



**HAL**  
open science

**Exploitation de la plateforme moléculaire  
diméthylidihydropyrène pour le photochromisme, la  
production et le stockage de dioxygène singulet.  
Corrélations photostructurales**

Zakaria Ziani

► **To cite this version:**

Zakaria Ziani. Exploitation de la plateforme moléculaire diméthylidihydropyrène pour le photochromisme, la production et le stockage de dioxygène singulet. Corrélations photostructurales. Chimie théorique et/ou physique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALV081 . tel-04077728

**HAL Id: tel-04077728**

**<https://theses.hal.science/tel-04077728v1>**

Submitted on 21 Apr 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.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : CSV- Chimie et Sciences du Vivant

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Unité de recherche : Département de Chimie Moléculaire

## Exploitation de la plateforme moléculaire diméthylidihydropyrène pour le photochromisme, la production et le stockage de dioxygène singulet. Corrélations photostructurales

## Exploration of the dimethyldihydropyrene molecular platform for photoswitching, singlet oxygen production and storage. Photostructural correlations

Présentée par :

**Zakaria ZIANI**

### Direction de thèse :

**Guy ROYAL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

**Frédérique LOISEAU**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

### Rapporteurs :

**Dario BASSANI**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Aquitaine

**Lucie NOREL**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rennes 1

### Thèse soutenue publiquement le **13 décembre 2022**, devant le jury composé de :

**Guy ROYAL**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

**Frédérique LOISEAU**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

**Dario BASSANI**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Aquitaine

**Lucie NOREL**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Rennes 1

**Anne MILET**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

**Keitaro NAKATANI**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paris-Saclay

**Ally AUKAULOO**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Paris-Saclay

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

Rapporteur

Rapporteuse

Présidente

Examineur

Examineur





# Sommaire

<b>Index des abréviations et symboles .....</b>	<b>7</b>
<b>Index des structures .....</b>	<b>9</b>
<b>Avant-propos .....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Contexte bibliographique.....</b>	<b>12</b>
I) Les interrupteurs moléculaires et le photochromisme .....	12
1) Les interrupteurs moléculaires .....	12
2) L'histoire du photochromisme .....	13
3) Définition du photochromisme.....	15
4) Caractérisation des photochromes.....	20
5) Exemples de photochromes courants .....	23
A) Photochromes naturels.....	23
B) Les azobenzènes .....	24
C) Les dithiényléthènes .....	26
D) Les spiropyranes et les spirooxazines.....	29
E) Les fulgides et fulgimides .....	32
F) Les Donor-Acceptor Stenhouse Adducts (DASA's) .....	35
G) Les hexaarylbisimidazoles (HABI's) .....	38
II) Le système dimethyldihydropyrène/cyclophanediène ( <b>DHP/CPD</b> ) .....	39
1) Description du système <b>DHP/CPD</b> .....	40
2) Synthèses du dérivé <b>DHP</b> .....	42
3) Relations substitution/propriétés du système <b>DHP/CPD</b> .....	46
4) Propriétés et champs d'application du système photochrome <b>DHP/CPD</b> .....	50
A) Un interrupteur moléculaire multi-adressable .....	50
B) Le couple <b>DHP/CPD</b> pour l'électronique moléculaire .....	53
C) Une réactivité remarquable vis-à-vis de l'oxygène .....	55
III) Objectifs et démarches générales de la thèse.....	58
<b>Chapitre 2 : Synthèse d'un dérivé donneur-accepteur performant vis-à-vis du photochromisme et pour la production et le stockage d'oxygène singulet.....</b>	<b>60</b>
IV) Introduction .....	60
1) Production et stockage de dioxygène singulet $^1\text{O}_2$ .....	60
2) L'architecture Donneur-Accepteur.....	64
3) Objectifs et conception moléculaire .....	66

V)	Préparations des dérivés .....	67
1)	Synthèse de la molécule substituée par un groupement électroaccepteur .....	67
2)	Synthèse du composé substitué par un groupement électrodonneur .....	68
3)	Synthèse du dérivé donneur-accepteur .....	69
VI)	Etude et caractérisation sous atmosphère inerte .....	71
1)	Caractérisation par spectroscopie RMN <sup>1</sup> H .....	71
2)	Caractérisation par spectroscopie UV-Vis et calculs TD-DFT .....	72
3)	Caractérisation par voltampérométrie cyclique .....	75
4)	Caractérisation des processus de photoisomérisation et rationalisation par calculs SF-TD-DFT .....	76
5)	Caractérisation par spectroscopie d'émission.....	83
6)	Caractérisation du processus retour.....	85
VII)	Propriétés du système sous atmosphère aérobie.....	86
1)	Caractérisation de la réactivité avec le dioxygène.....	86
2)	Caractérisation des mécanismes réactionnels.....	89
3)	Caractérisation du relargage du dioxygène singulet par voie thermique.....	93
VIII)	Conclusion et perspectives .....	95

**Chapitre 3 : Optimisation des propriétés de photo-commutation d'un dérivé diméthylidihydropyrène et application du photochromisme en solution, en phase cristalline et dans une matrice polymère..... 98**

I)	Introduction : vers le système photochrome "idéal" .....	98
II)	Choix de l'architecture moléculaire .....	99
III)	Préparation des dérivés.....	102
1)	Synthèse du dérivé benzo[e]-fusionné ( <b>14f</b> ).....	102
2)	Synthèse du dérivé benzo[e]pyridinium ( <b>17f</b> ).....	102
IV)	Etudes et caractérisations en solution.....	104
1)	Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	104
2)	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible et calculs TD-DFT .....	105
3)	Détermination des performances d'ouverture et de fermeture .....	108
4)	Optimisation des conditions expérimentales .....	112
5)	Etude théorique du couple <b>17f/17o</b> par SF-TD-DFT.....	114
6)	Caractérisation du processus retour par voie thermique.....	115
7)	Résistance à la fatigue .....	116
8)	Réactivité vis-à-vis de O <sub>2</sub> .....	117
9)	Caractérisation par spectroscopie d'émission.....	118
10)	Caractérisation par voltampérométrie cyclique.....	120
V)	Photochromisme à l'état cristallin .....	124

---

1)	Isomérisation dans un monocristal .....	124
2)	Rationalisation de l'isomérisation à l'état solide.....	130
3)	Résistance à la fatigue .....	131
A)	Résistance à la fatigue dans un cristal épais .....	131
B)	Résistance à la fatigue dans un cristal fin.....	132
VI)	Photochromisme dans une matrice polymère .....	134
1)	Isomérisation dans une matrice polymère .....	134
2)	Fermeture par photo-excitation indirecte via un relai photochimique.....	136
VII)	Conclusions et perspectives.....	137

#### **Chapitre 4 : Etude de la réactivité de dérivés bromés et nitrés de diméthylidihydropyrène ..... 140**

I)	Introduction .....	140
II)	Synthèse des composés .....	141
1)	Synthèse des dérivés bromés ( <b>9f</b> , <b>11f</b> et <b>21f</b> ).....	141
A)	Synthèse via la méthode décrite par l'équipe de Mitchell.....	141
B)	Nouvelle voie de préparation.....	142
2)	Synthèse des dérivés nitrés ( <b>22f</b> , <b>23f</b> , <b>24f</b> , <b>25f</b> et <b>26f</b> ).....	144
A)	Synthèse via la méthode décrite par l'équipe de Tashiro .....	145
B)	Nouvelle voie de préparation.....	146
III)	Etudes et caractérisations sous atmosphère inerte.....	148
1)	Caractérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	148
2)	Caractérisation par spectroscopie UV-Visible et calculs TD-DFT .....	149
3)	Caractérisation des processus d'isomérisation .....	152
4)	Etude théorique du mécanisme réactionnel de photoisomérisation de <b>22f</b> par SF-TD-DFT...	156
5)	Caractérisation par spectroscopie d'émission.....	157
IV)	Etudes sous atmosphère aérobie.....	158
1)	Caractérisation du processus de photosensibilisation.....	158
2)	Caractérisation du processus de stockage de <sup>1</sup> O <sub>2</sub> par RMN <sup>1</sup> H.....	162
V)	Conclusions et perspectives.....	165

#### **Chapitre 5 : Relations photostructurales de photochromes à base de diméthylidihydropyrène 168**

I)	Objectifs.....	168
II)	Rappels sur la réactivité du couple photochrome <b>DHP/CPD</b> .....	168
III)	Propriétés photophysiques.....	172
IV)	Rendements quantiques d'isomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ) .....	174
V)	Rendements quantiques de photosensibilisation du dioxygène ( $\Phi_{\Delta}$ ) .....	177
VI)	Performances des processus de photoconversion et de photosensibilisation .....	180

---

VII) Conclusion et perspectives .....	183
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>186</b>
<b>Chapitre 6 : Partie expérimentale.....</b>	<b>190</b>
1) Experimental conditions and instrumentation .....	190
A) Solvents and reagents .....	190
B) Melting points.....	190
C) Infrared spectroscopy .....	190
D) Nuclear magnetic resonance spectroscopy .....	190
E) Mass spectrometry.....	191
F) Crystallography .....	191
G) Electrochemistry.....	191
H) Computations.....	192
J) Emission spectroscopy and emission lifetimes .....	194
K) Irradiation procedures.....	194
L) Fluorescence quantum yields ( $\Phi_f$ ) .....	196
M) Isomerization quantum yields ( $\Phi_{c-o} - \Phi_{o-c}$ ).....	196
N) Singlet Oxygen production quantum yield ( $\Phi_\Delta$ ).....	199
O) Thermal isomerization process.....	200
2) Syntheses .....	202
Synthesis of 2,6-bis(bromomethyl)-4- <i>tert</i> -butyltoluene.....	202
Synthesis of 2,6-bis(mercaptomethyl)-4- <i>tert</i> -butyltoluene .....	202
Synthesis of 6,15-di- <i>tert</i> -butyl- <i>anti</i> -9,18-dimethyl-2,11 dithia[3.3]metacyclophane .....	203
Synthesis of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>anti</i> -8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane ....	203
Synthesis of dimethoxycarbonium tetrafluoroborate or Borch reagent.....	204
Synthesis of tetrafluoroborate of 1,1-di-thio-di-methyl-5,13-di- <i>tert</i> -butyl- <i>anti</i> -8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane isomers .....	204
Synthesis of 2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>6f</b> ).....	205
Synthesis of 1,2-dipyridiniumditribromide-ethane ( <b>29</b> ).....	206
General procedures for the synthesis of 4-bromo-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>9f</b> ), 4,9-dibromo-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>11f</b> ) and 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>21f</b> ).....	206
General procedures for the synthesis of 4-nitro-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>22f</b> ), 4,10-dinitro-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>23f</b> ), 4,5-dinitro-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>24f</b> ), 4,5,9-trinitro-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>25f</b> ) and 4,5,9,10-tetranitro-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>26f</b> ) .....	208

---

---

Synthesis of 4-(2,7-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)- <i>N,N</i> -diphenylaniline ( <b>8f</b> ) .....	211
Synthesis of 4-(4-pyridyl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>10f</b> ) .....	212
Synthesis of 4,9-di-(4-pyridyl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene ( <b>30f</b> ) .....	213
Synthesis of 4-(9-bromo-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)pyridine ( <b>12f</b> ) .....	214
Synthesis of 4-(2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium hexafluorophosphate ( <b>7f</b> ) .....	215
Synthesis of 4,9-(2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-di-(1-methylpyridin-1-ium) hexafluorophosphate ( <b>33f</b> ) .....	216
Synthesis of 4-(2,7-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-9-(pyridine-4-yl)-10b,10c-dihydropyren-4-yl)- <i>N,N</i> -diphenylaniline ( <b>13f</b> ) .....	217
Synthesis of 4-(2,7-Di- <i>tert</i> -butyl-9-(4-(diphenylamino)phenyl)-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium hexafluorophosphate ( <b>5f</b> ) .....	218
Synthesis of 2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydro-9,12-tetrahydro-9,12-epoxybenzo[ <i>e</i> ]pyrene ( <b>18f</b> ) .....	219
Synthesis of 2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[ <i>e</i> ]pyrene ( <b>14f</b> ) ..	220
Synthesis of 4-bromo-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[ <i>e</i> ]pyrene ( <b>19f</b> ) .....	220
Synthesis of 4-(4-pyridyl)-2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[ <i>e</i> ]pyrene ( <b>20f</b> ) .....	221
Synthesis of 4-(2,7-di- <i>tert</i> -butyl- <i>trans</i> -10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[ <i>e</i> ]pyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium ( <b>17f</b> ) .....	222
Procedure for the photo-oxidation of 2,3-dimethylbut-2-ene for the synthesis of 3-hydroperoxy-2,3-dimethylbut-1-ene: .....	224
3) X-Ray structures and crystallographic data .....	225
<b>Références</b> .....	<b>238</b>

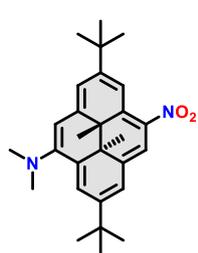
# Index des abréviations et symboles

A	Groupement électroaccepteur
abs	Absorption
[C]	Concentration
CD	Spectroscopie de dichroïsme circulaire
ci	Conversion interne
cis	Croisement intersystème ( $S_n \rightarrow T_n$ )
cis'	Croisement intersystème ( $T_n \rightarrow S_n$ )
<b>CPD</b>	Cyclophanediène
<b>CPD-O<sub>2</sub></b>	Endoperoxyde de cyclophanediène
CT	Transfert de charge
CV	Voltampérométrie cyclique
D	Groupement électrodonneur
DFT	Density Functional Theory
<b>DHP</b>	Diméthylidihydropyrène
DMF	Diméthylformamide
DTE	Dithiényléthène
e	Forme endoperoxyde
E <sub>1/2</sub>	Potentiel de demi-vague
E <sub>a</sub>	Energie d'activation
E <sub>p</sub> <sup>a</sup>	Potentiel de pic anodique
E <sub>p</sub> <sup>c</sup>	Potentiel de pic cathodique
EPO	Endoperoxyde
ESI-MS	Spectrométrie de masse par electrospray
ET	Processus de transfert d'énergie
f	Forme fermée
Fc	Ferrocène
Fc <sup>+</sup>	Ferrocenium
FRET	Förster Resonance Energy Transfer
HOMO	Orbitale occupée de plus haute énergie
HPX	Hydroperoxyde
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
ICT	Transfert de Charge Intramoléculaire
IR	Infrarouge
iso	Isomérisation ( <b>DHP</b> → <b>CPD</b> )
iso'	Isomérisation ( <b>CPD</b> → <b>DHP</b> )
k <sub>i</sub>	Constante de vitesse du processus i
larg	Largage de <sup>1</sup> O <sub>2</sub> de l'isomère <b>CPD-O<sub>2</sub></b>
LUMO	Orbitale vacante de plus basse énergie
MECI	Intersection conique d'énergie minimale
MECP	Point de croisement d'énergie minimum
Mp	Point de fusion
NBS	N-Bromosuccinimide
NIR	Proche infrarouge

