon de **BTD-amide** seul

Des films minces polymères sont réalisés contenant uniquement le composé **BTD-amide** à la concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. La valeur de la concentration du fluorophore n'intervient pas sur le taux d'extinction attendu de la fluorescence en présence de photochrome, mais uniquement sur le niveau maximum de fluorescence qui peut être atteint. Nous avons choisi de fixer la concentration en **BTD-amide** égale à celle du dérivé photochrome. Le film obtenu est transparent.

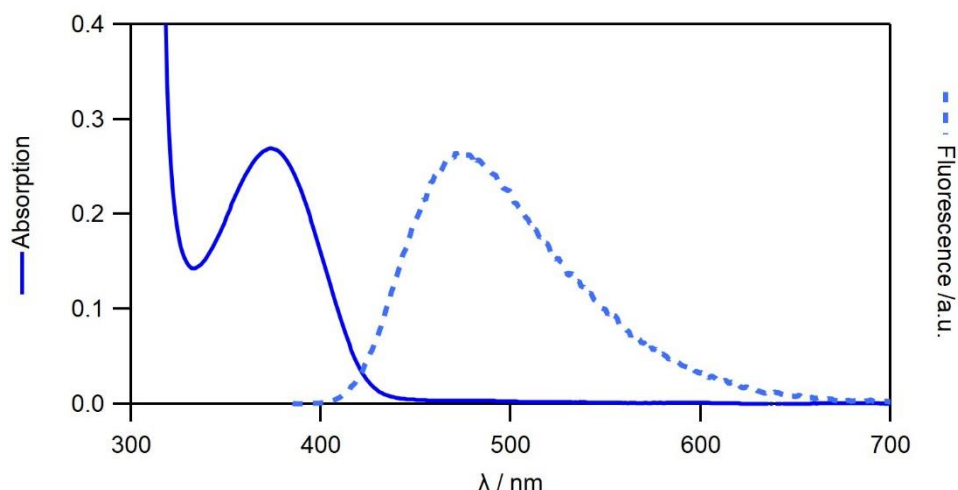


Figure 142. Spectres d'absorption (trait plein bleu) et d'émission (trait pointillé bleu, $\lambda_{exc}=375$ nm) du **BTD-amide** en film mince polymère.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **BTD-amide** en film mince sont enregistrés et sont présentés en Figure 142. On retrouve une bande d'absorption centrée à 380 nm et une émission large de 400 à 700 nm avec un maximum à 500 nm, similaires aux bandes observées en solution.

Quelques jours après la préparation du film mince, on remarque l'apparition de cristaux incolores en surface du film du polymère. Ces cristaux, placés sous lampe UV, sont émissifs. On peut donc supposer qu'ils sont constitués des molécules de **BTD-amide** qui migrent progressivement en surface du film polymère.

3.1.3. Échantillon mixte de **Bn-Pic1/BTD-amide**

Des films minces polymères sont réalisés, incorporant les molécules **Bn-Pic1** et **BTD-amide** à la concentration de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ pour chacun des deux dérivés. Le film obtenu est jaune foncé. Les spectres d'absorption et d'émission du film sont enregistrés et présentés en Figure 143. Le spectre d'absorption est comparable au spectre d'absorption mesuré pour le composé **Bn-Pic1** seul, notamment par la présence de la bande de 400 à 500 nm qui lui est caractéristique. Nous pouvons également observer une bande qui s'étend de 350 à 400 nm, correspondant à la bande d'absorption du **BTD-amide**. Concernant l'émission de fluorescence, le spectre est enregistré en excitant l'échantillon à 375 nm (maximum d'absorption de la bande du **BTD-amide**, et faible niveau d'absorption du **Bn-Pic1**), et le niveau de signal détecté est très faible.

3. Cas du couple **Bn-Pic1/BTD-amide** en matrice polymère

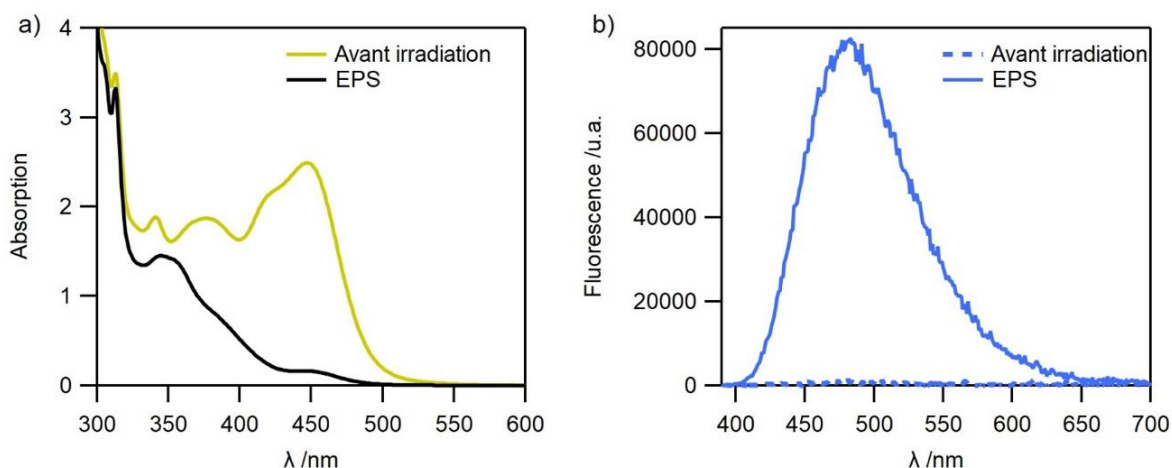


Figure 143. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=375$ nm) du couple **BTD-amide/Bn-Pic1** en film mince polymère avant irradiation et à l'EPS, après irradiation à 435 nm.

Pour essayer de "rallumer" la fluorescence, le film mince est alors irradié pendant 5 minutes à 435 nm avec une intensité de 10 mW cm^{-2} et se décolore jusqu'à devenir presque transparent. Les spectres d'absorption et d'émission sont de nouveau enregistrés. Le spectre d'absorption, en Figure 143.a, montre que la bande à 450 nm du composé photochrome a presque disparue. Concernant la fluorescence, un signal est détecté et l'on retrouve la forme du spectre d'émission du **BTD-amide**. On peut alors estimer l'exaltation du signal de fluorescence à au moins 80 par rapport au signal initial. Un suivi des spectres d'absorption et d'émission est réalisé, au rythme d'un spectre enregistré toutes les 10 min. La Figure 144 montre l'évolution de ces spectres : la bande d'absorption à 450 nm du dérivé photochrome réapparaît progressivement et revient presque à son niveau initial en plus de 70 min. Concernant l'évolution du signal de fluorescence, celui-ci décline pendant les premières 40 min puis il augmente à nouveau avec un décalage hypsochrome du maximum d'émission, sans revenir à son niveau initial. Ce changement dans le spectre d'émission concorde avec l'apparition en surface du film polymère de cristaux de **BTD-amide**. Cette émission résiduelle de fluorescence correspond donc à la cristallisation du fluorophore. L'intensité et la forme du spectre d'émission dépend de l'état de cristallinité du **BTD-amide**.

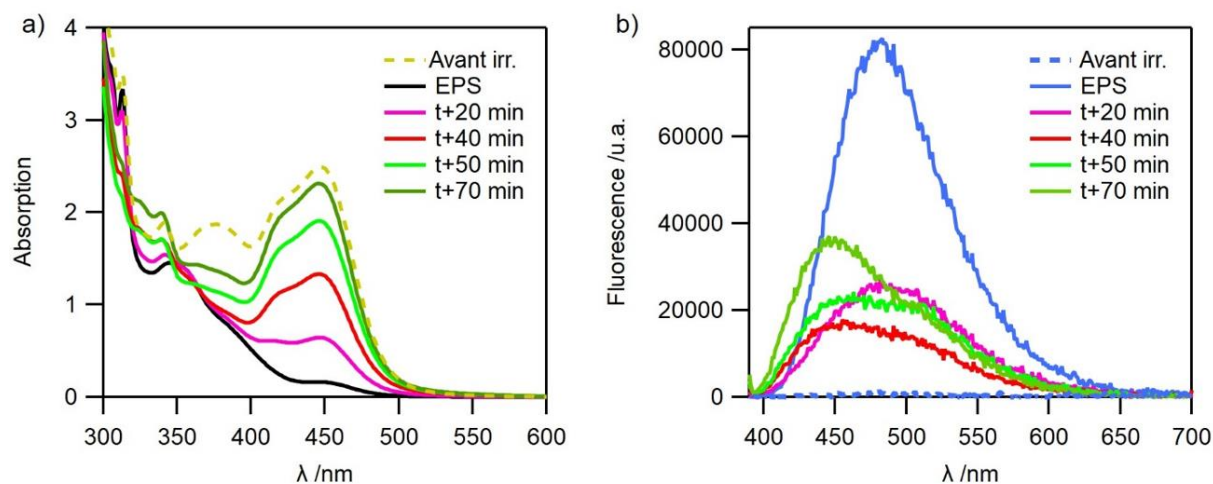


Figure 144. Suivi temporel des spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=375$ nm) du couple **BTD-amide/Bn-Pic1** en film mince polymère, avant irradiation et après plusieurs intervalles de temps après l'irradiation à 435 nm pendant 5 min avec une intensité de 10 mW cm^{-2} .

Après plusieurs jours, le spectre d'absorption mesuré n'a pas du tout évolué. Concernant le spectre d'émission, on remarque que le niveau d'émission a augmenté, comme le montre la Figure 145, correspondant aux cristaux de fluorophores présents en surface du film polymère qui émettent. Cet échantillon a été irradié une nouvelle fois à 438 nm pendant 5 min. Nous avons observé la disparition de la bande visible à 450 nm du composé **Bn-Pic1** et l'émission de fluorescence devient plus intense pour atteindre un signal proche du niveau initial. Un facteur d'augmentation de la fluorescence est estimé à 1,3. Nous pouvons donc conclure qu'une modulation de la fluorescence reste possible même si l'amplitude devient beaucoup plus faible, en raison de la présence des cristaux de **BTD-amide**.

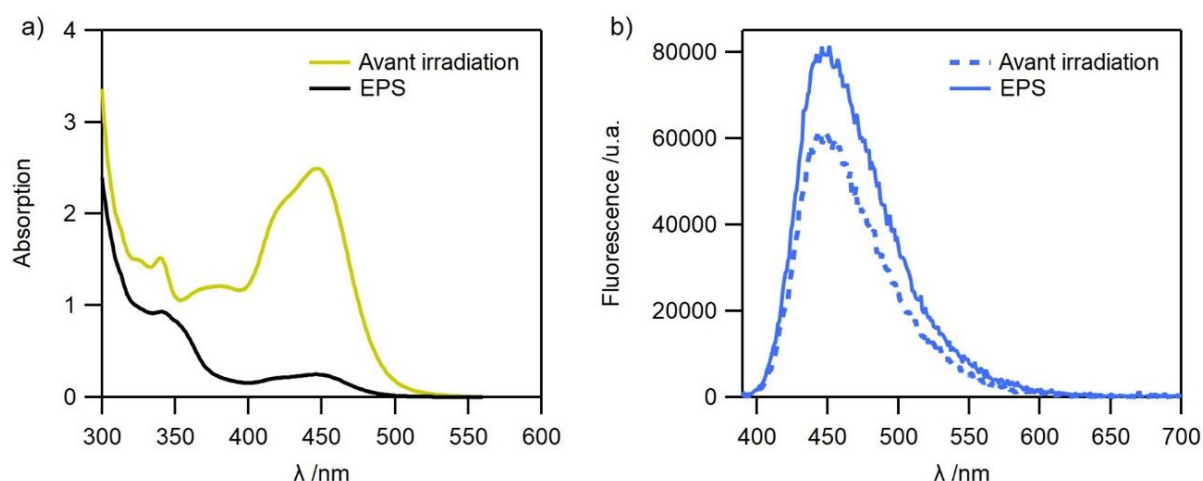


Figure 145 Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=375$ nm) du couple **BTD-amide/Bn-Pic1** en film mince polymère avant irradiation et à l'EPS, irradiation à 435 nm pendant 5 min avec une intensité de 10 mW cm^{-2} , trois jours après la préparation de l'échantillon.

3. Cas du couple **Bn-Pic1/BTD-amide** en matrice polymère

Tout ce qui a été présenté jusqu'ici correspond à une excitation de la fluorescence directe du film polymère : le faisceau d'excitation ne traverse pas la lamelle de verre, il est dirigé du côté du film polymère, là où apparaissent les cristaux fluorescents. Pour atténuer ce phénomène de fluorescence rémanente dû aux cristaux de fluorophores présents en surface, nous avons réalisé les mêmes expériences en excitant l'échantillon du côté du substrat de verre. Les spectres d'émission ainsi enregistrés, avant et après irradiation à 435 nm, sont présentés en Figure 146.

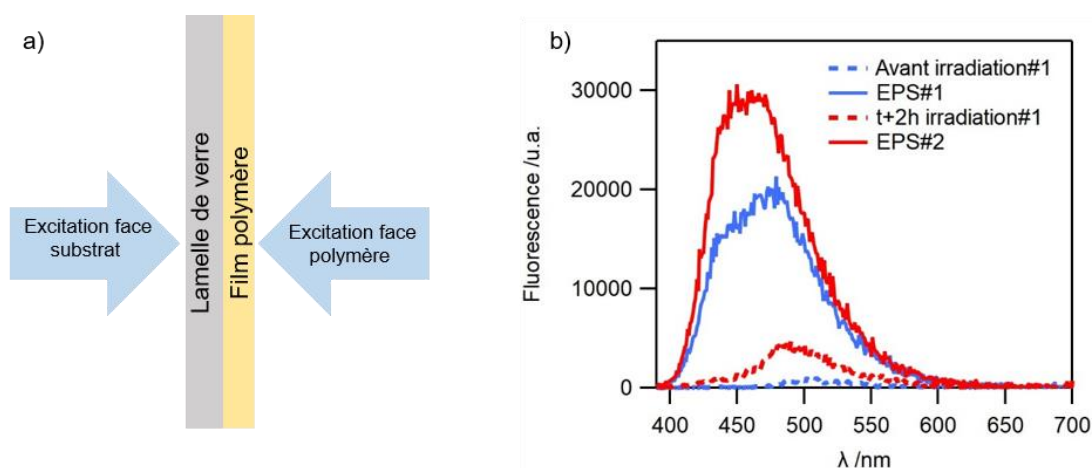


Figure 146 a) Schéma des différentes configurations d'excitation de la fluorescence du film mince polymère et b) spectres d'émission ($\lambda_{exc}=375$ nm) avant et après irradiation à 435 nm pendant 5 min avec une intensité de 10 mW cm^{-2} en excitant par la face "verre".

On remarque qu'initialement, aucun signal de fluorescence n'est observé. Après irradiation à 435 nm, un signal de fluorescence apparaît. La forme de cette émission de fluorescence est différente de celles observées précédemment ; nous pouvons émettre l'hypothèse que les molécules de **BTD-amide** qui se trouvent à proximité de la lamelle de verre sont dans un environnement différent de celles en surface. L'augmentation du signal de fluorescence atteint un facteur 40. L'intensité du signal d'émission de fluorescence diminue ensuite progressivement au cours du temps. Deux heures après l'irradiation, le film est toujours émissif. Une nouvelle irradiation à 435 nm est alors réalisée et permet d'augmenter le signal de fluorescence d'environ 1,5 par rapport à la première irradiation. Vingt-quatre heures après l'irradiation, l'émission est très proche de l'état initial. L'excitation de la fluorescence du côté du substrat permet donc de s'affranchir efficacement de la formation de cristaux en surface et de leur fluorescence rémanente.

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/ Bodipy** en matrice polymère

4.1. Échantillon de **Bodipy** seul

Des films minces polymères sont réalisés contenant uniquement le composé **Bodipy** à la concentration de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Le spectre d'absorption, présenté en Figure 147.a, est enregistré et présente la même bande structurée de 440 à 520 nm qu'en solution. De la même façon, le spectre d'émission en Figure 147.b est similaire au spectre mesuré en solution. Plusieurs échantillons ont été réalisés à la même concentration pour évaluer la reproductibilité du dépôt. Nous pouvons noter que de faibles variations d'intensité de fluorescence et d'absorbance sont observées, permettant alors d'estimer la valeur maximale de fluorescence qui pourra être attendue lorsque le **Bodipy** sera en interaction avec le **Bn-Imd-TPA**.

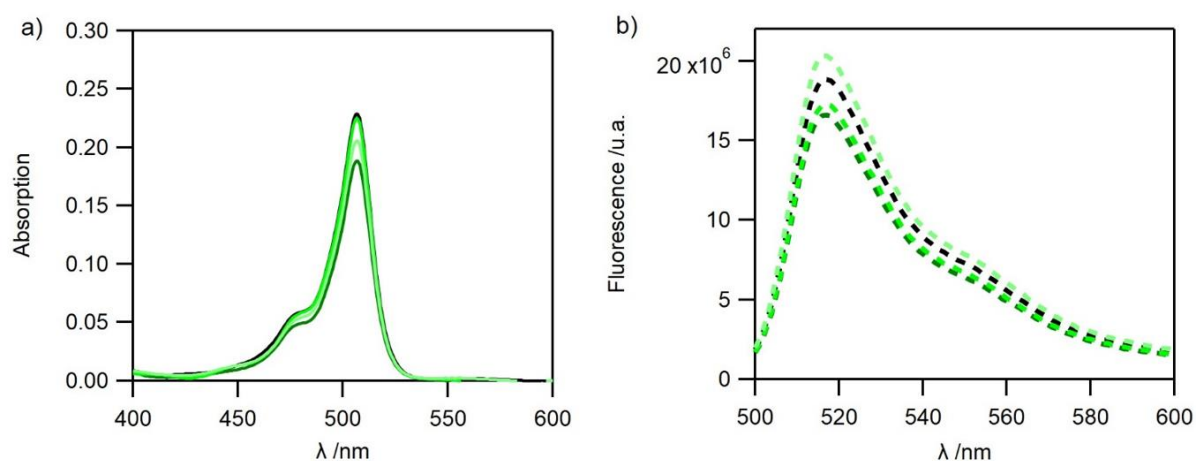


Figure 147. Spectres a) d'absorption (traits pleins) et b) d'émission (traits pointillés, $\lambda_{exc}=490 \text{ nm}$) pour différents films minces polymère avec la même concentration de $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en **Bodipy**.

4.2. Échantillon mixte de **Bn-Imd-TPA /BODIPIY**

Des films polymères minces contenant les molécules **Bn-Imd-TPA** et **Bodipy** sont préparés. La concentration en **Bodipy** est fixée à $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Pour le dérivé **Bn-Imd-TPA**, la concentration diffère selon les films allant de 4×10^{-3} à $2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Les spectres d'absorption et d'émission présentés en Figure 148 correspondent aux différents échantillons réalisés et leurs concentrations sont rassemblées dans le Tableau 27.

Tableau 27. Nom et composition des échantillons de films polymères contenant du **Bodipy** et du **Bn-Imd-TPA**.

Echantillon	S0	S1	S2	S3	S4	S5
C_{BODIPIY} (mol L^{-1})	8×10^{-3}	8×10^{-3}	8×10^{-3}	8×10^{-3}	8×10^{-3}	8×10^{-3}
C_{TPA} (mol L^{-1})	0	4×10^{-3}	2×10^{-3}	8×10^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

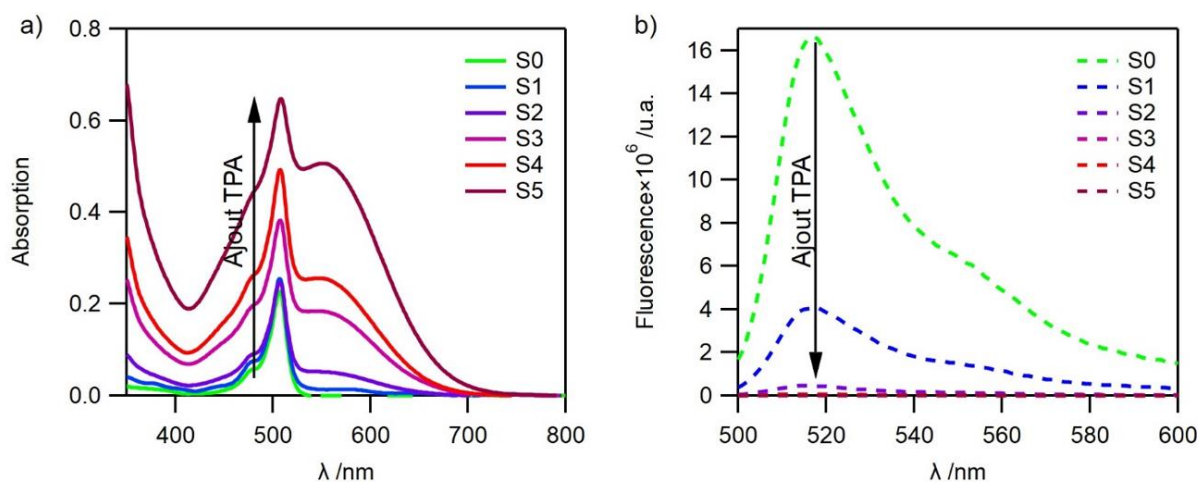


Figure 148. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490$ nm) pour les divers échantillons contenant du **Bn-Imd-TPA** et du **Bodipy**.

Nous avons étudié l'influence de la concentration en **Bn-Imd-TPA** sur le niveau de fluorescence. L'échantillon S0 est celui de référence contenant uniquement le composé **Bodipy** fluorescent. Concernant les autres films minces, la concentration en **Bn-Imd-TPA** augmente de S1 à S5. Apparaît alors la bande d'absorption du composé **Bn-Imd-TPA** qui s'étend de 420 à 750 nm. Cette bande est de plus en plus intense de S1 à S5 à mesure que la concentration en molécule photochrome augmente, on retrouve aussi la bande d'absorption caractéristique du **Bodipy** dans ces échantillons. L'ajout de **Bn-Imd-TPA** se traduit par une diminution de l'émission de fluorescence et plus sa concentration est élevée plus l'intensité de fluorescence est faible. Le film mince S5, qui possède une concentration de 2×10^{-2} mol L⁻¹ en composé **Bn-Imd-TPA** (Abs=0,55 à 560 nm) voit sa fluorescence presque totalement éteinte. Si la photo-isomérisation du **TPA** est quantitative, on peut s'attendre à une exaltation d'un facteur 10^3 du signal de fluorescence.

Le tracé de l'intensité de fluorescence en fonction de l'absorbance en composé **Bn-Imd-TPA**, présenté Figure 149, met en évidence qu'un très faible ajout de cette molécule suffit pour éteindre plus de 90% de la fluorescence initiale. On peut noter que les taux d'extinction obtenus pour des concentrations de 8×10^{-3} , 1×10^{-2} et 2×10^{-2} mol L⁻¹ sont similaires et satisfaisants. C'est donc la dose de lumière à délivrer pour décolorer le **Bn-Imd-TPA** qui doit être adaptée selon l'échantillon pour obtenir un maximum d'isomère incolore.

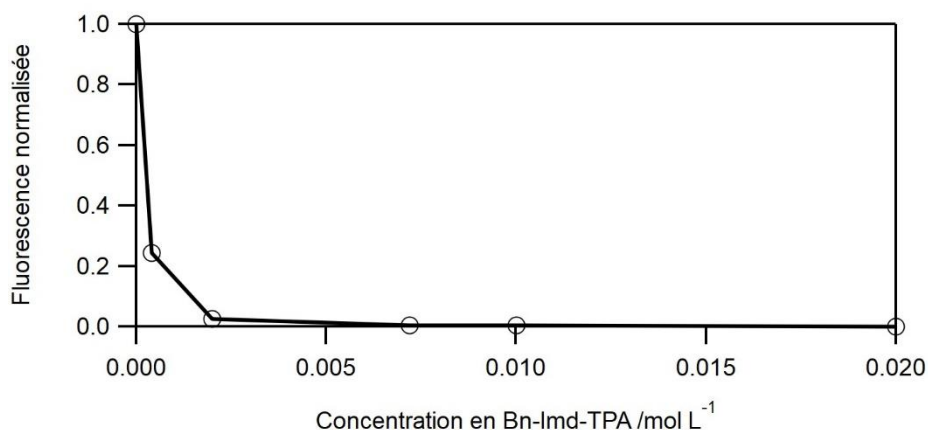


Figure 149. Diagramme de corrélation de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en **Bn-Imd-TPA**.

4.3. Étude sous irradiation de l'échantillon mixte

Nous avons étudié un échantillon composé des mêmes concentrations en photochrome et fluorophore que S3. Le film mince est irradié à 545 nm pendant 30 s avec une intensité de 8,54 mW cm⁻² (irradiation#1), puis les spectres d'absorption et d'émission, enregistrés immédiatement ou 5, 10 et 40 min après l'irradiation, sont présentés en Figure 150.

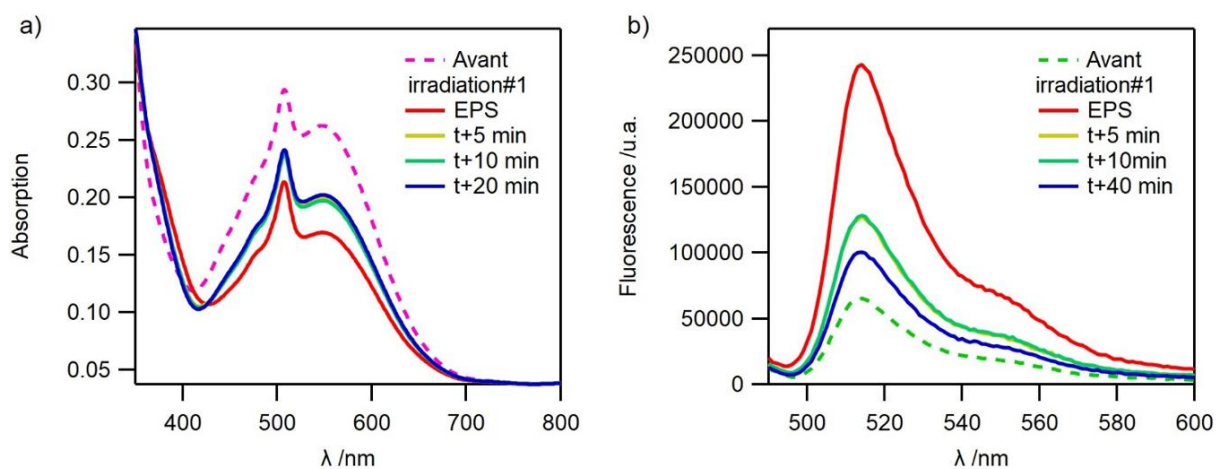


Figure 150. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490\text{ nm}$) d'un échantillon de composition S3 avant irradiation, à l'EPS-545 nm (excitation à 545 nm pendant 30 s avec une intensité de 8,54 mW cm⁻²), et à différents temps après irradiation.

Nous pouvons remarquer que l'irradiation n'est pas assez puissante pour décolorer totalement l'échantillon et induire une conversion totale permettant d'obtenir uniquement l'isomère incolore du **Bn-Imd-TPA**. Cependant, une augmentation notable de la fluorescence est observée. Le taux de conversion du **Bn-Imd-TPA** est d'environ 40% alors que l'exaltation de la fluorescence est de 300%. Après arrêt de l'irradiation, l'intensité de fluorescence diminue mais ne revient pas à son niveau initial. La bande d'absorption visible augmente rapidement durant

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

les cinq premières minutes puis de légères variations sont observées jusqu'à 40 min après l'irradiation avant d'atteindre un plateau. L'absorption et l'émission n'évoluent plus, le film mince est à nouveau irradié dans les mêmes conditions que précédemment (irradiation#2) et les évolutions sont présentées en Figure 151.

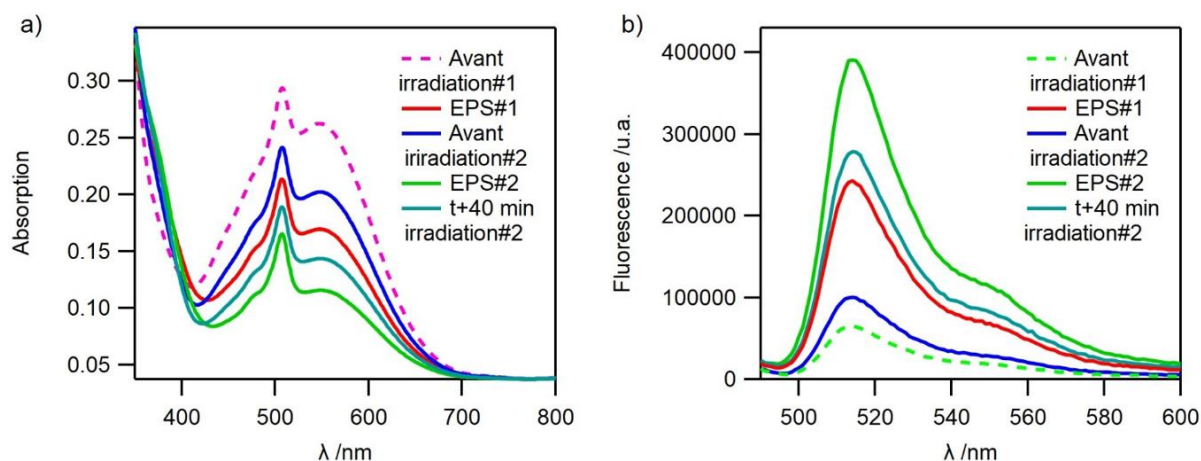


Figure 151 Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490$ nm) d'un échantillon de composition S3 avant et après deux irradiations à 545 nm de 30 s chacune avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$. 40 min sont écoulées entre les deux irradiations.

Le taux de conversion du **Bn-Imd-TPA** est proche de 60%, et l'exaltation de fluorescence d'environ 550% par rapport au signal initial avant la première irradiation. Ce taux d'exaltation chute à environ 300% par rapport au taux d'exaltation mesuré avant la seconde irradiation, ce qui est en accord avec le taux déterminé précédemment. Au bout de 40 min après cette seconde irradiation, les signaux de fluorescence et d'absorption n'évoluent plus et ne retournent pas à leurs niveaux initiaux. Aucune modification du spectre d'émission n'est à noter, en revanche, un décalage du spectre d'absorption vers 420 nm est observé après les irradiations. La réaction de retour thermique semble influencée par l'irradiation lumineuse, qui peut entraîner des changements locaux au niveau du polymère et notamment une réorganisation des molécules au sein du film. Enfin, la cinétique de retour thermique est assez rapide et les signaux évoluent très rapidement lors des cinq premières minutes qui suivent l'irradiation entraînant la décoloration du **Bn-Imd-TPA**. L'acquisition d'un spectre d'absorption ou d'émission étant assez longue, nous avons décidé de nous limiter à l'acquisition d'une valeur à une seule longueur d'onde en absorption et émission, soient $\lambda_{abs}=560$ nm et $\lambda_{em}=517$ nm. Un film de composition similaire à S5 est irradié à 545 nm pendant 30 s avec une intensité de

8,54 mW cm⁻² puis les valeurs d'absorption et d'émission sont enregistrées à différents instants, comme le montre la Figure 152.

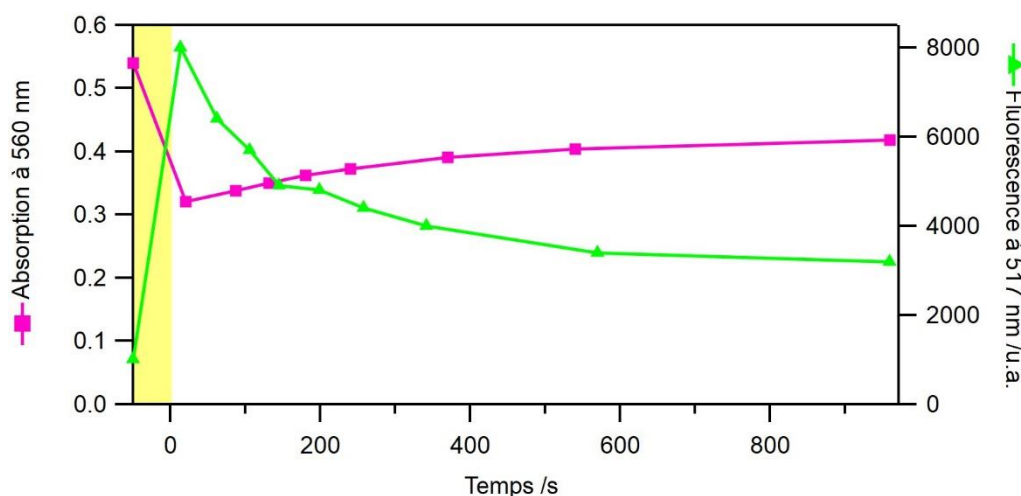


Figure 152. Evolution temporelle de l'absorption (trait violet) et de la fluorescence (trait vert, $\lambda_{exc}=490$ nm) pour un film mince de composition S5 après irradiation de 30 s à 545 nm avec une intensité de 8,54 mW cm⁻². Le rectangle jaune correspond à l'irradiation à 545 nm.

L'effet d'exaltation de la fluorescence est de 6,6 pour une conversion du **Bn-lmd-TPA** d'environ 40%. La fluorescence décline et se stabilise après 15 min. Il en est de même pour l'absorption. Les autres résultats obtenus pour les films minces S1 à S5 sont rassemblés dans le Tableau 28.

Tableau 28. Résumé des résultats obtenus pour la modulation de fluorescence des différents échantillons. L'intensité d'irradiation est de 85,4 mW cm⁻².