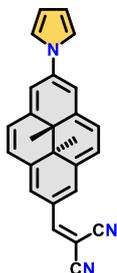
---

<b>nr</b>	Désactivation non-radiative
<b>NTO</b>	Orbitale de Transition Naturelle
<b>o</b>	Forme ouverte
<b>PDT</b>	Photothérapie dynamique
<b>PMMA</b>	Polyméthacrylate de méthyle
<b>PSS</b>	Etat photostationnaire
<b>r</b>	Désactivation radiative (Fluorescence)
<b>r'</b>	Désactivation radiative d'un état triplet (Phosphorescence)
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone
<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'hydrogène
<b>RX</b>	Rayons X
<b>SF-TD-DFT</b>	Spin-Flip Time-Dependant-Density Functional Theory
<b>S<sub>n</sub></b>	Etat singulet n
<b>SOC</b>	Couplage spin-orbite
<b>stock</b>	Stockage de <sup>1</sup> O <sub>2</sub>
<b>t<sub>1/2</sub></b>	Temps de demi-vie
<b>TD-DFT</b>	Time-Dependant-Density Functional Theory
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TME</b>	2,3-diméthylbut-2-ène
<b>T<sub>n</sub></b>	Etat triplet n
<b>TS<sub>conc</sub></b>	Etat de transition concerté
<b>U.A.</b>	Unité arbitraire
<b>UV-Vis</b>	Ultraviolet-Visible
<b>Z<sub>50</sub></b>	Cyclabilité
<b>ΔE<sub>ET</sub></b>	Energie de transfert lors du processus de photosensibilisation
<b>ΔS</b>	Déplacement de Stokes
<b>ζ<sub>c-o</sub></b>	Efficacité de photoconversion
<b>ζ<sub>A</sub></b>	Efficacité de photosensibilisation
<b>κ</b>	Valeur propre d'orbitale de transition naturelle
<b>v</b>	Fréquence
<b>τ</b>	Durée de vie

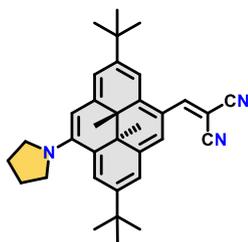
## Index des structures



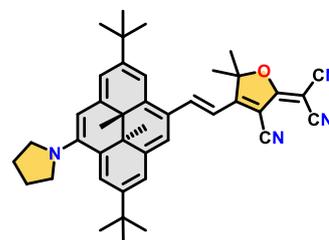
(1f)



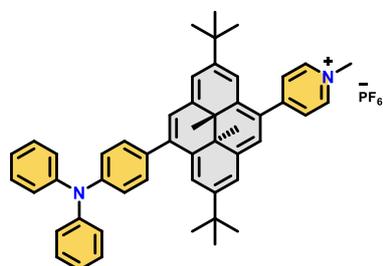
(2f)



(3f)



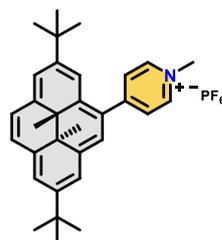
(4f)



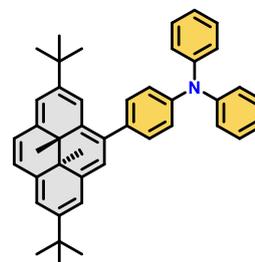
(5f)



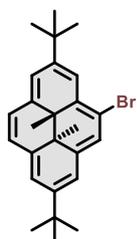
(6f)



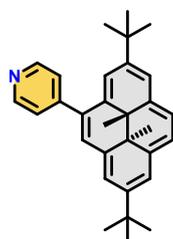
(7f)



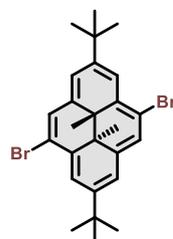
(8f)



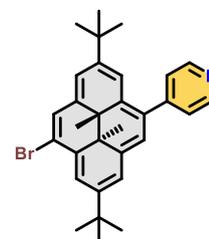
(9f)



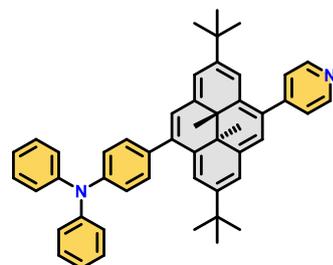
(10f)



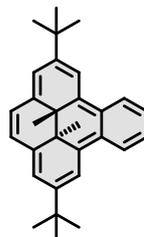
(11f)



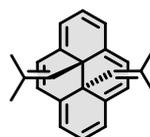
(12f)



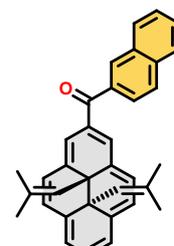
(13f)



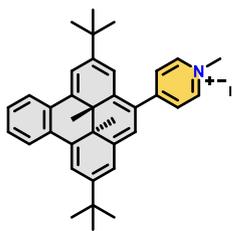
(14f)



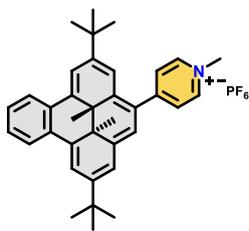
(15f)



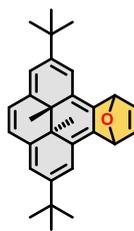
(16f)



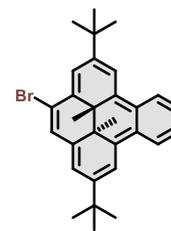
(17f) (I)



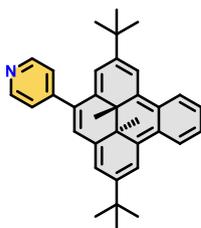
(17f) (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)



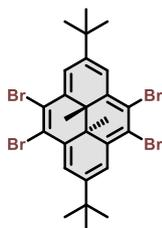
(18f)



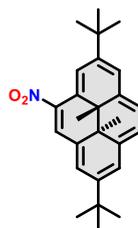
(19f)



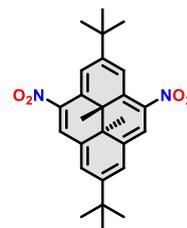
(20f)



(21f)



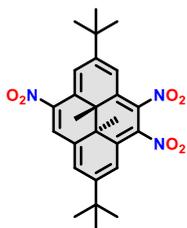
(22f)



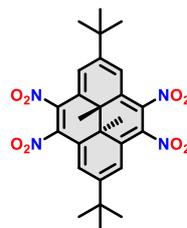
(23f)



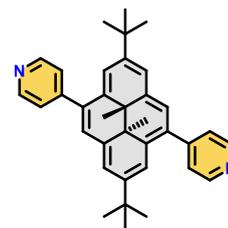
(24f)



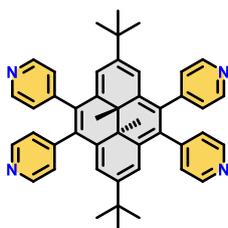
(25f)



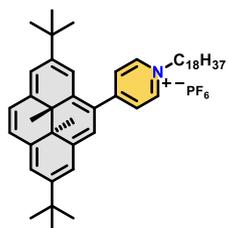
(26f)



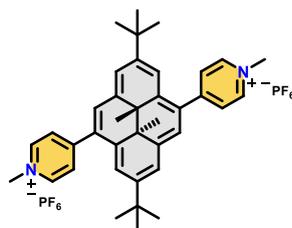
(30f)



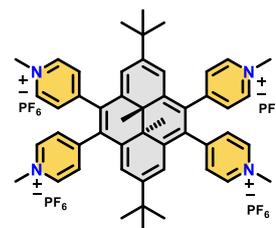
(31f)



(32f)



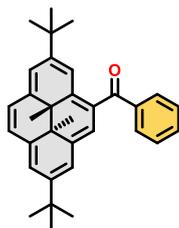
(33f)



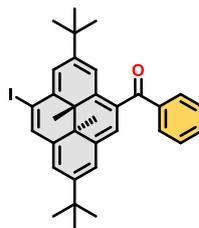
(34f)



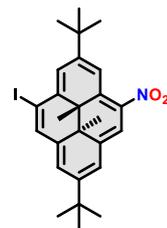
(35f)



(36f)



(37f)



(38f)

## Avant-propos

Les progrès technologiques récents ont permis d'éradiquer certaines maladies, d'allonger l'espérance de vie, de se déplacer plus facilement ou encore de communiquer sans difficultés avec le reste du monde. Dans une société où la conscience écologique est aujourd'hui omniprésente, le développement de systèmes « intelligents » basés sur l'utilisation de composés moléculaires et notamment les photochromes, dont les propriétés sont contrôlées par irradiation lumineuse, paraît particulièrement attrayant. En effet, la lumière est un stimulus très respectueux de l'environnement, facilement modulable, et peu coûteux. Par ailleurs, il est important de noter que cette source d'énergie est quasiment illimitée bien qu'elle soit répartie inégalement dans l'espace et le temps.

Les photochromes sont des molécules capables d'osciller réversiblement entre au moins deux états stables sous l'action de stimuli optiques. Ces composés sont capables de contrôler diverses fonctions et propriétés de dispositifs et matériaux. Actuellement, on retrouve les photochromes dans une multitude d'applications : optique, électronique moléculaire, médecine... Depuis la découverte des premiers photochromes au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreux systèmes synthétiques ont été développés tels que les azobenzènes, les dithiényléthènes ou encore les spiropyranes. Toutefois, si un large éventail de composés photochromes est disponible, la plupart de ces molécules requièrent l'utilisation de lumière UV pour fonctionner. Ce type de rayonnement, très énergétique, est souvent non compatible avec le développement d'applications dans la science des matériaux, de l'électronique ou encore dans le domaine des sciences du vivant.

C'est dans ce contexte que ce travail de thèse s'inscrit. Plus précisément, nous nous sommes intéressés au système diméthyl-dihydropyrène (**DHP**) / cyclophanediène (**CPD**). Ce couple photochrome a été largement moins développé que les autres systèmes cités précédemment car l'efficacité de sa photoconversion est en général relativement faible. Toutefois, ce système présente des caractéristiques attractives comme une photoconversion quantitative ou encore une réactivité particulière vis-à-vis du dioxygène. L'objectif global de cette thèse a été d'optimiser, d'évaluer et de valoriser les propriétés de ce photochrome. Les travaux menés dans le cadre de ce mémoire indiquent que le système **DHP/CPD** possède de multiples facettes très intéressantes pour le développement de futures applications. Cette étude s'est articulée en trois grands axes I) le développement de nouvelles architectures performantes à base de **DHP**, II) l'étude de leur réactivité vis-à-vis du dioxygène et III) la détermination de corrélations photostructurales.

# Chapitre 1 : Contexte bibliographique

## I) Les interrupteurs moléculaires et le photochromisme

### 1) Les interrupteurs moléculaires

La nature a été particulièrement généreuse pour les chimistes en offrant une myriade d'exemples à la fois ingénieux et complexes de systèmes biochimiques. Par exemple, lorsque nous lisons cette phrase, des milliers de systèmes moléculaires s'activent au sein de nos yeux rendant possible la vision. Ce mécanisme repose sur une simple isomérisation (Z)/(E) d'unités oléfiniques dans la protéine rhodopsine.<sup>1</sup> Le processus de la vision est sans doute un des plus fantastiques parmi les nombreux systèmes naturels. La biologie utilise ces interrupteurs moléculaires pour réguler une multitude de mécanismes incluant par exemple la création de gradients de protons, le repliement des protéines ou encore les pompes membranaires.<sup>2-4</sup>

Un interrupteur moléculaire (en anglais « *switch* ») est une molécule ou un assemblage moléculaire qui commute réversiblement entre au moins deux états stables sous l'effet de stimuli (**Figure 1**). Généralement ces systèmes adoptent naturellement deux états stables (A et B) différenciés idéalement par des propriétés physico-chimiques fortement modifiées telles que la couleur, la conductivité ou encore la luminescence. L'état du système doit également être lu à partir de ses propriétés physicochimiques.

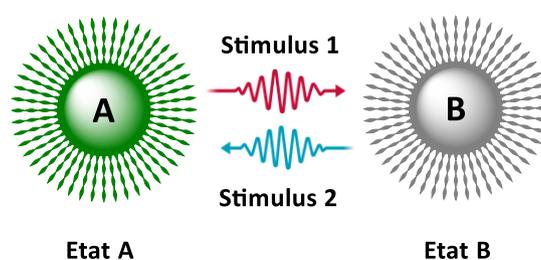


Figure 1 : Représentation générale de la commutation d'interrupteurs moléculaires.

La conversion entre les états peut être induite par différents stimuli comme : la lumière (photochromes),<sup>5</sup> un changement de pH, de température (thermochromes),<sup>6</sup> ou encore un courant électrique (électrochromes).<sup>7</sup> Les plus anciens interrupteurs moléculaires connus sont en fait les indicateurs de pH<sup>8</sup> puisqu'ils sont capables de changer de couleur réversiblement en fonction de l'acidité du milieu, c'est ce que l'on appelle l'halochromisme.<sup>9</sup>

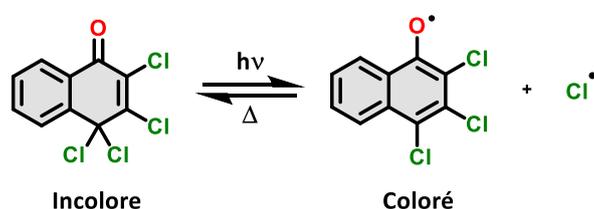
Les commutateurs moléculaires sont caractérisés par la nature du stimulus, leur signature physico-chimique, la réversibilité du processus, et sa cinétique. Ces composés

particuliers sont actuellement très étudiés pour répondre à plusieurs enjeux sociétaux tels que l'élaboration de matériaux « intelligents »,<sup>10</sup> la conversion de l'énergie,<sup>11</sup> la catalyse,<sup>12</sup> l'électronique<sup>13</sup> ou encore le médical.<sup>14</sup>

## 2) L'histoire du photochromisme

Le concept même du photochromisme n'est pas nouveau, il remonte à l'antiquité, à l'ère d'Alexandre le Grand (356 - 323 av. J.-C.).<sup>15-17</sup> Ainsi, les chefs macédoniens étaient équipés de bracelets photochromes qui indiquaient le moment de démarrer les attaques.

Près de deux millénaires plus tard, en 1867, l'allemand Fritzsche<sup>18</sup> remarque une décoloration graduelle d'une solution d'anthracène exposée à la lumière du jour et sa régénération lorsque cette même solution est placée dans l'obscurité. Quelques années plus tard, en 1876, ter Meer<sup>19</sup> note le même phénomène à l'état solide avec un sel de potassium de dinitroéthane : « *Jaune dans le noir et rouge à la lumière du jour* ». Il a fallu cependant attendre les travaux de Marckwald<sup>20</sup> en 1899 sur la réversibilité du changement de couleur de la 2,3,4,4-tétrachloronaphthalen-1(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN) (**Figure 2**) à l'état solide pour définir ce phénomène comme la « phototropie ». A partir de cette période, de grandes familles ont été étudiées comme notamment les fulgides,<sup>21</sup> les salicylideneanilines,<sup>22,23</sup> les stilbenes<sup>24</sup> et les nitrobenzylpyridines.<sup>25</sup>



**Figure 2 : « Phototropisme » à l'état cristallin du la 2,3,4,4-tétrachloronaphthalen-1(4H)-one ( $\beta$ -TCDHN) proposé par Marckwald<sup>20</sup> en 1899.**

Toutefois, jusque dans les années 1920, l'étude des composés « phototropes » se limitait à une approche pratique et descriptive et ne s'intéressait guère à la compréhension des mécanismes rationnels impliqués. C'est à partir des années 1930 que Harris et Gheorghiu proposent une démarche permettant la compréhension des mécanismes réactionnels sur la malachite verte<sup>26</sup> et les semicarbazones.<sup>27-29</sup>

Sous l'impulsion d'Hirshberg<sup>30</sup> (1950), un des pionniers en matière de photochromisme, la désignation « phototropisme » fut abandonnée au profit de photochromisme (du grec « *phos* » lumière et « *chroma* » couleur). En effet, en biologie, le terme « phototropisme » réfère à la

capacité d'un organisme à s'orienter par rapport à la lumière. Depuis le début des années 50, l'avènement des nouvelles techniques de caractérisation telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie infrarouge (IR) ou encore la cristallographie par diffraction des rayons X a permis le développement de nouveaux systèmes photochromes.

Entre les années 60 et 70, la recherche sur le photochromisme a été axée sur le développement de nouveaux systèmes tels que les azobenzènes, les azines ou encore les thioindigoïdes. Cependant, ces systèmes possèdent de très faibles photorésistances, ce qui a limité leur utilisation pour le développement de nouvelles applications. Il a fallu attendre les années 80, avec le développement des spiropyranes et des spirooxazines avec leur haute résistance à la fatigue pour un essor de nouvelles applications. C'est notamment à cette période que les lunettes à transmission variable ont été créées. La découverte des diaryléthènes au cours des années 90 a ensuite contribué à une augmentation considérable des recherches et des applications, notamment en optoélectronique.<sup>31</sup>

Depuis les premières études sur le photochromisme au cours du 19<sup>ème</sup> siècle, l'intérêt pour les molécules photochromes n'a cessé d'augmenter, comme en atteste la figure ci-dessous (**Figure 3**). L'optimisation des performances des systèmes photochromes a permis un réel engouement pour le développement de nouvelles applications.

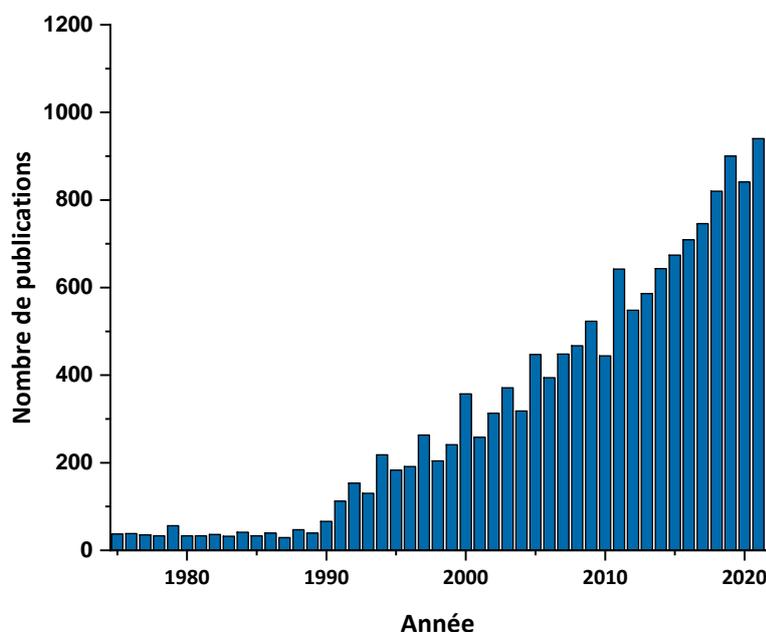
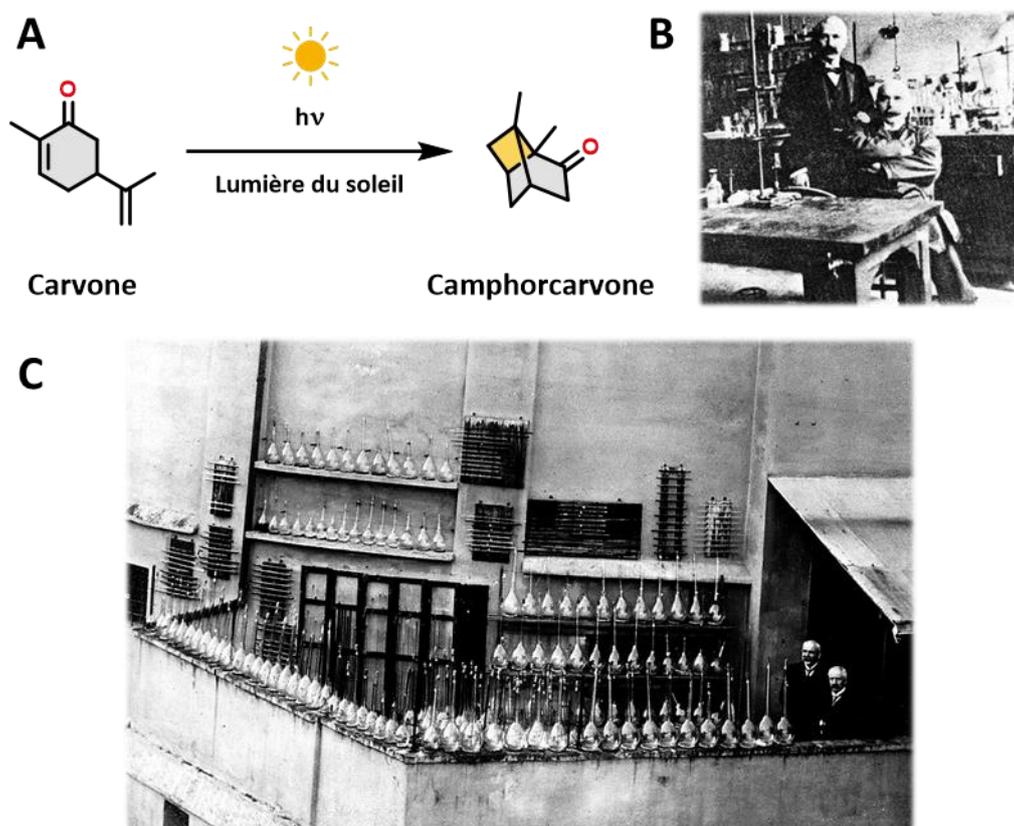


Figure 3 : Nombre d'articles publiés traitant du domaine du photochromisme par année selon Web Of Science sur une période allant de 1975 à 2021.

### 3) Définition du photochromisme

Le photochromisme est une branche de la photochimie. Cette dernière s'intéresse à l'étude de l'interaction entre la lumière et la matière dans le cadre d'une transformation chimique. On retrouve des réactions unimoléculaires telles que les ionisations, les dissociations ou les isomérisations ; et des réactions bimoléculaires impliquant deux réactifs. Les réactions photochimiques se différencient des réactions thermiques par leurs hautes constantes de vitesse. Les énergies fournies aux systèmes de manière photochimique permettent une vaste gamme de réactivité, contrairement aux réactions thermiques. On peut citer notamment les travaux de G. Ciamician, un des pionniers de la photochimie, qui a proposé d'utiliser la lumière pour la synthèse de nouveaux composés.<sup>32-34</sup> Il propose par exemple, avec P. Silber en 1908, la synthèse de la camphorcarvone grâce à la lumière du soleil (**Figure 4**).<sup>35</sup>



**Figure 4 :** A) Conversion photochimique de la carvone en camphorcarvone induite par la lumière du soleil décrite par G. Ciamician et P. Silber en 1908.<sup>35</sup> B) G. Ciamician (gauche) et P. Silber (droite) dans leur laboratoire à Bologne en 1908. C) P. Silber et G. Ciamician examinant leurs expériences exposées à la lumière du soleil sur les toits de leur laboratoire.

On définit aujourd'hui le photochromisme comme l'interconversion réversible entre plusieurs formes stables ayant des spectres d'absorptions UV-Visible bien distincts (**Figure 5**).

Cette conversion s'effectue grâce à un stimulus électromagnétique (lumière UV, Visible ou IR)<sup>5</sup>. La réversibilité de la réaction est un critère essentiel car dans le cas de réactions irréversibles on parlera alors de réactions photochimiques. La lumière présente l'avantage d'être un stimulus peu coûteux, non invasif, et très respectueux de l'environnement. Par ailleurs, l'utilisation de ce stimulus permet un contrôle spatio-temporel et présente l'atout d'être modulable vis-à-vis de la longueur d'onde et de la puissance du faisceau lumineux.

Lorsque dans un système photochrome A/B, le composé A est irradié par une source électromagnétique, le produit B peut se former (**Figure 5**). La réaction retour peut se faire de diverses manières, soit thermiquement, on dira alors que le système est un système de type T, soit de manière photochimique, on parlera alors d'un système de type P (cas le plus rare). Pour la majorité des photochromes, la forme thermodynamiquement stable A est en général incolore, tandis que la forme B est colorée ( $\lambda_A < \lambda_B$ ) : on parle alors de photochromisme positif. Dans le cas inverse, le plus rare, on le qualifie de photochromisme négatif ( $\lambda_A > \lambda_B$ ).

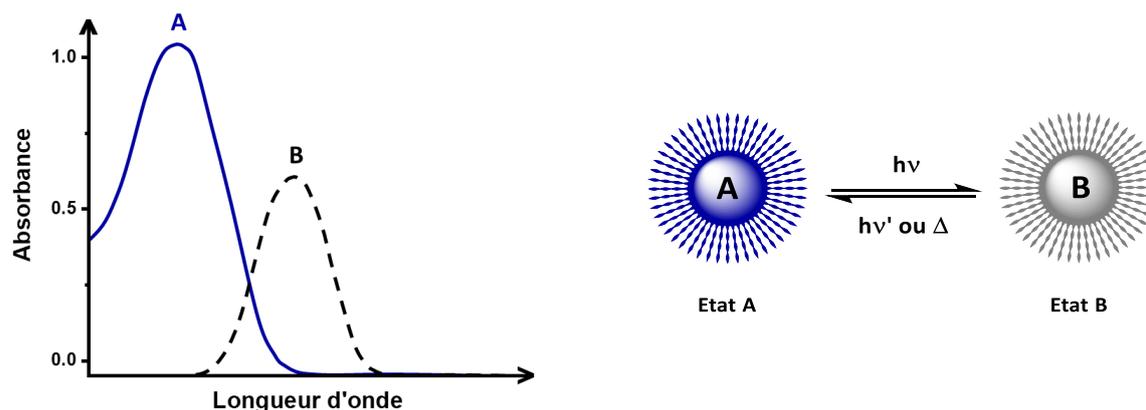


Figure 5 : Représentation de l'isomérisation d'un système A/B et leurs spectres d'absorption.

Lors de l'absorption d'un photon par le composé organique (A) on obtient un état excité qui est le point de départ pour des réactions photochimiques ultérieures.<sup>36,37</sup> Dans l'état fondamental, les électrons sont appariés dans des orbitales de basses énergies tandis que dans l'état excité un électron occupe une orbitale de plus haute énergie. Cet état excité est une espèce distincte ( $A^*$ ) possédant un temps de vie fini ( $\tau$ ) et des propriétés physico-chimiques différentes de celles de l'état fondamental. Deux lois sont importantes dans tout processus photochimique : les lois de Grotthuss-Draper et de Stark-Einstein.<sup>37</sup> La première, qui peut sembler plutôt évidente, stipule que pour qu'une réaction photochimique ait lieu, il faut que la substance (A)

absorbe de la lumière. La deuxième, précise qu'une substance (A) ne peut absorber qu'un seul photon par molécule.

Le passage dans l'état fondamental de A vers B n'est généralement pas possible thermiquement car la barrière énergétique à traverser est souvent trop importante. Cependant, l'état excité  $A^*$  est considérablement plus énergétique que l'état fondamental, ce qui signifie que pour des raisons thermodynamiques, un éventail plus large de réactions est désormais possible ( $A^* \rightarrow B$ ). Il existe deux grands processus photochimiques dépendant de la voie réactionnelle : les processus adiabatiques et les processus non-adiabatiques. Dans le cas où la photo-réaction a lieu sur la même surface d'énergie potentielle, on parlera de mécanisme adiabatique, alors qu'on parlera de processus non-adiabatique lorsque plusieurs surfaces d'énergie potentielle sont impliquées. Généralement, les processus adiabatiques sont plus lents et moins efficaces que les processus non-adiabatiques.