Echantillon	S1	S2	S3	S4	S5
Fluorescence initiale à 517 nm (coups×10 ³)	511	56,5	7	8	1,2
Fluorescence après irradiation à 517 nm (coups×10 ³)	780	121	37	50	8
Fluorescence finale à 517 nm (coups×10 ³)	591	71	11	12	3,2
Facteur d'exaltation	1,5	2,1	5,2	4	6.6
Absorption initiale à 560 nm	0,052	0,089	0,210	0,288	0,54
Absorption après irradiation à 560 nm	0,045	0,071	0,124	—	0,321
Absorption finale à 560 nm	0,048	0,081	0,179	—	0,418
Taux de conversion estimé	50%	35%	43%	—	40%
Temps d'irradiation	30 s	30 s	60 s	120 s	120 s

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

Le temps d'irradiation a été adapté selon la concentration en **Bn-Imd-TPA** et a été augmenté pour les échantillons les plus riches en photochromes. On peut remarquer que c'est l'échantillon S1 qui présente le taux de conversion le plus élevé mais le facteur d'exaltation le plus faible. Les quatre autres échantillons présentent des taux de conversion similaires (~40%) mais le facteur d'exaltation du signal de fluorescence le plus élevé est obtenu pour l'échantillon S5. Ce facteur d'exaltation peut sembler faible (comparé à celui obtenu dans le cadre du couple **Bn-Pic1/BTD-amide**) mais la valeur mesurée concernant le signal de fluorescence est obtenue environ 10 s après l'irradiation, on peut donc espérer avoir une exaltation plus importante pour des temps plus importants. Aux temps longs, la fluorescence et l'absorption se stabilisent à des niveaux différents de ceux initiaux. La résistance à la fatigue de ce composé en polymère n'est donc pas optimale. Pour poursuivre notre compréhension du phénomène de modulation de fluorescence avec ce photochrome négatif, nous avons décidé d'enregistrer les évolutions temporelles de la fluorescence après irradiation pour des échantillons de compositions similaires à S4 et S5, car il semblerait que le facteur d'exaltation soit le plus important lorsque la concentration en **Bn-Imd-TPA** est importante.

Cette étude nous a permis d'obtenir les profils temporels de fluorescence, dont certains sont représentés en Figure 153. L'influence de la largeur des fentes a également été étudiée. Pour limiter l'intensité du faisceau d'excitation, un filtre à densité optique neutre est adapté lorsque les fentes sont larges. Pour chaque profil, on remarque une exaltation de la fluorescence après l'irradiation (21 pour S5 contre 16 pour S4), suivi d'un déclin. Comme pour les expériences précédentes la fluorescence ne retrouve pas sa valeur initiale : 3 fois plus importante pour S5 et 1,7 fois pour S4. Un film mince riche en **Bn-Imd-TPA** permet d'obtenir une meilleure exaltation de la fluorescence mais la résistance à la fatigue est moins importante. Pour étudier l'influence de différents paramètres expérimentaux, d'autres expériences dont les résultats sont présentés dans le Tableau 29.

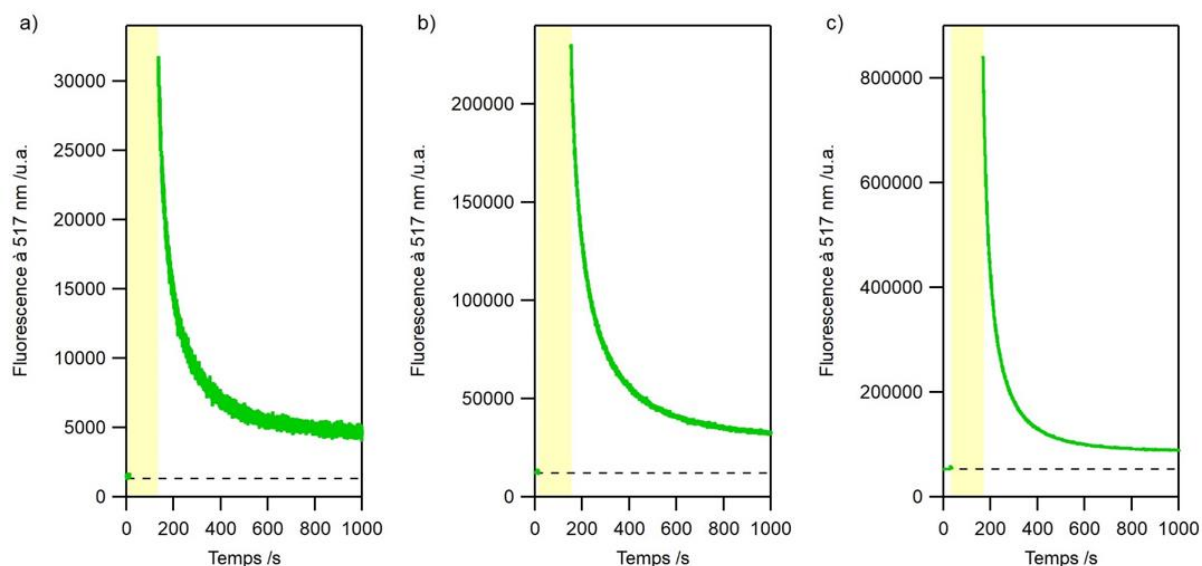


Figure 153. Evolution temporelle du signal de fluorescence ($\lambda_{exc}=490$ nm) à 517 nm pour des échantillons de composition S5 et S4 avec des conditions d'irradiations correspondant à a) S5, b) S5' et c) S4 après irradiation à 545 nm pendant 120 s avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$. Le rectangle jaune correspond à l'irradiation à 545 nm.

Tableau 29. Conditions et résultats pour les différents échantillons obtenus après irradiation à 545 nm avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$.

Echantillon	S5	S5'	S4	S4'	S4''
Filtre	Non	Oui	Oui	Oui	Oui
Fente émission	1,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Temps irr. (s)	120	120	120	60	30
Fluo _{ini} (coups)	1500	11990	52980	42370	35990
Fluo _{max} (coups)	31810	230150	838790	554670	346110
Fluo _{fin} (coups)	4490	29390	89290	73210	60180
Exaltation	21	19	16	13	10
Fluo _{final} /Fluo _{ini}	3	2,5	1,7	1,7	1,7

Plus le temps d'irradiation est long, plus le facteur d'exaltation obtenu est élevé. En revanche, cette irradiation plus courte n'affecte pas le niveau final de fluorescence, et l'intensité de fluorescence est aussi importante que lorsque le film mince subit une longue irradiation. Il semblerait que le faisceau sonde n'ait pas d'influence sur l'allure de la cinétique retour. Pour vérifier ceci, nous avons normalisé les déclinés pour les différents échantillons et nous les avons

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

superposés, Figure 154.a. Les déclinés obtenus pour des films de composition S5 sont similaires et la même allure est observée pour ceux de composition S4. Les cinétiques de fluorescence de S5 et S5' permettent de déterminer un temps caractéristique τ d'environ 350 s, temps estimé à environ 200 s pour les échantillons S4, S4' et S4''.

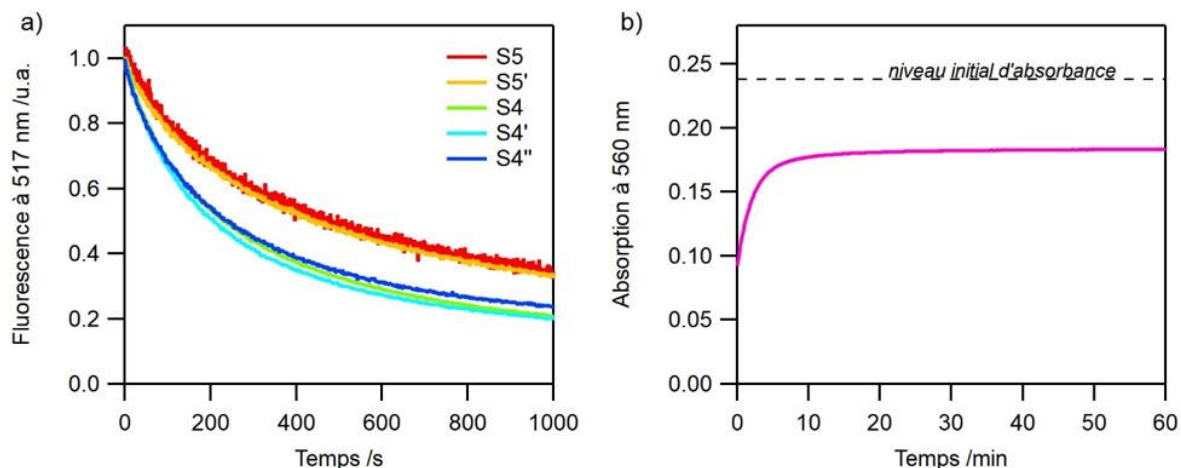


Figure 154. a) Evolution de l'émission de fluorescence normalisée ($\lambda_{exc}=490$ nm) pour les échantillons S5, S5', S4, S4' et S4'' après irradiation à 545 nm avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$. b) Evolution temporelle de l'absorption pour S4 après irradiation à 545 nm avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$ pendant 60 s.

Des expériences similaires ont été réalisées en suivant l'absorption à 560 nm pour un échantillon de composition S4 comme le montre la Figure 154.b. Le temps caractéristique de ce retour thermique est estimé à environ 200 s ce qui est en accord avec les temps déterminés grâce aux cinétiques d'extinction de fluorescence du même échantillon.

Enfin, nous avons étudié l'émission de fluorescence après plusieurs cycles d'irradiations. Un nouvel échantillon de composition S4 a été préparé et ce dernier a été irradié pendant 30 s à 545 nm avec une intensité de $8,54 \text{ mW cm}^{-2}$. Le signal de fluorescence a été enregistré pendant 10 min. Cette opération a été répétée 17 fois et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 30.

Tableau 30. Données de fluorescence pour l'échantillon S4 sur les 17 cycles d'irradiation

Cycle	Fluo _{ini} (coups×10 ⁵)	Fluo _{max} (coups×10 ⁵)	Fluo _{fin} (coups×10 ⁵)	Exaltation	Fluo _{fin} /Fluo _{ini}
1	0,56	3,97	0,97	7	1,7
2	0,97	6,03	1,23	6	1,3
3	1,23	6,53	1,58	5,3	1,3
4	1,58	7,76	1,89	4,9	1,2
5	1,89	9,03	2,20	4,8	1,2
6	2,20	9,88	2,59	4,5	1,2
7	2,59	10,5	2,94	4,1	1,1
8	2,94	10,3	3,36	3,5	1,1
9	3,36	11,8	4,00	3,5	1,2
10	4,00	11,2	3,94	2,8	1
11	3,94	15,8	5,92	4	1,4
12	5,92	16,7	6,74	2,8	1,1
13	6,74	19,8	8,01	2,9	1,2
14	8,01	18,2	9,11	2,3	1,1
15	9,11	20,5	10,1	2,3	1,2
16	10,1	20,7	11,3	2	1,1
17	11,3	23,0	12,7	2	1,1

Au cours des cycles, le facteur d'exaltation diminue sans discontinuer de 7 à 2. L'exaltation de la fluorescence est toujours possible mais est affectée par le nombre de cycles, tout comme le niveau de fluorescence final. Ce dernier ne cesse de croître et subit une augmentation de 1800% entre la première valeur obtenue après le premier cycle et la dernière obtenue au cycle 17 comme le montre la Figure 155.a. Nous pouvons conclure que la résistance à la fatigue du composé **Bn-Imd-TPA** en film polymère mince n'est pas optimale mais permet tout de même de voir une exaltation de la fluorescence. Les 17 déclinés obtenus et normalisés sont représentés en Figure 155.b, et l'on peut noter que l'allure de la cinétique ne semble pas affectée par les cycles d'irradiation. Les différents temps caractéristiques obtenus pour chaque déclinés (ajustés numériquement par une exponentielle) sont réunis dans le Tableau 31. Ce temps caractéristique diminue lors des 10 premiers cycles pour se stabiliser autour 420 s. La valeur initiale est beaucoup plus élevée que celle trouvée précédemment dans le cadre du même échantillon. Il semble qu'un photo-produit non photochrome et non photo-actif est généré

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

lors de l'irradiation conduisant à une décoloration du **Bn-Imd-TPA** et permettant ainsi au **Bodipy** d'émettre.

Tableau 31. Temps caractéristique de disparition du signal de fluorescence pour l'échantillon **Bn-Imd-TPA / Bodipy** suivant le cycle d'irradiation.

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9
τ (s)	570	500	500	460	440	440	440	450	430
Cycle	10	11	12	13	14	15	16	17	
τ (s)	430	410	410	410	420	400	420	410	

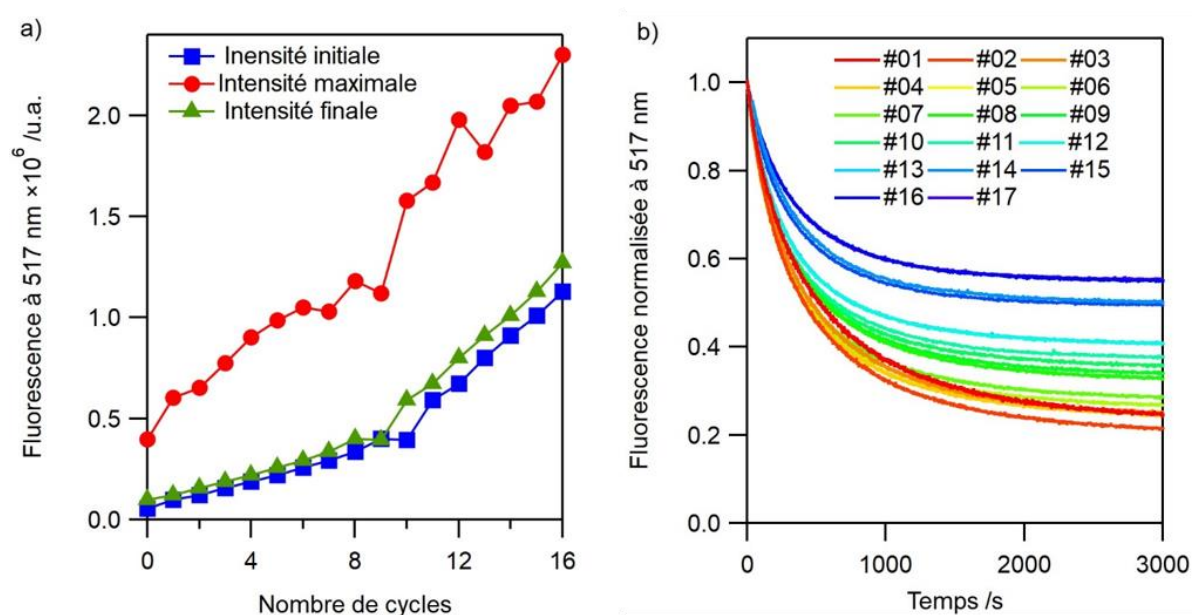


Figure 155. a) Intensité initiale, maximale et finale de la fluorescence en fonction du nombre de cycles d'irradiation et b) trace de la fluorescence normalisée ($\lambda_{exc}=490$ nm) de chaque cycle d'irradiation.

Les expériences menées nous ont permis de déterminer un facteur d'exaltation directement relié à la quantité de matière du photochrome présent dans le film. En revanche, nous n'avons pas pu mettre en évidence un effet d'amplification géant comme celui obtenu dans le cas des dyades DAE/PDI. Du fait de l'instabilité thermique du photochrome, les techniques employées pour les dyades de photochromes positifs ne peuvent pas être utilisées et nous avons dû développer un nouveau montage pour mesurer simultanément l'absorption et la fluorescence d'un échantillon sous irradiation.

4.4. Prémices d'un effet d'amplification géant

Pour mettre en évidence l'effet d'amplification géant, il est nécessaire d'enregistrer simultanément l'absorption et l'émission de fluorescence de l'échantillon tout en l'irradiant. La

Figure 156.a, nous montre qu'il faut une source de lumière blanche pour sonder l'absorption, ainsi qu'un détecteur. Concernant l'émission de fluorescence, nous avons besoin d'un faisceau d'excitation, et également d'un détecteur. Enfin, un faisceau d'irradiation est nécessaire pour induire la photoconversion du composé. Nous avons donc besoin de trois sources de lumières et de deux détecteurs.

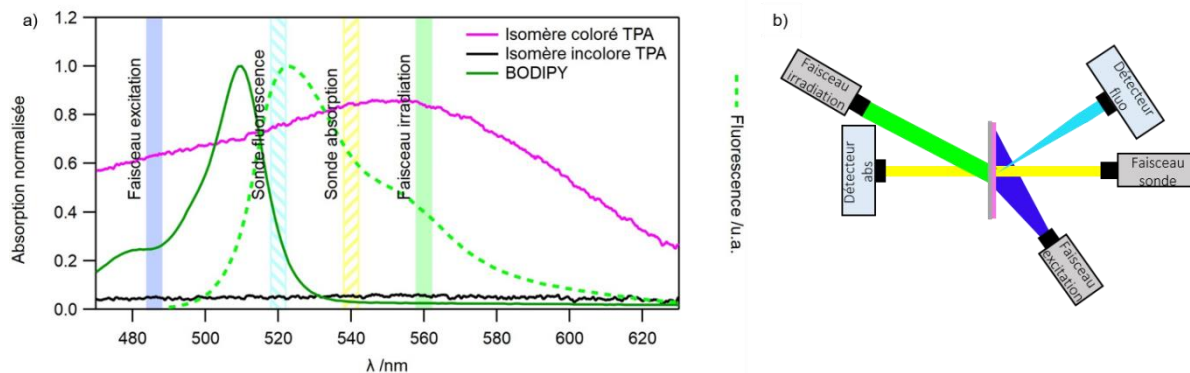


Figure 156. a) Spectres d'absorption des isomères du **Bn-lmd-TPA** (isomère coloré trait plein violet, isomère incolore trait plein noir), du **Bodipy** (trait plein vert), et spectre d'émission (trait pointillé vert, $\lambda_{exc}=475$ nm) du **Bodipy** et les différents faisceaux nécessaires pour la photoconversion et le suivi de l'absorption et émission et b) schéma du montage utilisé.

La première source de lumière est une lampe Xénon, qui joue le rôle de faisceau sonde d'absorption, et sera détecté par une caméra CCD. La deuxième source est une lampe Hg/Xe équipée d'un filtre passe-bande pour sélectionner la longueur d'onde d'excitation à 485 nm. Cette source joue le rôle de faisceau d'excitation. L'intensité de ce faisceau est fixée à $40 \mu\text{W cm}^{-2}$ valeur assez faible pour éviter d'induire la génération de l'isomère incolore du **Bn-lmd-TPA**. Le signal de fluorescence est collecté par un spectromètre fibré. Enfin, une diode laser émettant une radiation lumineuse à 561 nm est utilisée comme faisceau d'excitation, délivrant une puissance de 17,40 mW. Pour éviter que le faisceau d'excitation ne parasite les signaux détectés, des filtres coupe-bandes sont placés devant la caméra CCD et le spectromètre fibré. Un principe schématisé de ce montage est représenté en Figure 156.b (Le schéma plus détaillé du montage est présenté dans la partie Matériels et Méthodes).

Un film mince polymère à la concentration de $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en composé photochrome et fluorophore est préparé. Celui-ci est étudié à l'aide du nouveau montage, et la Figure 157 présente l'absorption à 540 nm ainsi que l'émission de fluorescence sur la même échelle temporelle. Nous constatons que le film mince n'est pas fluorescent initialement, et que l'absorbance du composé **Bn-lmd-TPA** demeure malgré l'irradiation continue du faisceau

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

d'excitation. Après une irradiation de 10 s avec la diode laser à 561 nm, l'absorbance du composé **Bn-Imd-TPA** diminue, la réaction de décoloration a bien lieu et on peut estimer à environ 60% le taux de conversion de la molécule photochrome. Pendant que l'absorption de la molécule photochrome décline, l'émission de fluorescence à 520 nm augmente, puis diminue très rapidement après arrêt de l'irradiation. Le signal de fluorescence retrouve son niveau initial tandis que l'absorbance perd 33% de son signal initial. Il y a suffisamment de **Bn-Imd-TPA** contenu dans le film mince pour éteindre la fluorescence du **Bodipy** même si celui-ci ne retrouve pas son niveau initial d'absorption.

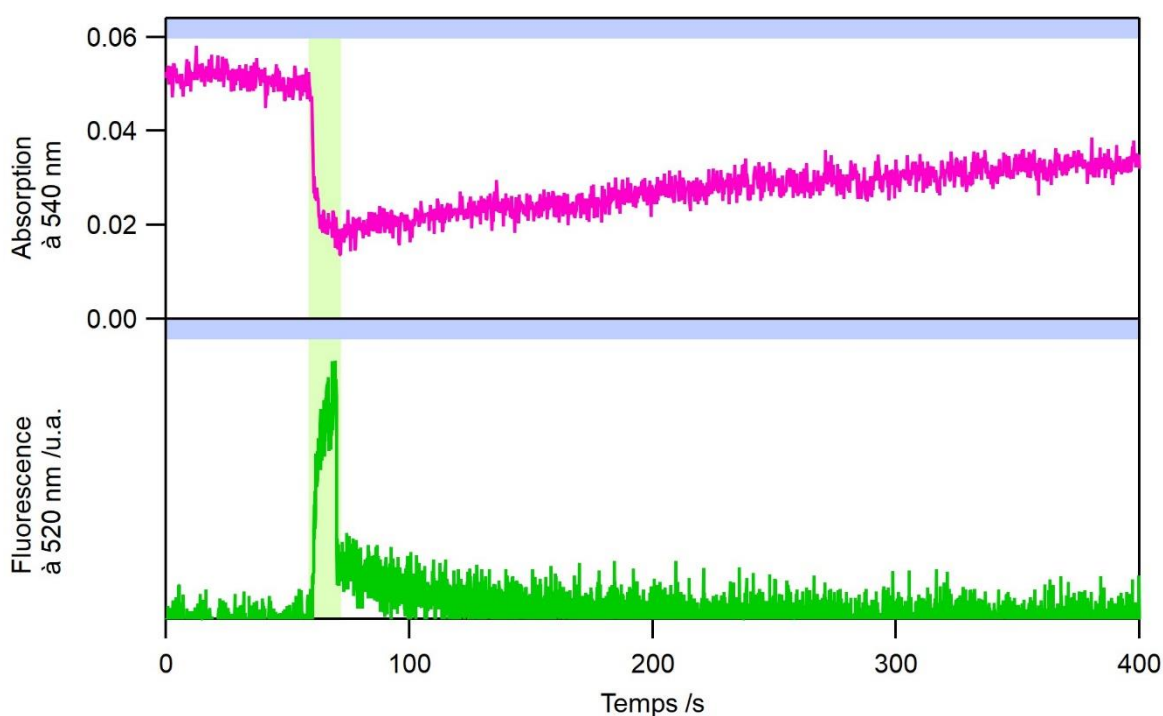


Figure 157. Absorption à 540 nm (trait plein violet) et émission de fluorescence (trait plein vert, $\lambda_{exc}=490$ nm) à 520 nm en fonction du temps avant et après irradiation à 561 nm avec une puissance de 17,40 mW pendant 10 s (rectangle vert clair). Le système est continuellement sondé avec le faisceau sonde.

Concernant le déclin de la fluorescence, dès que le faisceau d'irradiation est coupé, la diminution de la fluorescence a lieu très rapidement, seulement quelques molécules de l'isomère incolore du **Bn-Imd-TPA** sont nécessaires pour éteindre la fluorescence du **Bodipy**.

Nous avons tracé, Figure 158, le diagramme de corrélation de la fluorescence en fonction du taux de conversion. Initialement, la fluorescence est totalement éteinte et à mesure que le **Bn-Imd-TPA** est converti en son isomère incolore, celle-ci apparaît. A partir de 40% de conversion du **Bn-Imd-TPA** sous forme incolore, l'augmentation de la fluorescence a lieu plus rapidement. Lors de l'arrêt du faisceau d'irradiation, la fluorescence s'éteint à nouveau mais ne

suit pas le même chemin que pour l'apparition de fluorescence. Nous pouvons supposer que le composé biradical joue un rôle dans le phénomène de modulation de fluorescence. Nous avons mesuré son spectre d'absorption, présenté dans le chapitre 5, et celui-ci montre que le composé en question peut contribuer à des transferts d'énergie de type Förster avec le **Bodipy**. La matrice polymère influe sur sa réaction de retour thermique. Enfin, le signal de fluorescence ne revient pas totalement à zéro mais se stabilise autour d'une valeur proche de la valeur de fluorescence initiale. Dans les deux cas, que ce soit la conversion vers l'isomère incolore ou le retour thermique spontanée, il n'existe pas de relation linéaire entre le signal de fluorescence et le taux de conversion.

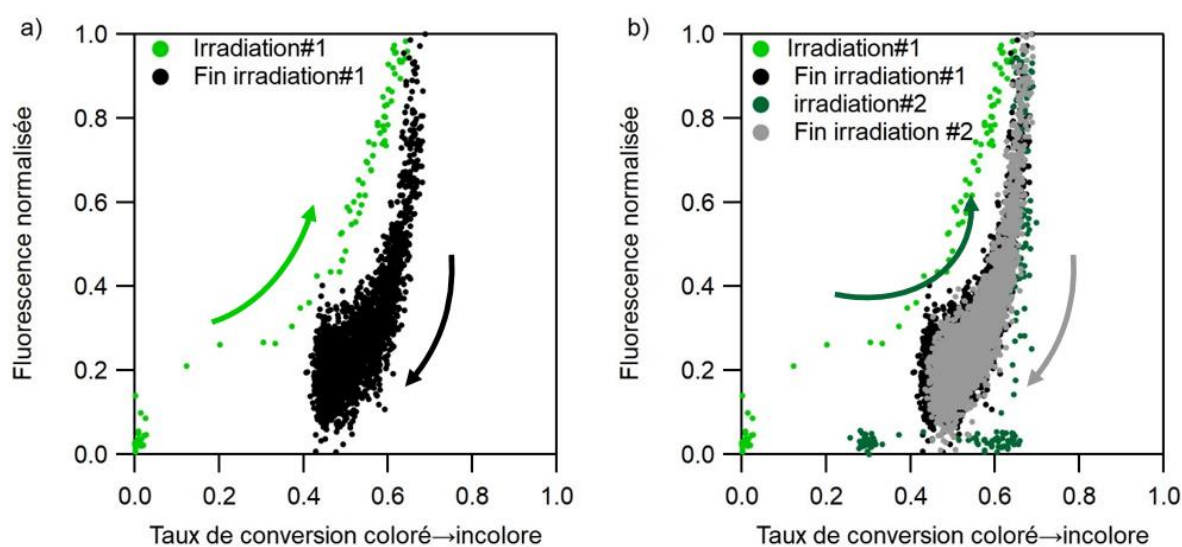


Figure 158. Diagramme de corrélation de fluorescence en fonction du taux de conversion pour a) un cycle d'irradiation à 561 nm avec une puissance de 17,40 mW pendant 10 s et b) un deuxième cycle d'irradiation à 561 nm avec une puissance de 17,40 mW pendant 10 s.

Suite à cette première expérience, nous avons irradié une nouvelle fois l'échantillon et le diagramme de corrélation obtenu est légèrement différent, comme le montre la Figure 158.b. Entre la fin de l'enregistrement correspondant au premier cycle et le début de la nouvelle irradiation, le faisceau d'excitation est coupé pendant quelques minutes. Cet arrêt influe sur le premier point du diagramme de corrélation, la fluorescence est à nouveau éteinte et le taux de conversion, de l'ordre de 40% sur le point final du premier cycle, démarre à 25% pour ce second cycle. Lorsque le faisceau d'irradiation est allumé pour induire la photoconversion, la fluorescence reste éteinte jusqu'à ce qu'environ 60% du **Bn-Imd-TPA** soit décoloré pour commencer à augmenter (effet seuil). Une fois ce seuil de 60 % de conversion dépassé, la fluorescence augmente très rapidement pour atteindre la même valeur que celle obtenue lors

4. Cas du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy** en matrice polymère

du cycle 1. On notera que le chemin emprunté pour ce rallumage de fluorescence est très différent de celui emprunté lors du premier cycle. Cela peut être dû à une réorganisation moléculaire au sein du film polymère qui a lieu lorsqu'il est irradié pour la première fois. L'extinction de fluorescence suit le même chemin que celui obtenu lors du premier cycle, et le même niveau est atteint pour le taux de conversion.

Nous avons donc pu montrer un effet d'amplification géant pour ce système **Bodipy/Bn-Imd-TPA** en film mince polymère. Malgré le faible taux de conversion obtenu pour le composé **Bn-Imd-TPA**, cet effet est satisfaisant. Nous pourrions nous attendre à une amplification de la fluorescence beaucoup plus importante si le composé photochrome pouvait être totalement converti en son isomère incolore. Nous avons réalisé une modélisation numérique pour déterminer l'intensité de fluorescence théorique que l'on pourrait atteindre et le nombre d'inhibiteurs (photochromes colorés) présents dans la sphère de Förster d'un **Bodipy**. Pour cela nous avons adapté les équations photocinétiques présentées au chapitre précédents 2 (eq (2.24)). Ainsi, nous avons estimé le nombre de molécules **Bn-Imd-TPA** interagissant avec un **Bodipy** par transfert d'énergie de type Förster à environ 15-20. Ce nombre d'inhibiteurs par molécule peut sembler faible, mais si la conversion en isomère incolore était totale, nous pourrions espérer récupérer 600 fois plus de signal. Il faut donc ajuster ce nombre d'inhibiteur par molécule fluorescentes (*via* la concentration en **Bn-Imd-TPA**). En plus d'augmenter l'amplification du signal, cet ajustement permettrait d'obtenir une résistance à la fatigue acceptable.

5. Modulation en nanoparticules

Suite aux résultats encourageants obtenus en film mince polymère pour le couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy**, nous avons décidé de poursuivre l'étude de ce couple en essayant de préparer des nano-objets incorporant ces deux molécules.

5.1. *Choix des systèmes utilisés*

Les trois systèmes envisagés sont schématisés dans la Figure 159. Le premier consiste à préparer des NPs organiques, similaires à celles obtenues pour les dyades DAE-PDI. Cependant, les molécules n'étant pas liées de manière covalente, il est difficile de savoir si les deux composés seront distribués de manière homogène à l'intérieur des NPs.

Le deuxième système réalisé consiste à réaliser des NPs de silice contenant/encapsulant les composées du couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy**. Ce système est versatile : les molécules photochromes et fluorescentes peuvent être introduite à l'intérieur du cœur en silice des NPs ou dans la couronne de solvation, comme le montre la Figure 159. Enfin, un composé peut être introduit dans la couronne de solvation et l'autre dans le cœur de la NP. Le cœur est une zone constituée de silice donc plutôt rigide, alors que la couronne de solvation offre un environnement plus souple avec le solvant et le tensioactif.

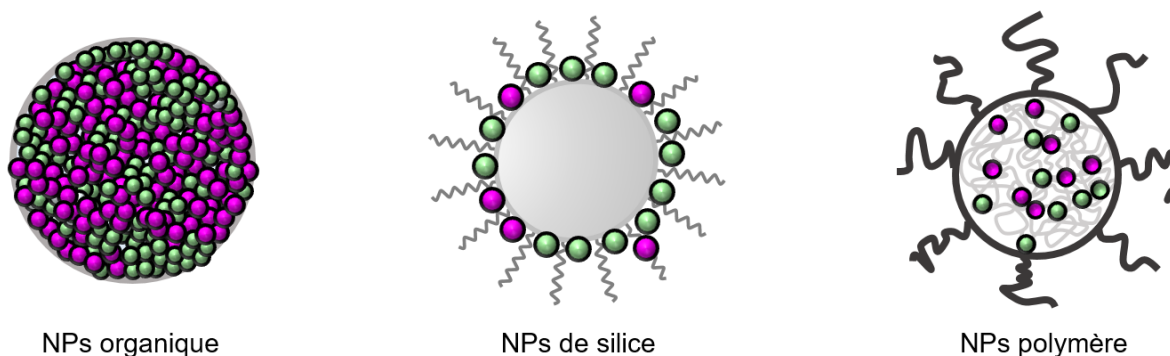


Figure 159. NPs envisagées pour l'association **Bn-Imd-TPA /Bodipy**.

Enfin, le dernier système concerne la préparation de NPs polymère. Ici les molécules d'intérêt sont directement encapsulées à l'intérieur de la micelle polymère.

5.2. Les NPs organiques

5.2.1. Préparation

De la même manière que pour les NPs préparées avec les dyades DAE-PDI, la méthode de re-précipitation a été utilisée.^[177] Une solution de THF contenant les molécules **Bodipy** et **Bn-Imd-TPA** équimolaires est utilisée ($C=5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). 600 μL de cette solution sont ajoutés à 2,4 mL d'eau sous vive agitation pendant 10 minutes. La suspension colloïdale ainsi obtenue est utilisée sans traitements supplémentaires.

5.2.2. Etude spectroscopique

Un état totalement éteint est initialement attendu, avec une apparition de fluorescence lorsque le système est irradié, comme le montre la Figure 160 **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

5. Modulation en nanoparticules

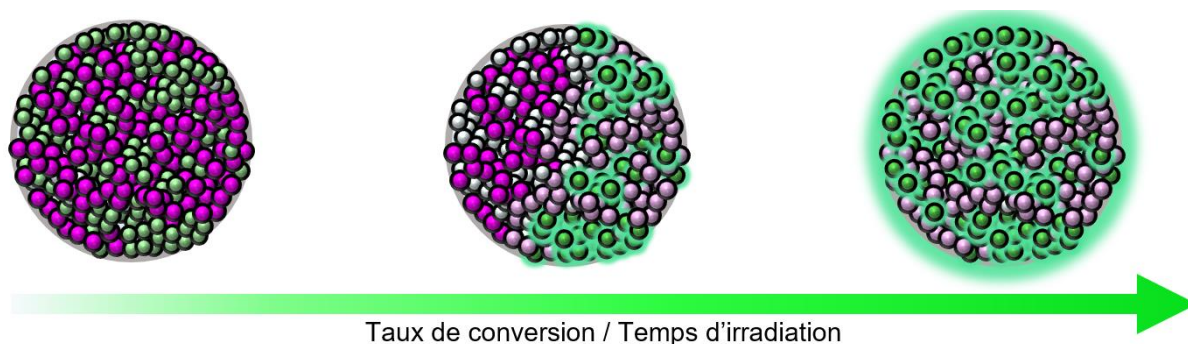


Figure 160. Principe des NPs organiques.

Les spectres d'absorption et d'émission d'une suspension colloïdale de NPs contenant le **Bodipy** et le **Bn-Imd-TPA** sont enregistrés et présentés en Figure 161. Le spectre d'absorption correspond à la superposition des bandes d'absorption du **Bn-Imd-TPA** à celle du **Bodipy**. Un signal de fluorescence est détecté. Le système est alors irradié dans le visible (longueur d'onde d'irradiation de 480 à 800 nm). Les spectres sont à nouveau enregistrés. Une diminution de la bande d'absorption visible du **Bn-Imd-TPA** est observée et le taux de conversion est estimé à 25%. Le signal de fluorescence augmente légèrement. Des spectres sont enregistrés chaque minute et on note une augmentation de la bande d'absorption du photochrome alors que le signal de fluorescence du **Bodipy** diminue. Après cinq minutes, les différents spectres n'évoluent plus et atteignent des niveaux plus faibles en absorption et plus élevés en fluorescence qu'initialement.

L'ensemble de ces observations nous conduisent à formuler deux hypothèses :

- Une ségrégation des différentes molécules au sein de la NPs conduit à un éloignement des molécules de **Bn-Imd-TPA** et de **Bodipy**, ces dernières étant peu sujettes au transfert d'énergie et à l'extinction de fluorescence. Cet effet, conjugué à une diminution du rayon de Förster, peut entraîner une absence d'extinction de la fluorescence.
- Lors de la préparation des NPs, deux populations distinctes sont obtenues : des NPs composées uniquement de **Bodipy** et des NPs constituées de **Bn-Imd-TPA**.

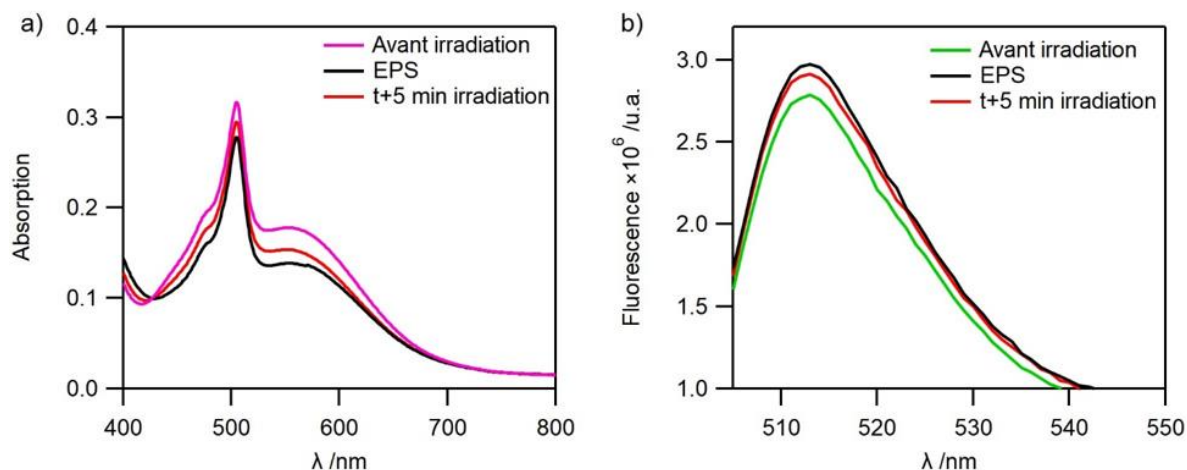


Figure 161. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=490 \text{ nm}$) d'une suspension colloïdale de NPs de **Bn-Imd-TPA** et **Bodipy**.

Au regard de la faible modulation de fluorescence observée, il semblerait que les différentes molécules ne soient pas suffisamment mises en interaction dans les NPs et qu'il existe des NPs composées uniquement d'un seul type de composé. Par ailleurs, la réaction photochrome en NPs est très peu efficace, ce qui n'est pas surprenant car le photochromisme des dérivés Bn-Imd n'est pas optimal à l'état solide.^[8] Malgré tout, une modulation de faible amplitude est mise en évidence.

5.3. Les NPs polymères

5.3.1. Préparation et caractérisation

Pour préparer ces NPs, nous avons synthétisé le polymère **P3**. Au préalable, nous avons préparé deux monomères. Le monomère **m1** est obtenu avec un rendement de 80% par estérification entre l'acide méthacrylique et le décan-1-ol. Le second monomère **m2** est synthétisé par estérification entre l'acide méthacrylique et le poly(éthylène glycol) monométhyle éther. Après purification le polymère est obtenu avec un rendement de 51%. Les composés **m1** et **m2** sont alors mis à réagir ensemble en présence d'AIBN pour former le composé **P3** sous la forme d'un solide blanc, avec un rendement de 3%.^[5]

5. Modulation en nanoparticules

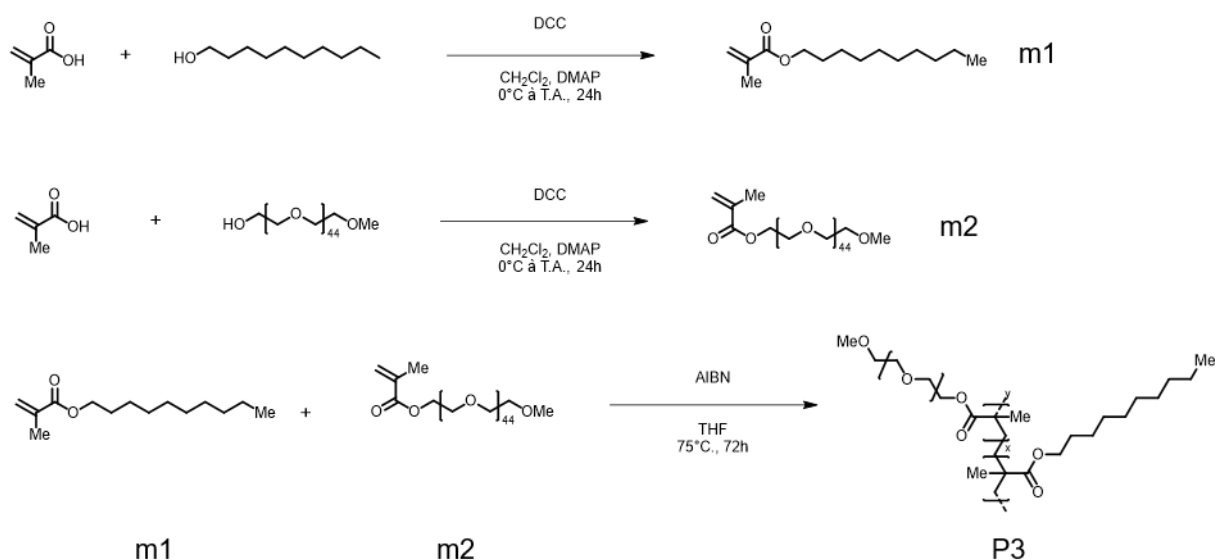


Schéma 15. Schéma de synthèse pour l'obtention du polymère **P3**.

Le polymère **P3** est alors dissous dans du chloroforme, le solvant est évaporé puis une solution contenant le ou les composés à encapsuler est ajoutée au polymère **P3** solide. Après une nouvelle évaporation, ce polymère est réhydraté et une suspension colloïdale de billes polymères dopées est obtenue.^[220] Des billes contenant du **Bn-Imd-TPA** seul, du **Bodipy** seul, du **Bodipy** et du **Bn-Imd-TPA**, du **Bn-Imd-Br** seul et du **Bodipy** et **Bn-Imd-Br** ont été préparées. Les tailles de ces billes ont été mesurées par DLS et NTA et sont présentées dans le Tableau 32.

Tableau 32. Tailles obtenues pour les différentes suspensions colloïdales par DLS et NTA.

	Bn-Imd-TPA	Bodipy	Bodipy + Bn-Imd-TPA
DLS	~200 nm	~200 nm	~ 200 nm
NTA	187 nm	140 nm	—

Pour chacun des échantillons, une distribution de taille centrée autour d'environ 200 nm est mesurée sauf pour les billes encapsulant **Bodipy** et **Bn-Imd-TPA** dont la taille chute à 150 nm. Concernant la mesure en NTA, nous avons obtenu une taille moyenne comprise entre 140 et 200 nm pour les composés seuls (**Bn-Imd-TPA**, **Br** et **Bodipy**)

5.3.2. Etude spectroscopique

Nous avons tout d'abord enregistré les spectres d'absorption et d'émission d'une suspension colloïdale de NPs encapsulant uniquement le **Bodipy**, ceux-ci sont présentés en Figure 162.a.

Le spectre d'absorption est modifié par rapport au spectre obtenu en solution, mais il s'étend sur la même gamme spectrale. Concernant l'émission de fluorescence celle-ci est plus large, non structurée et s'étend au-delà de 600 nm. Nous avons également mesuré le rendement quantique de fluorescence de manière absolue en sphère, estimé à $\Phi_{\text{Fluo}}=0,05\pm 0,01$. On remarque que ce rendement quantique diminue très fortement lors du passage de la solution aux billes polymère en suspension dans l'eau. Ce changement affecte le rayon de Förster qui diminue et sera d'au plus 33 Å.

Concernant le système encapsulant uniquement le **Bn-lmd-TPA**, nous avons enregistré le spectre d'absorption de l'isomère coloré comme présenté en Figure 162.b. On retrouve la large bande visible caractéristique du composé **Bn-lmd-TPA**. Nous avons ensuite irradié dans le domaine du visible ce composé pendant 60 s pour générer l'isomère incolore. Malheureusement, aucun changement dans le spectre d'absorption n'est observé. Il semblerait que la réaction photochrome soit inhibée à l'intérieur de la bille polymère.

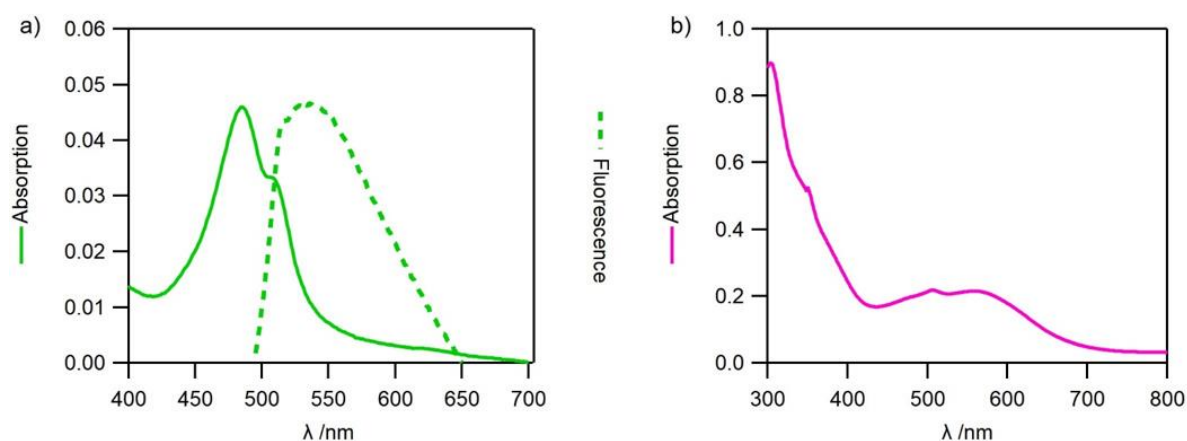


Figure 162. Spectres d'absorption et d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=475$ nm) en NPs polymère du a) **Bodipy** et b) **Bn-lmd-TPA**.

Nous avons ensuite étudié une suspension colloïdale encapsulant du **Bn-lmd-TPA** et du **Bodipy**. Les spectres d'absorption et d'émission de ce système sont présentés en Figure 163. On retrouve les bandes d'absorption caractéristiques de chacun des deux composés ce qui montre qu'ils sont bien présents dans l'échantillon étudié. Concernant l'émission de fluorescence, on retrouve un signal caractéristique de l'émission du **Bodipy**. Là encore, le transfert d'énergie (s'il a lieu) est inefficace et ne permet pas d'éteindre la fluorescence du composé **Bodipy**. L'échantillon est irradié pendant 60 secondes avec une lumière visible et aucun changement n'est observé sur le spectre d'absorption et d'émission de fluorescence.

Dans le but d'observer une modulation de la fluorescence, nous avons ajouté 100 μL d'une solution à $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de **Bn-lmd-TPA** dans l'acétonitrile pour que les molécules viennent se positionner dans la couronne de solvation de la NPs. Après l'ajout, l'intensité de fluorescence du **Bodipy** diminue d'environ 50 %. L'évolution temporelle du signal de fluorescence est suivie et après une irradiation de 30 s à 575 nm, une augmentation du signal de fluorescence de 10% est observée. Cependant, le signal ne diminue plus après l'irradiation et le système est alors bloqué à un niveau de fluorescence plus élevé. Le système voit donc son intensité du signal de fluorescence exaltée à mesure qu'il est irradié, mais aucune modulation n'est observée.

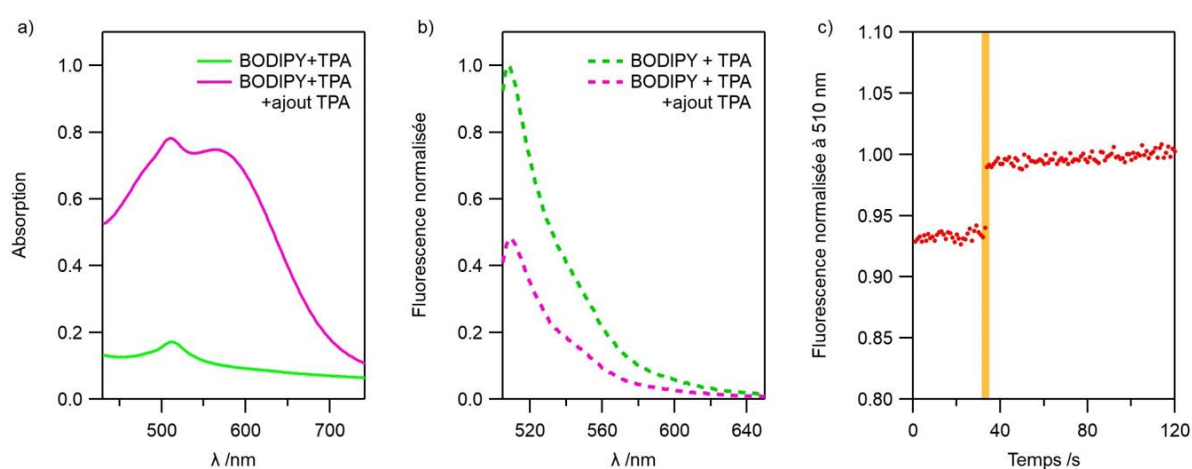


Figure 163. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490 \text{ nm}$) d'une suspension de NPs polymère dopée par du **Bn-lmd-TPA** et du **Bodipy** avant et après ajout de **Bn-lmd-TPA**. c) suivi temporel de la fluorescence de NPs **Bodipy** avec ajout de **TPA**. Irradiation à 575 nm avec une puissance de 10 mW.

Les NPs polymères ne permettent donc pas d'obtenir une modulation de la fluorescence satisfaisante, la réaction photochrome est bloquée lorsque le **Bn-lmd-TPA** est incorporé au sein de la NPs. Lorsqu'il est placé dans la couronne de solvation, il est uniquement possible de décolorer le composé mais la réaction de retour thermique n'a pas lieu.

5.4. Les NPs de silice

5.4.1. Préparation et caractérisation

Les NPs de silice se préparent en laissant évaporer à l'air libre le solvant d'une solution de tensio-actif **Pluronic F-127** et du (ou des) composé(s) à encapsuler.^[192] Des ajouts d'acide chlorhydrique, de tétraéthoxysilane et de diéthoxydiméthylsilane sont effectués avant de filtrer la solution à l'aide d'un appareil d'ultrafiltration tangentielle. Nous avons alors synthétisé des NPs de silice vierge, et des NPs encapsulant du **Bodipy**, du **Bn-lmd-TPA** ou les deux. Les NPs

de silice vierge peuvent être utilisées comme support en ajoutant dans la couronne de solvation les composés photochromes et fluorophores comme présenté dans la Figure 164.

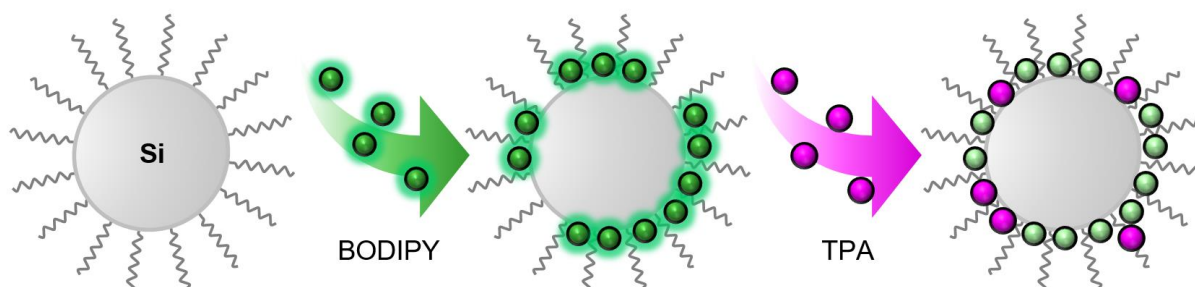


Figure 164. Ajout des composés d'intérêt dans la couronne de solvation des NPs de silice vierge.

La taille des NPs ainsi obtenues a été mesurée par DLS et NTA pour chacun des échantillons. La distribution de taille déterminée par DLS est mono-disperse avec une taille moyenne de 20 nm. Le potentiel zêta des NPs mesuré vaut $\zeta = -0.73$ mV. Cette valeur négative nous renseigne sur le fait que ces NPs sont relativement stables dans le temps.^[235]

5.4.2. Etude spectroscopique

Nous avons commencé par étudier la suspension colloïdale de NPs de silice contenant le **Bodipy**. Les spectres d'absorption et d'émission sont semblables à ceux que nous avons mesuré en solution. Le rendement quantique de fluorescence du **Bodipy** au sein des NPs de silice est mesuré de manière absolue en sphère : $\Phi_{\text{Fluo}} = 0,17 \pm 0,02$. Comme pour les NPs de polymère, le rendement quantique de fluorescence chute mais reste quand même plus élevé que celui observé en bille polymère. Ainsi, le rayon de Förster sera d'au plus $R_0 = 41$ Å. Une solution de **Bn-Imd-TPA** dans l'acétonitrile est ajoutée à cette suspension colloïdale. Les spectres d'absorption et d'émission sont enregistrés après chaque ajout successifs de 50 μL de la solution. La bande d'absorption du **Bn-Imd-TPA** augmente à chaque ajout et l'intensité du signal de fluorescence diminue, comme le montre la Figure 165. Après 900 μL de solution de **Bn-Imd-TPA** ajoutés, le signal d'émission ne diminue plus et atteint un plateau. Le transfert d'énergie a bien lieu, ce qui entraîne une extinction de 65% de la fluorescence initiale. Le rayon de Förster de 4,1 nm est plus petit que le rayon moyen de 10 nm des NPs, ainsi il n'est pas possible qu'un **Bn-Imd-TPA** situé en surface de la NPs réalise un transfert d'énergie efficace avec un **Bodipy** situé au cœur de la NPs.

5. Modulation en nanoparticules

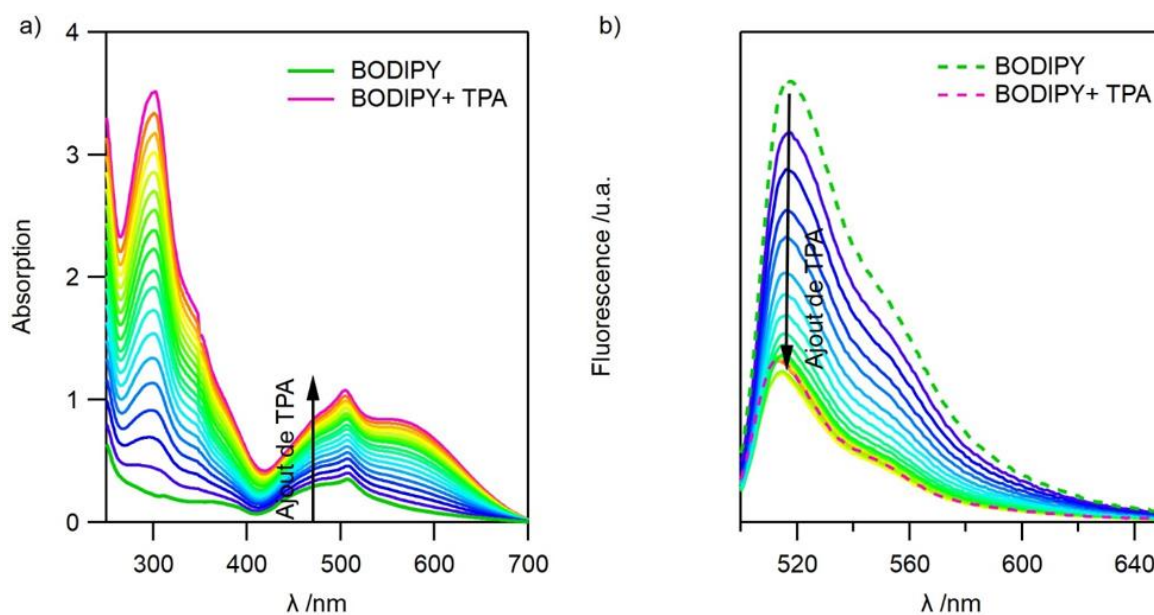


Figure 165. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490$ nm) de NPs de silice dopées avec du **BODIPY** et du **Bn-lmd-TPA** est ajouté par fractions de 50 μ L.

Enfin, les NPs de silice vierge sont utilisées et du **Bn-lmd-TPA** et **Bodipy** en solution dans l'acétonitrile sont ajoutés à la couronne de solvation. La fluorescence diminue à mesure que le composé **Bn-lmd-TPA** est ajouté comme le montre la Figure 166. Là aussi, la fluorescence n'est pas totalement éteinte même si le taux d'extinction est de 95% du signal initial. Ce taux d'extinction est plus important que lorsqu'un des deux composés est encapsulé, car les deux dérivés sont plus proches dans la couronne de solvation que si l'un est dans le cœur de la NP et l'autre à l'extérieur.

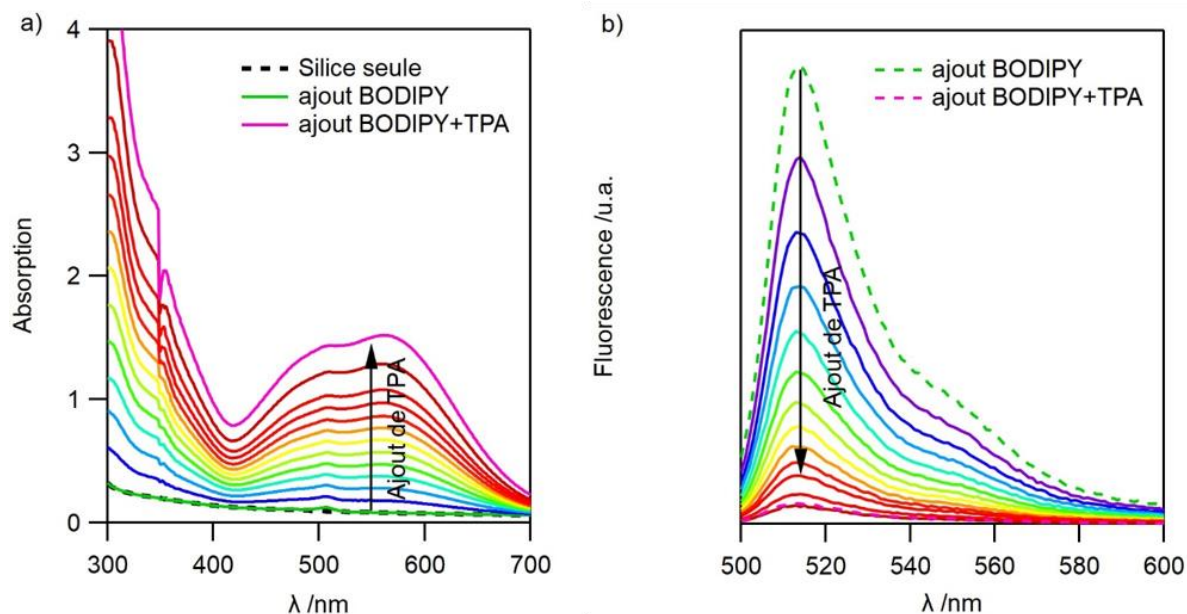


Figure 166. Spectres a) d'absorption et b) d'émission ($\lambda_{exc}=490$ nm) de NPs de silice vierge auxquelles sont ajoutés du **Bn-Imd-TPA** et **Bodipy**.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence une modulation "OFF-ON" de la fluorescence avec un photochrome de la famille de Bn-Pic et le fluorophore **BTD-amide**. Ces résultats, nous ont permis d'obtenir un système en film mince polymère non émissif initialement et dont la fluorescence se rallume après irradiation dans le visible. Le **BTD-amide** étant trop concentré dans le polymère, une quantité non négligeable a cristallisé en surface laissant apparaître une fluorescence rémanente. Néanmoins, malgré cette dernière, il est possible d'obtenir une exaltation de la fluorescence. En se basant sur ces résultats encourageants, nous avons poursuivi les études en film mince polymère en utilisant cette fois le couple **Bn-Imd-TPA/Bodipy**. Là aussi, nous avons pu observer une exaltation du signal de fluorescence allant jusqu'à 20. Pour essayer de mettre en évidence l'effet d'amplification géant, nous avons développé un montage permettant d'enregistrer simultanément l'absorption et l'émission d'un film mince polymère. Nous avons pu observer un début d'effet géant et également déterminer le nombre de **Bn-Imd-Br** pouvant éteindre la fluorescence d'un **Bodipy**, ce nombre étant estimé proche de 20.

Nous avons continué notre étude sur ce couple de molécules en voulant cette fois-ci les incorporer au sein de nano-objets pour essayer de tirer profit au maximum des effets

synergétiques qui peuvent avoir lieu. Pour cela, nous avons préparé des NPs organiques par la méthode de re-précipitation. Le système obtenu ne permet pas d'avoir une modulation satisfaisante de la fluorescence. Puis, nous avons synthétisé un polymère et préparé des billes polymères encapsulant les deux composés photochrome et fluorophore. Là aussi, la modulation n'est pas satisfaisante. Enfin, nous avons préparé des billes de silice, qui sont un support très versatile. Les composés peuvent être placés à l'intérieur ou à l'extérieur. Les résultats obtenus semblent prometteurs. Une combinaison intéressante est la suivante : le composé photochrome à l'intérieur de la NPs et placer le **Bodipy** en surface dans la zone solvatée. Ainsi, il y aurait suffisamment de molécules **Bn-Imd-TPA** proches des fluorophores pour effectuer un transfert d'énergie efficace.

Par ailleurs, le composé **Bn-Imd-Br** n'a pas été étudié mais il pourrait se révéler être un candidat intéressant, tout comme les molécules de la famille des Bn-Pic.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail de thèse nous nous sommes attachés à concevoir, préparer et étudier des systèmes photochromes/fluorophores dans le but de moduler l'émission de fluorescence selon l'état du photochrome grâce à la lumière. Nos objectifs consistaient à optimiser leurs performances (notamment sous forme de nanoparticules), affiner notre compréhension des phénomènes photochimiques et photophysiques à l'œuvre au sein de ces systèmes, et ouvrir de nouvelles possibilités d'activation en lumière visible. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux dyades moléculaires permettant une modulation "ON-OFF" de la fluorescence (chapitres 2, 3, 4), puis, dans un second temps, aux systèmes reposant sur des photochromes négatifs pour obtenir une modulation "OFF-ON" de la fluorescence (chapitres 5, 6).

Le chapitre 1 dresse l'état de l'art des systèmes utilisés. Les objectifs de ce travail de thèse ont été identifiés. L'obtention de systèmes photochrome-fluorophore performants et dont tous les processus sont identifiés et maîtrisés pourra être un atout dans de nombreux domaines tels que l'imagerie.

Dans le chapitre 2, traitant de systèmes moléculaires à base de DAE et PDI, nous avons pu obtenir trois dyades de ratios de photochromes/fluorophores différents : **DAE-PDI** (1:1), **PDI-DAE-PDI** (1:2) et **DAE-PDI-DAE** (2:1). Ces dyades ont été étudiées en solution dans le THF et en suspension colloïdale de NPs dans l'eau préparée par la méthode de réprécipitation. Nous avons pu estimer la taille de chacune des NPs et mettre en évidence que celle-ci dépend de la dyade employée (110 nm de diamètre pour **DAE-PDI** contre 200 nm pour **PDI-DAE-PDI** en DLS). Les rendements quantiques de fluorescences, mesurés en solution dans le THF, sont proches de l'unité pour chacune des dyades mais chutent à 0,1 lorsqu'elles sont rassemblées au sein de NPs. Cette baisse de rendement quantique est compensée par une brillance plus élevée en NP qu'en solution ($\sim 30 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ pour **DAE-PDI** en NPs contre $\sim 50 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ en solution). Ces dyades permettent d'obtenir une fluorescence photomodulable : elles émettent quand le DAE est en FO et sont non émissives lorsqu'il est en FF. En solution, le niveau final de l'intensité de fluorescence est directement relié à la

composition de l'EPS. En NPs cependant, nous constatons un "effet d'amplification géant" pour les trois dyades conduisant à une extinction totale de la fluorescence, et ce pour un très faible taux de conversion de DAE (moins de 5% sont nécessaires pour éteindre plus de 95% du signal initial). Le profil de réapparition de la fluorescence sous irradiation visible est singulier et présente un effet de seuil qui nous a permis d'estimer le nombre de DAE contenus dans la sphère de Förster d'un PDI (~250 à 400 selon la dyade considérée). Enfin, nous avons pu observer des profils photocinétiques atypiques en NPs pour la réaction de cycloréversion. Nous avons alors pu proposer un modèle mathématique rendant compte de ce "pseudo-ordre zéro" observé. Ces propriétés particulières ont ainsi été identifiées, quantifiées et modélisées pour la première fois sur de tels systèmes photochromes-fluorophores en NPs.

Les études par spectroscopie résolue en temps de ces dyades sont présentées dans le chapitre 3. Des mesures de déclin de fluorescence ont été réalisées en solution dans le THF et en NPs. En solution, les déclin obtenus sont mono-exponentiels et l'ensemble des composés présentent une durée de vie de l'état excité proche de 6 ns. En NPs, ces déclin sont plus complexes et possèdent plusieurs composantes traduisant le fait que les molécules n'ont pas toutes le même environnement. L'étude sous irradiation contrôlée de la durée de vie de l'état excité nous a permis de déterminer que le transfert d'énergie intramoléculaire est très efficace, car aucune modification du déclin de fluorescence n'est observée pour la FO seule ou en présence de FF. Forts de ces constats, nous avons mené des expériences d'absorption transitoire femto-seconde sur la dyade **DAE-PDI** qui nous ont permis de d'identifier les différents processus ultra-rapides intervenant à l'état excité et d'estimer le temps de transfert d'énergie intramoléculaire de l'ordre de 0,2 ps. Des mesures d'anisotropie de fluorescence stationnaires et résolues en temps traduisent la présence d'un homo-transfert d'énergie efficace et ultra-rapide au sein des NPs de chaque dyade, ainsi qu'en solution dans le THF pour la dyade **PDI-DAE-PDI**. Pour caractériser plus finement ces dynamiques, nous pourrions envisager des expériences complémentaires de déclin de fluorescence en solution sous irradiation simultanée continue. En effet, cela pourrait permettre de progresser encore dans la compréhension de l'influence du DAE FF sur la durée de vie des PDI voisins en NPs. Une analyse des données d'absorption transitoire en utilisant une méthode dite "target" (processus séquentiels) pourrait être conduite. Par ajustement numérique décrivant tous les processus pouvant avoir lieu à l'état excité, cette méthode fournirait alors plus de détails concernant les

constantes de vitesse de chacun des processus. Enfin, des mesures de fluorescence ultra-rapides de type "up-conversion" pourrait être envisagées pour confirmer les constantes de vitesses de transfert d'énergie intra- ou intermoléculaires.