- **Processus adiabatique**

Dans un premier temps A absorbe un photon ayant l'énergie ( $h\nu$ ) adaptée pour générer l'état excité  $A^*$  (**Figure 6**). L'excitation s'effectue sans changement de géométrie de la molécule comme le stipule le principe de Franck-Condon. D'un point de vue quantique, pour qu'un saut électronique se produise, les fonctions d'onde associées à l'état fondamental et excité doivent se chevaucher. La capacité d'absorption de lumière de A est définie par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_A^\lambda$ . L'état excité  $A^*$  formé dans la région Franck-Condon se relaxe généralement vers une conformation de plus faible énergie (**Figure 6, chemin a**). Dès lors,  $A^*$  peut soit se désexciter de manière radiative (émission), soit évoluer sur la surface d'énergie potentielle en franchissant une barrière énergétique conduisant au photo-produit excité  $B^*$  (**Figure 6, chemin b**). Il est important de noter que la barrière énergétique dans l'état excité est beaucoup plus faible que celle dans l'état fondamental, rendant l'isomérisation possible.  $B^*$  peut se désexciter soit de manière radiative (émission) ou soit de manière non-radiative, s'il existe un point de dégénérescence entre l'état fondamental et excité pour donner le produit B. La réaction retour se fait de manière générale thermiquement.

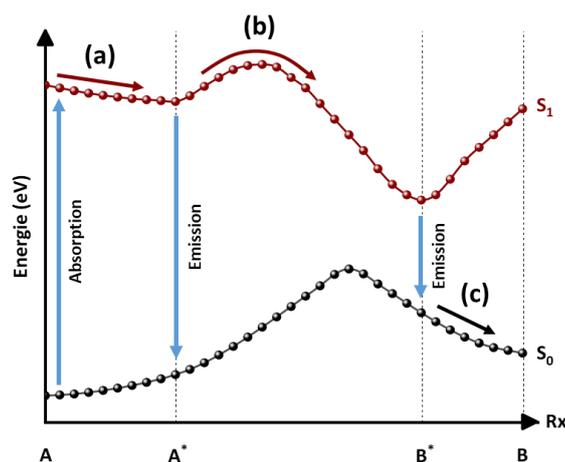


Figure 6 : Représentation des surfaces d'énergies potentielles de l'état fondamental et premier excité dans le cas d'un processus de photoisomérisation d'un système A/B de manière adiabatique.

- **Processus non-adiabatique**

De la même façon que pour les processus adiabatiques, A absorbe un quantum d'énergie suffisant pour former A\* (**Figure 7**). Ce dernier se relaxe de la région Franck-Condon vers un minimum d'énergie (**chemin a**). A\* peut émettre un photon (émission) pour revenir à l'état fondamental ou évoluer sur la surface d'énergie potentielle en franchissant une éventuelle barrière énergétique (**chemin b**) conduisant à une intersection conique entre l'état excité et l'état fondamental (intersection conique d'énergie minimale : MECI). Ce point de dégénérescence peut mener soit à la formation de A par voie non-radiative, soit à la formation du photo-produit B (**chemin c**) avec une probabilité qui correspond au rendement quantique noté  $\Phi_{A-B}^{\lambda}$ . La réaction retour peut se faire soit de façon thermique si l'énergie d'activation est relativement peu élevée (type T), soit de manière photochimique (type P).

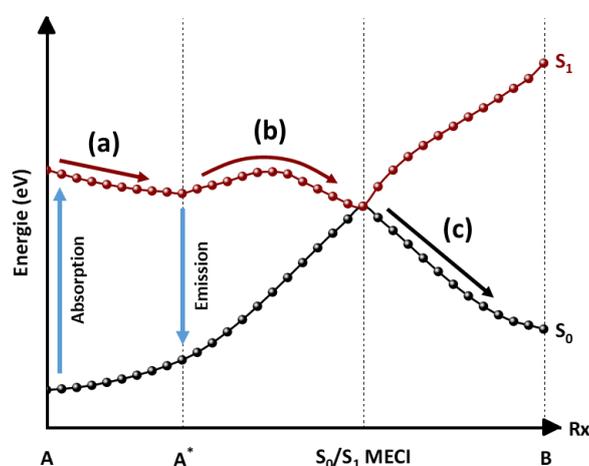
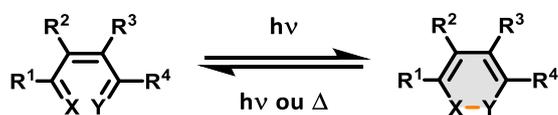


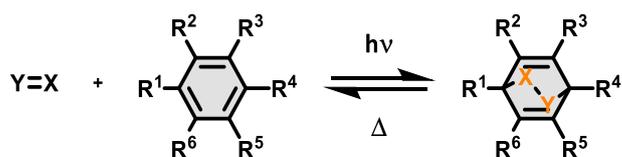
Figure 7 : Représentation des surfaces d'énergies potentielles de l'état fondamental et premier excité dans le cas d'un processus de photoisomérisation d'un système A/B de manière non-adiabatique.

La conversion entre les espèces A et B peut être classée selon différents types de réactions photochimiques. Les processus rencontrés le plus souvent sont décrits ci-dessous (Figure 8) :



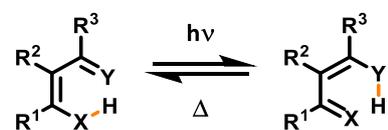
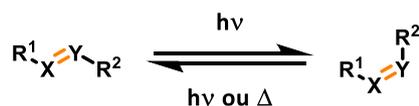
### Electrocyclisation

#### Réactions péricycliques



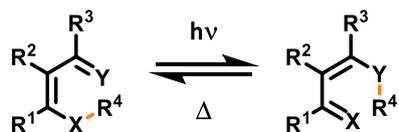
### Cycloaddition

#### Réactions d'isomérisations (Z)/(E) ou cis/trans



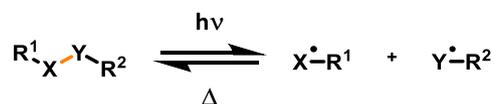
### Transfert d'hydrogène intramoléculaire

#### Transposition sigmatropique



### Transfert de groupement intramoléculaire

#### Réaction de dissociation homolytique



#### Réaction de dissociation hétérolytique

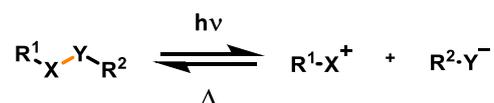


Figure 8: Représentation des différents processus photochimiques les plus souvent rencontrés.

La photoconversion entre A et B implique un changement des propriétés physico-chimiques. Une modification importante au niveau des spectres d'absorptions et d'émissions ainsi qu'au niveau de la constante diélectrique est intrinsèquement due au phénomène même de photochromisme. Une modification appropriée de la structure des photochromes peut induire d'autres changements au niveau des propriétés physico-chimiques : conductivité,<sup>38</sup> solubilité,<sup>39</sup> viscosité...<sup>40</sup> Par ailleurs, l'isomérisation induit souvent un changement conformationnel à l'échelle moléculaire pouvant se répercuter sur l'environnement. Ces différences ont été fréquemment utilisées pour moduler les propriétés d'assemblages supramoléculaires.<sup>41-43</sup> Ces derniers sont souvent appelés matériaux photosensibles.<sup>44-46</sup>

On peut diviser les applications du photochromisme en deux catégories :

- La première classe est directement reliée au changement des spectres d'absorption et d'émission. Ces modifications spectrales sont intéressantes pour des applications pour la fabrication de matériaux, pour le stockage de l'information, ou pour l'imagerie.
- Les applications directement reliées au changement des propriétés physico-chimiques comme la structure, la conductivité, ou la viscosité.

La large diversité des systèmes photochromes ainsi que la pluralité des applications seront rendues compte par des exemples concrets au cours de ce mémoire.

#### 4) Caractérisation des photochromes

La caractérisation des systèmes photochromes est essentielle pour délimiter le champ d'applications possible. Dans le cas des systèmes photochromes les plus communs de type P et T, on définit plusieurs paramètres :

- **Rendement quantique d'isomérisation ( $\Phi_{A \rightarrow B}^\lambda$  ou  $\Phi_{B \rightarrow A}^\lambda$ )**

L'efficacité de la conversion se définit par le rendement quantique d'isomérisation ( $\Phi^\lambda$ ). Ce dernier représente la possibilité qu'un quantum de lumière absorbé donne lieu à la transformation. Cette probabilité est dépendante de la longueur d'onde d'irradiation. Dans le cas où le processus peut être photochimique dans les deux sens ( $A \rightarrow B$  et  $B \rightarrow A$ ), on définira deux rendements quantiques :

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

- **Equilibre photo-stationnaire ( $PSS_{A-B}^\lambda$  ou  $PSS_{B-A}^\lambda$ )**

Il est très rare de trouver un système pour lequel l'isomérisation est quantitative à cause du fait que les deux formes A et B possèdent souvent des signatures spectrales très proches. Le plus souvent, on observe un équilibre conduisant à l'état photo-stationnaire ( $PSS^\lambda$ ) entre les deux formes. Il est possible de déterminer le PSS après une irradiation à un temps « infini ». Au PSS les vitesses des isomérisations aller et retour sont égales.<sup>47</sup> Le taux de conversion est dépendant de la longueur d'onde d'irradiation et se définit par :

$$PSS^\lambda = \frac{[B]_\infty}{[A]_\infty + [B]_\infty} = \frac{[B]}{C_0}$$

avec  $[A]_\infty$  et  $[B]_\infty$ , les concentrations des formes A et B à l'état photo-stationnaire et  $C_0$  la concentration totale initiale.

Pour les photochromes de type P, il existe une relation entre le rendement quantique d'isomérisation et les concentrations des produits A et B tel que :

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{\Phi_{A-B}^\lambda \varepsilon_A^\lambda}{\Phi_{B-A}^\lambda \varepsilon_B^\lambda} \qquad \frac{[A]}{[B]} = \frac{\Phi_{B-A}^\lambda \varepsilon_B^\lambda}{\Phi_{A-B}^\lambda \varepsilon_A^\lambda}$$

avec  $\Phi_{A-B}^\lambda$  et  $\Phi_{B-A}^\lambda$ , les rendements quantiques d'isomérisation et  $\varepsilon_A^\lambda$  et  $\varepsilon_B^\lambda$  les coefficients d'absorption molaire de chacun des deux isomères.

- **Fatigabilité**

Le photochromisme est un processus non destructif mais des réactions parasites peuvent interférer. On définit la fatigabilité comme la perte de performance en fonction du temps due à une dégradation chimique du photochrome. Généralement, la cause principale de la dégradation est liée à des réactions d'oxydations.<sup>48</sup>

- **Nombre de cycles d'isomérisation ( $n^\lambda$ ) et cyclabilité ( $Z_{50}^\lambda$ )**

Le nombre de cycles qu'un système peut effectuer dans des conditions bien définies est un paramètre essentiel. Dans un cas idéal, un cycle se ferait de façon quantitative mais des produits secondaires peuvent être formés. Si on note le degré de dégradation au cours d'un cycle  $x$  et la fraction de produit non dégradé  $y$  après  $n$  cycles on a :

$$y = (1 - x)^n$$

Pour des valeurs très faibles de  $x$  et des valeurs très grandes de  $n$ , on peut approximer l'équation précédente par :

$$y \approx 1 - nx$$

La cyclabilité ( $Z_{50}^\lambda$ ) correspond au nombre de cycles quand 50% de la forme initiale a disparu avec :

$$0,5 = (1 - x)^{Z_{50}^\lambda} \approx 1 - Z_{50}^\lambda x$$

Par exemple, si  $x = 0,001$  alors après 1000 cycles, 63% de la forme A sera dégradé et après 10000 cycles, A aura complètement disparu.

- **Energie d'activation ( $E_a$ ) et temps de demie vie ( $t_{1/2}^T$ )**

Dans le cas de photochromes de type T, des paramètres cinétiques sont à prendre en compte. Le retour de la forme B vers A est un processus activé thermiquement et dans le cas d'une réaction unimoléculaire on peut la modéliser par une loi d'ordre 1 telle que :

$$v = -\frac{d[B]}{dt} = k_{B-A}^T [B]$$

L'intégration de la relation précédente donne :

$$[B]_t = [B]_0 e^{-(k_{B-A}^T)t}$$

avec  $[B]_0$  et  $[B]_t$ , la concentration de B au temps initial et au temps  $t$  et  $k_{B-A}^T$  la constante de vitesse du processus thermique de la forme B vers A.

On définit le temps de demi-vie  $t_{1/2}^T$  qui est le temps où la concentration de l'espèce B a diminué de moitié. Le temps de demi-vie pour une réaction d'ordre 1 est défini tel que :

$$t_{1/2}^T = \frac{\text{Ln}(2)}{(k_{B-A}^T)t}$$

L'énergie d'activation  $E_a^{B-A}$  correspond à la barrière énergétique entre l'espèce B et l'état de transition qui conduit à A. L'énergie du processus d'isomérisation peut être déterminée grâce aux constantes cinétiques expérimentales, en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$\text{Ln}(k_{B-A}^T) = \text{Ln}(A) - \frac{E_a^{B-A}}{RT}$$

Avec  $A$  le facteur pré-exponentiel ou de fréquence,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

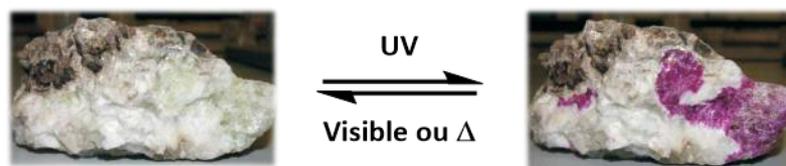
## 5) Exemples de photochromes courants

On retrouve dans la nature et dans la littérature divers exemples de systèmes photochromes naturels ou synthétiques qui ont été développés pour leurs particularités et pour leurs potentielles applications dans différents domaines. Voici une liste non-exhaustive.

### A) Photochromes naturels

Comme évoqué précédemment la lumière présente plusieurs avantages en tant que stimulus. La disponibilité du rayonnement solaire sur terre depuis sa création, a permis à l'évolution de mettre à profit ce stimulus dans divers systèmes biologiques.<sup>49</sup> On peut notamment penser à la photosynthèse, la phototropie ou encore la synchronisation circadienne par exemple.