Nous avons mené une étude préliminaire en microscopie champ large et confocale sur les NPs composé de dyades, présentée dans le chapitre 4. La photomodulation de la fluorescence "ON-OFF" a été réalisée sur des NPs individuelles : l'extinction totale de la fluorescence a lieu en moins de 1,5 s pour chacune des dyades et un effet de seuil est observé lors de l'étape de restauration de la fluorescence. Concernant les dyades **DAE-PDI** et **PDI-DAE-PDI** qui ont le temps de seuil le plus court, il faut plus de 4 s pour que le signal de fluorescence réapparaisse. Un ajustement numérique des courbes sigmoïdales a été effectué et les valeurs du nombre N de DAE contenus dans la sphère de Förster ont été déterminées, compatibles avec les résultats obtenus à l'échelle macroscopique de suspensions colloïdales dans le chapitre 2 (entre 250 et 500 selon la dyade considérée). Ensuite, les premières expériences en microscopie confocale ont montré la photomodulation de la fluorescence de NPs individuelles ainsi que l'effet de seuil. Au regard des expériences menées, avec un temps de seuil atteignant 30 s, c'est la dyade **DAE-PDI-DAE** qui semble la plus prometteuse car dotée de l'effet d'amplification géant le plus prononcé. Pour aller plus loin dans ce projet, il serait nécessaire de multiplier les mesures et les coupler à l'imagerie AFM *in situ* pour identifier la taille et la morphologie exacte des NPs individuelles étudiées, et s'assurer qu'elles sont bien isolées les unes des autres. Enfin nous avons pu réaliser l'image d'une NP individuelle de **DAE-PDI** en utilisant un séquençage d'illuminations laser à deux couleurs, ce qui nous a permis d'observer une réduction de la PSF de 20%. Ces résultats doivent être répliqués pour confirmer cette amélioration de résolution optique. En perspective de cette partie, le rendement quantique de photochromisme de cycloréversion semblant être un facteur déterminant pour renforcer l'effet de seuil, nous pourrions envisager de concevoir de nouvelles dyades plus performantes en introduisant des groupements méthoxys sur les carbones réactifs des DAE, ce qui devrait diminuer ainsi le rendement quantique de cycloréversion des DAE.

Le chapitre 5 présente une nouvelle stratégie pour la conception de systèmes photochromes-fluorophores utilisables en lumière visible. La synthèse et la caractérisation en solution des molécules photochromes négatives **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br** est d'abord décrite. Des études cinétiques nous ont permis de considérer que la réaction de retour thermique pouvait

être simplifiée par une simple étape (forme incolore) → (forme colorée) en solution dans le toluène. Ainsi, nous avons obtenu la constante de vitesse et les paramètres d'activation de cette réaction pour chacune des molécules considérées. Les rendements quantiques de photochromisme (forme colorée) → (forme incolore) ont été déterminés en examinant l'effet de la puissance sur le niveau de l'EPS. Ces derniers sont estimés à 0,17 et 0,054 pour **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br** respectivement, démontrant l'impact des groupements TPA sur la réaction photochrome. L'intermédiaire biradical a été caractérisé et nous avons déterminé son temps de vie à 44 et 36 μs pour **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br** respectivement. L'ensemble de ces résultats nous a conduit à choisir la molécule **Bn-Imd-TPA** pour obtenir une modulation de la fluorescence avec le composé fluorescent **Bodipy**.

Enfin, dans le chapitre 6, nous avons étudié deux associations photochromes / fluorophores. La première concerne l'association des dérivés **Bn-Pic1** et **BTD-amide**, qui ont été incorporés au sein d'un film polymère et ont permis d'obtenir une modulation "OFF-ON" de la fluorescence. Cependant, la concentration trop importante de **BTD-amide** au sein du polymère a conduit à sa cristallisation en surface. De la même manière, une seconde paire de dérivés **Bn-Imd-TPA** et **Bodipy** ont été incorporé en matrice polymère et nous avons pu enregistrer simultanément les signaux d'absorption et d'émission sous irradiation continue. Nous avons ainsi obtenu une modulation "OFF-ON" de la fluorescence mais également les prémices d'un effet d'amplification géant de la photocommutation de fluorescence, ce qui est inédit pour ce type de système. Suite à ces résultats encourageants, nous avons incorporé ces deux molécules au sein de NPs de silice, de polymères ou de NPs organiques. Malheureusement, ces systèmes se sont révélés moins efficaces que nous l'avions envisagé, car nous n'avons pas réussi à obtenir une extinction totale de la fluorescence dans l'état stable, et l'amplitude de modulation reste à ce stade très limitée. Pour poursuivre ce projet, il semblerait approprié de poursuivre les essais avec l'association **Bn-Imd-TPA/Bodipy**. Encapsuler le composé photochrome à l'intérieur des NPs de silice et placer le **Bodipy** en surface dans la zone solvatée permettrait favoriser les possibilités de transfert d'énergie et maximiser l'amplitude de la modulation de fluorescence. Concernant l'association **Bn-Pic1/BTD-amide**, des manipulations en matrice polymère à concentration plus faible en **BTD-amide** couplées à l'utilisation du montage de mesure simultanée de l'absorption et de la fluorescence nous nous apporterait des informations sur les performances réelles de ce couple. Enfin, les deux composés

photochromes **Bn-Pic2** et **Bn-Imd-Br**, bien que présentant des performances moindres en solution, pourraient présenter un comportement plus avantageux en film polymère ou en NPs.

Matériel et méthodes

Table des matières :

1.	PRODUITS ET SOLVANTS	301
2.	PURIFICATION	301
3.	ANALYSES	301
4.	PREPARATIONS DES NP	302
4.1.	NP organiques	302
4.2.	NP de silice	302
4.3.	NP polymères	302
5.	CARACTERISATIONS DES NP	303
5.1.	Microscopie AFM	303
5.2.	Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	304
5.3.	Nanoparticles tracking analysis (NTA)	304
5.4.	Zétamétrie	304
6.	SOURCES D'IRRADIATION	304
7.	FILTRES INTERFERENTIELS	306
8.	FILTRES PASSE HAUT ET DICHROÏQUE	308
9.	MESURES DE PUISSANCES	309
10.	MESURES DE SPECTROSCOPIE STATIONNAIRE	309
10.1.	Appareils	309
10.2.	Rendements quantiques de fluorescence	310
10.3.	Rendements quantiques de photochromisme	310
10.4.	Mesures d'absorption et de fluorescence simultanées	311
11.	MESURES DE SPECTROSCOPIE RESOLUES EN TEMPS	312
11.1.	Déclins de fluorescence	312
11.2.	Spectroscopie transitoire femtoseconde	313
11.3.	Spectroscopie transitoire nanoseconde	314
12.	MESURES MICROSCOPIES DE FLUORESCENCE	315
12.1.	Préparation des lamelles de verre	315
12.2.	Microscopie champ large	315
12.3.	Microscopie confocal	315
13.	MODELISATION MOLECULAIRE	316
13.1.	Calculateur et logiciel	316

Matériel et méthodes

13.2.	Optimisation de géométrie	316
13.3.	TD-DFT	316
14.	PROCOLES DE SYNTHESSES ORGANIQUES	317
14.1.	Synthèses de composés DAE	317
14.2.	Synthèses du composé PDI et ses dérivés	323
14.3.	Synthèses des dyades DAE-PDI, PDI-DAE-PDI et DAE-PDI-DAE	326
14.4.	Synthèses des composés Bn-lmd-TPA et Bn-lmd-Br	329
14.5.	Synthèse du BTD-amide	335
14.6.	Synthèse des composés m1 , m2 et P1	336

1. Produits et solvants

Les solvants et réactifs utilisés sont commerciaux chez *Merck*, *TCl* et *Wako chemicals* et sont employés sans aucune autre purification.

Le THF utilisé comme solvant pour la synthèse est préalablement séché par passage sur une cartouche d'alumine à l'aide d'un purificateur à solvants MBRAUN SPS-800.

Les solvants utilisés lors des mesures photophysiques sont de qualités spectroscopiques. L'eau millipore obtenue par traitement sur appareil Milli-Q-Plus (conductivité $< 6,0 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 20 °C) a été utilisée comme solvant pour les mesures d'absorption et de fluorescence.

2. Purification

Les analyses chromatographiques sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques de gel de silice sur aluminium comportant un indicateur fluorescent absorbant à 254 nm. La révélation a été effectuée à l'aide d'une lampe UV à 254 ou 365 nm. Les purifications sur gel de silice ont été effectuées avec de la silice SDS de granulométrie 40-63 μm . Les purifications par chromatographie liquide haute performance (HPLC) ont été réalisées sur une chaîne HPLC analytique et préparative de chez *Shimadzu*, modèle Prominence UFLC équipée de deux modules de pompes LC-20AD, d'un four CTO-20AC, et d'un module SPD-M20A thermostaté. Les colonnes utilisées sont de phases normales. La détection en absorption est réalisée avec une barrette de photodiode (180-800 nm). Les spectres sont enregistrés par le logiciel LabSolutions V 5.71 SP2 de chez *Shimadzu Corporation*.

3. Analyses

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre JEOL ECS 400 équipée d'une sonde bande large, ou JEOL JMNEX400 ou Bruker AVANCE III 400. Les fréquences d'irradiation du ^1H et du ^{13}C sont respectivement 400 MHz et 100 MHz.

Le déplacement chimique est noté δ et est exprimé en partie par million (ppm) en utilisant comme référence le signal du solvant résiduel ou le tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de

couplage scalaires (J) sont exprimées en Hz. Les abréviations utilisées sont les suivantes ; (s) singlet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quartet, (m) massif et (br) large.

4. Préparations des NP

4.1. NP organiques

Les NP organiques sont préparées par la méthode de reprecipitation. A 2,4 mL d'eau milliQ sous vive agitation sont ajoutés 0,6 mL du ou des composés d'intérêts à $5,10^{-5}$ mol L⁻¹. Le mélange est laissé sous agitation pendant 10 min puis la suspension colloïdale peut être utilisée directement.

4.2. NP de silice

2 mg de composé organique (**Bn-Imd-TPA** et/ou **Bodipy**) et 600 mg de tensioactif **Pluronic F-127** sont dissous dans un minimum de dichlorométhane. Après évaporation du dichlorométhane, 9.4 mL de HCl (0.85 M) sont ajoutés au système. Après 30 minutes, 1072 µL de **tétraéthoxysilane (TEOS)** sont introduits. Après 30 minutes, 92 µL de **diéthoxydiméthylsilane (DEDMS)** sont ajoutés et le milieu est laissé sous agitation durant 24h afin de stopper la réaction. La suspension est lavée en utilisant un appareil d'ultrafiltration tangentielle jusqu'à neutralisation du filtrat. L'échantillon de NPs est ensuite étudié tel quel.

L'ultrafiltration tangentielle a été réalisée à l'aide d'un appareil Sartorius Stedim Vivaflow 50 system.

4.3. NP polymères

Une solution de composé organique (**Bn-Imd-TPA**, **Bodipy** et **Bn-Imd-Br**) à 0,1 mg ml⁻¹ dans le dichlorométhane est préparée. Une solution à 2,5 mg mL⁻¹ de composé **P3** dans le dichlorométhane est préparée. 1 mL de solution du/des composés organiques et de composé **P3** sont mélangées puis le solvant est mis à évaporer à 40°C. Puis, le résidu obtenu est hydraté avec 2mL d'eau distillé et placé sous vive agitation jusqu'à obtenir la suspension colloïdale. Cette suspension est soit filtrée avec un filtre en acétate de cellulose à 450 µm avant d'être étudiée soit étudiée telle quelle.

5. Caractérisations des NP

5.1. Microscopie AFM

Les images AFM ainsi que les mesures de tailles réalisées par ce biais ont été enregistrées au moyen d'un appareil AFM de chez JPK (NanoWizard 3 Bio Science) ou de chez Bruker (Dimension Icon system). Les mesures ont été réalisées en mode contact intermittent avec un cantilever de 40 N m^{-1} (Nanosensors, PPP-NCHR). Pour les mesures de taille en X et Y, une correction tenant compte de l'angle de la pointe est appliquée et détaillée ci-dessous et se base sur la Figure 167 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** La nanoparticule est schématisée en rouge et la pointe de l'AFM en gris. Ici, θ correspond à l'angle de la pointe AFM, α est l'angle que fait la tangente à mi-hauteur de la nanoparticule avec l'horizontal. L_{AFM} est la longueur de la nanoparticule mesurée par l'AFM, L_{NP} est la longueur de la nanoparticule non surestimée. C_{AFM} est la longueur qui doit être retranché deux fois à L_{AFM} pour obtenir une valeur correcte de la nanoparticule. On peut également exprimer l'angle α en fonction de l'angle θ et de C_{AFM} .

Ainsi on a :

$$L_{NP} = L_{AFM} - 2C_{AFM}$$

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$$

$$\tan \alpha = \frac{z_{NP}}{2C_{AFM}} = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}\right) = \frac{1}{\tan \frac{\theta}{2}}$$

Grâce à ces relations, on peut ainsi exprimer L_{NP} en fonction de l'angle α , ce qui donne :

$$L_{NP} = L_{AFM} - z_{NP} \tan \frac{\theta}{2}$$

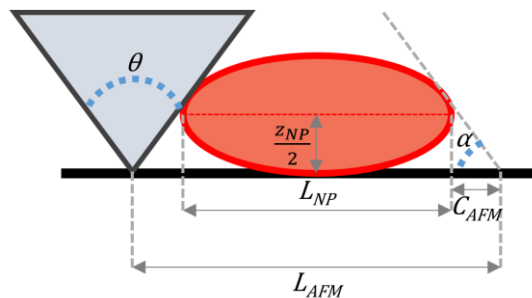


Figure 167. Schéma d'une NP (rouge) et pointe AFM (gris).

5.2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les mesures de diffusion dynamique de la lumière ont été réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano S de la marque MALVERN. Un faisceau laser de longueur d'onde 632.8 nm (HeNe gaz laser, 4 mW) est dirigé vers une cuvette contenant l'échantillon. Les fluctuations de la lumière rétrodiffusée à 175° sont enregistrés à l'aide d'un détecteur photodiode à avalanche (Q.E. > 50% à 633 nm).

5.3. Nanoparticles tracking analysis (NTA)

Les mesures de NTA ont été réalisées à l'aide d'un appareil Nanosight NS300 de la marque MALVERN. Un faisceau laser de longueur d'onde 405 nm (puissance maximale <70 mW) est dirigé vers la suspension colloïdale à analyser avec un angle de 9°. La lumière diffusée est alors collectée à 90° de la suspension à travers un objectif de microscope (X20) puis enregistrée à l'aide d'une caméra haute sensibilité sCMOS. Enfin la suspension colloïdale à analyser est introduite à l'aide d'un pousse-seringue pour obtenir un flux constant et obtenir un plus grand nombre d'événements statistique.

5.4. Zétamétrie

Les mesures de zétamétrie ont été réalisées à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano Z de la marque MALVERN. L'échantillon est placé sous tension. Un faisceau laser de longueur d'onde 632.8 nm (HeNe gaz laser, 4 mW) est dirigé vers une cuvette contenant l'échantillon. Les fluctuations de la fréquence de la lumière diffusée à 17° sont enregistrés à l'aide d'un détecteur photodiode à avalanche (Q.E. > 50% à 633 nm).

6. Sources d'irradiation

Les irradiations d'échantillons aux différentes longueurs d'onde qui induisent les photoconversions ont été réalisées au moyen d'une lampe Xe/Hg Hamamatsu LC6 lightningcure, 200 W dont le spectre est présenté en Figure 168.a, ou d'une diode laser LX OBIS 640 de la marque Coherent pour les irradiations à 640 nm, dont le profil spectral est donné en Figure 168.b. En microscopie champ large, l'irradiation lumineuse pour sonder la fluorescence est réalisée au moyen d'une lampe Lumencor Spectra X avec le faisceau "TEAL" dont le spectre est présenté en Figure 168.c. En microscopie confocale, l'irradiation lumineuse pour sonder la fluorescence est délivré par une diode laser LX OBIS 514 de la marque Coherent et celle pour

induire la photoconversion par une diode laser LX OBIS 375 de chez Coherent également. Leurs spectres sont présentés en Figure 168.b. Enfin, les irradiations sur le montage pour les mesure simultanée d'absorption et d'émission ont été réalisée avec une diode laser LS OBIS 561 de chez Coherent. Son spectre est présenté en Figure 168.b. Enfin, les spectres réalisés sur le montage de photocinétique sont réalisés à l'aide d'une lampe LC8 Xenon dont le spectre est présenté en Figure 168.d.

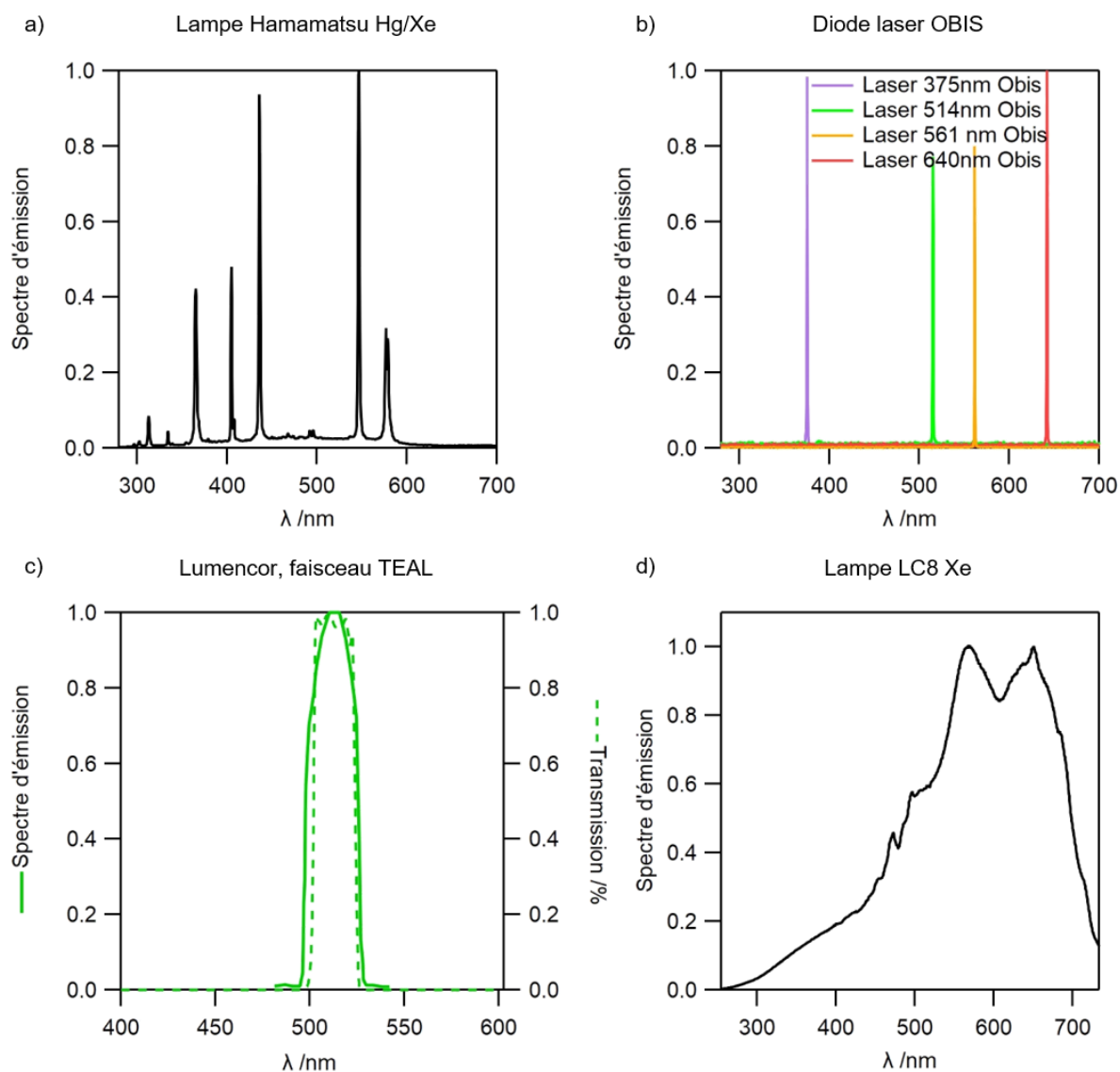


Figure 168. Spectres d'émission de a) la lampe Hamamatsu Hg/Xe, b) Diodes lasers OBIS, c) Lumencor, faisceau TEAL et d) lampe LC8 Xe.

7. Filtres interférentiels

Les irradiations à des longueurs d'ondes qui correspondent pour certaines au raies du mercure ont été réalisées au moyens de filtre interférentiels choisis pour transmettre la longueur d'onde sélectionnée.

Les irradiations à 313 nm sont réalisées en combinant deux filtres de la marque Semrock, FF01-315/15-25 et FF01-320/40-25. Le spectre en transmission de chacun des filtres est présenté en Figure 169.a. Ces deux filtres sont utilisés conjointement car l'utilisation seule du filtre à 315 laisse passer la lumière visible à partir de 500 nm et notamment la raie à 575 nm du mercure. Celui à 320 ne filtre pas la raie du mercure à 335 nm.

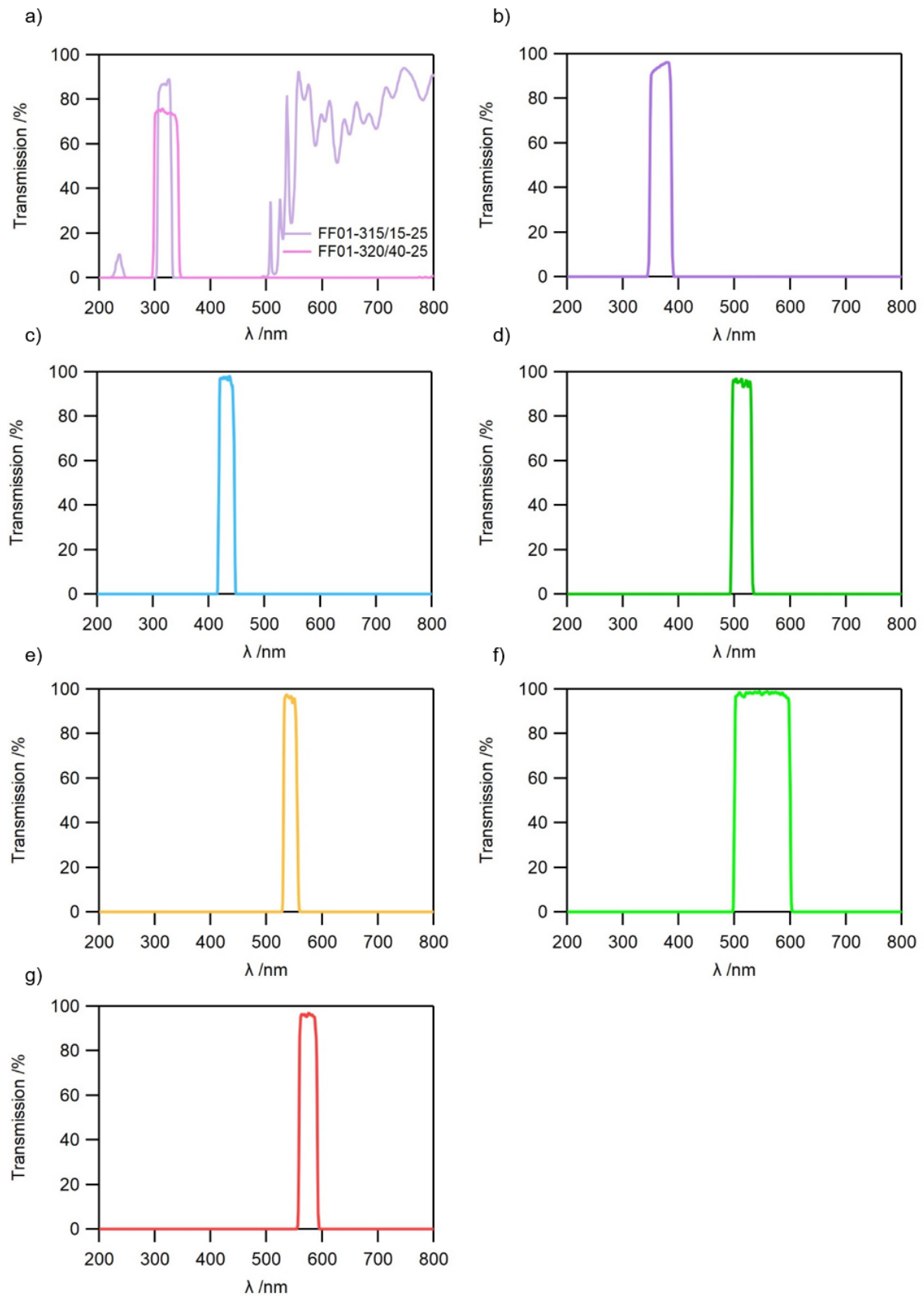


Figure 169. Spectres de transmissions des filtres pour sélectionner les longueurs d'ondes à a) 313, b) 365, c) 435, d) 514, e) 546, f) 500 à 600 et g) 575 nm.

Les irradiations à 365 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-370/36-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.b.

Les irradiations à 435 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-433/24-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.c.

Les irradiations à 514 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-514/30-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.d.

Les irradiations à 546 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-543/22-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.e.

Les irradiations de 500 à 60 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-550/88-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.f.

Les irradiations à 575 nm ont été effectuées en utilisant le filtre FF01-575/25-25 de la marque Semrock, son spectre en transmission est donnée en Figure 169.g.

8. Filtres passe haut et dichroïque

Pour certaines expériences, une irradiation visible large a été requise et un filtre passe haut a été employé. Trois filtres ont été utilisés, FF02-409/LP-25, BLP01-442/R-25 et FF-01-496/LP-25 de la marque Semrock. Leurs spectres en transmissions sont présentés en Figure 170.a.

Pour les expériences d'absorptions transitoires, des filtres passe haut de la marque Schott FGL495 et FGL530 ont été utilisés. Leurs spectres en transmissions sont présentés en Figure 170.b-c.

Pour les expériences de microscopie champ large, un cube dichroïque R532 de Semrock (Di02-R532; BLP01-532R-25) a été utilisé et son profil en transmission est présenté en Figure 170.d.

Pour les expériences de microscopie confocal, un cube dichroïque R561 de Semrock (Di02-R561; BLP01-561R-25) a été utilisé.

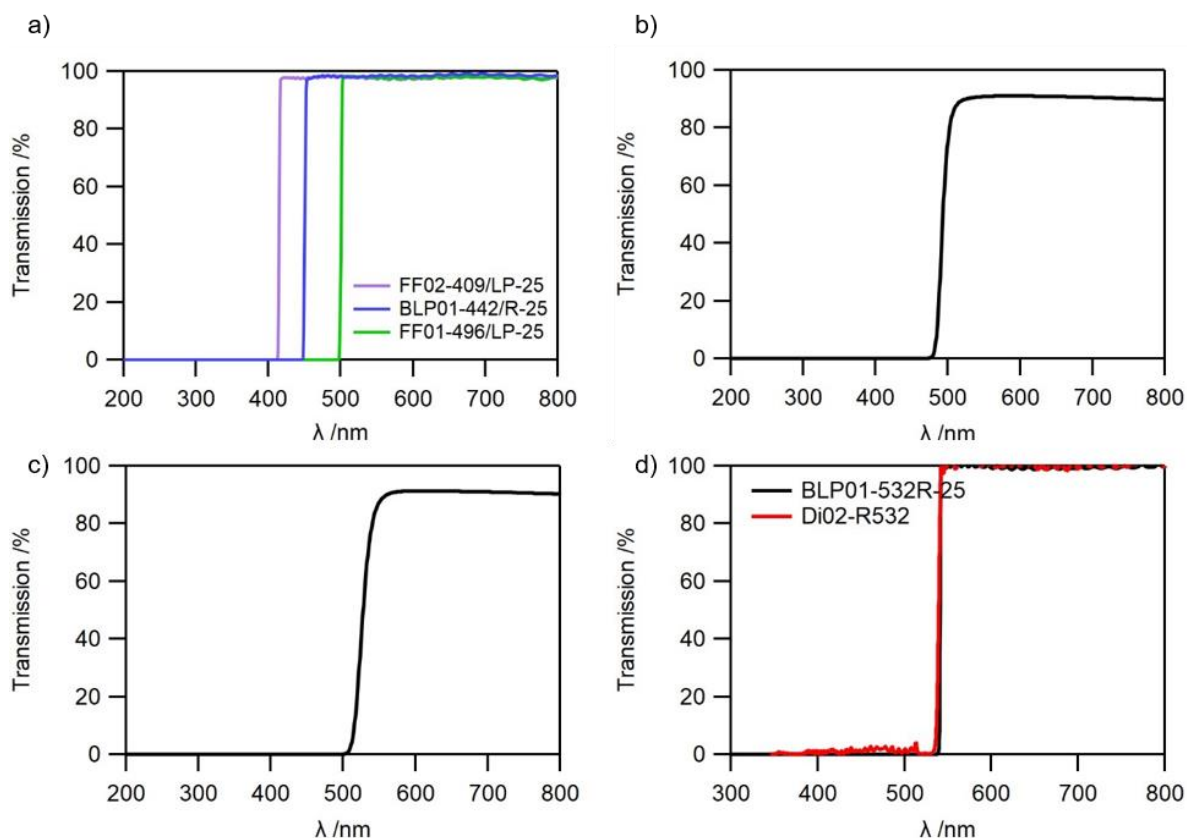


Figure 170. Spectres de transmissions des filtres passe haut à a) 409, 442 et 496 nm, b) FGL495, c) FGL530 et d) du cube dichroïque Di02-R532; BLP01-532R-25.

9. Mesures de puissances

Les mesures de puissance d'irradiations ont été réalisées au moyen d'une photodiode Ophir (PD300-UV).

10. Mesures de spectroscopie stationnaire

10.1. Appareils

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés au moyen de spectrophotomètres à double faisceau d'Agilent Technologies, modèles Cary 100, Cary 4000 et Cary 5000.

Les spectres d'émission ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog FL3-221 d'Horiba Jobin-Yvon. La fluorescence est collectée à 90° pour les échantillons en solution et en "Front-face" les solides.

10.2. Rendements quantiques de fluorescence

Les rendements quantiques de fluorescence ont été mesurés de manière absolue à l'aide de la sphère d'intégration Fluorolog FL3-221 d'Horiba Jobin-Yvon. Quatre mesures sont réalisées pour déterminer le rendement quantique de fluorescence. La première mesure I_1 est l'émission du signal de fluorescence de l'échantillon, la seconde I_2 est la diffusion du faisceau d'excitation par l'échantillon, la troisième I_3 est la diffusion du faisceau d'excitation par la sphère sans échantillon et la dernière I_4 l'émission du signal de fluorescence de la sphère sans échantillon (qui est une correction si la sphère a été souillée). On obtient alors :

$$\Phi_{fluo} = \frac{I_1 - I_4}{I_3 - I_2}$$

10.3. Rendements quantiques de photochromisme

Les expériences de photocinétiques ont été réalisées grâce à un montage présent au laboratoire et dont le schéma est présenté en Figure 171. Une source d'irradiation, soit la lampe Hamamatsu LC6 Xe/Hg équipée de filtres interférentiels soit la diode laser LX OBIS 640 nm sont utilisées pour induire la réaction photochrome. La lumière blanche de la lampe LC8 Xenon est utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption du composé d'intérêt pendant la durée de l'expérience. Ces deux lampes, d'irradiation et lumière blanche, sont allumées pendant toute la durée de l'expérience et fonctionnent en continu et pénètrent dans l'échantillon à 90° l'une de l'autre. Le signal permettant de réaliser les spectres d'absorption est transmis à un spectrographe (Roper scientific) puis à une caméra (Princeton instrument).

Les équations photocinétiques ont été résolues par une méthode itérative de résolution d'équations différentielles de type Runge-Kutta grâce à une procédure développée au laboratoire par R. Métivier sur le logiciel Igor 8.0.

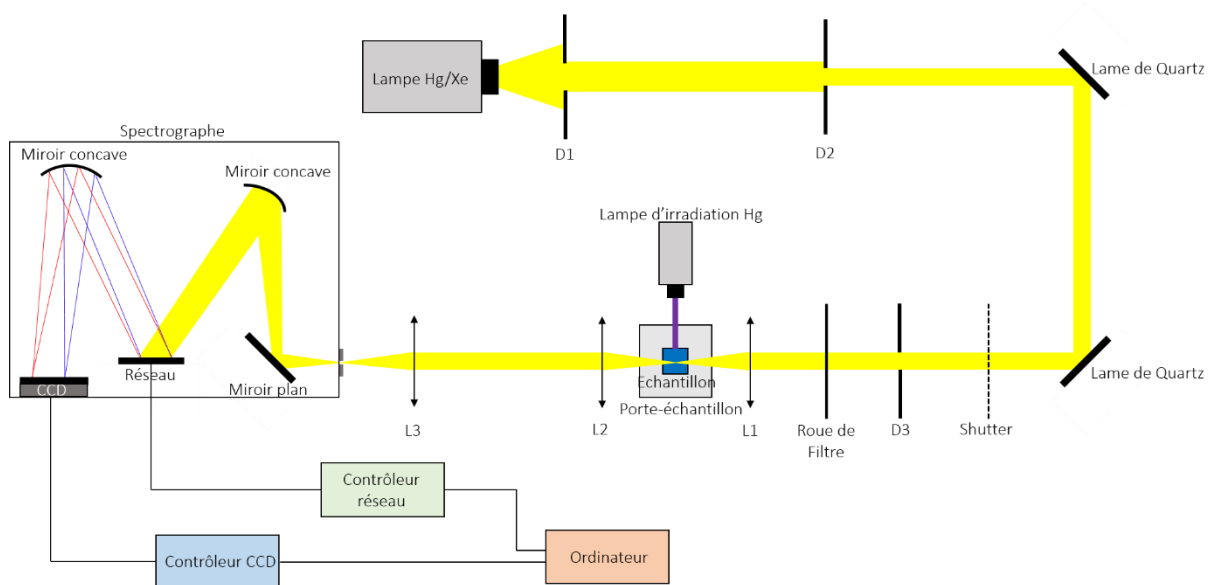


Figure 171. Montage de photokinétique utilisé pour déterminer les rendements quantiques de photochromisme.