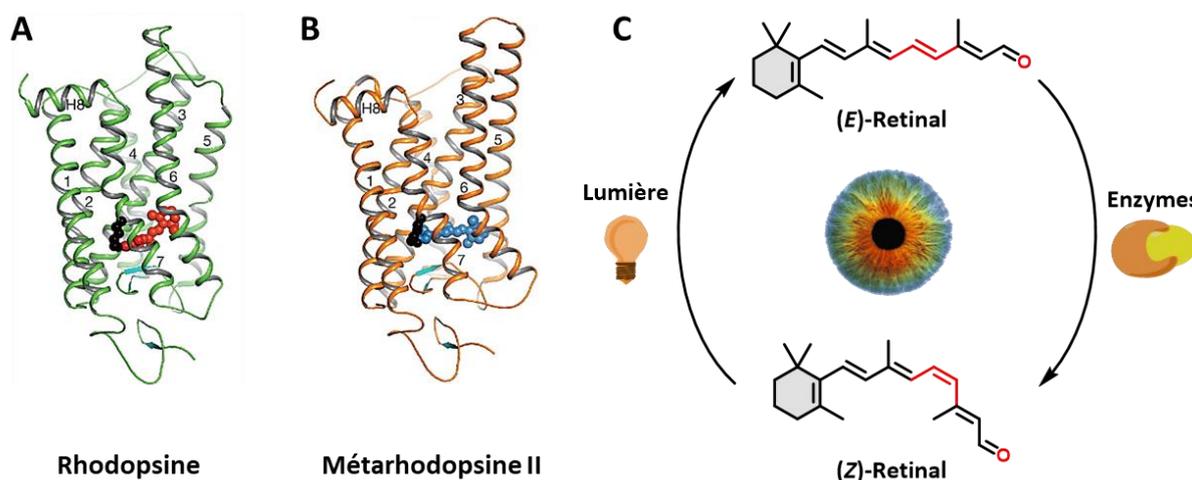
La nature a su exploiter le potentiel des photochromes dans les minéraux et chez les êtres vivants. Chez les minéraux, la propriété de photochromisme est qualifiée de ténébrescence. En 1896, une variété de sodalite ( $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ ) a été découverte au Groenland par le professeur A. Hackman et a été nommé hackmanite en son honneur. L'irradiation de cette roche par de la lumière UV mène à une coloration rose tandis que son irradiation par de la lumière visible ou lorsqu'elle est réchauffée conduit à sa décoloration (**Figure 9**).<sup>50-52</sup> D'autres minerais comme la spodumene<sup>53</sup> ou encore la tugtupite<sup>54</sup> présentent cette propriété de photochromisme.



**Figure 9** : Pierre de hackmanite d'Afghanistan. A gauche l'échantillon incolore avant irradiation et à droite après irradiation par de la lumière UV. Le retour vers la forme initiale peut s'effectuer soit par de la lumière visible soit par voie thermique. Reproduit avec la permission de Chemical Communications.<sup>51</sup> Copyright 2006.

Chez les êtres vivants, on retrouve la propriété de photochromisme dans certains systèmes biologiques. Le mécanisme de la vision repose sur l'utilisation d'un photochrome particulier (rétinal) confiné dans une protéine de rhodopsine (**Figure 10**).<sup>55</sup> Lors de l'absorption d'un photon, le rétinal passe d'une configuration 11-(*Z*) à une configuration 11-(*E*). L'isomère (*E*)-Rhodopsine est très peu stable et se dissocie pour libérer la protéine d'opsine et le (*E*)-Rétinal. Le retour vers la forme initiale s'effectue par l'action d'une enzyme

d'isomérase (**Figure 10**). Le rétinale est par conséquent à la fois un photochrome et un commutateur chimique. Ce mécanisme est valable pour les bâtonnets qui permettent de voir dans l'obscurité (496 nm) et de discerner les contrastes mais pas de distinguer les couleurs contrairement aux cônes. Ces derniers sont différenciés par trois opsines sensibles au rouge (559 nm), au bleu (419 nm) ou au vert (531 nm).



**Figure 10 :** A) Structure cristallographique de la rhodopsine bovine obtenue par Choe et *al.* En rouge la position du 11-(Z)-rétinal lié à la lysine 296 représentée par les sphères noires. B) Structure cristallographique de la métarhodopsine II bovine obtenue par Choe et *al.* En bleu la position du 11-(E)-rétinal lié à la lysine 296 représenté par les sphères noires. C) Schéma simplifié de l'isomérisation du rétinale. Reproduit avec la permission de Nature.<sup>56</sup> Copyright 2011.

## B) Les azobenzènes

Les azobenzènes sont indéniablement un des systèmes photochromes positifs les plus intensément étudiés. Ils sont constitués de deux groupements aromatiques liés de part et d'autre à un pont azo (-N=N-). Ils ont été découverts au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle par Demselben<sup>57</sup> et Mitscherlich<sup>58</sup> mais n'ont été étudiés pour la première fois qu'en 1937 pour leurs propriétés de photochromisme.<sup>59</sup> Depuis, un grand nombre de méthodologies ont été développées pour la synthèse de ces composés.<sup>60</sup>

Deux isomères de configurations (Z) et (E) coexistent chez ces colorants. L'irradiation de la forme (E) par de la lumière UV conduit à la formation de l'autre isomère de manière non quantitative ( $PSS < 1$ ). Le retour vers la forme initiale est quant à lui quantitatif et peut se faire soit avec de la lumière visible soit par voie thermique, faisant de ce photochrome un système à la fois P et T (**Figure 11**). La réaction de retour est communément plus efficace que la réaction aller ( $\Phi_{Z-E} > \Phi_{E-Z}$ ).<sup>61</sup>

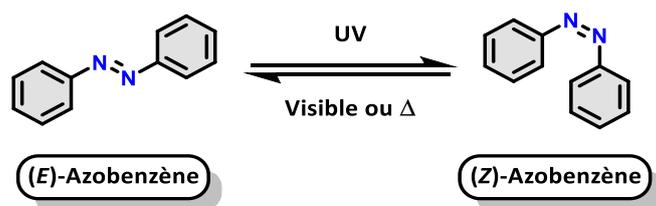


Figure 11 : Structure chimique de (E)-Azobenzène (gauche) et de (Z)-Azobenzène (droite) et processus d'isomérisation de ces derniers.

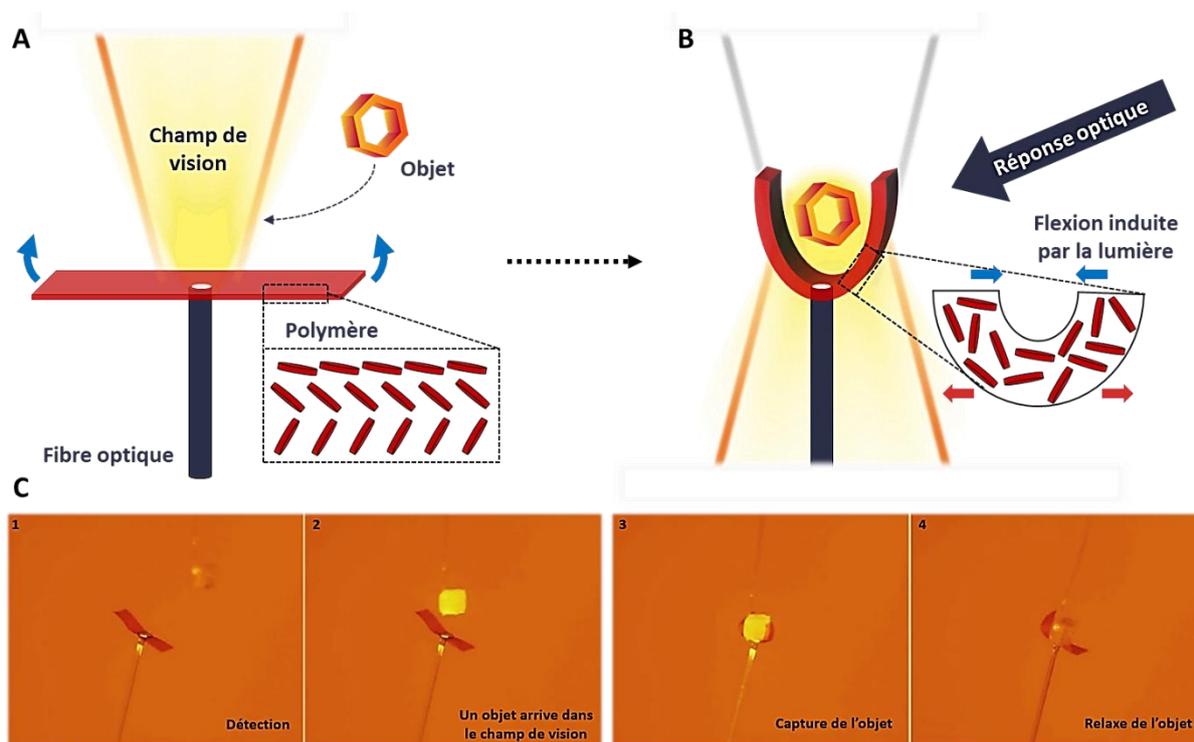
Dans ce système, deux bandes d'absorption caractéristiques sont attribuables à des transitions  $n \rightarrow \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) et  $\pi \rightarrow \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). L'irradiation de la forme (E) induit l'excitation d'un électron d'une orbitale liante vers une orbitale anti-liante. Une libre rotation de la liaison N-N est par conséquent possible dans l'état excité pouvant donner lieu à la formation de l'isomère (Z). Des recherches ont montré que l'excitation de l'orbitale  $n$  vers la  $\pi^*$  offrait de meilleurs rendements quantiques d'isomérisation par rapport à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ .<sup>61</sup> L'utilisation de la lumière UV a longtemps constitué un frein pour l'utilisation de ces composés dans des domaines comme la biologie ou encore la science des matériaux. Cependant, une substitution judicieuse de ces photochromes a permis leur isomérisation dans le proche infrarouge.<sup>62</sup> Par ailleurs, l'utilisation d'architectures particulières a rendu possible l'isomérisation d'azobenzènes par irradiation à deux photons.<sup>63,64</sup>

De façon générale, c'est l'isomère (E) qui est le plus stable thermodynamiquement car les répulsions stériques sont limitées par rapport à l'isomère (Z). La conversion entre les deux formes implique un changement de structure important dû à la géométrie dissemblable des deux isomères. En effet, l'isomère (E) possède une structure quasiment plane tandis que l'isomère (Z) possède une structure distordue. Par ailleurs, la distance entre les deux carbones en position *para* diminue de 9,0 Å à 5,5 Å au cours de l'irradiation de l'isomère (E) vers (Z). Cette différence a été largement mise à profit pour la création de dispositifs moléculaires.<sup>65-67</sup>

En 2017, Priimägi propose d'utiliser ce changement configurationnel dans la conception d'un dispositif imitant le comportement d'une plante carnivore (**Figure 12**).<sup>68</sup> Il démontre que l'utilisation d'une fine couche d'un élastomère à base de cristaux liquides d'azobenzène permet un changement notable de forme à l'échelle macroscopique.

La déformation est induite par une fibre optique directement connectée au polymère. Le cône de lumière émis par la fibre optique détermine le champ de détection du dispositif (**Figure 12, Image 1**). Quand un objet rentre dans ce champ de détection, il reflète et diffuse la lumière vers le polymère (**Figure 12, Image 2**). Cette lumière induit le photochromisme des

unités azobenzènes provoquant une flexion suffisante du matériau pour capturer l'objet à proximité (**Figure 12, Image 3**). La capture de plusieurs micro-objets de différentes formes ou matériaux a été possible. Lorsque la lumière cesse d'être émise par la fibre optique, les photochromes se relaxent thermiquement et reviennent à leur état initial (**Figure 12, Image 4**). Ce type de dispositif est très important car il ouvre de nouvelles voies de réflexions pour la production de systèmes plus complexes pour l'automatisation ou encore la micro-robotique.



**Figure 12** : Représentation schématique de la plante carnivore artificielle proposé par Priimägi en 2017.<sup>68</sup> A) Représentation de l'état « ouvert » quand l'objet est en dehors du champ de vision du dispositif. B) Dispositif dans son état « fermé » quand l'objet rentre dans le champ de vision provoquant une flexion de l'élastomère. C) 1 : le dispositif est en mode de détection. 2 : l'objet rentre dans le champ de détection. 3 : la diffusion ou la réflexion de l'objet induit sa capture. 4 : arrêt de la transmission lumineuse dans la fibre qui induit la relaxe de l'objet.

### C) Les dithiényléthènes

Originellement développés par Irie et Mohri en 1988,<sup>69</sup> les dithiényléthènes (DTE) sont indéniablement un des systèmes photochromes les plus connus et utilisés. En effet, ce système peut être synthétisé assez simplement<sup>70</sup> et possède de nombreuses qualités en terme de photochromisme : haute résistance à la fatigue,<sup>71</sup> photochromisme à l'état solide,<sup>72,73</sup> haute stabilité thermique<sup>74</sup> et temps de réponse ultra-rapide (picosecondes).<sup>75</sup>

La conception des DTE provient d'un long travail d'optimisation des propriétés du stilbène. Tout comme les azobenzènes évoqués précédemment, les dérivés stilbènes subissent

une isomérisation (*E*)/(*Z*) de la double liaison C=C lorsqu'ils sont irradiés par de la lumière UV. De façon assez intéressante, la durée de vie de la forme (*Z*) est plus longue chez les stilbènes que chez les azobenzènes.<sup>74</sup> L'isomère (*Z*)-stilbène est connu pour subir une électrocyclisation  $6\pi$  lorsque ce composé est irradié dans le domaine de l'UV pour former le *trans*-dihydrophénanthrène correspondant.<sup>76</sup> En présence d'oxygène, ce dernier s'oxyde pour former le dérivé phénanthrène associé (**Figure 13**).

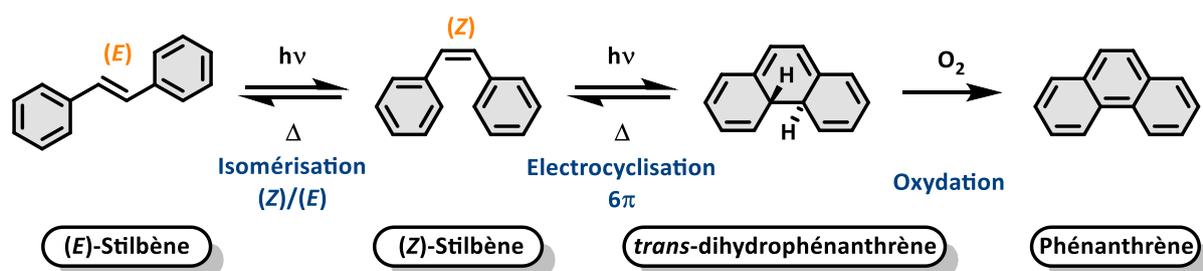


Figure 13 : Processus d'isomérisation et dégradation du stilbène.

La substitution des atomes d'hydrogène par des groupements méthyles empêche l'oxydation du composé (**Figure 14**). Cependant, la durée de vie de ce dernier est très courte ( $t_{1/2} = 1,5$  min à 20°C).<sup>69</sup> L'obtention d'un isomère cyclisé stable a toutefois été possible en remplaçant les unités phényles par différents groupements hétérocycliques (pyrroyles, furyles et thiényles). Lorsque l'unité thiényle est utilisée, elle permet la stabilisation la plus efficace de la forme fermée. Par ailleurs, la fusion d'un cycle (anhydride maléique, cyclopentène ou perfluorocyclopentène) sur le pont éthylénique a permis de s'affranchir de l'isomérisation (*Z*)/(*E*) de la double liaison centrale.<sup>74,77</sup> L'utilisation de la « tête » perfluorocyclopentène diminue la fatigue du photochrome.<sup>77</sup> Par ailleurs, l'emploi d'un groupement benzothiophène à la place du groupement thiophène permet de réduire davantage la fatigue du composé.<sup>78</sup>

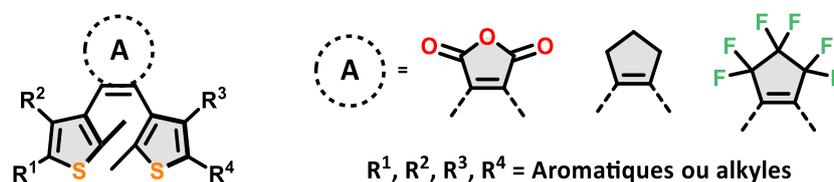


Figure 14 : Représentation de la structure générale des dithiényléthènes suite au travail d'optimisation des propriétés de photochrome des stilbènes.

L'irradiation de la forme ouverte (incolore) par de la lumière UV conduit à une coloration rapide attribuée à la formation de l'isomère fermé (**Figure 15**). Tous les diaryléthènes présentent une structure comportant un motif 1,3,5-hexatriène dans leurs formes ouvertes. Selon les règles de Woodward–Hoffman<sup>79</sup> basées sur la symétrie des orbitales  $\pi$ , les

réactions d'électro-cyclisation sur de telles structures suivent un mécanisme conrotatoire sous contrôle photochimique. Les efforts considérables dans l'ingénierie moléculaire pour augmenter la stabilité des deux formes de la molécule font que cette classe de photochromes appartient aux composés de type P. En effet, l'ouverture de la forme colorée 1,3-cyclohexadiène, s'effectue avec de la lumière visible.

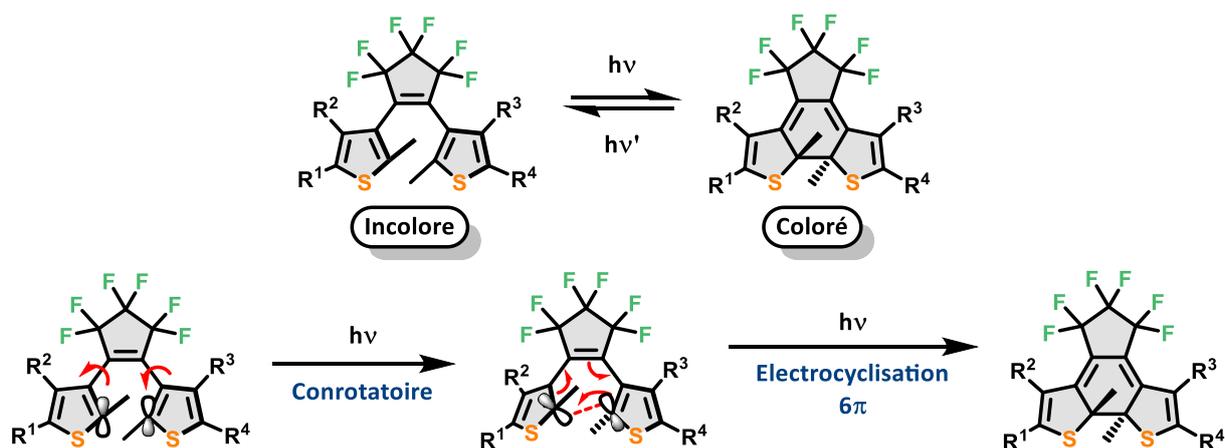


Figure 15 : Processus d'isomérisations (haut) et mécanisme de la photo-cyclisation chez les dithiényléthènes.

Les deux isomères des DTE possèdent des caractéristiques électroniques bien différentes. Ces différences ont été amplement mises à profit dans diverses applications dans le domaine de l'électronique,<sup>80-82</sup> de l'imagerie,<sup>83,84</sup> ou encore du magnétisme.<sup>85-87</sup>

En 2018,<sup>88</sup> l'équipe de Feringa propose la synthèse d'un multi-photochrome combinant un moteur moléculaire à base d'un alcène fortement contraint décoré d'une unité DTE (**Figure 16**). Lorsque le photochrome DTE est dans sa forme ouverte et que le moteur moléculaire est stimulé par de la lumière visible ( $\lambda = 455$  nm), il se met à tourner de façon unidirectionnelle. Cependant, lorsque l'unité DTE est dans son état fermé et que le moteur moléculaire est excité alors aucune rotation n'est observée. Ce type de photo-réactivité est essentiel pour le futur développement de nouvelles machines moléculaires plus complexes et sophistiquées.

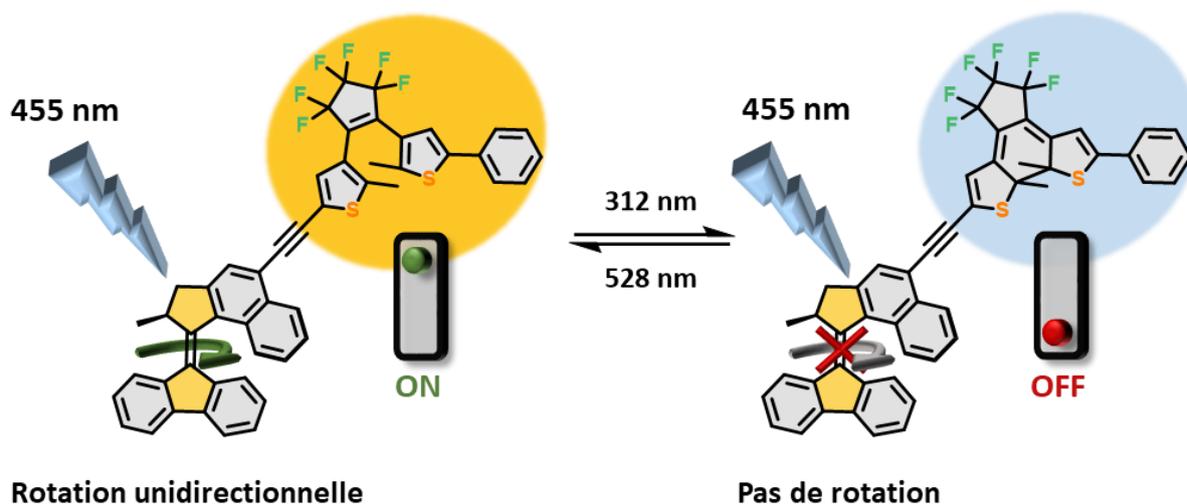


Figure 16 : Multi-photochrome combinant un moteur moléculaire et un dithiényléthène proposé par l'équipe de Feringa en 2018.<sup>88</sup> Dans la forme ouverte du DTE (ON), le moteur tourne unidirectionnellement tandis qu'aucune rotation du moteur n'est observée dans sa forme fermée (OFF).

#### D) Les spiropyranes et les spirooxazines

Initialement découvert par Fischer et Hirshberg en 1952,<sup>89</sup> les spiropyranes (SP) et ses composés connexes tels que les spirooxazines (SPO) possèdent deux unités hétérocycliques (indoline, chromène) reliées par une jonction carbone de type spiro et sont répartis sur des plans orthogonaux ( $\sigma$  et  $\sigma'$ ) (Figure 17).

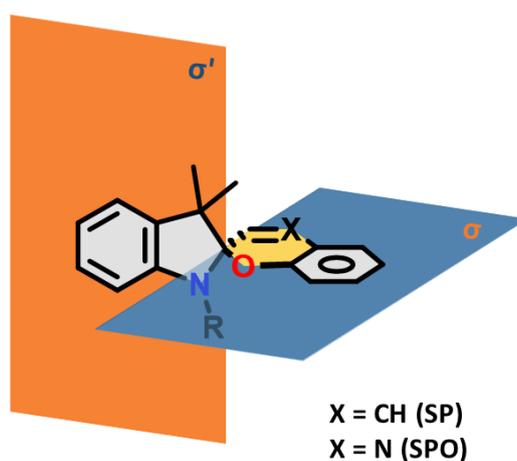
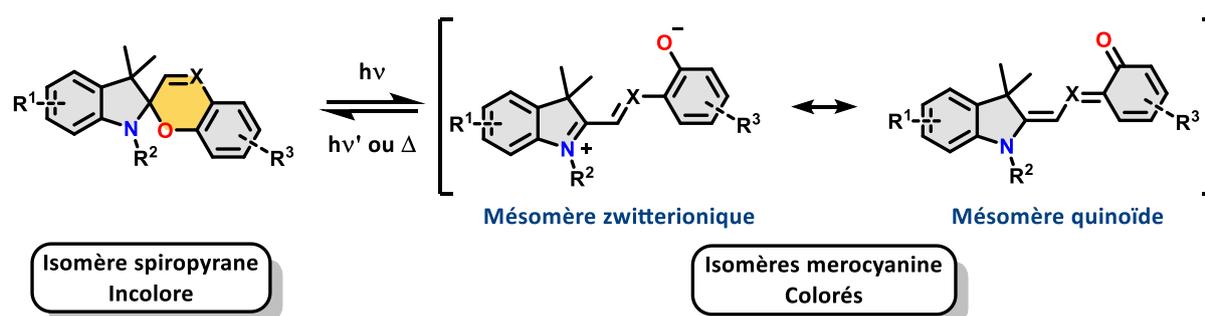


Figure 17 : Représentation des plans  $\sigma$  et  $\sigma'$  contenant les hétérocycles indoline et chromène pour un spiropyrane (SP) ou une spirooxazine (SPO).

La partie benzopyrane est commune pour la plupart des dérivés spiropyranes, essentiellement pour des considérations synthétiques. En effet, les intermédiaires de synthèse aldéhydes salicyliques sont facilement accessibles et peu coûteux. La partie de type indoline a

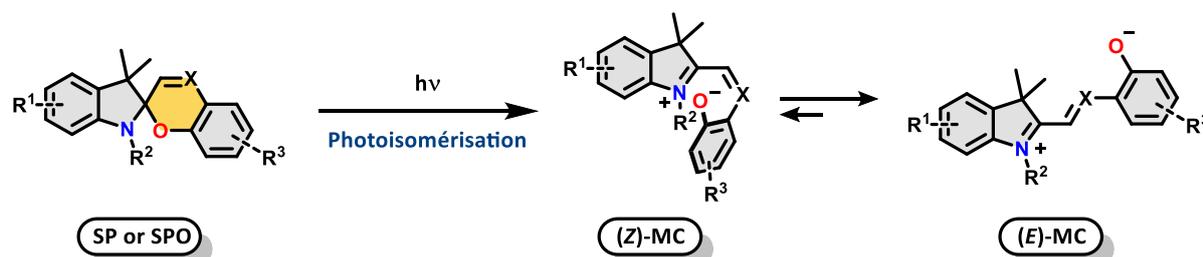
été largement modifiée<sup>90</sup> pour moduler les propriétés physico-chimiques de dérivés spiropyranes ou spirooxazine.<sup>91</sup>

Le spectre UV-Vis de la forme spiropyrane contient généralement deux bandes entre 250 et 400 nm correspondant à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . L'irradiation dans la zone UV de la forme spiropyrane induit une ouverture du cycle chromène pour générer le dérivé coloré merocyanine (MC) correspondant. La forme merocyanine existe soit sous forme zwitterionique soit sous forme quinoïde (**Figure 18**) préférentiellement stabilisée dans des milieux non-polaires.



**Figure 18 :** Structures chimiques des isomères spiropyrane (gauche), des tautomères zwitterionique et quinoïde de la forme merocyanine (droite) et processus d'isomérisation de ces derniers.

Le mécanisme a été intensément étudié ; la transformation démarre par le clivage de la liaison  $C_{\text{spiro}}-O$  résultant à la formation de l'isomère métastable (*Z*)-MC (**Figure 19**). La rotation autour de la liaison C-C conduit à l'isomère (*E*)-MC.<sup>92-94</sup> Il a été montré que l'utilisation d'un faisceau dans le proche infrarouge (NIR) par excitation à deux photons conduit à la photoisomérisation du spiropyrane<sup>95,96</sup> limitant ainsi d'éventuels problèmes de photo-dégradation et ouvrant la porte à des applications dans le domaine biologique.<sup>97</sup>

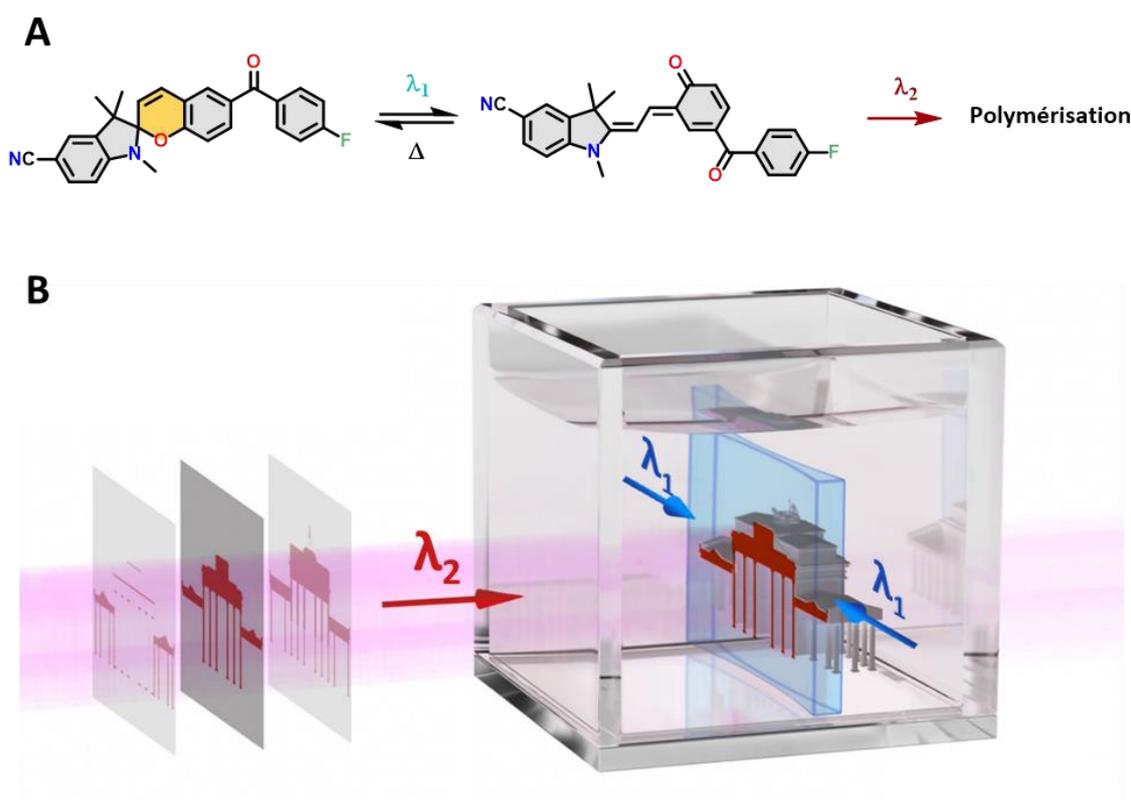


**Figure 19 :** Processus de la photoisomérisation chez les spiropyranes et les spirooxazines.

Les deux isomères du spiropyrane possèdent des propriétés distinctes. La forme spiropyrane possède une structure non-planaire, non-polaire ( $\mu = 4-6$  D), incolore et non-fluorescente tandis que son homologue merocyanine possède une structure planaire, polaire ( $\mu = 16-18$  D), colorée et fluorescente. Ces différences remarquables de propriétés structurales