10.4. Mesures d'absorption et de fluorescence simultanées

Les expériences ayant permis d'obtenir simultanément les spectres d'absorption et d'émission pour les composés **Bn-Imd-TPA** et **BODIPY** ont été réalisées sur un montage développé au laboratoire et dont le schéma est présenté en Figure 172. La lampe Hamamatsu LC6 Xe/Hg équipée de filtres interférentiels permet de sonder la fluorescence du composé. Le signal émis est collecté par une fibre optique qui est transmis à un spectrographe (Ocean Optics). La lumière blanche de la lampe LC8 Xenon est utilisée pour enregistrer les spectres d'absorption du composé d'intérêt pendant la durée de l'expérience. Le signal permettant de réaliser les spectres d'absorption est transmis à un spectrographe (Roper scientific) puis à une caméra (Princeton instrument). La diode laser LX OBIS 561 nm est utilisé pour irradier le composé et convertir le photochrome.

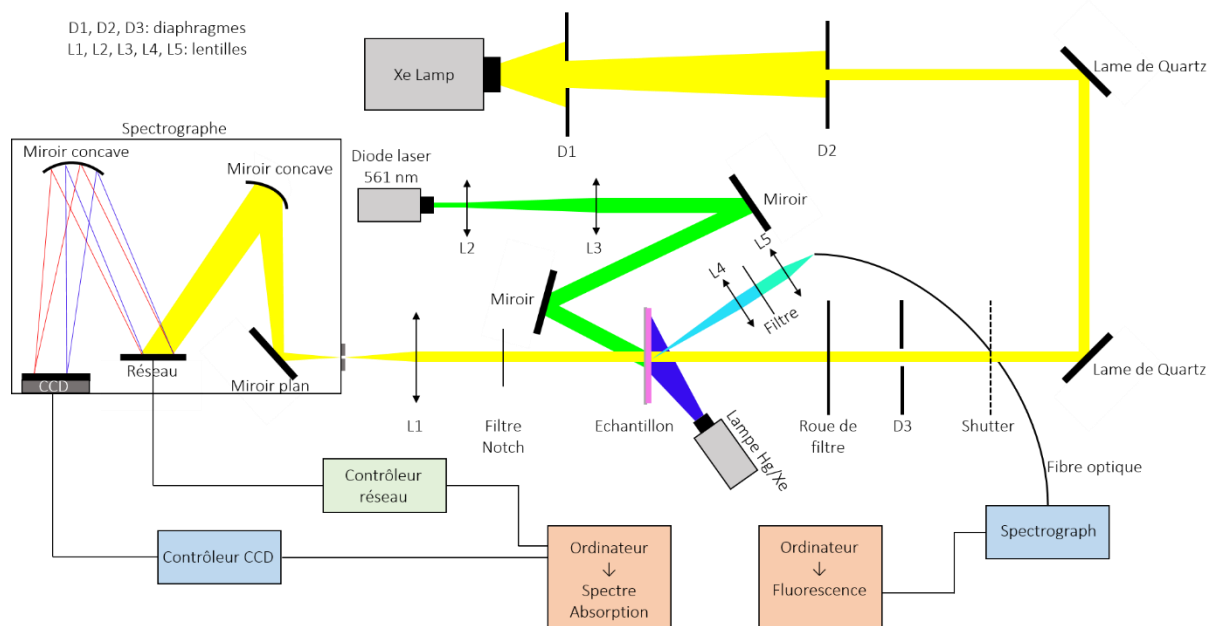


Figure 172. Montage permettant d'enregistrer simultanément absorption et émission pour un échantillon en film polymère.

11. Mesures de spectroscopie résolues en temps

11.1. Déclins de fluorescence

Les déclins de fluorescences ont été obtenus par la méthode du comptage de photons uniques corrélés en temps (TCSPC). Le montage est composé d'un laser titane saphir Spectra Physics, (Maï Tai HP) émettant des impulsions de 100 fs à 980 nm avec une fréquence de 80 MHz. Ces impulsions lasers sont envoyées dans un sélecteur d'impulsions qui réalise une modulation acousto-optique pour sélectionner certaines impulsions et réduire la fréquence de répétition à 4 MHz. Le signal est ensuite doublé à 490 nm grâce à un cristal non linéaire SHG (GWU Lasertechnik, UHG-23-PSK). Le faisceau est ensuite dirigé vers l'échantillon à analyser après avoir ajusté sa puissance à l'aide d'une roue de filtre atténuateur. Les photons de fluorescence sont détectés à 90°, filtré par un filtre passe haut (FF-01-496/LP-25 de la marque Semrock), un monochromateur (CVI Laser Corporation, Digikröm CM110) et un polariseur à l'angle magique. Le signal est amplifié par un photomultiplicateur à galettes de microcanaux MCP-PMT R3809U (Hamamatsu) puis transmis au module TCSPC (SPC-630, Becker & Hickl). Les signaux sont ajustés numériquement par une somme d'exponentielles convoluée de la réponse instrumentale par la méthode des moindres carrés grâce au logiciel Globals (Globals Unlimited, University of Illinois at Urbana-Champaign, Laboratory for Fluorescence Dynamics).

Pour appliquer cette méthode, la réponse instrumentale est enregistrée avant chaque mesure de déclin au moyen d'une solution fortement diffusante.

11.2. Spectroscopie transitoire femtoseconde

Les mesures de spectroscopie d'absorption transitoires femtosecondes sur les molécules **PDI**, **DAE** et **PDI-DAE** ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE). Les faisceaux de pompe et sonde sont obtenus à partir d'un laser amplifié (800nm, 100 fs, 1 mJ, 1 kHz) de type Titane : Saphir (Millenia VS Spectra-Physics, Mira 900 Coherent, Libra Coherent). Ce laser délivre des impulsions d'une énergie égale à 1,1 mJ et d'une durée de 100 fs. Le faisceau en sortie du laser amplifié est divisé en deux faisceaux (90/10). La partie la plus énergétique est soit doublé (cristal de BBO) soit injecté dans un OPA (oscillateur paramétrique amplifié) pour obtenir une impulsion à 435 nm pour l'excitation de **PDI** en solution et NP, de la forme fermée de **PDI-DAE** en solution et NP, ou une impulsion à 575 nm pour l'excitation des formes ouvertes. Le signal le moins énergétique permet de générer le faisceau de sonde qui est un continuum de lumière blanche (impulsion femtoseconde contenant toutes les longueurs d'onde entre 300 et 800 nm) obtenu par la focalisation de celui-ci dans un cristal de CaF₂ de 1 mm d'épaisseur. Les impulsions de sonde sont retardées par rapport à la pompe grâce à une ligne à retard optique constituée de miroirs amovibles montée sur une ligne à retard micrométrique de manière à pouvoir régler le délai entre la pompe et la sonde à chaque instant (un déplacement d'un micromètre correspond à un délai de chemin optique d'environ 3 fs). Le faisceau de sonde est séparé en deux en amont de l'échantillon de manière à obtenir une référence pour pouvoir quantifier les fluctuations d'intensité du laser. Les faisceaux de pompe et sonde se recouvrent au niveau de l'échantillon et le signal issu du faisceau de sonde est collectée (en aval de l'échantillon) par un spectrographe couplé à une caméra CCD (Pylon Princeton Instrument) constituée de 1340×400 pixels. La spectroscopie d'absorption transitoire consiste à mesurer les spectres d'absorbance des nouvelles espèces formées après excitation à un instant t défini par la ligne à retard optique. Pour ne se focaliser que sur l'absorption des nouvelles espèces, on calcule grâce à un logiciel développé au LASIRE les spectres de variation d'absorption transitoire, c'est à dire les spectres d'absorbance de la solution après une excitation auquel est soustrait le spectre d'absorbance sans excitation. Ces mesures sont obtenues grâce à la présence d'un hacheur optique sur le faisceau pompe qui fonctionne à une fréquence de 500 Hz (fréquence divisée

par deux par rapport au faisceau de sonde). L'énergie d'une impulsion de pompe est ajustable et est fixée à 1,2 μ J. Les processus d'absorption à plusieurs photons étaient négligeables. La fonction de réponse instrumentale a été évaluée (signal de Raman stimulé amplifié) et ajustée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur 110 fs. Les données expérimentales ont été analysées par une analyse globale des déclin (somme d'exponentielles convoluée par la réponse instrumentale) réalisée sur le logiciel Igor Pro 8 après correction de la GVD (Groupe Velocity Dispersion).

Les échantillons analysés sont concentrés de manière à ce que leur absorbance maximale soit de 0,4 à la longueur d'excitation pour une épaisseur de 1 mm. Cette valeur d'absorbance est celle mesurée à 580 nm pour **PDI** (en solution et en NPs) et à 585 nm pour **DAE-PDI** (en solution et en NPs) pour l'EPS consécutif à une irradiation à 365 nm. La solution ou suspension colloïdale étudiée est placée dans un réservoir et irradiée de manière à la maintenir dans un état photostationnaire. Une pompe fait alors circuler cette solution (dans l'acétonitrile) dans un canal de CaF₂ de 1 mm d'épaisseur.

11.3. Spectroscopie transitoire nanoseconde

Le montage d'absorption transitoire nanoseconde utilise un laser Nd :YAG (Surrelite II-10, Continuum) délivrant des impulsions de 7-8 ns. Le troisième harmonique à 355 nm du laser est utilisé pour pomper un OPO (Panther Ex OPO, Continuum) pour convertir la longueur d'onde d'entrée à 490 nm. L'énergie du pulse à 490 est ajusté à 5 mJ par pulse à l'aide d'une lame à retard ($\lambda/2$) et d'un polariseur. Le laser est couplé à un spectromètre d'absorption transitoire LP920K de Edimburgh Instruments. Ce système est composé d'une lampe à arc xénon pulsée, d'un monochromateur czerny-turner et d'un photo multiplicateur rapide (PMT R928, Hamamatsu). Le signal de sorti du PMT est digitalisé à l'aide d'un oscilloscope (TDS 3012C, Tektronix). Le logiciel L900 est utilisé pour synchronisé le spectromètre et laser en mode 1Hz.

L'expérience est réalisée avec une cuve en quartz de 1cm avec faisceaux sonde et pompe à 90°. Les échantillons de **Bn-lmd-Br** et **Bn-lmd-TPA**, ont été préparé avec une absorption maximale de 1. Un filtre FGL495S est ajouté avant l'échantillon pour éviter les irradiations UV de la lampe à arc. Un autre filtre FGL530 est inséré avant le monochromateur pour éliminer la diffusion due au laser. Les analyses ont été réalisées à l'aide du logiciel Igor.

12. Mesures microscopiques de fluorescence

12.1. Préparation des lamelles de verre

Les lamelles de verres sont lavées par plusieurs étapes de 20 minutes au sonicateur : 2% solution Hellmanex, eau millipore, acétone, éthanol, eau millipore, eau millipore. 20 μ L de la suspension colloïdale de composé à étudier sont déposés et les lamelles sont laissées à l'air libre pour permettre l'évaporation du solvant.

12.2. Microscopie champ large

Les images de microscopie champ large sont obtenues à l'aide d'un microscope de fluorescence champ large de la marque Nikon, TE 2000. L'échantillon est excité par la lampe Lumencor Spectra X et la fluorescence est détectée par une caméra EMCCD Ixon ultra de la marque Andor.

Les images de microscopie champ large sont obtenues à l'aide d'un microscope optique inversé de fluorescence de la marque Nikon, Eclipse Ti-U. L'échantillon est excité par la LED de la lampe Lumencor Spectra X centrée à 514nm en épifluorescence via un cube dichroïque R532 (Di02-R532; BLP01-532R-25) de marque Semrock adapté aux longueurs d'onde et l'émission est détectée par une caméra EMCCD iXon Ultra 897 de la marque Andor. La voie d'illumination diascopique a été modifiée afin d'intégrer une lampe d'irradiation de la marque Hamamatsu (Lightningcure LC8 Hg/Xe) permettant d'irradier l'échantillon à 313 nm. Dans ce cas, un filtre interférentiel Semrock a été placé à la sortie du condenseur de la lampe pour sélectionner cette raie du mercure.

12.3. Microscopie confocal

Les images de microscopie confocale sont obtenues à l'aide d'un microscope optique de fluorescence de la marque Nikon Eclipse Ti-U. La voie d'excitation a été conçue pour superposer 2 faisceaux Laser UV et visible (Obis LX375nm et LX514nm). Ces derniers sont modulés pour irradier ou exciter la nanoparticule pendant un temps contrôlable et de manière séquentielle. L'objectif Nikon $\times 100$ Plan Apo Lambda, ON 1.45 focalise l'excitation en un point d'une taille suivant les équations de la limite de résolution. La fluorescence est filtrée par un pinhole de 100 μ m de diamètre placé dans le plan image et le signal est ensuite focalisé sur une photodiode à avalanche SPCM AQRH-15 de la marque Excelitas. L'image est obtenue en déplaçant l'échantillon à l'aide d'un piézo (PI-M545/P5453C7 de Physics Instruments). Les

Lasers, la platine piézo et le signal reçu par l'APD sont synchronisés à l'aide d'un logiciel Labview développé dans l'équipe de Rémi Métivier.

13. Modélisation moléculaire

13.1. *Calculateur et logiciel*

Les modélisations quantiques des molécules ont été effectuées avec le logiciel Gaussian 16 au mésocentre de l'ENS Cachan puis de l'université Paris-Saclay (Fusion puis Ruche). Les résultats ont été visualisés avec le logiciel Gaussview 6.

13.2. *Optimisation de géométrie*

Les géométries ont été optimisées avec les méthodes hybrides de la théorie de la fonctionnelle de la densité et les fonctionnelles utilisées sont celles de Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) et MPW1MPW91. Les calculs ont été réalisés dans les bases de Pople 6-31G et 6-31G(d,p). L'absence de fréquence imaginaire a été vérifiée systématiquement pour s'assurer que la géométrie obtenue correspondait à un minimum d'énergie. Les modélisations ont été effectuées dans le vide.

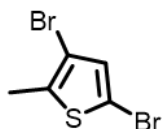
13.3. *TD-DFT*

Les spectres d'absorption ont été calculés par des méthodes TD-DFT en utilisant les fonctionnelles B3LYP et MPW1MPW91. Les calculs ont été réalisés dans les bases de Pople 6-31G et 6-31G(d,p). Les modélisations ont été effectuées dans le vide. Les représentations des OM sont faites avec la même valeur d'isodensité électronique pour la même famille de molécule.

14. Protocoles de synthèses organiques

14.1. Synthèses de composés **DAE**

(1) 3,5-dibromo-2-methylthiophene

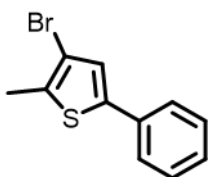


To a solution of **2-methylthiophene** (10.34 g, 105 mmol) in THF (250 mL), **NBS** (46.6 g, 263 mmol, 2.5 eq) was added at room temperature and the mixture was stirred for 12 hours. The reaction was quenched by addition of water and the reaction mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO_4 and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(1)** as a colorless oil (18.8 g, 73 mmol, 70%).

Molecular formula: $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}$ Molar Mass: $255.96 \text{ g mol}^{-1}$

$R_f=0.6$ (hexane) **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 6.90 (s, 1H), 2.38 (s, 3H)

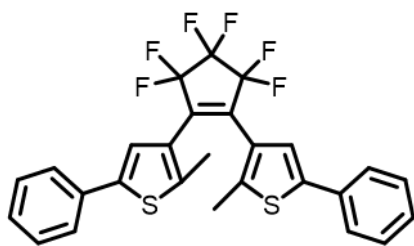
(2) 3-bromo-2-methyl-5-phenylthiophene



Under Ar atmosphere, compound **(1)** (2.0 g, 7.81 mmol), **phenylboronic acid pinacol ester** (1.6 mg, 7.81 mmol), **CaCO_3** (4.2 g, 39.6 mmol), and **$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$** (5.0 mg, 47 μmol) were dissolved into degassed THF (20 mL) and water (20 mL). The mixture was stirred at reflux for 12 hours. After cooling to room temperature, the mixture was filtered through Celite, and the filtrate extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine and dried over MgSO_4 . The crude sample was evaporated and was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to afford **(2)** as colorless crystal (1.85 mg, 7.4 mmol, 95%).

Molecular formula: $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrS}$ Molar Mass: $253.16 \text{ g mol}^{-1}$

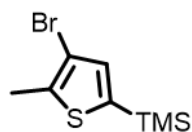
$R_f=0.5$ (hexane) **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.50-7.30 (m, 5H), 6.89 (s, 1H), 2.49 (s, 3H)

(DAE) 3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(2-methyl-5-phenylthiophene)

Under Ar atmosphere, ***n*-BuLi** (2.5 M in hexane, 2 mL, 5 mmol) was added dropwise to a solution of compound **(2)** (1.1 g, 4.5 mmol), in dry THF (20 mL) at -78 °C. After one hour of reaction, **octafluorocyclopentene** (0.3 mL, 2.25 mmol) was added to the mixture. Stirring was continued for 12 hours at -78 °C to room temperature. The reaction was quenched by addition of water and the mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO₄ and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(DAE)** as a white solid (936 mg, 1.8 mmol, 80%).

Molecular formula: C₂₇H₁₈F₆S₂ Molar Mass: 520.55 g mol⁻¹

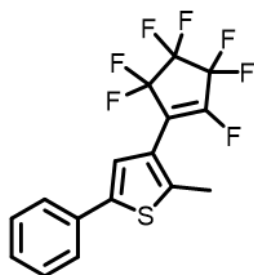
R_F=0.4 (hexane) **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 7.58-7.56 (m, 2H), 7.42-7.37 (m, 2H), 7.34-7.29 (m, 2H), 1.99 (s, 6H). **¹³C NMR** (100 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 142.7, 142.0, 113.7, 129.4, 128.3, 126.1, 125.9, 122.7, 14.7. HRMS (ESI): *m/z* **[M]⁺** calcd. for **[C₂₇H₁₈F₆S₂]⁺**: 520.0754; found 520.0743.

(3) (4-bromo-5-methylthiophen-2-yl)trimethylsilane

Under Ar atmosphere, ***n*-BuLi** (1.6 M in hexane, 3.5 mL, 8.59 mmol) was added dropwise to a solution of compound **(1)** (2.0 g, 7.82 mmol), in dry **THF** (40 mL) at -78 °C. After one hour of reaction, **TMS-Cl** (2 mL, 15.6 mmol, 2 eq) was added to the mixture. Stirring was continued for 3 hours at -78 °C to room temperature. The reaction was quenched by addition of water (20 mL) and the mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO₄ and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(3)** as white solid (1.5 g, 6.2 mmol, 80%).

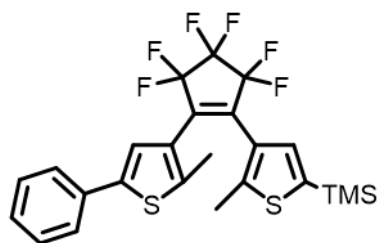
Molecular formula: C₈H₁₃BrSSi Molar Mass: 249.24 g mol⁻¹

R_F=0.8 **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 7.04 (s, 1H), 2.45 (s, 3H), 0.35 (s, 9H)

(4) 2-methyl-3-(perfluorocyclopent-1-en-1-yl)-5-phenylthiophene

Under Ar atmosphere, ***n*-BuLi** (2.5 M in hexane, 1.8 mL, 4.5 mmol) was added dropwise to a solution of compound **(2)** (770 mg, 3.1 mmol), in dry **THF** (20 mL) at -78 °C. After one hour of reaction, **octafluorocyclopentene** (0.75 mL, 4.33 mmol) was added to the mixture. Stirring was continued for 3 hours at -78 °C to room temperature. The reaction was quenched by addition of water (20 mL) and the mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO₄ and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(4)** as a colorless oil (495 mg, 1.4 mmol, 30%).

Molecular formula: C₁₆H₉F₇S Molar Mass: 366.30 g mol⁻¹

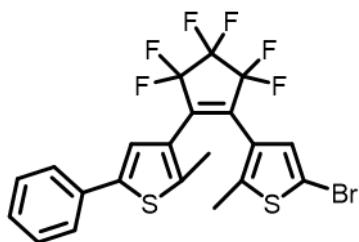
(5) (4-(3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en-1-yl)-5-methylthiophen-2-yl)trimethylsilane

Under Ar atmosphere, ***n*-BuLi** (2.5 M in hexane, 0.7 mL, 1.8 mmol) was added dropwise to a solution of compound **(3)** (350 mg, 1.4 mmol), in dry **THF** (15 mL) at -78 °C. After one hour of reaction, **(4)** (500 mg, 1.4 mmol) was added to the mixture. Stirring was continued for 12 hours at -78 °C to room temperature. The reaction was quenched by addition of water (20 mL) and the mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO₄ and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(5)** as a white solid (360 mg, 0.7 mmol, 50%).

Molecular formula: C₂₄H₂₂F₆S₂Si Molar Mass: 516.64 g mol⁻¹

R_F=0.6 (hexane)

(6) 5-bromo-3-(3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en-1-yl)-2-methylthiophene

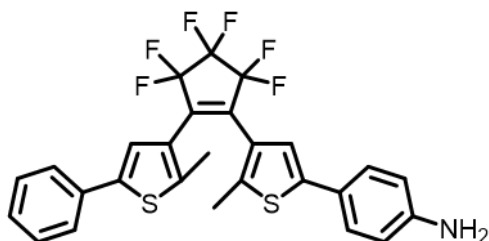


To a solution of **(5)** (350 mg, 0.7 mmol) in **THF** (20 mL), **NBS** (350 mg, 2 mmol) was added and the mixture was stirred for 12 hours. The reaction was quenched by addition of water (15 mL) and the reaction mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over MgSO₄ and then evaporated to give **(6)** as a white powder (260 mg, 0.5 mmol, 70%).

Molecular formula: C₂₁H₁₃F₆S₂Br Molar Mass: 523.35 g mol⁻¹

R_F = 0.5 (hexane)

(DAE-NH₂) 4-(4-(3,3,4,4,5,5-hexafluoro-2-(2-methyl-5-phenylthiophen-3-yl)cyclopent-1-en-1-yl)-5-methylthiophen-2-yl)aniline



Under Ar atmosphere, compound **(6)** (500 mg, 0.95 mmol), **4-aminophenylboronic acid pinacol ester** (210 mg, 0.95 mmol), **CaCO₃** (15 g, 150 mmol), and **Pd(PPh₃)₄** (250 mg, 250 mmol) were dissolved into degassed THF (75 mL) and water (75 mL). The mixture was stirred at reflux for 12 hours. After cooling to room temperature, the mixture was filtered through Celite, and the filtrate extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na₂SO₄ and then evaporated. The crude sample was evaporated and was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to afford **(DAE-NH₂)** as white powder (445 mg, 0.83 mmol, 85%).

Molecular formula: C₂₇H₁₉F₆S₂N Molar Mass: 535.57 g mol⁻¹

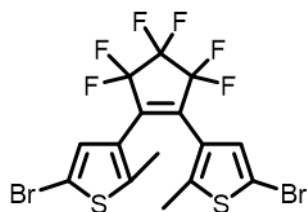
R_F = 0.6 (hexane/CH₂Cl₂ 1:1)

(7) ((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(trimethylsilane)

Under N_2 or Ar atmosphere, ***n*-BuLi** (2.5 M in hexane, 4 mL, 10 mmol) was added dropwise to a stirred solution of compound **(3)** (2.26 mg, 9.1 mmol), in dry THF (40 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. After one hour of reaction, **octafluorocyclopentene** (0.6 mL, 4.5 mmol) was added to the mixture. Stirring was continued for 12 hours at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ to room temperature. The reaction was quenched by addition of water and the mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over $MgSO_4$ and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to give **(7)** as a colorless oil (1.4 g, 2.7 mmol, 60%).

Molecular formula: $C_{21}H_{26}F_6S_2Si_2$ Molar Mass: 519.72 g mol^{-1}

$R_F=0.7$ hexane

(8) 3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-bromo-2-methylthiophene)

To a solution of **(7)** (1 g, 1.9 mmol) in THF (50 mL), **NBS** (1.1 g, 6 mmol) was added and the mixture was stirred for 12 hours. The reaction was quenched by addition of water and the reaction mixture was extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over $MgSO_4$ and then evaporated to give **(8)** as a white powder (700 mg, 1.3 mmol, 70%).

Molecular formula: $C_{15}H_8F_6Br_2S_2$ Molar Mass: 526.15 g mol^{-1}

$R_F=0.6$ hexane

(DAE-(NH₂)₂) 4,4'-((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))dianiline



Under N₂ or Ar atmosphere, compound **(8)** (500 mg, 0.95 mmol), **4-aminophenylboronic acid pinacol ester** (410 mg, 1.9 mmol, 2 eq), **CaCO₃** (15 mg, 150 mmol), and **Pd(PPh₃)₄** (250 mg, 250 mmol) were dissolved into degassed THF (75 mL) and water (75 mL). The mixture was stirred at reflux for 12 hours. After cooling to room temperature, the mixture was filtered through Celite, and the filtrate extracted with AcOEt. The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na₂SO₄ and then evaporated. The crude sample was evaporated and was purified by silica gel column chromatography using hexane as eluent to afford **(DAE-(NH₂)₂)** as white powder (410 mg, 750 mmol, 75%).

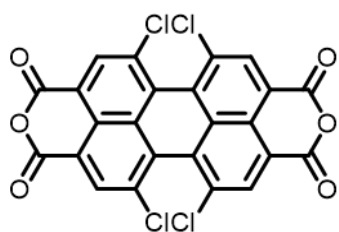
Molecular formula: C₂₇H₂₀F₆S₂N₂

Molar Mass: 550.58 g mol⁻¹

R_F=0.3 (hexane/CH₂Cl₂ 1:1)

14.2. Synthèses du composé **PDI** et ses dérivés

(10) 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic dianhydride



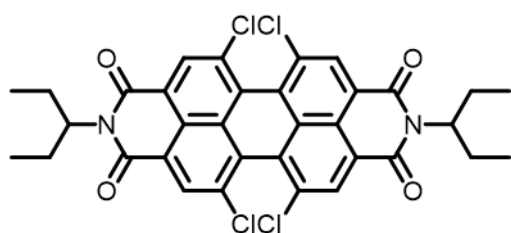
Perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic dianhydride (5 g, 12,74 mmol), and **iodine** (500 mg, 1,97 mmol) were dissolved into **chlorosulfonic acid** (20 mL). The mixture was stirred at 65 °C for

20 hours under stirring. The hot mixture was filtered and the filtrate was added dropwise to cold water. The precipitate was filtered, washed with water and dried in oven to afford **(10)** as an orange solid (6,3 mg, 11,43 mmol, 90%).

Molecular formula: $C_{24}H_4Cl_4O_6$ Molar Mass: $530.09 \text{ g mol}^{-1}$

$R_F=0,05$ (CH_2Cl_2 /Cyclohexane 1:2) **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ ppm 8,75 (s, 4H)

(11) *N,N'*-bis(ethylpropyl)-1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid bisimide



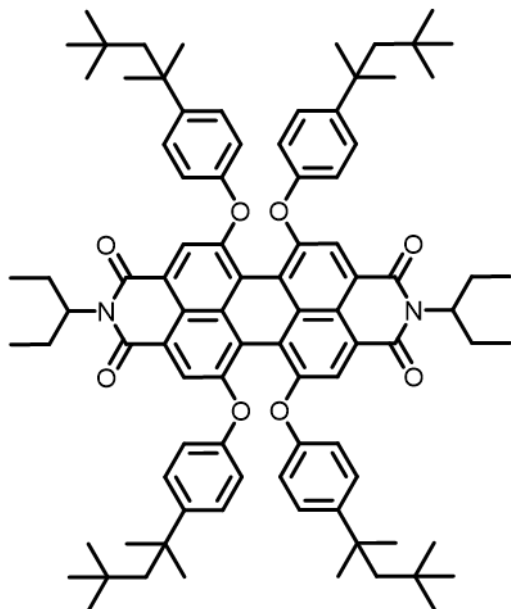
(10) (4 g, 7,55 mmol) and **3-aminopentane** (16 g, 183,6 mmol, 21 eq) were dissolved into **imidazole** (12 mL). The mixture was stirred at 160 °C for 4 hours.

After cooling, the solution was diluted into water and filtered. The solid was washed with water and dried in oven. The crude sample was purified by silica gel column chromatography using CH_2Cl_2 as eluent to yield **(11)** as an orange solid (4 g, 6,1 mmol, 80%).

Molecular formula: $C_{34}H_{26}Cl_4N_2O_4$ Molar Mass: $668.39 \text{ g mol}^{-1}$

$R_F=0,15$ (CH_2Cl_2 /Cyclohexane 1:2)

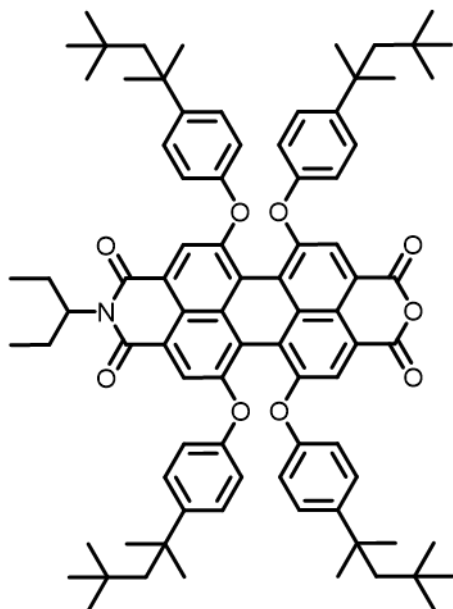
(PDI) *N,N'*-bis(ethylpropyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-octylphenol)perylene-3,4:9,10-tetracarboxylic acid bisimide



To a solution of **(11)** (2.0 g, 3.0 mmol) and K_2CO_3 (1.4 g, 9.8 mmol) in dry NMP (95 mL), **4-*tert*-octylphenol** (3.1 g, 15.0 mmol, 5 eq) was added and the mixture was stirred overnight at 120 °C under Ar atmosphere. After being cooled to room temperature, the reaction mixture was slowly dropped into 250 mL of 1 M **HCl** while being stirred. The precipitate was separated by filtration, and then washed successively with water and methanol. The crude product was purified by silica gel column chromatography using CH_2Cl_2 as eluent to afford **PDI** as a red solid (2.4 mg, 1.8 mmol, 60%).

Molecular formula: $\text{C}_{90}\text{H}_{110}\text{N}_2\text{O}_8$ Molar Mass: $1346.87 \text{ g mol}^{-1}$

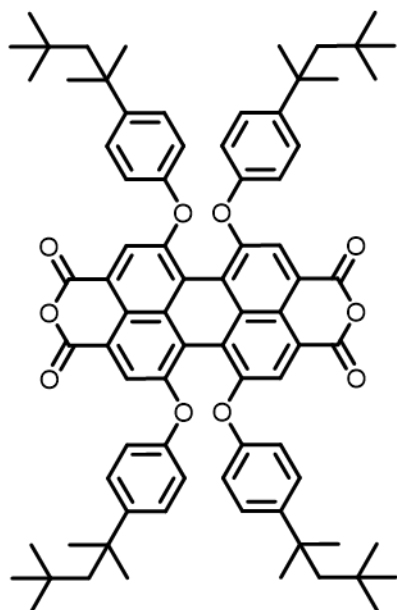
$R_f=0.55$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cyclohexane}$ 1:2) **$^1\text{H NMR}$** (400MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 8.06 (s, 4H), 7.33-7.31 (d, $J=12$ Hz, 8H), 6.90-6.87(d, $J=12$ Hz, 8H), 1.75 (s, 8H), 1.38-1.27 (br, 22H), 0.85-0.78 (br, 60H) **$^{13}\text{C NMR}$** (100MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 156.4, 153.2, 128.1, 119.9, 57.2, 38.6, 32.0, 30.2, 30.0, 25.3, 11.4. HRMS (MALDI): m/z **[M]⁺** calcd. for **[C₉₀H₁₁₀N₂O₈]⁺**: 1346.8257; found 1346.8216.

(12) *N,N'*-bis(ethylpropyl)-1,6,7,12-tetra(4-*tert*-octylphenol)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid imide anhydride

KOH (147 mg, 2.6 mmol) was added to a solution of **PDI** (1.0 g, 0.74 mmol) in a mixture of **tert-butylalcohol** (33 mL) and **water** (1.8 mL). The resulting solution was stirred at 100 °C for 3 h under Ar atmosphere. After cooling down the solution, aqueous solutions of **HCl** (6 M, 40 mL) and **AcOH** (12 mL) were added and stirred for 1 h at room temperature. The precipitate was filtered off, washed with water and methanol. The crude product was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/MeOH = 9/1), which afforded **(12)** as a red solid (190 mg, 0.15 mmol, 20%).

Molecular formula: C₈₅H₁₀₁NO₉ Molar Mass: 1280.74 g mol⁻¹

R_F=0,4 (CH₂Cl₂/hexane 1:2)

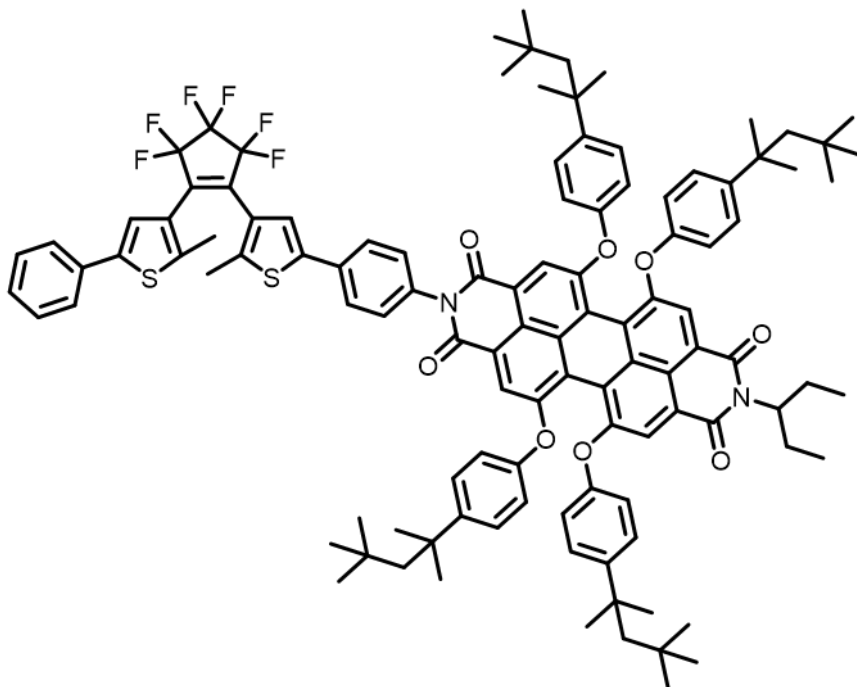
(13) 1,6,7,12-tetra(4-*tert*-octylphenol)perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride

KOH (150 mg, 2.6 mmol) was added to a solution of **PDI** (1.0 g, 0.74 mmol) in a mixture of **tert-butylalcohol** (33 mL) and **water** (1.8 mL). The resulting solution was stirred at 100 °C for 12 h under Ar atmosphere. After cooling down the solution, aqueous solutions of **HCl** (6 M, 40 mL) and **AcOH** (12 mL) were added and stirred for 6 h at room temperature. The precipitate was filtered off, washed with water and methanol to afford **(13)** as a red solid (800 mg, 66 mmol, 90%).

Molecular formula: C₈₀H₉₀O₁₀ Molar Mass: 1211.59 g mol⁻¹

R_F=0,2 (CH₂Cl₂/hexane 1:2)

14.3. Synthèses des dyades DAE-PDI, PDI-DAE-PDI et DAE-PDI-DAE

(DAE-PDI)

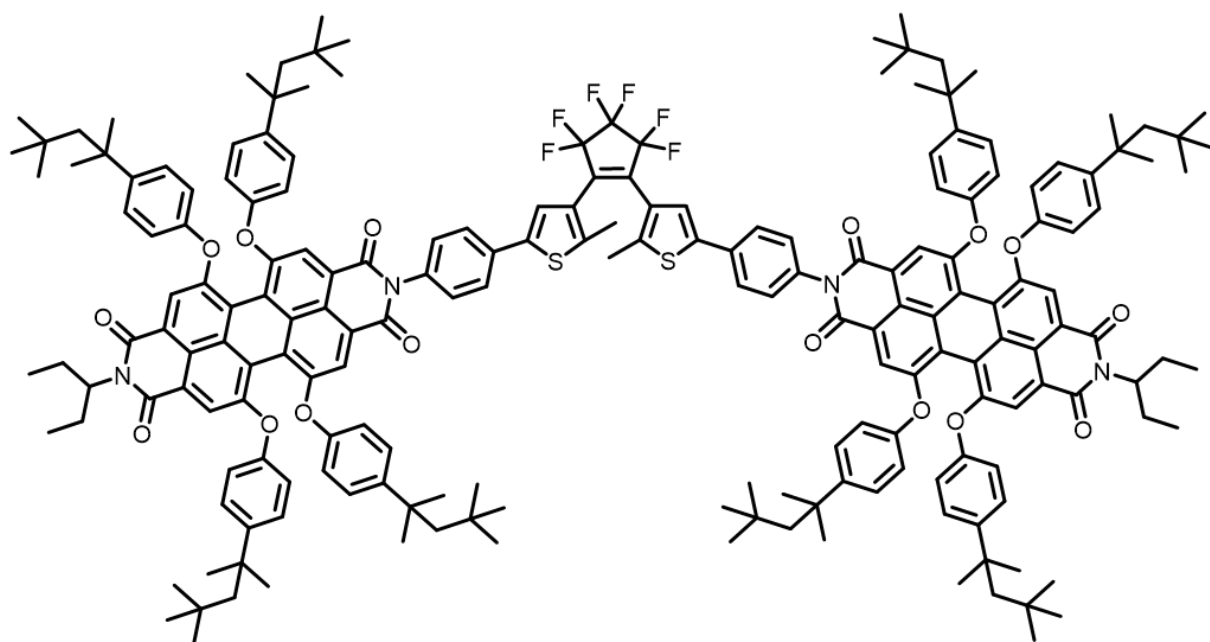
A solution of **(DAE-NH₂)** (50 mg, 93 μmol), **(12)** (130 mg, 101 μmol) and **zinc acetate** (15 mg, 80 μmol) in **quinoline** (4 ml) was heated at 155 °C for 20 h. After being cooled, the reaction mixture was poured into 2M HCl solution (50 mL) to give a precipitate. The

precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/hexane = 7/3) to give **DAE-PDI** dyad as a red-purple solid (148 mg, 84 μmol, 88%). This reaction was conducted by Prof. Fukaminato.

Molecular formula: C₁₁₂H₁₆₆F₆N₂O₈S₂ Molar Mass: 1796.28 g mol⁻¹

R_F= ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

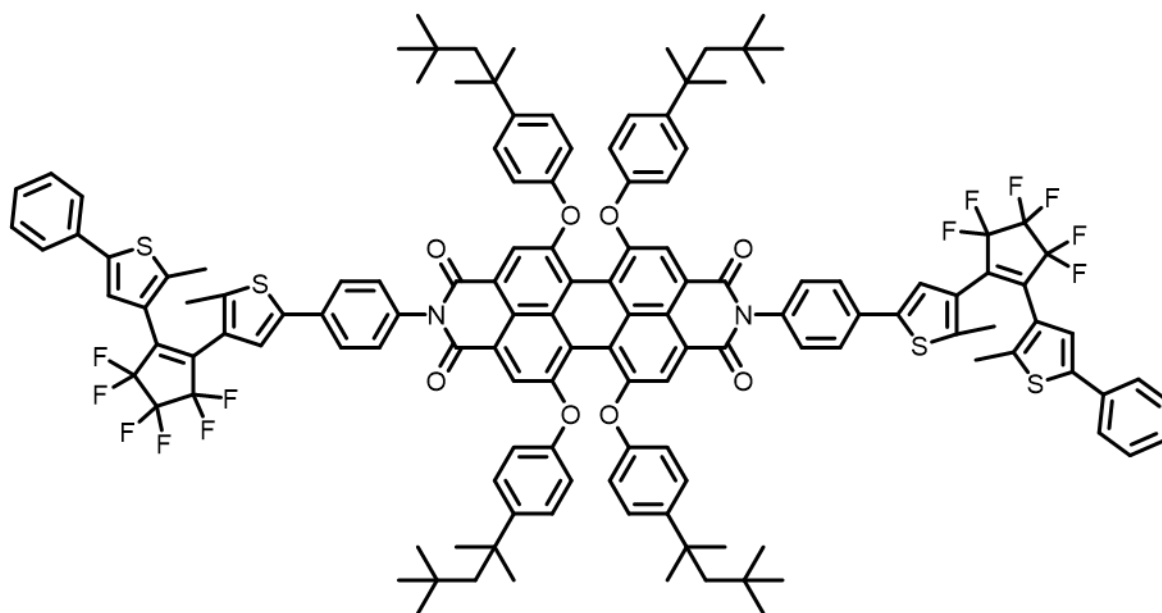
8.16 (s, 4H), 7.63 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.52 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.39-7.36 (m, 2H), 7.29-7.24 (m, 13H), 6.89-6.84 (m, 8H), 4.98-4.91 (m, 1H), 2.21-2.12 (m, 2H), 1.96 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 1.88-1.81 (m, 2H), 1.70 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 1.37 (s, 12H), 1.33 (s, 12H), 0.90-0.84 (m, 6H), 0.78 (s, 18H), 0.74 (s, 18H). ¹³C NMR (100MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 153.2, 147.1, 129.7, 129.4, 128.1, 126.7, 125.9, 120.0, 119.8, 57.2, 38.7, 32.7, 32.6, 32.0, 31.9, 31.7, 25.3, 14.7, 11.4. HRMS (MALDI): *m/z* [M]⁺ calcd. for [C₁₁₂H₁₆₆F₆N₂O₈S₂]⁺: 1794.8072; found 1794.8074.

(PDI-DAE-PDI)

A solution of **(DAE-(NH₂)₂)** (180 mg, 100 μmol), **(13)** (260 mg, 202 μmol) and **zinc acetate** (30 mg, 160 μmol) in **quinoline** (20 ml) was heated at 155 °C for 20 h. After being cooled, the reaction mixture was poured into 2M HCl solution (60 mL) to give a precipitate. The precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by silica gel column chromatography (CH₂Cl₂/hexane = 7/3) to give **PDI-DAE-PDI** dyad as a red-purple solid (130 mg, 40 μmol, 40%).

Molecular formula: C₁₉₇H₂₁₄F₆N₄O₁₆S₂ Molar Mass: 3072.00 g mol⁻¹

R_F=0.6 (CH₂Cl₂/Cyclohexane 1:2) **¹H NMR** (400 MHz, CD₂Cl₂): δ ppm δ 8.00 (s, 4H), 7.99 (s, 4H), 7.6 (d, *J*=8.0 Hz, 4H), 7.29 (s, 2H), 7.24-7.17 (m, 20 H), 6.82-6.78 (m, 16H), 4.85 (t, *J*=12.0 Hz), 2.10-2.05 (br, 4H), 1.89 (s, 6H), 1.76-1.73 (br, 3H), 1.28 (s, 24H), 1.24 (s, 24H), 0.75 (t, *J*=12.0 Hz, 12H), 0.69 (s, 36H), 0.64 (s, 36H). **¹³C NMR** (100MHz, CD₂Cl₂): δ ppm 162.5, 155.5, 155.2, 152.0, 146.0, 145.9, 141.6, 140.6, 134.4, 132.9, 132.2, 131.9, 128.6, 127.1, 126.9, 125.6, 125.0, 122.4, 121.6, 119.9, 119.0, 118.9, 118.7, 76.7, 56.7, 56.1, 37.4, 31.5, 30.8, 30.6, 30.4, 24.2, 13.6, 10.3. HRMS (MALDI): *m/z* **[M]⁺** calcd. for **[C₁₉₇H₂₁₄F₆N₄O₁₆S₂]⁺**: 3069.5395; found 3069.5281.

(DAE-PDI-DAE)

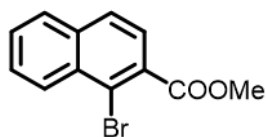
A solution of (**DAE-NH₂**) (200 mg, 383 μmol), (**13**) (211 mg, 174 μmol) and **zinc acetate** (40 mg, 210 μmol) in **quinoline** (40 ml) was heated at 155 °C for 20 h. After being cooled, the reaction mixture was poured into 2M HCl solution (40 mL) to give a precipitate. The precipitate was filtered and washed with water. The crude product was purified by silica gel column chromatography ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane} = 7/3$) to give **DAE-PDI-DAE** dyad as a red-purple solid (89 mg, 40 μmol , 10%).

Molecular formula: $\text{C}_{134}\text{H}_{122}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$ Molar Mass: 2244.68 g mol^{-1}

$R_f = 0.3$ (hexane/ CH_2Cl_2 2:1) **¹H NMR** (400 MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 8.14 (s, 4H), 7.70 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.57 (d, $J=8.0$ Hz, 4H), 7.41-7.38 (m, 6H), 7.34-7.28 (m, 16 H), 6.92 (d, $J=8.0$ Hz, 8H), 2.01 (s, 6H), 2.00 (s, 6H), 1.74 (s, 8H), 1.36 (s, 24H), 0.76 (s, 36H). **¹³C NMR** (100MHz, CD_2Cl_2): δ ppm 163.4, 156.3, 152.8, 146.9, 142.4, 141.3, 133.3, 129.4, 129.0, 127.8, 125.6, 122.7, 125.6, 122.7, 119.5, 116.3, 77.6, 57.0, 38.3, 32.3, 31.6, 31.4, 14.4. HRMS (MALDI): m/z **[M]⁺** calcd. for **[C₁₃₄H₁₂₂F₁₂N₂O₈S₄]⁺**: 2242.7887; found 2242.7921.

14.4. Synthèses des composés **Bn-Imd-TPA** et **Bn-Imd-Br**

(13) methyl 1-bromo-2-naphthoate

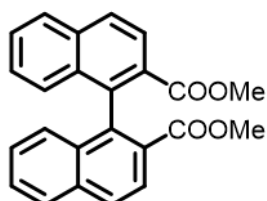


To a mixture of **2-naphthalenecarboxylic Acid** (510 mg, 2.03 mmol) in MeOH, was added **SOCl₂** (0.180 mL, 2.46 mmol) dropwise under cooling with ice water. Then the mixture was refluxed for 4 hours. The reaction was quenched by addition of water and the reaction mixture was extracted with toluene. The aqueous layer was extracted 3 times with toluene (20 mL each time). The organic layers were combined and washed successively by starued solution of **Na₂CO_{3(aq)}** (50 mL) and brine two times (50 mL each time), dried over hydrophobic filter, and evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂/hexane = 1/1 as eluent to give (13) as a yellow oil (415 mg, 1.57 mmol, 77%). The pure product is then put into the freezer to get a yellow solid.

Molecular formula: C₁₂H₉BrO₂ Molar Mass: 265.11 g mol⁻¹

R_F=0.6 (CH₂Cl₂) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.46 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.87-7.83 (m, 2H), 7.69-7.26 (m, 3H), 4.01 (s, 3H)

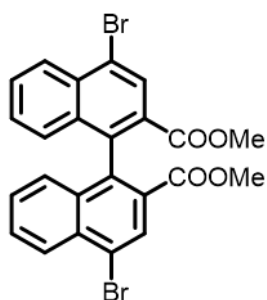
(14) dimethyl [1,1'-binaphthalene]-2,2'-dicarboxylate



A mixture of (13) (390 mg, 1.47 mmol) and **copper** powder (635 mg, 10 mmol) in DMF (1 mL) was stirred at 120°C overnight. The mixture was filtered through a pad of celite and washed with AcOEt. The filtrate was washed with water and the aqueous layer are washed 3 times with AcOEt (30 mL). The organic layers were gathered and washed with brine three times (30 mL each time), dried over hydrophobic filter and then evaporated to afford (14) as a white solid (267 mg, 1.47 mmol, 49%).

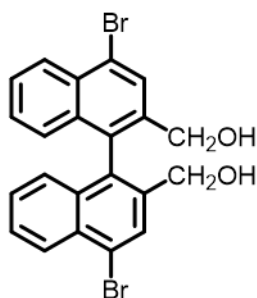
Molecular formula: C₂₄H₁₈O₄ Molar Mass: 370.40 g mol⁻¹

R_F=0.4 (CH₂Cl₂/hexane 3:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.18 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 8.10 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 7.94 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 7.51 (t, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.23 (t, *J*=7.0 Hz, 2H), 7.07 (d, *J*=8.0 Hz, 2H), 3.49 (s, 3H)

(15) dimethyl 4,4'-dibromo-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-dicarboxylate

Compound **(14)** (265 mg, 720 μmol) in 10 mL of CCl_4 was added dropwise to a refluxing solution of **Br₂** (0.085 mL, 1.44 mmol) and **Iron** (4.83 mg, 86 μmol) in CCl_4 (27 mL). After the addition, the mixture was stirred at reflux for 5 hours. The reaction was quenched by addition of a saturated aqueous solution of **Na₂S₂O₃**. The reaction mixture is filtered to remove iron. The organic layer was washed with brine three times, dried over hydrophobic filter and evaporated. The crude product was purified by silica gel column chromatography using $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane} = 3/1$ as eluent to give **(15)** as a white solid (156 mg, 295 μmol , 41%).
Molecular formula: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ Molar Mass: 528.20 g mol^{-1}

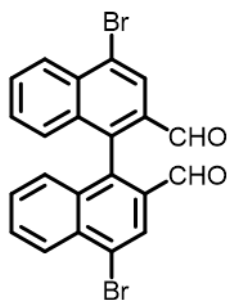
$R_f = 0.45$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ 3:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.53 (s, 2H), 8.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.66 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.30 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.06 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H), 3.56 (s, 6H)

(16) (4,4'-dibromo-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diyl)dimethanol

Anhydrous conditions are required. To a solution of **(15)** (120 mg, 227 μmol) in CH_2Cl_2 (25 mL), **diisobutylaluminium hydride** (1 M in CH_2Cl_2 , 1 mL, 908 μmol) was added at 0°C and the mixture was stirred for 2 hours at 0°C and then heated to room temperature for one hour. The reaction was quenched by addition of saturated solution of NH_4Cl . The layers are separated, the aqueous phase is extracted with AcOEt . The organic layers are gathered and washed with water and brine, dried over hydrophobic filter and then evaporated. **(16)** is obtained as white powder (100 mg, 200 μmol , 90%).

Molecular formula: $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_2$ Molar Mass: 472.18 g mol^{-1}

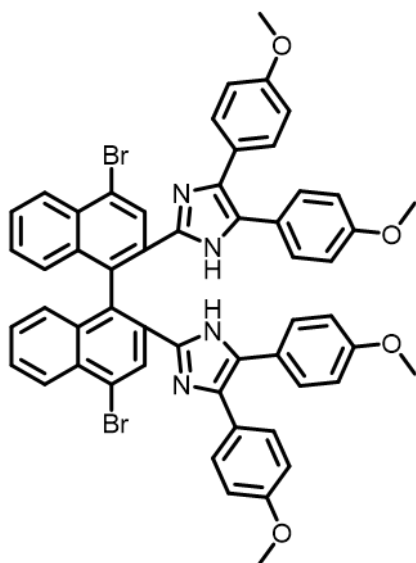
$R_f = 0.2$ (hexane/ AcOEt 3:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ 8.35 ppm (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 7.59 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.31 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 4.38 (d, $J = 11.5$ Hz, 2H), 4.12 (d, $J = 11.5$ Hz, 2H)

(17) 4,4'-dibromo-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-dicarbaldehyde

To a solution of **(16)** (75 mg, 158 μmol) in **CH₂Cl₂** (8 mL), Celite (160 mg) and **PCC** (200 mg, 927 μmol) were added and the mixture was stirred for 2 days. The crude mixture was stirred through celite. The filtrate was concentrated under reduced pressure and the crude was purified by silica gel column chromatography using hexane/AcOEt = 3/1 as eluent to give **(17)** as a yellow crystal (70 mg, 150 μmol , 94%).

Molecular formula: C₂₂H₁₂Br₂O₂ Molar Mass: 468.14 g mol⁻¹

R_F = 0.6 (hexane/AcOEt 3:1)

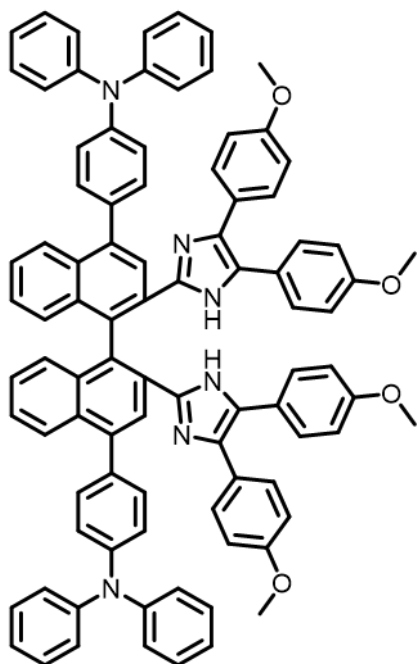
(18) 2,2'-(4,4'-dibromo-[1,1'-binaphthalene]-2,2'-diyl)bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazole)

Compound **(17)** (70 mg, 150 μmol), **p-anisil** (121 mg, 450 μmol) and **ammonium chloride** (920 mg, 12 mmol) were refluxed in AcOH for 14 hours. After cooling to room temperature, the reaction mixture was neutralized by addition of **NH₃** (aq). The precipitate was filtered, washed with water, dried over a hydrophobic filter and then evaporated. It was purified by silica gel column chromatography using AcOEt/CH₂Cl₂ = 1/5 and again by silica gel column chromatography using AcOEt/CH₂Cl₂ = 1/20 to give **(18)** as a red solid (70 mg, 74 μmol , 50%).

Molecular formula: C₅₄H₄₀Br₂N₄O₄ Molar Mass: 968.75 g mol⁻¹

R_F = 0.15 (CH₂Cl₂/AcOH 1:1) **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ ppm 12.98 (s, 2H), 8.62 (s, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.26 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.62 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.36 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.19 (br, 4H), 7.14 (br, 2H), 6.89 (br, 9H), 6.67 (br, 4H), 3.73 (s, 6H), 3.68 (s, 6H).

(19) 4,4'-(2,2'-bis(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-1H-imidazol-2-yl)-[1,1'-binaphthalene]-4,4'-diyl)bis(N,N-diphenylaniline)

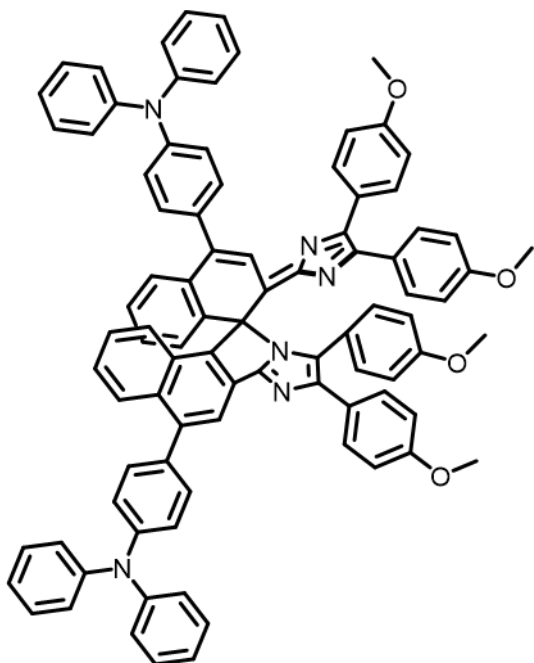


Under N₂ atmosphere (Freeze, pump and heat 4 times), compound **(18)** (70 mg, 0.073 mmol), **Sphos** (13 mg, 15 μmol), **Na₂CO₃** (52mg, 0.44 mmol), **Pd(OAc)₂** (8 mg, 12 mmol) and **boronic acid** (92 mg, 280 μmol) were dissolved into degassed THF (5 ml) and water (1mL). The mixture was stirred at 70°C for 16 hours. After a celite filtration, the filtrate was transferred into a separation funnel. The aqueous layer was washed with **AcOEt**, the organic layers were gathered, washed with brine and dried over hydrophobic filter. The crude sample was evaporated and was purified by silica gel column chromatography using CH₂Cl₂/AcOEt = 40/1. **(19)** as yellow solid is obtained (20 mg, 15.5 μmol, 23%).

Molecular formula: C₉₀H₆₈N₆O₄ Molar Mass: 1297.57 g mol⁻¹

R_F=0.5 (CH₂Cl₂/AcOEt 40:1) **¹H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ ppm 13.09 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 8.07 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.66 (d, *J*=8.5 Hz, 4H), 7.48 (t, *J*=7.5 Hz, 3H), 7.39 (t, *J*=8.0 Hz, 9H), 7.31 (t, *J*=7.5 Hz, 3H), 7.21 (d, *J*=8.5 Hz, 5H), 7.17 (d, *J*=7.5 Hz, 11H), 7.12 (d, *J*=7.5 Hz, 6H), 7.02 (d, *J*=7.5 Hz, 3H), 6.84 (d, *J*=7.0 Hz, 3H), 6.64 (d, *J*=7.5 Hz, 3H), 3.71 (s, 6H), 3.63 (s, 6H).

Bn-Imd-TPA (S)-4,4'-(2'-(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-8,9-bis(4-methoxyphenyl)-2'H-spiro[benzo[e]imidazo[2,1-a]isoindole-11,1'-naphthalene]-4',5-diy)bis(N,N-diphenylaniline)



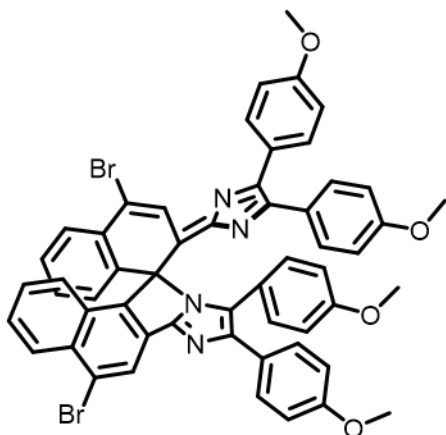
A solution of (**19**) (18 mg, 14 μmol) in benzene (10 mL) was put under N_2 atmosphere. A solution of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.8 g) and KOH (250 mg) in water (5 mL) was put under N_2 atmosphere. The aqueous layer was added to the organic one and the mixture was stirred overnight. The layers were separated, the aqueous one was extracted by AcOEt. The organic layers were gathered and washed with brine. The crude product is purified by preparative thin layer chromatography using

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ =60/1 as eluent to give **Bn-Imd-TPA** as a purple solid (18 mg, 13 μmol , 92%).

Molecular formula: $\text{C}_{90}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4$ Molar Mass: 1295.56 g mol^{-1}

$R_f=0.4$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ 40:1) **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.25 (s, 1H), 7.99 (s, 2H), 7.58-7.51 (m, 4H), 7.47 (t, $J=7.5$ Hz, 4H), 7.42 (t, $J=9.5$ Hz, 5H), 7.35-7.29 (m, 12H), 7.20 (d, $J=8.0$ Hz, 9H), 7.17(d, $J=7$ Hz, 3H), 7.11 (d, $J=7.5$ Hz, 2H), 7.06 (t, $J=7.5$ Hz, 3H), 6.84 (d, $J=8.5$ Hz, 1H), 6.77 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.73 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 6.55 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 3.66 (s, 3H). **$^{13}\text{C NMR}$** (100MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ ppm 131.0, 130.9, 130.7, 129.8, 129.7, 129.6, 124.7, 124.6, 123.6, 123.5, 113.9, 113.6, 54.9. HRMS (ESI): m/z [**$\text{M}+\text{H}$**]⁺ calcd. for [**$\text{C}_{90}\text{H}_{66}\text{N}_6\text{O}_4+\text{H}$**]⁺: 1295.5224; found 1295.5255.

Bn-Imd-Br (S)-2'-(4,5-bis(4-methoxyphenyl)-2H-imidazol-2-ylidene)-4',5-dibromo-8,9-bis(4-methoxyphenyl)-2'H-spiro[benzo[e]imidazo[2,1-a]isoindole-11,1'-naphthalene]



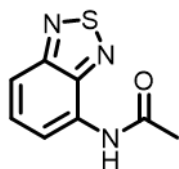
A solution of (**19**) (75 mg) in benzene (20 mL) was put under N₂ atmosphere. A solution of **K₃[Fe(CN)₆]** (5.3 g) and **KOH** (2.5 g) in water (25 mL) was put under N₂ atmosphere. The aqueous layer was added to the organic one and the mixture was stirred overnight. The layers were separated, the aqueous one was extracted by benzene. The organic layers were gathered and washed with brine. The crude product is purified by preparative thin layer chromatography using CH₂Cl₂/AcOEt =20/1 as eluent to give **Bn-Imd-Br** as a red solid (55 mg).

Molecular formula: C₅₄H₃₈Br₂N₄O Molar Mass: 966.73 g mol⁻¹

R_F= 0.5 (CH₂Cl₂/AcOEt 20:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 8.58 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.22 (d, *J*=8.5 Hz, 1H), 7.77 (d, *J*=7.5 Hz, 1H), 7.50 (t, *J*=8.5 Hz, 5H), 7.38 (dd, *J*=9 Hz, 3H), 7.34 (t, *J*=7.5 Hz, 2H), 7.13 (t, *J*=7 Hz, 1H), 6.88 (d, *J*=7.0 Hz, 3H), 6.89-6.86 (m, 2H), 6.81 (dd, *J*=4.5 Hz, 2H), 6.73 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 6.60 (d, *J*=9.0 Hz, 2H), 6.44 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.73 (s, 3H). **¹³C NMR** (100MHz, DMSO-*d*₆): δ ppm 131.1, 130.1, 130.0, 129.8, 127.4, 114.9, 114.1, 113.6, 55.2, 55.1, 55.0. HRMS (ESI): *m/z* [**M+H**]⁺ calcd. for [**C₅₄H₃₈Br₂N₄O₄ +H**]⁺: 965.1325/967.1325; found 965.1365/967.1385.

14.5. Synthèse du **BTD-amide**

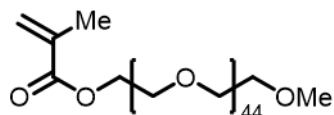
BTD-amide *N*-(benzo[*c*][1,2,5]thiadiazol-4-yl)acetamide



Acetic anhydride (125 μ L, 1.25 mmol, 2 eq) is added dropwise to a solution of **benzothiadazole-amine** (100 mg, 0.63 mmol) in pyridine (5 mL). After stirring for 16 hours, the mixture is concentrated under reduce pressure. Then CH_2Cl_2 and water are added. The aqueous layer the mixture was extracted with CH_2Cl_2 . The organic layers were gathered, washed with brine, dried over Na_2SO_4 and then evaporated. The crude mixture was purified by silica gel column chromatography using (AcOEt/PE 1:1) as eluent to obtain **BTD-amide** as a white solid (100 mg, 0.5 mmol, 72%).

Molecular formula: $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{OS}$ Molar Mass: $193.22 \text{ g mol}^{-1}$

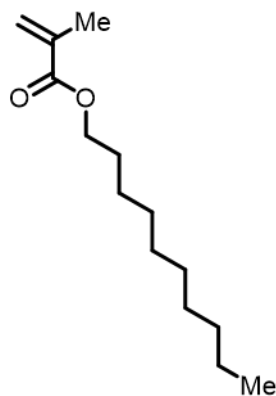
$R_f = 0.3$ (AcOEt/PE 1:1) **$^1\text{H NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.47 (d, $J=7.0$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J=9.0$ Hz, 1H), 7.60 (dd, $J=9$ Hz and 7.5 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H).

14.6. Synthèse des composés **m1**, **m2** et **P1****m1** decyl methacrylate

A solution of **DCC** (2.3 g, 11 mmol) in **CH₂Cl₂** (20mL) was added dropwise to a solution of **1-decanol** (1.5 g, 10 mmol), **DMAP** (232 mg, 2 mmol), and **methacrylic acid** (816 mg, 10 mmol) in **CH₂Cl₂** (60 mL) at 0 °C under Ar atmosphere. The reaction mixture was allowed to warm to ambient temperature and was stirred for 24 h. The resulting precipitate was filtered off, and the solvent was distilled off under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography using (hexane/AcOEt 2:1) as eluant to give **m1** as colorless oil (1.9 g, 8.8 mmol, 80%).

Molecular formula: C₁₄H₂₆O₂ Molar Mass: 226.19 g mol⁻¹

R_F= 0.9 (hexane/AcOEt 2:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 6.07 (s, 1H), 5.51 (s, 1H), 4.12 (t, J=7 Hz, 3H), 1.92 (s, 1H), 1.70-1.60 (m, 2H), 1.40-1.20 (m, 14H), 0.86 (t, J=7 Hz, 1H).

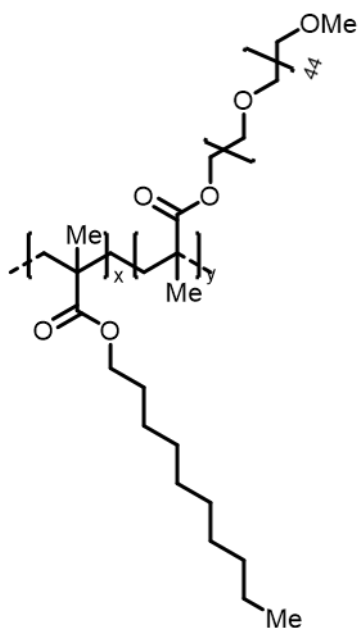
m2

A solution of **DCC** (1.2 g, 3.6 mmol) in **CH₂Cl₂** (20 mL) was added dropwise to a solution of **poly(ethylene glycol) monomethyl ether** (Mn = 2000, 10 g, 5 mmol), **DMAP** (244 mg, 2 mmol), and **methacrylic acid** (860 mg, 10 mmol) in **CH₂Cl₂** (80 mL) maintained at 0 °C under Ar atmosphere. The resulting precipitate was filtered off, and the solvent was distilled off under reduced pressure. The residue was purified by silica gel column chromatography using (CHCl₃/MeOH 19:1) as eluant to give **m2** as a white solid (5g, 5mmol, 50%).

Molecular formula: C₉₅H₁₈₈O₄₇ Molar Mass: 2081.23 g mol⁻¹

R_F= 0.77 (CHCl₃/MeOH 19:1) **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ ppm 6.13 (s, 1H), 5.57 (s, 1H), 4.30-4.28 (t, J=8 Hz, 2H), 3.88-3.54 (m, 180H), 3.37 (s, 1H), 1.94 (s, 1H).