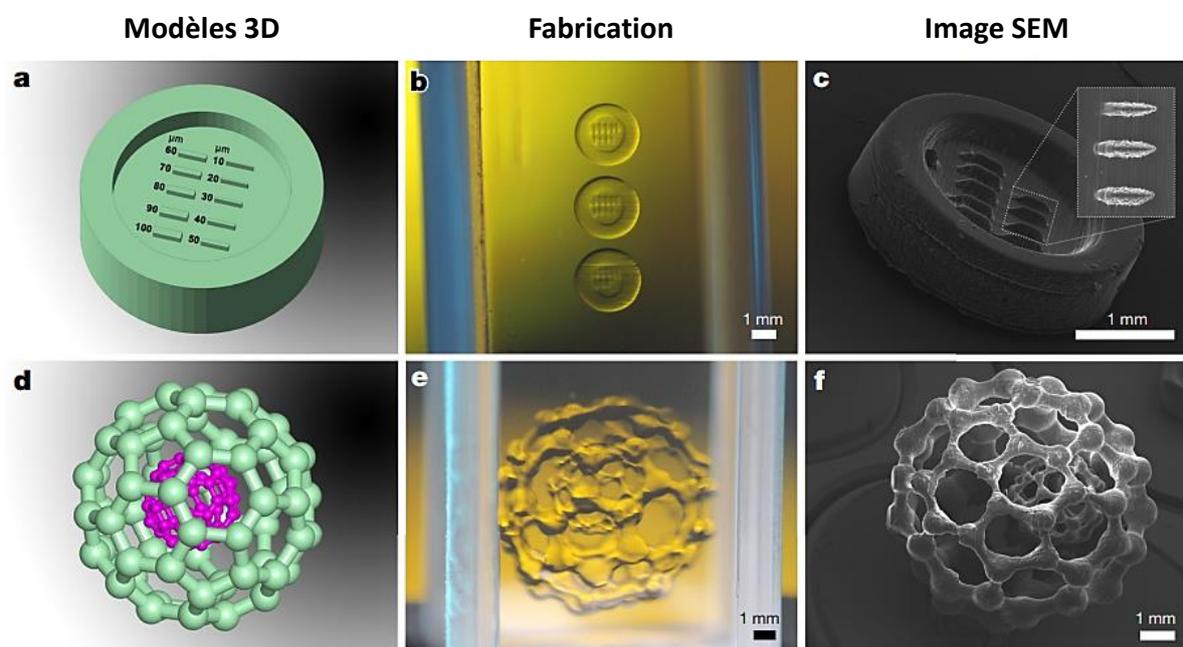
et optiques ont largement été utilisées dans le domaine de la science des polymères<sup>98</sup> pour induire des changements de viscosité,<sup>99</sup> de mouillabilité,<sup>100</sup> de polarité,<sup>101</sup> ...

En 2020, l'équipe de Hecht a proposé une nouvelle technique d'impression volumétrique 3D basée sur l'utilisation d'un dérivé spiropyrane : la xolographie.<sup>102</sup> Cette technique de fabrication sophistiquée est fondée sur la photo-polymérisation d'une résine catalysée par l'isomérisation d'un dérivé spiropyrane. Ce procédé utilise deux faisceaux lasers de longueur d'onde différentes ( $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ ) (**Figure 20**). Le premier faisceau ( $\lambda_1$ ) forme la « nappe lumineuse » et permet d'isomériser une fine couche de spiropyrane pour former le dérivé quinoïde correspondant. Lorsque ce dernier est irradié par un deuxième laser ( $\lambda_2$ ), il initie la polymérisation des monomères à proximité, formant une fine couche. La « nappe lumineuse » est décalée vers une nouvelle position et le masque est changé pour imprimer une nouvelle couche de matériau.



**Figure 20 :** A) Processus d'isomérisation et de polymérisation du dérivé spiropyrane synthétisé par l'équipe de Hecht. B) Illustration du nouveau procédé d'impression volumétrique proposé par Hecht : la Xolographie. Reproduit avec la permission de Nature.<sup>102</sup> Copyright 2020.

Cette technique permet d'imprimer des pièces avec une résolution de 25  $\mu\text{m}$  par un procédé couche par couche en un temps record oscillant de 20 secondes à 5 minutes selon la taille de la pièce (**Figure 21**).



**Figure 21** : Impression par xolographie d'objets haute résolution. Modèles 3D (a, d), photographie des objets imprimés dans leur matrice d'impression (b, e) et image par microscopie électronique à balayage (c, f). a, c : Plaque d'essai de 3 mm de diamètre contenant des barres de différentes largeurs allant de 10 à 100  $\mu\text{m}$ . d, f : fullerènes imbriqués avec un diamètre extérieur de 8.5 mm et des diamètre de liaison les plus faibles de 80  $\mu\text{m}$ . Reproduit avec la permission de Nature.<sup>102</sup> Copyright 2020.

### E) Les fulgides et fulgimides

Les fulgides sont des dérivés de l'anhydride succinique substitué par deux groupements ylidiènes. Ils sont initialement synthétisés par Stobbe en 1904,<sup>21</sup> qui décide de les appeler fulgides (du latin « *fulgere* » : brillant, luisant). Stobbe remarque une coloration des fulgides substitués par un groupement arylidène lorsqu'ils sont exposés à la lumière. En 1981,<sup>103</sup> Heller montre que l'utilisation de groupements hétéroaromatiques (furylfulgide, thienylfulgide) amène d'excellentes propriétés vis-à-vis du photochromisme. En effet, ces derniers montrent très peu de fatigue liée à des réactions secondaires et aucun retour thermique. De plus, cette substitution provoque une meilleure séparation des spectres d'absorption UV-Vis des formes ouvertes et fermées permettant d'avoir des conversions photochimiques quasi-quantitatives.

L'irradiation dans le domaine de l'UV conduit à une coloration rapide de la solution témoignant du passage de la forme ouverte (incolore) à la forme fermée (colorée). Le processus

de retour s'effectue généralement lors de l'irradiation de la forme fermée par de la lumière visible (système P).

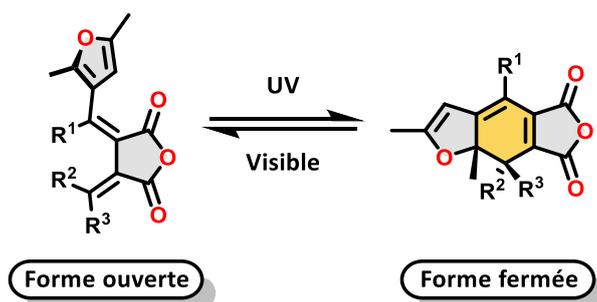


Figure 22 : Processus d'isomérisation entre la forme ouverte et fermée de fulgides.

Le mécanisme de la photoisomérisation a été démontré par des techniques de spectroscopie et de cristallographie.<sup>104</sup> L'excitation des dérivés fulgides par de la lumière UV conduit dans un premier temps à une isomérisation (*Z*)/(*E*) de l'arylidène (**Figure 23**). L'unité hexatriène ainsi formée peut subir une électrocyclisation  $6\pi$ , obéissant aux règles de Woodward-Hoffmann de manière conrotatoire. Il est intéressant de noter que l'isomère (*E*) du fulgide ne peut pas être planaire à cause de répulsions stériques. Par conséquent, deux énantiomères hélicoïdaux coexistent (*M*) et (*P*). Ces deux énantiomères sont à l'origine de la formation d'un ou plusieurs centres asymétriques dans la forme fermée.

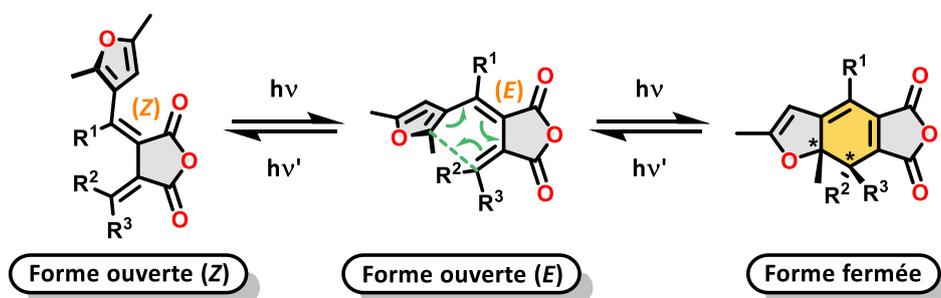


Figure 23 : Mécanisme de la photo-isomérisation chez les fulgides.

La structure des fulgimides s'apparente à celle des fulgides où la partie anhydride succinique a été remplacée par une unité succinimide (**Figure 24**). Un des avantages principaux des fulgimides comparé aux fulgides est leur excellente performance de photochrome et leur haute stabilité en solution aqueuse.<sup>105</sup> Ces caractéristiques ont permis de développer des applications dans le domaine de la biologie pour les fulgimides.<sup>106,107</sup>

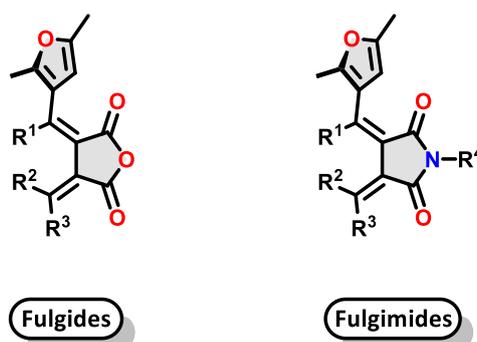


Figure 24 : Structure chimique générale des dérivés fulgides et fulgimides.

La facilité de la synthèse ainsi que la haute résistance à la fatigue des fulgides et fulgimides ont été largement mises à profit dans diverses applications : électronique,<sup>108-110</sup> actinométrie,<sup>111,112</sup> optique non-linéaire,<sup>113</sup> ...

En 2020,<sup>114</sup> l'équipe de Yokoyama propose la synthèse d'un dérivé fulgide incorporant une unité (*R*)-Binaphtol. Lorsque cette molécule est dispersée dans des cristaux liquides cholestériques et qu'elle est irradiée, elle est capable d'induire un changement de couleur des cristaux liquides. Cet effet est attribué à une photo-modulation du pas « cholestérique » induisant une modification des propriétés optiques des cristaux liquides.

L'irradiation par de la lumière UV permet de changer la couleur des cristaux liquides du rouge vers le bleu en fonction du temps d'exposition (**Figure 25**). L'irradiation par de la lumière visible ( $\lambda = 405$  nm) permet de revenir à l'état initial. L'utilisation de masques rend possible l'irradiation contrôlée en temps de différentes zones permettant l'affichage de différentes formes (**Figure 25**).

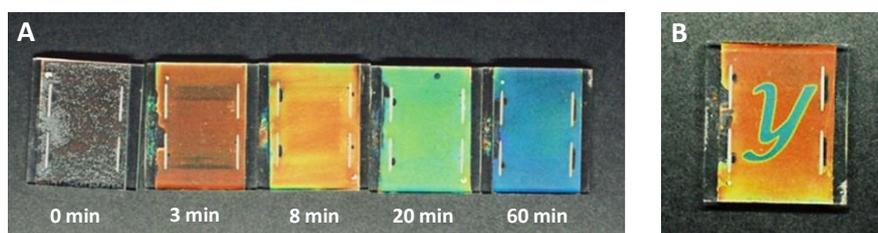


Figure 25 : A) Cellules contenant les cristaux liquides photochromes à différents temps d'irradiation à  $\lambda = 313$  nm. De gauche à droite : 0 min (rouge), 3 min (orange), 8 min (jaune), 20 min (vert), 60 min (bleu). B) Affichage de la lettre Y en utilisant un masque noir par irradiation visible à  $\lambda = 405$  nm. Reproduit avec la permission de ChemPhysChem.<sup>114</sup> Copyright 2020.

### F) Les Donor-Acceptor Stenhouse Adducts (DASA's)

Les Donneur-Accepteur Stenhouse Adducts (DASA) appartiennent à la famille des photochromes négatifs. Le nom DASA a été attribué en hommage à Stenhouse suite à sa découverte de ces adduits en 1850.<sup>115</sup> Les DASA sont des molécules constituées d'une unité donneuse reliée par un squelette hexatriène à un groupement accepteur. Leur réactivité de photochrome a été démontrée pour la première fois par Read de Alaniz et *al.* en 2014.<sup>39</sup> Depuis, un très grand nombre d'exemples ont été préparés du fait que la synthèse est très modulaire et fait appel à un synthon peu coûteux issu de la biomasse : le furfural.<sup>116</sup> La modification de la nature des groupements donneurs et accepteurs résulte en une modification des propriétés du photochrome. A l'heure actuelle, trois générations de DASA ont été développées pour lesquels les propriétés physico-chimiques ont été améliorées (**Figure 26**).