P3



A solution of **m1** (73 mg, 0.3 mmol), **m2** (1 g, 0.5 mmol), and **AIBN** (3 mg, 0.03 mmol) in degassed THF (8 mL) was heated for 72 h at 75 °C under Ar atmosphere in a sealed vial. After the solution was cooled to ambient temperature, the reaction mixture was transferred to a centrifuge tube and diluted with THF to a total volume of 10 mL. 5 mL of hexane was added in portions of 1 mL, and the tube was shaken vigorously after each addition and the formation of a precipitate was clearly observed. After centrifugation, the oily layer at the bottom of the tube was separated from the supernatant and dissolved in

THF (10 mL). 5 mL of hexane was added in portions of 1 mL, and the tube was shaken vigorously after each addition and the formation of a precipitate was clearly observed. After centrifugation, the oily residue was separated from the supernatant and dried under reduced pressure to give **7** (0.2 g, 0.05 mmol, 10%) as a white solid

Molecular formula: $C_{112}H_{222}O_{49}$ Molar Mass: $2351.49 \text{ g mol}^{-1}$

Annexes

1.	PRINCIPE DE L'ANISOTROPIE DE FLUORESCENCE STATIONNAIRE	340
1.1.	Définition de l'anisotropie	340
1.2.	Théorie de l'anisotropie	341
1.3.	Causes de dépolarisation	344
1.4.	Mesure d'anisotropie	345
2.	IMAGES AFM ET DISTRIBUTIONS DE TAILLES AFM, NTA ET DLS POUR LES DYADES DAE/PDI	347
2.1.	DAE	347
2.2.	PDI	348
2.3.	DAE-PDI-DAE	349
3.	CALCULS TD-DFT DYADES DAE/PDI	350
3.1.	DAE-PDI-DAE	350
3.2.	PDI-DAE-PDI	351

1. Principe de l'anisotropie de fluorescence stationnaire

1.1. Définition de l'anisotropie

Pour mesurer l'anisotropie de fluorescence, l'échantillon est excité avec une lumière polarisée rectiligne verticale comme le présente le Schéma 16. Puis un polariseur est placé devant le détecteur et deux mesures sont réalisées pour des polarisations bien particulières. La première est lorsque le polariseur en émission est orienté de manière parallèle (\parallel) à la polarisation de la lumière d'excitation, on mesure alors l'intensité I_{\parallel} . De la même manière, lorsque le polariseur en émission est placé perpendiculairement (\perp) à la polarisation du faisceau d'excitation, on mesure alors l'intensité I_{\perp} . Ces valeurs permettent alors de définir l'anisotropie r comme :

$$r = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} \quad (\text{A.1})$$

L'anisotropie est une grandeur qui est indépendante de l'intensité totale de l'échantillon, car la différence entre intensité parallèle I_{\parallel} et intensité perpendiculaire I_{\perp} est normalisée par l'intensité totale. En effet, dans ce cas l'intensité totale I_T vaut $(I_{\parallel} + 2I_{\perp})$. Ceci s'explique par le fait que $I_T = I_x + I_y + I_z$. Si l'on se réfère au Schéma 16, on remarque que $I_z = I_{\parallel}$ et que $I_x = I_y = I_{\perp}$.

Ainsi, lorsque $I_{\perp} = 0$, on obtient une valeur d'anisotropie $r = 1$. Cette valeur ne peut pas être observée pour un échantillon homogène avec des orientations aléatoires, la valeur d'anisotropie étant forcément plus faible à cause de la dépendance angulaire de la photosélection. Les valeurs possibles pour l'anisotropie pour un échantillon homogène aléatoire seront explicitées dans le paragraphe suivant.

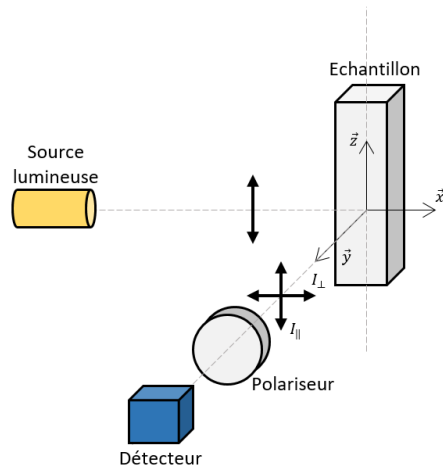


Schéma 16. Schéma de principe de la mesure de l'anisotropie de fluorescence.

1.2. Théorie de l'anisotropie

Si l'on considère un fluorophore linéaire orienté suivant un angle θ par rapport à l'axe z et un angle Φ par rapport à l'axe y , comme le montre le Schéma 17, on peut alors exprimer les intensités parallèles et perpendiculaires émises en utilisant le fait que ces dernières sont proportionnelles à leurs projections suivants les axes. Ainsi, on peut donc exprimer :

$$I_{\parallel}(\theta, \Phi) = \cos^2(\theta) \quad (\text{A.2})$$

$$I_{\perp}(\theta, \Phi) = \sin^2(\theta)\sin^2(\Phi) \quad (\text{A.3})$$

En considérant maintenant une orientation aléatoire de molécules excitées avec une lumière polarisée, il est possible d'obtenir une valeur d'anisotropie en réalisant des moyennes par rapport aux angles θ et Φ . En considérant une excitation polarisée rectilignement suivant l'axe z vertical, tous les fluorophores orientés avec un angle Φ par rapport à l'axe y ont alors la même probabilité d'être photosélectionnés. Ainsi, on peut réaliser la moyenne du terme $\sin^2(\Phi)$ de 0 à 2π qui vaut :

$$\langle \sin^2(\Phi) \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \sin^2\Phi d\Phi}{\int_0^{2\pi} d\Phi} = \frac{1}{2} \quad (\text{A.4})$$

Ce qui permet alors d'exprimer :

$$I_{\parallel}(\theta) = \cos^2(\theta) \quad (\text{A.5})$$

$$I_{\perp}(\theta) = \frac{1}{2} \sin^2(\theta) \quad (\text{A.6})$$

On peut également considérer que les fluorophores sont distribués aléatoirement par rapport à l'axe z avec une probabilité $f(\theta)$. On peut alors exprimer :

$$I_{\parallel} = \int_0^{\pi/2} f(\theta) \cos^2 \theta d\theta = k \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (\text{A.7})$$

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} f(\theta) \sin^2 \theta d\theta = \frac{k}{2} \langle \sin^2 \theta \rangle \quad (\text{A.8})$$

Avec $f(\theta)d\theta$ la probabilité que l'un des fluorophores soit orienté entre l'angle θ et $\theta+d\theta$, et k une constante propre à l'instrument de mesure. On peut alors poser :

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi/2} f(\theta) d\theta} \quad (\text{A.9})$$

En utilisant l'identité trigonométrique on peut alors exprimer l'anisotropie comme :

$$r = \frac{3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (\text{A.10})$$

L'anisotropie est alors déterminée par la valeur moyenne de $\cos^2(\theta)$ par rapport à l'angle entre l'émission et l'axe z. Si on considère maintenant une lumière polarisée rectilignement en excitation, ce sont les molécules qui ont leur moment dipolaire en absorption qui est colinéaire à la polarisation du faisceau d'excitation qui ont le plus de chance d'être excités. Les fluorophores qui possèdent un angle θ par rapport à l'axe z (direction de polarisation de la lumière d'excitation) ont une chance d'être excités proportionnelle à $\sin(\theta)\cos^2(\theta)$, comme le montre le Schéma 17. Ce phénomène est appelé photosélection. Ainsi, on peut exprimer la distribution de molécules excitées par la lumière polarisée suivant l'axe z comme :

$$f(\theta)d\theta = \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (\text{A.11})$$

Ceci nous permet alors d'exprimer le terme $\langle \cos^2\theta \rangle$ dans le cadre ou les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission comme :

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2\theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\pi} f(\theta) d\theta} = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2\theta \cos^2\theta \sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi} \cos^2\theta \sin\theta d\theta} = \frac{3}{5} \quad (\text{A.12})$$

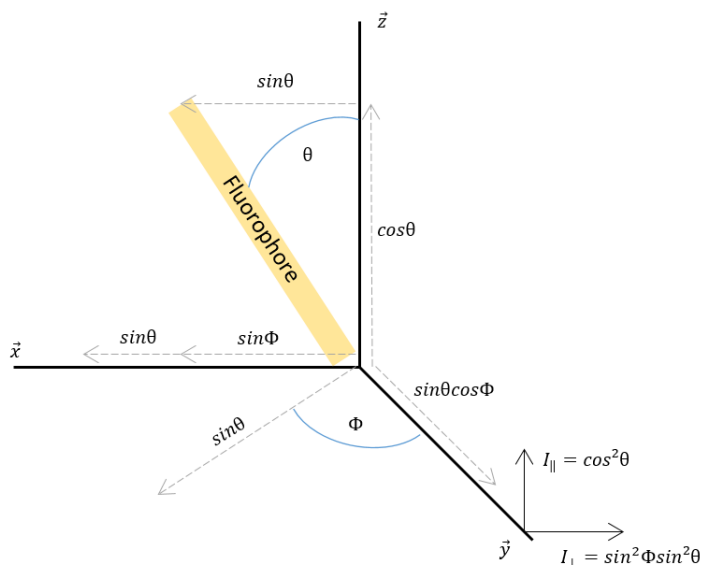


Schéma 17. Valeurs des intensités émises par un fluorophore en système de coordonnées cartésiennes.

D'après les équations (3.12) et (3.14), l'anisotropie maximale vaut alors 0,4 ce qui est en dessous de la valeur de 1 présentée précédemment pour une molécule avec des moments de transitions colinéaires à l'axe de polarisation de la lumière d'émission. Si expérimentalement une valeur d'anisotropie est supérieure à 0,4, cela traduit une diffusion au sein de la solution ou une excitation multiphotonique.

Jusqu'à présent, nous avons considéré que les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission étaient colinéaires, ce qui n'est pas vérifié pour de nombreux fluorophores, et très peu possèdent une anisotropie de fluorescence de 0,4. Si l'on considère que l'angle entre le moment de transition dipolaire en absorption et en émission est β , on peut alors comme précédemment, exprimer l'anisotropie comme $\frac{3\cos^2\beta-1}{2}$. Ce résultat est obtenu en adaptant ce qui a été fait pour les fluorophores possédant un angle θ par rapport à l'axe z. En tenant compte que l'anisotropie ne peut pas excéder 0,4 (soit 2/5), on peut alors exprimer l'anisotropie d'un fluorophore comme :

$$r = \frac{2}{5} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right) \quad (\text{A.13})$$

On peut alors noter que les valeurs de r sont bornées entre 0,4 et -0,2. Ces valeurs d'anisotropie peuvent être reliées à β , et le Tableau 33 répertorie quelques valeurs de r et les valeurs de β correspondantes.

Tableau 33. Correspondance entre anisotropie de fluorescence r et β l'angle entre les moments de transition dipolaires en absorption et émission.

r	0.4	0.1	0	-0.2
β (°)	0	45	54.7	90

Pour $r = 0,4$, les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission sont colinéaires. En revanche, pour $r = -0,2$, les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission sont orthogonaux. Lorsque la valeur de r est nulle, cela correspond à une valeur de $\beta = 54,7^\circ$ qui est la valeur de l'angle magique.

1.3. Causes de dépolarisation

Nous avons vu qu'un angle β entre les moments de transitions dipolaires en absorption et en émission peut amener à une diminution de la valeur d'anisotropie. L'anisotropie est nulle pour un angle $\beta = 54,7^\circ$ mais d'autres facteurs peuvent conduire à réduire l'anisotropie. On distingue alors deux principales causes.

La première est la diffusion rotationnelle des fluorophores, qui représente une cause importante de dépolarisation. En effet, si entre le moment où le fluorophore absorbe et émet son signal de fluorescence, ce dernier a eu le temps de diffuser (notamment changement d'orientation), une dépolarisation plus importante a lieu. Pour éviter cette diffusion rotationnelle, les mesures d'anisotropie en solution sont réalisées dans un solvant visqueux, le propylène glycol, à une température de -55°C . À cette température, le solvant est gelé et forme un verre transparent, ce qui empêche la rotation et diffusion des molécules au sein du milieu tout en permettant la réalisation de la mesure. Pour les NPs, on peut utiliser l'équation de Perrin qui fait intervenir une corrélation rotationnelle θ_{rot} définie comme :

$$\theta_{rot} = \frac{\eta V}{k_B T} \quad (\text{A.14})$$

Avec η le coefficient de viscosité du milieu, V le volume de l'objet considéré, k_B la constante de Boltzmann et T la température à laquelle la mesure est réalisée. Ce temps doit alors être comparé à la durée de vie τ_{flu} de la molécule fluorescente. Si $\theta_{rot} > \tau_{flu}$, la molécule est plus rapide à émettre qu'à se mouvoir, alors la rotation n'a pas d'effet sur l'anisotropie de fluorescence. En revanche, si $\theta_{rot} < \tau_{flu}$ la rotation de la molécule est plus rapide que l'émission de fluorescence, la rotation peut alors induire une dépolarisation de l'anisotropie. Dans notre cas, en considérant une valeur de $\eta = 1.005 \times 10^{-3} \text{ Pl}$ pour l'eau à 25 °C, et en considérant que les NPs ont un rayon (au minimum) de 60 nm, on trouve alors $\theta_{rot} \sim 200 \mu\text{s}$.

Cette valeur de θ_{rot} est donc beaucoup plus grande devant la valeur de la durée de vie du PDI ($\tau_{flu} \sim 6 \text{ ns}$). Il n'est donc pas nécessaire de réaliser les mesures de d'anisotropie pour les NPs à basse température dans un solvant visqueux car l'émission de fluorescence est environ 10^5 fois plus rapide que la rotation de la NPs dans l'eau à température ambiante.

La deuxième cause de dépolarisation est un homo-transfert d'énergie résonant qui peut avoir lieu entre fluorophores. Lorsque l'énergie migre d'un fluorophore à un autre, cela s'accompagne d'une diminution de 96% de l'anisotropie initiale. Pour que cet homo-transfert d'énergie n'ait pas lieu, on se place en milieu diluée. Il est rapporté dans la littérature qu'un tel transfert d'énergie résonant à lieu pour des concentrations proches de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Pour que ce phénomène de transfert d'énergie résonant ne se produise pas en solution, les concentrations des dyades et de la molécule **PDI** sont faibles de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. En revanche, en NPs, les molécules sont très proches les unes des autres et un homo-transfert d'énergie peut avoir lieu conduisant à une dépolarisation.

1.4. *Mesure d'anisotropie*

Jusqu'à présent, nous avons considéré que le détecteur du signal de fluorescence possédait la même sensibilité quel que soit la polarisation de la lumière détectée. Or, sa sensibilité dépend de la polarisation de la lumière. Considérons que I_{VV} est l'intensité de fluorescence détectée avec un polariseur vertical en excitation et vertical en émission, I_{VH} l'intensité de fluorescence détectée avec un polariseur vertical en excitation et horizontal en émission, I_{HV} l'intensité de fluorescence détectée avec un polariseur horizontal en excitation et un vertical en émission et I_{HH} l'intensité de fluorescence détectée avec un polariseur horizontal en excitation et en détection. On peut alors exprimer :

$$I_{VV} = k_V S_V I_{\parallel} \quad (\text{A.15})$$

$$I_{VH} = k_H S_H I_{\perp} \quad (\text{A.16})$$

Ou k_V et k_H sont des constantes instrumentales pour des polarisations respectivement verticales et horizontales et S_V et S_H les sensibilités du détecteur respectivement verticale et horizontale.

On peut alors introduire le facteur G (ou facteur de réseau), qui va tenir compte du fait que les optiques et les détecteurs n'interagissent pas de la même façon avec une lumière polarisée rectiligne horizontale ou verticale. G est défini comme :

$$G = \frac{k_V S_V}{k_H S_H} \quad (\text{A.17})$$

On remarque également que G peut s'exprimer en fonction de I_{HV} et I_{HH} :

$$\frac{I_{HV}}{I_{HH}} = \frac{k_V S_V I_{\perp}}{k_H S_H I_{\perp}} = G \quad (\text{A.18})$$

Ainsi, on peut donc exprimer l'anisotropie en tenant compte du facteur G sous la forme :

$$r = \frac{I_{VV} - G \times I_{VH}}{I_{VV} + 2G \times I_{VH}} \quad (\text{A.19})$$

Expérimentalement, cela se traduit par le fait qu'il est nécessaire de mesurer quatre valeurs d'intensité de fluorescence, I_{VV} , I_{VH} , I_{HV} et I_{HH} avec des polariseurs parallèles et croisés, ce qui permet d'obtenir les valeurs r en fonction de la longueur d'onde.

2. Images AFM et distributions de tailles AFM, NTA et DLS pour les dyades DAE/PDI

2.1. DAE

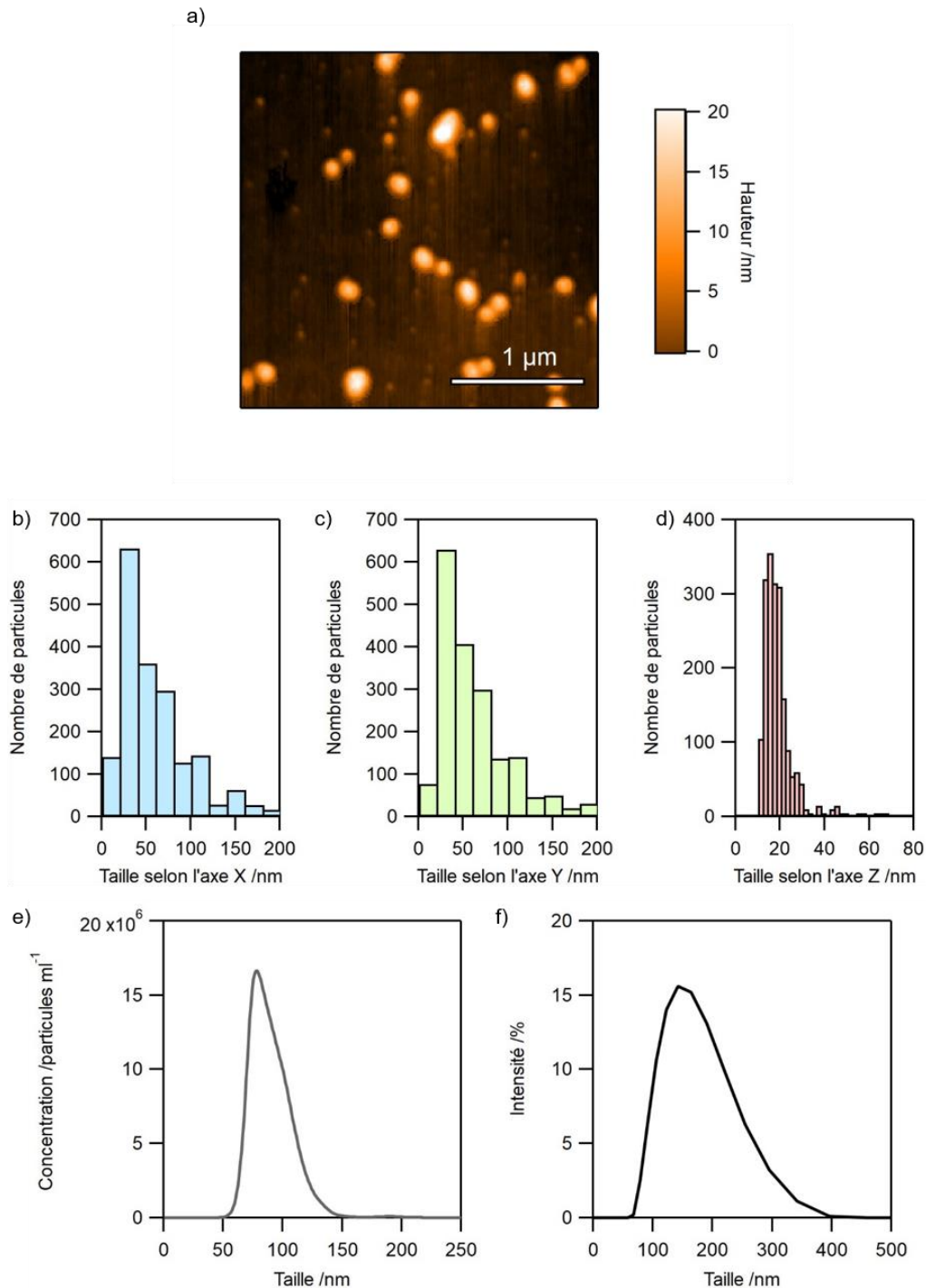


Figure 173. a) Image de **DAE** en NPs par AFM (NPs déposées sur lamelle de verre). Distribution de tailles obtenue par AFM selon les axes b) X (barres bleues), c) Y (barres vertes) et d) Z (barres rouges) pour **DAE**. f) Concentration de particules par mL en fonction de la taille obtenue par NTA. g) Distribution de tailles obtenue par DLS.

2.2. PDI

a)

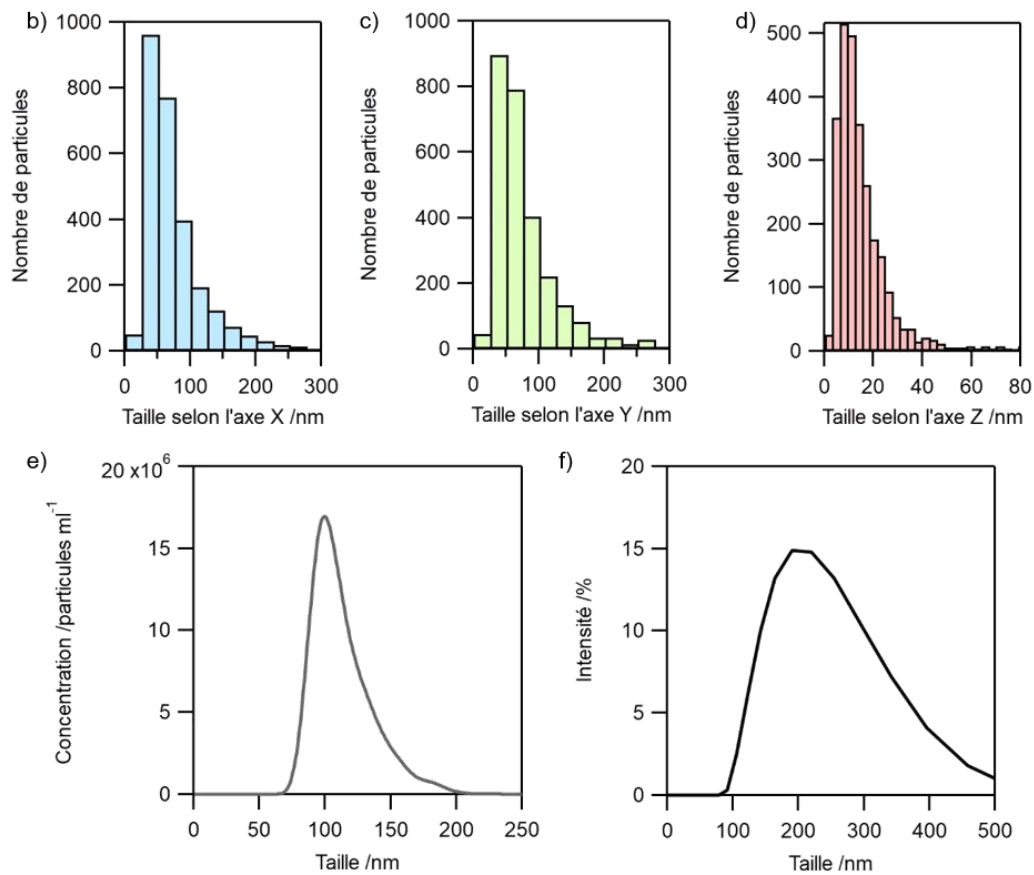
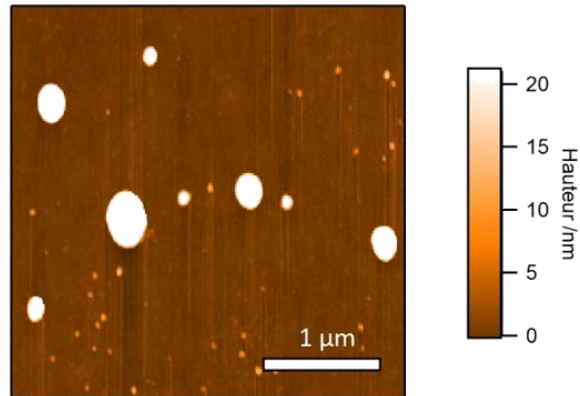


Figure 174. a) Image de **PDI** en NPs par AFM (NPs déposées sur lamelle de verre). Distribution de tailles obtenue par AFM selon les axes b) X (barres bleues), c) Y (barres vertes) et d) Z (barres rouges) pour **PDI**. f) Concentration de particules par mL en fonction de la taille obtenue par NTA. g) Distribution de tailles obtenue par DLS.

2.3. DAE-PDI-DAE

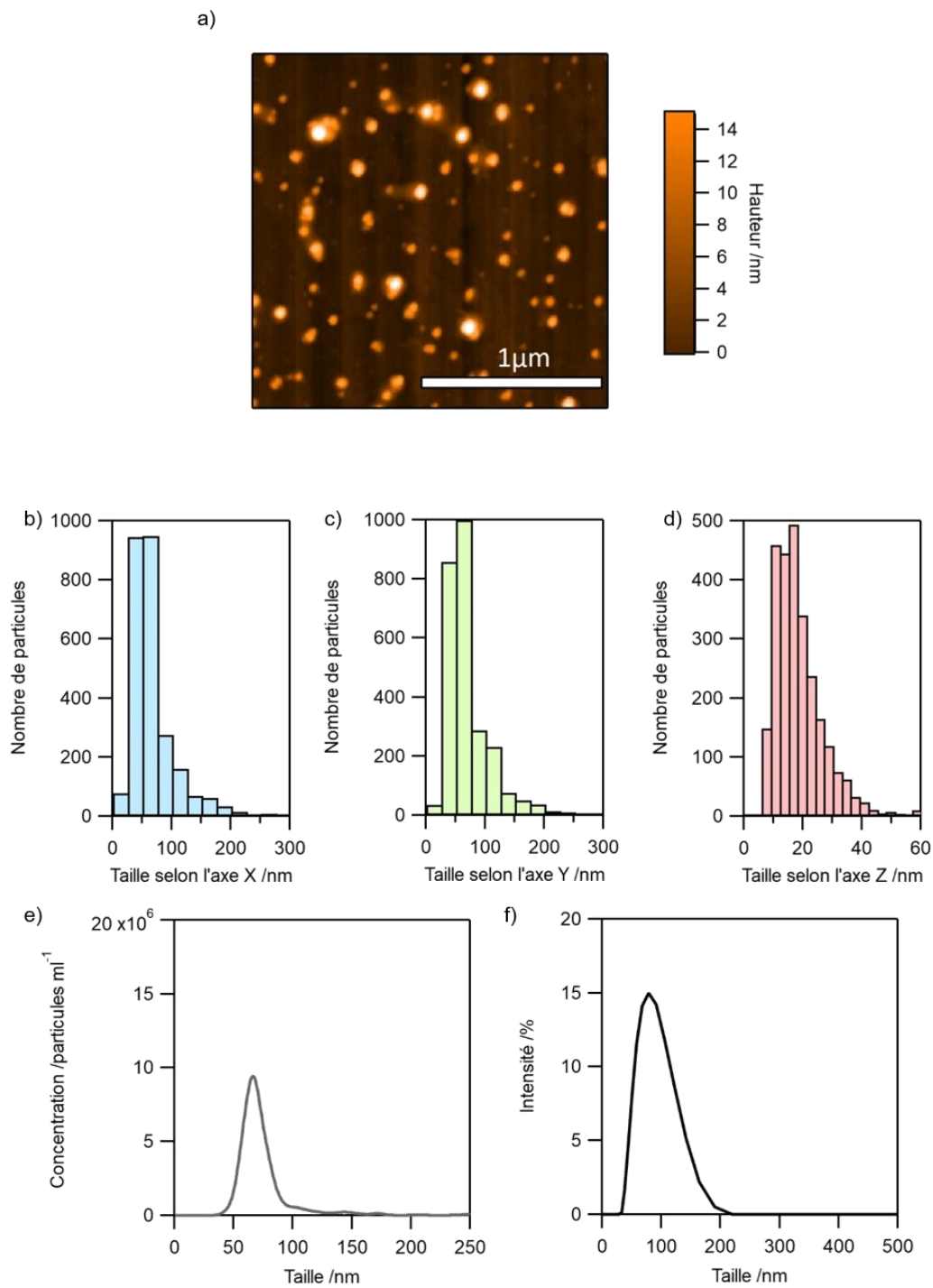


Figure 175. a) Image de **DAE-PDI-DAE** en NPs par AFM (NPs déposées sur lamelle de verre). Distribution de tailles obtenue par AFM selon les axes b) X (barres bleues), c) Y (barres vertes) et d) Z (barres rouges) pour **DAE-PDI-DAE**. f) Concentration de particules par mL en fonction de la taille obtenue par NTA. g) Distribution de tailles obtenue par DLS.

3. Calculs TD-DFT dyades DAE/PDI

3.1. DAE-PDI-DAE

Comme pour la dyade **DAE-PDI**, les premières transitions électroniques de la dyade électronique **DAE-PDI-DAE** ont été calculé au niveau de théorie B3LYP-6-31G(d,p) dans le vide et sont présentées en Figure 176. On remarque que la LUMO+1 et HOMO sont dégénérées chacune à deux OM.

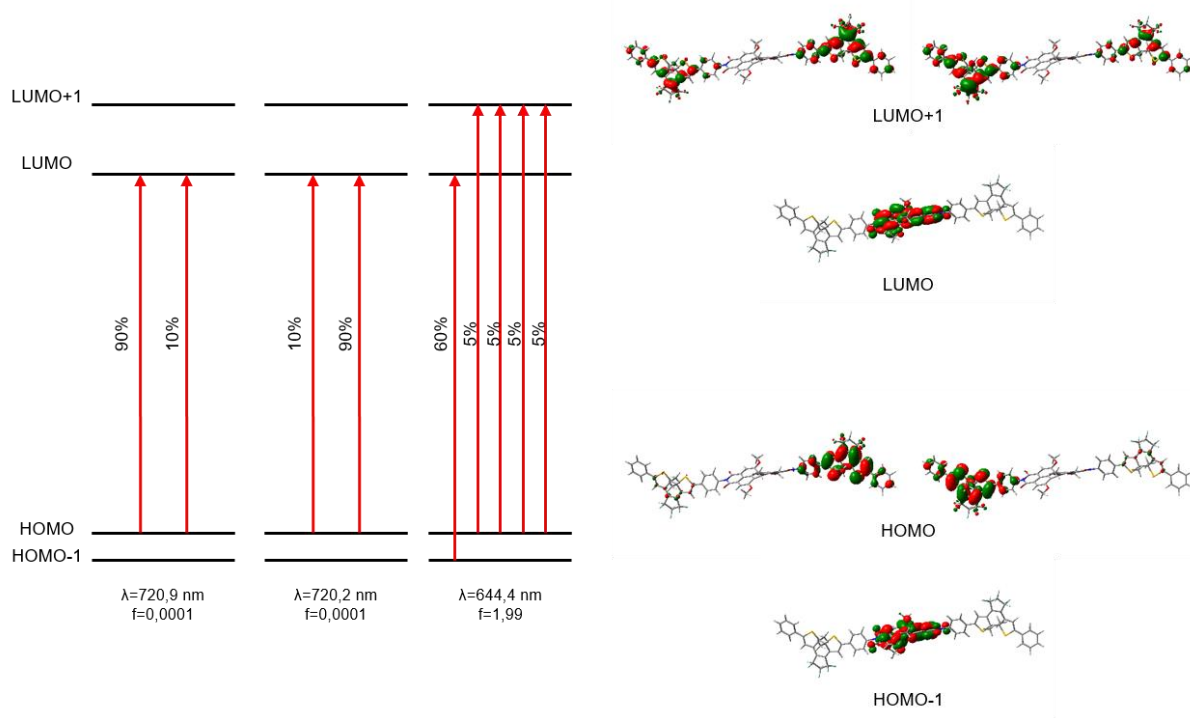


Figure 176. Trois premières transitions électroniques pour la dyade **DAE-PDI-DAE** en FF et représentation des orbitales moléculaires impliquées. Niveau de calcul B3LYP-6-31G(d,p).

3.2. PDI-DAE-PDI

Comme pour la dyade **DAE-PDI**, les premières transitions électroniques de la dyade électronique **PDI-DAE-PDI** ont été calculé au niveau de théorie B3LYP-6-31G(d,p) dans le vide et sont présentées en Figure 177. On remarque que la LUMO+1 et HOMO sont dégénérées chacune à deux OM.

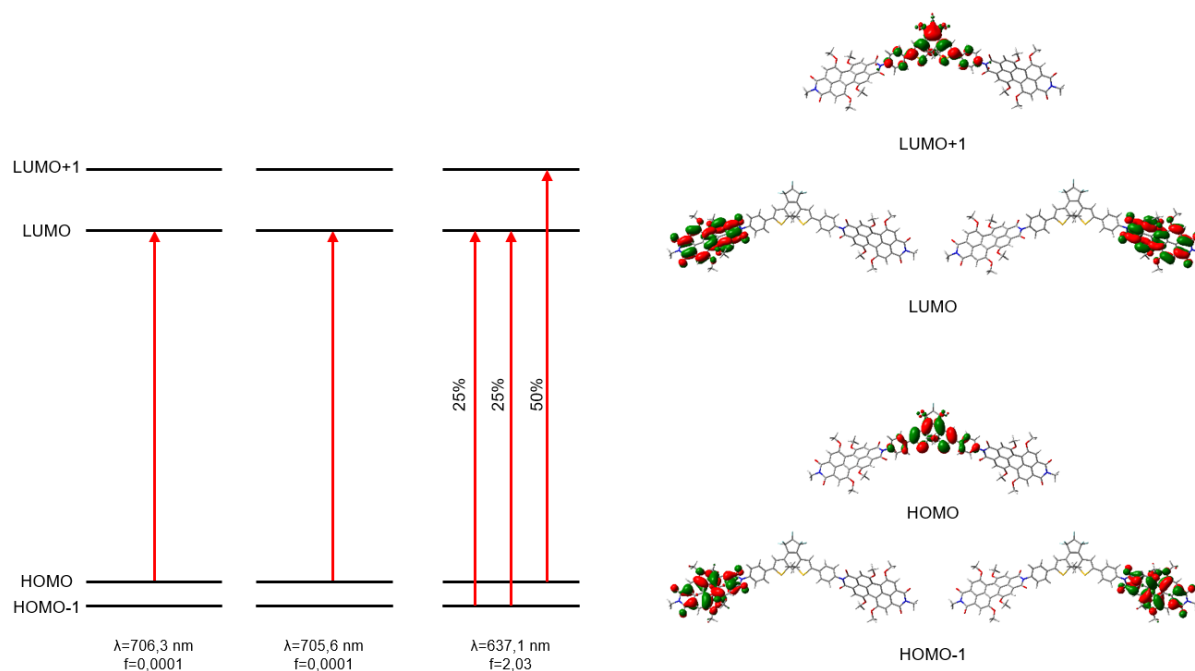


Figure 177. Trois premières transitions électroniques pour la dyade **PDI-DAE-PDI** en FF et représentation des orbitales moléculaires impliquées. Niveau de calcul B3LYP-6-31G(d,p).

Références

- [1] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, Eds. , *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**.
- [2] B. Feringa, W. Browne, *Molecular Switches*, Wiley, **2011**.
- [3] K. Uno, H. Niikura, M. Morimoto, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13558–13564.
- [4] M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760.
- [5] I. Yildiz, S. Impellizzeri, E. Deniz, B. McCaughan, J. F. Callan, F. M. Raymo, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 871–879.
- [6] E. Deniz, M. Tomasulo, J. Cusido, I. Yildiz, M. Petriella, M. L. Bossi, S. Sortino, F. M. Raymo, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6058–6068.
- [7] J. Su, T. Fukaminato, J.-P. Placial, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, A. Brosseau, F. Brisset, R. Pansu, K. Nakatani, R. Métivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3662–3666.
- [8] S. Hatano, T. Horino, A. Tokita, T. Oshima, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3164–3172.
- [9] K. Mutoh, N. Miyashita, K. Arai, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5650–5654.
- [10] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.
- [11] K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 307–311.
- [12] M. Frigoli, G. H. Mehl, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 101–103.
- [13] T. Feczko, B. Voncina, *COC* **2013**, *17*, 1771–1789.
- [14] H. Tian, J. Zhang, *Photochromic Materials Preparation, Properties and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2016**.
- [15] M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *J. Chem. Research* **1998**, 770–771.
- [16] Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Inc, **2009**.
- [17] A. A. Beharry, L. Wong, V. Tropepe, G. A. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1325–1327.
- [18] P. Gorostiza, E. Y. Isacoff, **2008**, *322*, 6.
- [19] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, *Langmuir* **1998**, *14*, 4955–4957.
- [20] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 130–135.
- [21] O. M. Wani, *Nat Commun* **2017**, 15546–15553.

- [22] O. M. Wani, R. Verpaalen, H. Zeng, A. Priimagi, A. P. H. J. Schenning, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805985.
- [23] K. Iwaso, Y. Takashima, A. Harada, *Nature Chem* **2016**, *8*, 625–632.
- [24] J. Boelke, S. Hecht, *Adv. Optical Mater.* **2019**, *7*, 1900404.
- [25] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 2887–2890.
- [26] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [27] N. P. M. Huck, W. F. Jager, B. de Lange, B. L. Feringa, *Science* **1996**, *273*, 1686–1688.
- [28] S. Helmy, F. A. Leibfarth, S. Oh, J. E. Poelma, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8169–8172.
- [29] M. Di Donato, M. M. Lerch, A. Lapini, A. D. Laurent, A. Iagatti, L. Bussotti, S. P. Ihrig, M. Medved', D. Jacquemin, W. Szymański, W. J. Buma, P. Foggi, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15596–15599.
- [30] M. M. Lerch, S. J. Wezenberg, W. Szymanski, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6344–6347.
- [31] S. Helmy, S. Oh, F. A. Leibfarth, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 11316–11329.
- [32] N. Mallo, P. T. Brown, H. Iranmanesh, T. S. C. MacDonald, M. J. Teusner, J. B. Harper, G. E. Ball, J. E. Beves, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13576–13579.
- [33] J. R. Hemmer, S. O. Poelma, N. Treat, Z. A. Page, N. D. Dolinski, Y. J. Diaz, W. Tomlinson, K. D. Clark, J. P. Hooper, C. Hawker, J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13960–13966.
- [34] S. O. Poelma, S. S. Oh, S. Helmy, A. S. Knight, G. L. Burnett, H. T. Soh, C. J. Hawker, J. Read de Alaniz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10525–10528.
- [35] M. M. Lerch, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *28*.
- [36] S. Singh, K. Friedel, M. Himmerlich, Y. Lei, G. Schlingloff, A. Schober, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1273–1277.
- [37] E. Hadjoudis, *Mol Eng* **1995**, *5*, 301–337.
- [38] R. Nakagaki, T. Kobayashi, J. Nakamura, S. Nagakura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1977**, *50*, 1909–1912.
- [39] K. Amimoto, T. Kawato, *Journal of Photochemistry and Photobiology C*: **2005**, *6*, 207–226.
- [40] M. Sliwa, P. Naumov, H.-J. Choi, Q.-T. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebusch, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1669–1672.
- [41] E. Hadjoudis, M. Vittorakis, I. M. Mavridis, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1345–1360.
- [42] N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.

- [43] M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntinx, R. Métivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11959–11968.
- [44] S. Mitra, N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4647.
- [45] E. Hadjoudis, I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 579–589.
- [46] P. Naumov, K. Sakurai, T. Ishikawa, J. Takahashi, S. Koshihara, Y. Ohashi, *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 7264–7275.
- [47] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi, S. W. Benewolenskaja, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1925**, *58*, 1580–1587.
- [48] T. Hayashi, K. Maeda, *BCSJ* **1960**, *33*, 565–566.
- [49] Y. Satoh, Y. Ishibashi, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, D. Kato, A. Kikuchi, J. Abe, *Chemical Physics Letters* **2007**, *4*.
- [50] M. Irie, Y. Yokoyama, T. Seki, Eds., *New Frontiers in Photochromism*, Springer Japan, Tokyo, **2013**.
- [51] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906–913.
- [52] A. Kometani, Y. Inagaki, K. Mutoh, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7995–8005.
- [53] P. Muller, *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66*.
- [54] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395–397.
- [55] G. Berkovic, V. Krongauz, V. Weiss, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1741–1754.
- [56] M. J. Feeney, S. W. Thomas, *Macromolecules* **2018**, *51*, 8027–8037.
- [57] R. Tong, H. D. Hemmati, R. Langer, D. S. Kohane, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8848–8855.
- [58] J. Su, J. Chen, F. Zeng, Q. Chen, S. Wu, Z. Tong, *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 425–434.
- [59] M. Reinfelds, V. Hermanns, T. Halbritter, J. Wachtveitl, M. Braun, T. Slanina, A. Heckel, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 441–449.
- [60] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- [61] K. Mori, Y. Ishibashi, H. Matsuda, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Nakagawa, K. Uchida, S. Yokojima, S. Nakamura, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2621–2625.
- [62] M. Irie, *BCSJ* **2008**, *81*, 917–926.
- [63] K. Uno, A. Aktalay, M. L. Bossi, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell, *Proc Natl Acad Sci USA* **2021**, *118*, e2100165118.
- [64] W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430–6441.
- [65] M. Boggio-Pasqua, M. Ravaglia, M. J. Bearpark, M. Garavelli, M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 11139–11152.

- [66] Y. Asano, A. Murakami, T. Kobayashi, A. Goldberg, D. Guillaumont, S. Yabushita, M. Irie, S. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12112–12120.
- [67] D. Mendive-Tapia, A. Perrier, M. J. Bearpark, M. A. Robb, B. Lasorne, D. Jacquemin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18463–18471.
- [68] H. Jean-Ruel, R. R. Cooney, M. Gao, C. Lu, M. A. Kochman, C. A. Morrison, R. J. D. Miller, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 13158–13168.
- [69] P. R. Hania, A. Pugzlys, L. N. Lucas, J. J. D. de Jong, B. L. Feringa, J. H. van Esch, H. T. Jonkman, K. Duppen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9437–9442.
- [70] Y. Ishibashi, M. Fujiwara, T. Umesato, H. Saito, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4265–4272.
- [71] H. Sotome, T. Nagasaka, K. Une, S. Morikawa, T. Katayama, S. Kobatake, M. Irie, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17159–17167.
- [72] M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8305–8309.
- [73] T. Yamaguchi, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2006**, *178*, 162–169.
- [74] S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1603–1606.
- [75] R. Li, T. Nakashima, O. Galangau, S. Iijima, R. Kanazawa, T. Kawai, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 1725–1730.
- [76] R. Göstl, B. Kobin, L. Grubert, M. Pätzelt, S. Hecht, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14282–14285.
- [77] W. Li, C. Jiao, X. Li, Y. Xie, K. Nakatani, H. Tian, W. Zhu, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4691–4695.
- [78] K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 618–619.
- [79] K. Morimitsu, K. Shibata, S. Kobatake, M. Irie, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4574–4578.
- [80] K. Morimitsu, S. Kobatake, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 858–859.
- [81] M. Irie, M. Morimoto, *BCSJ* **2018**, *91*, 237–250.
- [82] T. Sumi, Y. Takagi, A. Yagi, M. Morimoto, M. Irie, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3928.
- [83] J. Thurn, J. Maier, M. Pärts, K. Graf, M. Thelakatt, J. Kohler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 26065–26071.
- [84] M. Irie, T. Lifka, S. Kobatake, N. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4871–4876.
- [85] M. Hanazawa, **n.d.**, 2.
- [86] K. Higashiguchi, K. Matsuda, S. Kobatake, Y. Taro, T. Kawai, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **n.d.**, 73.
- [87] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun.* **1999**, 747–750.
- [88] P. D. Patel, I. A. Mikhailov, K. D. Belfield, A. E. Masunov, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, *109*, 3711–3722.

- [89] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, S. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738–2747.
- [90] G. Pariani, M. Quintavalla, L. Colella, L. Oggioni, R. Castagna, F. Ortica, C. Bertarelli, A. Bianco, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23592–23598.
- [91] S. Takami, S. Kobatake, T. Kawai, M. Irie, *Chem. Lett.* **n.d.**, *32*, 892–893.
- [92] S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275–284.
- [93] H. Shoji, D. Kitagawa, S. Kobatake, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 933–941.
- [94] D. Kitagawa, K. Sasaki, S. Kobatake, *BCSJ* **2011**, *84*, 141–147.
- [95] R. Hayakawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, T. Chikyow, Y. Wakayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3625–3630.
- [96] M. E. Gemayel, K. Börjesson, M. Herder, D. T. Duong, J. A. Hutchison, C. Ruzié, G. Schweicher, A. Salleo, Y. Geerts, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *Nat Commun* **2015**, *6*, 6330.
- [97] T. Leydecker, M. Herder, E. Pavlica, G. Bratina, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *Nature Nanotech* **2016**, *11*, 769–775.
- [98] K. Börjesson, M. Herder, L. Grubert, D. T. Duong, A. Salleo, S. Hecht, E. Orgiu, P. Samorì, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4156–4161.
- [99] O. Galangau, L. Norel, S. Rigaut, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 17879–17891.
- [100] A. M. Asadirad, S. Boutault, Z. Erno, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3024–3027.
- [101] A. Fuhrmann, R. Göstl, R. Wendt, J. Kötteritzsch, M. D. Hager, U. S. Schubert, K. Brademann-Jock, A. F. Thünemann, U. Nöchel, M. Behl, S. Hecht, *Nat Commun* **2016**, *7*, 13623.
- [102] C. Falencyk, M. Schiedel, B. Karaman, T. Rumpf, N. Kuzmanovic, M. Grøtli, W. Sippl, M. Jung, B. König, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 4794–4799.
- [103] O. Babii, S. Afonin, L. V. Garmanchuk, V. V. Nikulina, T. V. Nikolaienko, O. V. Storozhuk, D. V. Shelest, O. I. Dasyukevich, L. I. Ostapchenko, V. Iurchenko, S. Zozulya, A. S. Ulrich, I. V. Komarov, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 5583–5586.
- [104] R. Nishimura, K. Hyodo, H. Sawaguchi, Y. Yamamoto, Y. Nonomura, H. Mayama, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10299–10303.
- [105] C. B. Fan, L. Le Gong, L. Huang, F. Luo, R. Krishna, X. F. Yi, A. M. Zheng, L. Zhang, S. Z. Pu, X. F. Feng, M. B. Luo, G. C. Guo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7900–7906.
- [106] Y. Li, M. Wang, A. Urbas, Q. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3917.
- [107] J. Michalland, N. Casaretto, S. Z. Zard, *Angewandte Chemie* **2022**, *134*.
- [108] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133–1142.
- [109] T. Hayashi, K. Maeda, *BCSJ* **1967**, *40*, 2990–2990.
- [110] K. Mutoh, K. Shima, T. Yamaguchi, M. Kobayashi, J. Abe, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2938–2941.

- [111] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Eds. , *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam; Boston, **2003**.
- [112] A. Kikuchi, F. Iwahori, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6526–6527.
- [113] F. Iwahori, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 857–863.
- [114] K. Fujita, S. Hatano, D. Kato, J. Abe, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3105–3108.
- [115] S. Hatano, K. Fujita, N. Tamaoki, T. Kaneko, T. Nakashima, M. Naito, T. Kawai, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 2680–2682.
- [116] Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4227–4229.
- [117] K. Shima, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3796–3799.
- [118] H. Yamashita, J. Abe, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8468–8471.
- [119] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952–4955.
- [120] T. Yamaguchi, M. F. Hilbers, P. P. Reinders, Y. Kobayashi, A. M. Brouwer, J. Abe, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1375–1378.
- [121] M. Nishijima, K. Mutoh, J. Abe, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1423–1427.
- [122] R. Li, H. Arai, Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2380–2387.
- [123] Y. Kobayashi, K. Shima, K. Mutoh, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3067–3072.
- [124] S. Toshimitsu, K. Shima, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 487–494.
- [125] K. Yamamoto, K. Mutoh, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 1945–1952.
- [126] H. Ito, S. Tanaka, K. Mutoh, J. Abe, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 5680–5684.
- [127] I. Yonekawa, K. Mutoh, J. Abe, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 1221–1224.
- [128] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**.
- [129] J. Y. Lamb, M. P. Davis, *Sci Rep* **2020**, *10*, 2821.
- [130] C. Taboada, A. E. Brunetti, F. N. Pedron, F. Carnevale Neto, D. A. Estrin, S. E. Bari, L. B. Chemes, N. Peporine Lopes, M. G. Lagorio, J. Faivovich, *Proc Natl Acad Sci USA* **2017**, *114*, 3672–3677.
- [131] V. Balzani, *Photochemistry and Photophysics: Concepts, Research, Applications*, **2014**.
- [132] B. Valeur, in *Molecular Fluorescence* (Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2009**, pp. 477–531.
- [133] U. Resch-Genger, Ed. , *Standardization and Quality Assurance in Fluorescence Measurements I: Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [134] S. Nakazono, Y. Imazaki, H. Yoo, J. Yang, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Cédric, H. Kageyama, D. Kim, H. Shinokubo, A. Osuka, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530–7533.
- [135] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.

- [136] I. Medintz, N. Hildebrandt, *FRET-Förster Resonance Energy Transfer from theory to application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [137] S. W. Hell, J. Wichmann, *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780.
- [138] S. W. Hell, M. Kroug, *Appl. Phys. B* **1995**, *60*, 495–497.
- [139] S. W. Hell, *Nat Methods* **2009**, *6*, 24–32.
- [140] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, S. W. Hell, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2000**, *97*, 8206–8210.
- [141] D. Wildanger, E. Rittweger, L. Kastrup, S. W. Hell, *Opt. Express* **2008**, *16*, 9614.
- [142] S. W. Hell, S. Jakobs, L. Kastrup, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2003**, *77*, 859–860.
- [143] D. K. Tiwari, Y. Arai, M. Yamanaka, T. Matsuda, M. Agetsuma, M. Nakano, K. Fujita, T. Nagai, *Nat Methods* **2015**, *12*, 515–518.
- [144] J. Xu, H. Ma, Y. Liu, *Current Protocols in Cytometry* **2017**, *81*.
- [145] S. T. Hess, T. P. K. Girirajan, M. D. Mason, *Biophysical Journal* **2006**, *91*, 4258–4272.
- [146] M. J. Rust, M. Bates, X. Zhuang, *Nat Methods* **2006**, *3*, 793–796.
- [147] N. Bourg, C. Mayet, G. Dupuis, T. Barroca, P. Bon, S. Lécart, E. Fort, S. Lévêque-Fort, *Nat. Photonics* **2015**, *9*, 587–593.
- [148] P. Jouchet, C. Cabriel, N. Bourg, M. Bardou, C. Poüs, E. Fort, S. Lévêque-Fort, *Nat. Photonics* **2021**, *15*, 297–304.
- [149] T. Fukaminato, S. Ishida, R. Métivier, *NPG Asia Mater* **2018**, *10*, 859–881.
- [150] S. Pu, T. Yang, J. Xu, B. Chen, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 6473–6477.
- [151] S. Pu, G. Liu, L. Shen, J. Xu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2139–2142.
- [152] T. Yamaguchi, M. Irie, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4690.
- [153] S. Shim, T. Joo, S. C. Bae, K. S. Kim, E. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8106–8110.
- [154] J. Ern, A. T. Bens, H.-D. Martin, K. Kuldova, H. P. Trommsdorff, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1654–1660.
- [155] K. Yagi, M. Irie, *BCSJ* **2003**, *76*, 1625–1628.
- [156] G. Naren, W. Larsson, C. Benitez-Martin, S. Li, E. Pérez-Inestrosa, B. Albinsson, J. Andréasson, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 7073–7078.
- [157] R. Iwai, M. Morimoto, M. Irie, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2020**, *19*, 783–789.
- [158] K. Uno, M. L. Bossi, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16471–16478.
- [159] B. Roubinet, M. Weber, H. Shojaei, M. Bates, M. L. Bossi, V. N. Belov, M. Irie, S. W. Hell, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6611–6620.

- [160] S. Pang, D. Jang, W. S. Lee, H.-M. Kang, S.-J. Hong, S. K. Hwang, K.-H. Ahn, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 765–774.
- [161] Barrez, G. Laurent, C. Pavageau, M. Sliwa, R. Métivier, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *20*, 2470–2479.
- [162] T. Fukaminato, T. Doi, N. Tamaoki, K. Okuno, Y. Ishibashi, H. Miyasaka, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4984–4990.
- [163] Z. Li, Y. Pei, S. Hou, Y. Dai, D. Liu, J. Zhu, Y.-P. Zhu, X. Liu, *Dyes and Pigments* **2020**, *179*, 108419.
- [164] T. Biellmann, A. Galanti, J. Boixel, J. A. Wytko, V. Guerschais, P. Samorì, J. Weiss, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1631–1639.
- [165] I. Ikariko, S. Deguchi, N. Fabre, S. Ishida, S. Kim, S. Kurihara, R. Métivier, T. Fukaminato, *Dyes and Pigments* **2020**, *180*, 108490.
- [166] K. Mutoh, M. Sliwa, J. Abe, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4808–4814.
- [167] M. Irie, *Diarylethene Molecular Photoswitches: Concepts and Functionalities*, **2021**.
- [168] S. H. Um, H. J. Kim, D. Kim, J. E. Kwon, J. W. Lee, D. Hwang, S. K. Kim, S. Y. Park, *Dyes and Pigments* **2018**, *158*, 36–41.
- [169] O. Nevskiy, D. Sysoiev, J. Dreier, S. C. Stein, A. Oppermann, F. Lemken, T. Janke, J. Enderlein, I. Testa, T. Huhn, D. Wöll, *Small* **2018**, *14*, 1703333.
- [170] D. Kim, K. Jeong, J. E. Kwon, H. Park, S. Lee, S. Kim, S. Y. Park, *Nat Commun* **2019**, *10*, 3089.
- [171] Y. Arai, S. Ito, H. Fujita, Y. Yoneda, T. Kaji, S. Takei, R. Kashihara, M. Morimoto, M. Irie, H. Miyasaka, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4066–4069.
- [172] B. Roubinet, M. L. Bossi, P. Alt, M. Leutenegger, H. Shojaei, S. Schnorrenberg, S. Nizamov, M. Irie, V. N. Belov, S. W. Hell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 15429–15433.
- [173] T. Asahi, T. Sugiyama, H. Masuhara, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1790–1798.
- [174] J. Piard, R. Métivier, M. Giraud, A. Léaustic, P. Yu, K. Nakatani, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1420.
- [175] A. Spangenberg, R. Métivier, J. Gonzalez, K. Nakatani, P. Yu, M. Giraud, A. Léaustic, R. Guillot, T. Uwada, T. Asahi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 309–313.
- [176] S. Hamatani, D. Kitagawa, R. Maegawa, S. Kobatake, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 1280–1285.
- [177] H. Kasai, H. S. Nalwa, H. Oikawa, S. Okada, H. Matsuda, N. Minami, A. Kakuta, K. Ono, A. Mukoh, H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L1132–L1134.
- [178] F. Sun, F. Zhang, F. Zhao, X. Zhou, S. Pu, *Chemical Physics Letters* **2003**, *380*, 206–212.
- [179] Y. Ishibashi, S. Nakai, K. Masuda, D. Kitagawa, S. Kobatake, T. Asahi, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7088–7091.

- [180] V. M. Breslin, N. A. Barbour, D.-K. Dang, S. A. Lopez, M. A. Garcia-Garibay, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17*, 741–749.
- [181] V. M. Breslin, M. A. Garcia-Garibay, *Crystal Growth & Design* **2017**, *17*, 637–642.
- [182] Y. Hotta, S. Fukushima, J. Motoyanagi, A. Tsuda, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2790–2793.
- [183] A. Patra, R. Métivier, F. Brisset, K. Nakatani, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2489–2491.
- [184] K. Ouhenia-Ouadahi, G. Laurent, E. Barrez, P. Yu, R. Métivier, A. Débarre, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 6984–6995.
- [185] T. Feczko, M. Kovács, B. Voncina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *247*, 1–7.
- [186] T. Feczko, O. Varga, M. Kovács, T. Vidóczy, B. Voncina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *222*, 293–298.
- [187] C.-Q. Huang, Y. Wang, C.-Y. Hong, C.-Y. Pan, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1174–1179.
- [188] Y. Zhang, K. Zhang, J. Wang, Z. Tian, A. D. Q. Li, *Nanoscale* **2015**, *7*, 19342–19357.
- [189] S. Bonacchi, D. Genovese, R. Juris, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4056–4066.
- [190] J. Fölling, S. Polyakova, V. Belov, A. van Blaaderen, M. L. Bossi, S. W. Hell, *Small* **2008**, *4*, 134–142.
- [191] H. Jung, S. You, C. Lee, S. You, Y. Kim, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7528.
- [192] D. Genovese, M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, O. Tosić, *Chem. Commun.* **2011**, *49*, 10975–10977.
- [193] K. Shimizu, S. Kobatake, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 5445–5452.
- [194] J. Jeong, E. Yun, Y. Choi, H. Jung, S. J. Chung, N. W. Song, B. H. Chung, *Chem. Commun.* **2011**, 10668–10670.
- [195] V. C. Edelsztein, E. A. Jares-Erijman, K. Müllen, P. H. Di Chenna, C. C. Spagnuolo, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21857.
- [196] F. May, M. Peter, A. Hütten, L. Prodi, J. Mattay, *Chem. Eur. J.* **2012**, *8*.
- [197] D. S. Achilleos, T. A. Hatton, M. Vamvakaki, *Langmuir* **2016**, *32*, 5981–5989.
- [198] C. Wu, B. Bull, C. Szymanski, K. Christensen, J. McNeill, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2415–2423.
- [199] C. Wu, D. T. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3086–3109.
- [200] C. M. Davis, E. S. Childress, E. J. Harbron, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19065–19073.
- [201] Y. Osakada, L. Hanson, B. Cui, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3285.
- [202] Y. Osakada, T. Fukaminato, Y. Ichinose, M. Fujitsuka, Y. Harada, T. Majima, *Chem. Asian J.* **2017**, *12*, 2660–2665.

- [203] C.-T. Kuo, A. M. Thompson, M. E. Gallina, F. Ye, E. S. Johnson, W. Sun, M. Zhao, J. Yu, I.-C. Wu, B. Fujimoto, C. C. DuFort, M. A. Carlson, S. R. Hingorani, A. L. Paguirigan, J. P. Radich, D. T. Chiu, *NATURE COMMUNICATIONS* **n.d.**, 11.
- [204] R. Liu, Y. Yang, Q. Cui, W. Xu, R. Peng, L. Li, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17756–17766.
- [205] K. Trofymchuk, L. Prodi, A. Reisch, Y. Mély, K. Altenhöner, J. Mattay, A. S. Klymchenko, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2259–2264.
- [206] S.-J. Lim, B.-K. An, S. D. Jung, M.-A. Chung, S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *5*.
- [207] S. Chen, W. Li, X. Li, W.-H. Zhu, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2717–2722.
- [208] Q. Yan, S. Wang, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3153–3175.
- [209] S. Yamasaki, S. Ishida, S. Kim, M. Yamada, T. Nakashima, T. Kawai, S. Kurihara, T. Fukaminato, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5422–5425.
- [210] K. Shimizu, R. Métivier, S. Kobatake, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, *390*, 112341.
- [211] T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, T. Fukaminato, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake, *ACS Omega* **2018**, *3*, 2374–2382.
- [212] S. Sasaki, T. Watanabe, Y. Ishibashi, T. Fukaminato, T. Asahi, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 163–166.
- [213] R. Métivier, S. Badré, R. Méallet-Renault, P. Yu, R. B. Pansu, K. Nakatani, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11916–11926.
- [214] T. Nakahama, D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6272–6281.
- [215] S. Ishida, D. Kitagawa, S. Kobatake, S. Kim, S. Kurihara, T. Fukaminato, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5681–5684.
- [216] D. Kim, J. E. Kwon, S. Y. Park, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 790–797.
- [217] J. Bu, K. Watanabe, H. Hayasaka, K. Akagi, *Nat Commun* **2014**, *5*, 3799.
- [218] S. Ishida, T. Fukaminato, S. Kim, T. Ogata, S. Kurihara, *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1182–1185.
- [219] S. Ishida, T. Fukaminato, D. Kitagawa, S. Kobatake, S. Kim, T. Ogata, S. Kurihara, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8268–8271.
- [220] G. Naren, C.-W. Hsu, S. Li, M. Morimoto, S. Tang, J. Hernando, G. Guirado, M. Irie, F. M. Raymo, H. Sundén, J. Andréasson, *Nat Commun* **2019**, *10*, 3996.
- [221] J. Su, T. Fukaminato, J.-P. Placial, T. Onodera, R. Suzuki, H. Oikawa, A. Brosseau, F. Brisset, R. Pansu, K. Nakatani, R. Métivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3662–3666.
- [222] F. Würthner, C. R. Saha-Möller, B. Fimmel, S. Ogi, P. Leowanawat, D. Schmidt, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 962–1052.
- [223] C. Kaufmann, D. Bialas, M. Stolte, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9986–9995.
- [224] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564–1579.

- [225] M. Irie, T. Lifka, K. Uchida, S. Kobatake, Y. Shindo, *Chem. Commun.* **1999**, 747–750.
- [226] T. Fukaminato, T. Hirose, T. Doi, M. Hazama, K. Matsuda, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17145–17154.
- [227] N. Boens, W. Qin, N. Basaric, J. Hofkens, M. Ameloot, J. Pouget, J.-P. Lefèvre, B. Valeur, E. Gratton, M. vandeVen, Y. Engelborghs, K. Willaert, A. Sillen, G. Rumbles, D. Phillips, A. Visser, A. van Hoek, J. R. Lakowicz, H. Malak, I. Gryczynski, A. Szabo, D. T. Krajcarski, N. Tamai, A. Miura, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 2137–2159.
- [228] A. Tokunaga, L. M. Uriarte, K. Mutoh, E. Fron, J. Hofkens, M. Sliwa, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17744–17753.
- [229] C. Flors, I. Oesterling, T. Schnitzler, E. Fron, G. Schweitzer, M. Sliwa, A. Herrmann, M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, K. Müllen, J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4861–4870.
- [230] C. L. Ward, C. G. Elles, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2995–3000.
- [231] C. Pavageau, *Molécules et Nanosystèmes Multi-Émissifs et Photocommutables*, Paris-Saclay, **n.d.**
- [232] T. Yamaguchi, S. Hatano, J. Abe, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 134–143.
- [233] K. Mutoh, Y. Kobayashi, Y. Hirao, T. Kubo, J. Abe, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 6797–6800.
- [234] M. B. Santos, *American Journal of Physics* **1986**, *54*, 1139–1141.
- [235] A. Sikora, D. Bartczak, D. Geißler, V. Kestens, G. Roebben, Y. Ramaye, Z. Varga, M. Palmi, A. G. Shard, H. Goenaga-Infante, C. Minelli, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 9835–9843.

Titre : Nanosystèmes fluorescents photoactivables à amplification géante

Mots clés : photochromisme, fluorescence, nano objets, synthèse organique

Résumé : Ce travail de thèse propose la synthèse et l'étude des propriétés photophysiques de molécules photochromes et fluorescentes, en solution et sous forme de nanoparticules. Selon l'état du photochrome, la fluorescence peut être modulée entre un état "ON" et un état "OFF" grâce à des processus de transferts d'énergie résonants.

Dans la première partie de ce travail, la synthèse de trois molécules possédant des proportions différentes d'unités photochromes (de type diaryléthène) et de fluorophores, est présentée. Les propriétés d'absorption et d'émission de ces dérivés ont été étudiées et un transfert d'énergie a pu être mis en évidence permettant une modulation "ON-OFF" de la fluorescence. Nous montrons que ces transferts d'énergies peuvent contribuer à une amplification de la photocommutation de fluorescence lorsque les molécules sont rassemblées au sein de nanoparticules, ce qui donne lieu à des profils non conventionnels pour l'extinction et le rallumage de la fluorescence sous irradiation. Ces phénomènes jouent également un rôle sur la réaction photochrome, conduisant à des cinétiques sous irradiation qui présentent un comportement inédit (« pseudo-ordre zéro »), rendant plus accessible la détermination du rendement quantique de photochromisme. Enfin, la dynamique des états excités de ces molécules a été étudiée par spectroscopie d'absorption transitoire, permettant

d'obtenir un temps caractéristique pour le transfert d'énergie résonant et un schéma mécanistique à l'état excité. Une étude de ces nanoparticules moléculaires photochromes et fluorescentes par microscopie en champ large et confocale a permis de caractériser et contrôler la photomodulation de fluorescence jusqu'à l'échelle d'objets individuels.

La seconde partie de ce travail consiste en la synthèse de molécules photochromes négatives, de la famille des bi-naphtyles di-imadazole ou phenoxy-imidazole, puis leur mise en œuvre dans des matériaux les combinant de manière non covalente à des fluorophores. Ces composés offrent la possibilité de réaliser une photoactivation de la fluorescence, à partir d'un état initialement éteint, et ainsi d'obtenir un contraste amélioré. Dans un premier temps, les molécules photochromes négatives ont été incorporées au sein d'un film polymère avec des fluorophores, et une modulation "OFF-ON" de la fluorescence a pu être identifiée et associée à un effet d'amplification par transferts d'énergie multiples. Enfin, des études préliminaires combinant molécules photochromes et fluorescentes au sein de nanoparticules de silice ou de polymère ont été menées, dans le but de proposer de nouveaux systèmes photoactivables pour la microscopie super-résolution.

Title : Photoswitchable fluorescent nanosystems with giant amplification

Keywords : photochromism, fluorescence, nano objects, organic synthesis

Abstract : This PhD work is related to the synthesis and investigation of the photophysical properties of photochromic and fluorescent molecules, in solution and as nanoparticles. Depending on the state of the photochromic molecule, the fluorescence can be modulated between an "ON" and an "OFF" state through resonant energy transfer processes.

In the first part of this work, the synthesis of three molecules with different proportions of photochromic units (diarylethene derivative) and fluorophores is presented. The absorption and emission properties of these compounds have been studied and an energy transfer has been demonstrated allowing an ON-OFF modulation of the fluorescence. We show that these energy transfers can contribute to a fluorescence photoswitching amplification when the molecules are gathered into nanoparticles, which gives rise to unconventional profiles for the fluorescence quenching and recovery under irradiation. These phenomena in turn influence the photochromic reaction, leading to kinetics under irradiation with unconventional behavior ("pseudo-zero order"), making the photochromic quantum yield determination more accessible. Finally, the dynamics of the excited states of these molecules has been studied by transient absorption spectroscopy,

allowing to provide a characteristic time for the resonant energy transfer and a mechanistic scheme in the excited state. An investigation of such photochromic and fluorescent molecular nanoparticles by wide-field and confocal microscopy enabled the characterization and control of the fluorescence photoswitching down to the single nano-objects scale.

The second part of this work consists in the synthesis of negative photochromic molecules, from the family of di-imadazole or phenoxy-imidazole bi-naphthyls, followed by their incorporation into materials combined with fluorophores, in a non-covalent approach. These compounds offer the possibility to realize a photoactivation of the fluorescence, from an initial quenched state, and so to achieve an improved contrast. In a first step, negative photochromic molecules were incorporated into a polymer film with fluorophores, and an "OFF-ON" fluorescence switching could be identified and associated to an amplification effect by multiple energy transfer processes. Finally, preliminary studies combining photochromic and fluorescent molecules within silica or polymer nanoparticles have been carried out, in order to propose new photoactivatable systems for super-resolution microscopy.