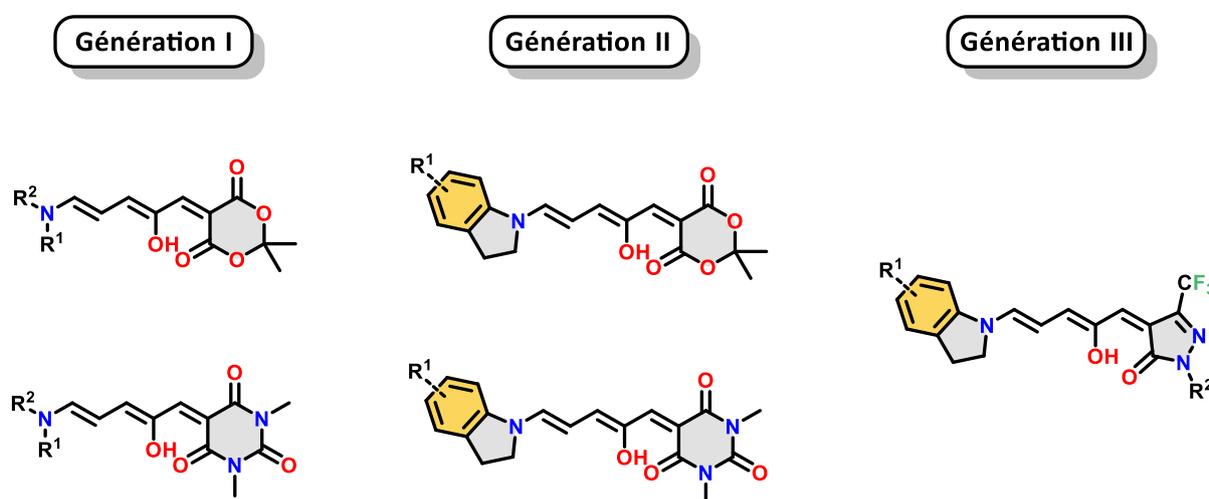
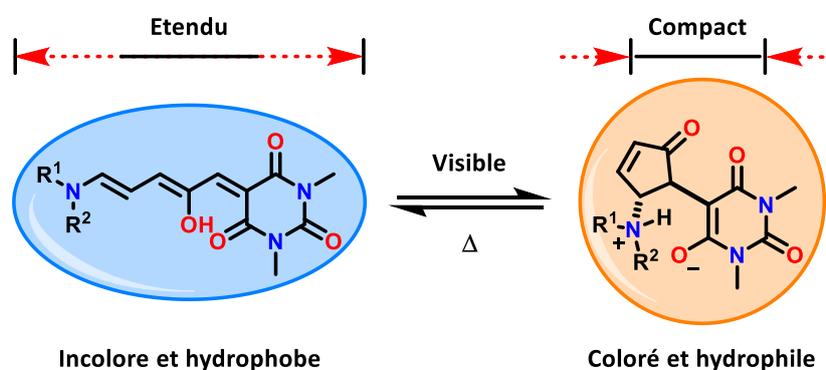


Figure 26 : Structure chimique générale des DASA's de génération I, II et III.

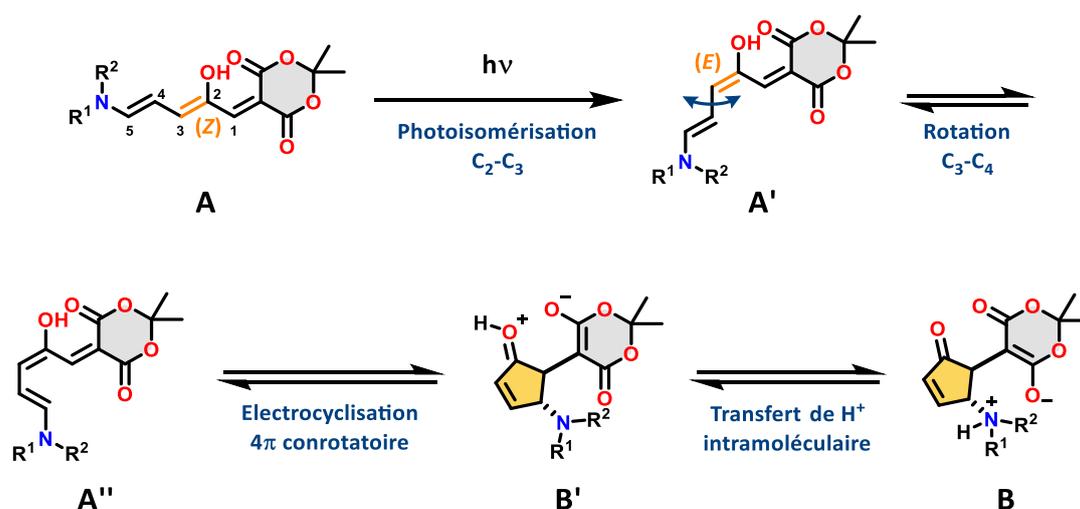
La première génération introduite en 2014<sup>39,116</sup> utilise une amine secondaire comme groupe donneur et un acide de Meldrum ou l'acide 1,3-diméthylbarbiturique en tant que groupement accepteur. L'isomérisation réversible des DASA's de génération I est possible seulement dans des solvants aromatiques tels que le toluène.<sup>117</sup> La deuxième génération utilise une aniline secondaire en tant que groupement électrodonneur tel que la 2-méthylindoline. Cette substitution induit un effet bathochrome sur les bandes d'absorption et permet l'isomérisation de cette génération dans une gamme de solvants plus large.<sup>117</sup> Les DASA de génération II sont par ailleurs aussi capables de commuter à l'état solide dans des matrices polymères.<sup>118</sup> Enfin, la troisième génération utilise un nouveau groupement accepteur permettant un effet bathochrome encore plus important et une amélioration de la stabilité thermique du produit de photolyse.<sup>119</sup>

L'irradiation de la bande de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) correspondant à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la forme colorée (triène), conduit à une décoloration rapide indiquant la formation de la forme zwitterionique cyclopenténone (incolore) (**Figure 27**).



**Figure 27** : Structure chimique de la forme triène (gauche) colorée et hydrophobe et de la forme zwitterionique cyclopenténone (droite) incolore et hydrophile et processus d'isomérisation de ces derniers.

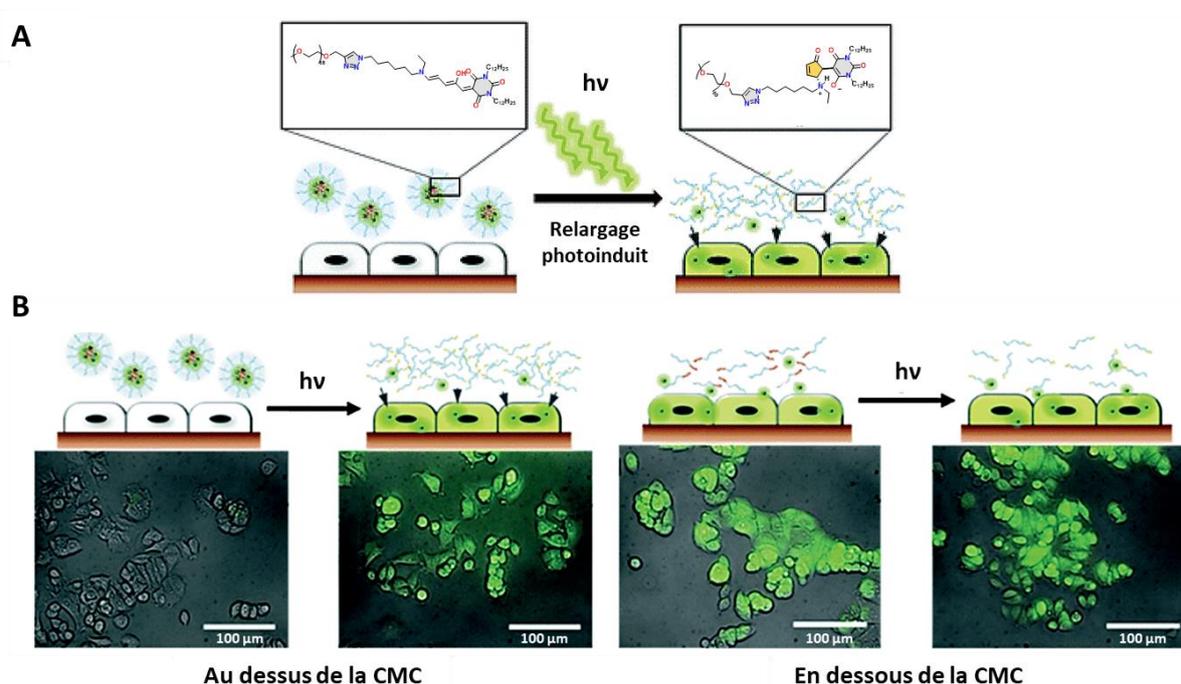
Le mécanisme de l'isomérisation a été rationalisé par Feringa et *al.*<sup>120,121</sup> par des techniques de spectroscopies résolues en temps et par des calculs théoriques. La stimulation de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  induit une photoisomérisation de la double liaison  $C_2=C_3$  initialement (*E*) en (*Z*) pour former l'intermédiaire *A'*. La rotation autour de la simple liaison  $C_3-C_4$  permet une pré-organisation du système pour former l'intermédiaire *A''*. Ce dernier subit une électrocyclisation conrotatoire  $4\pi$  thermiquement permise pour former l'intermédiaire *B'*. Cette électrocyclisation est similaire à ce qui peut être observé dans les réarrangements (aza-)Piancatelli<sup>122,123</sup> ou dans les cyclisations d'iso-Nazarov.<sup>124</sup> La migration intramoléculaire du proton de l'oxocarbenium vers l'énolate permet la formation de *B* (**Figure 28**).



**Figure 28** : Mécanisme de la photoisomérisation chez les DASAs proposé par l'équipe de Feringa en 2016.<sup>120</sup>

Outre le fait que ce système expose un photochromisme négatif, l'isomérisation est accompagnée d'un large changement structural et dans le moment dipolaire. Ces particularités ont permis le développement de plusieurs applications dans le domaine des matériaux « intelligents »,<sup>125–127</sup> de la chimio-détection,<sup>128–130</sup> de la catalyse à transfert de phase,<sup>131</sup> ...

La différence de solubilité notable entre la forme triène (hydrophobe) et la forme zwitterionique cyclopenténone (hydrophile) a été largement mise à profit en photo-pharmacologie.<sup>132,133</sup> En 2016, Poelma *et al.*<sup>134</sup> proposent la synthèse d'un dérivé DASA possédant des chaînes alkyles (octyl-, dodecyl-), substituées sur la partie accepteur barbiturique et possédant une longue chaîne polyéthylène glycol (PEG) reliée directement sur la partie donneuse (**Figure 29**). Il a été ainsi montré que l'unité amphiphile synthétisée avec une « tête » acceptrice apolaire et une « queue » donneuse polaire pouvait s'auto-assembler en micelles lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est dépassée. L'irradiation des micelles par de la lumière visible induit une photodissociation des micelles et relargue un principe actif hydrophobe à proximité des cellules à traiter. Il a été montré que l'utilisation de l'agent chimio-thérapeutique Paclitaxel dans ces micelles a permis de délivrer la substance à des cellules humaines cancéreuses du sein (MCF-7).



**Figure 29 :** A) structures des composés synthétisés par Poelma *et al.* et processus de photodissociation pour la libération photo-contrôlée de médicament. B) Image de microscopie de fluorescence de cellules cancéreuses (MCF-7). Au-dessus de la CMC, le composé s'autoassemble en micelles avec le principe à relarguer (rouge de Nil). Lorsque les micelles sont irradiées, elle se dissocient pour relarguer le composé. La fluorescence verte atteste de la présence du rouge de Nil dans

les cellules. En dessous de la CMC, aucun relargage photoinduit n'est observé. Reproduit avec la permission de Chemical Communications.<sup>134</sup> Copyright 2016.

### G) Les hexaarylbisimidazoles (HABI's)

En 1960, Hiyashi et Maeda<sup>135</sup> proposent la préparation d'un nouveau commutateur photochimique dérivé de l'imidazole. Les hexaarylbisimidazoles (HABI's) sont des molécules dimériques constituées de deux noyaux imidazoles substitués tous deux par trois groupements aromatiques liés par une liaison covalente carbone-azote. Ces composés sont généralement obtenus par oxydation<sup>136</sup> d'un dérivé triarylimidazole pour obtenir le dimère correspondant.<sup>137</sup>

L'irradiation de ce photochrome par de la lumière UV provoque une dissociation homolytique de la liaison carbone-azote de manière très efficace. Cette rupture produit une paire de radicaux organiques triarylimidazoles qui se recombinent thermiquement<sup>136,138</sup> pour redonner le dimère correspondant (**Figure 30**). Abe montre qu'une modification structurale judicieuse permet des retours extrêmement rapides.<sup>139-142</sup> Ce système négatif présente des propriétés de photochromisme à la fois en solution, en phase solide (cristallin ou amorphe), ou encore dans des matrices polymères.<sup>143</sup>

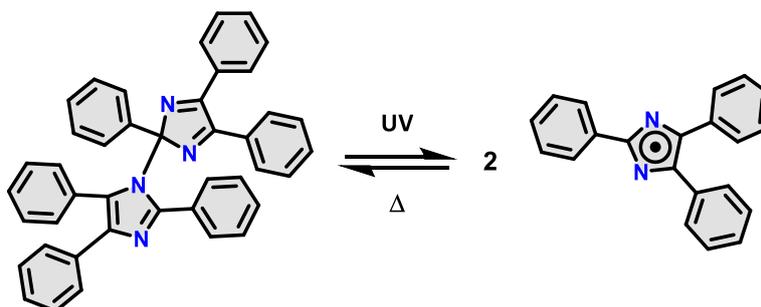


Figure 30 : Processus photochimique entre l'hexaphénylbisimidazole (gauche) et le triphénylimidazole (droite).

La rupture réversible de la liaison carbone-azote a été mise à profit dans le développement de polymères intelligents. Ces matériaux présentent diverses applications comme l'auto-réparation<sup>144</sup> ou encore la photo-modulation de la réticulation.<sup>145,146</sup> Depuis 2013, Zhu et *al.* s'attachent à montrer que la substitution d'unités HABI par des fluorophores de façon non conjuguée permet d'obtenir de nouveaux commutateurs moléculaires à fluorescence modulable par la lumière (**Figure 31**).<sup>143,147</sup>

Dans leur état le plus stable thermodynamiquement, ce type de molécules possède une fluorescence importante dans le domaine du visible. L'isomérisation induit un quenching important de l'émission. Dans l'état dissocié, un transfert d'énergie de type FRET (Förster

Resonance Energy Transfert) depuis le fluorophore vers l'unité HABI explique ce quenching de l'émission.

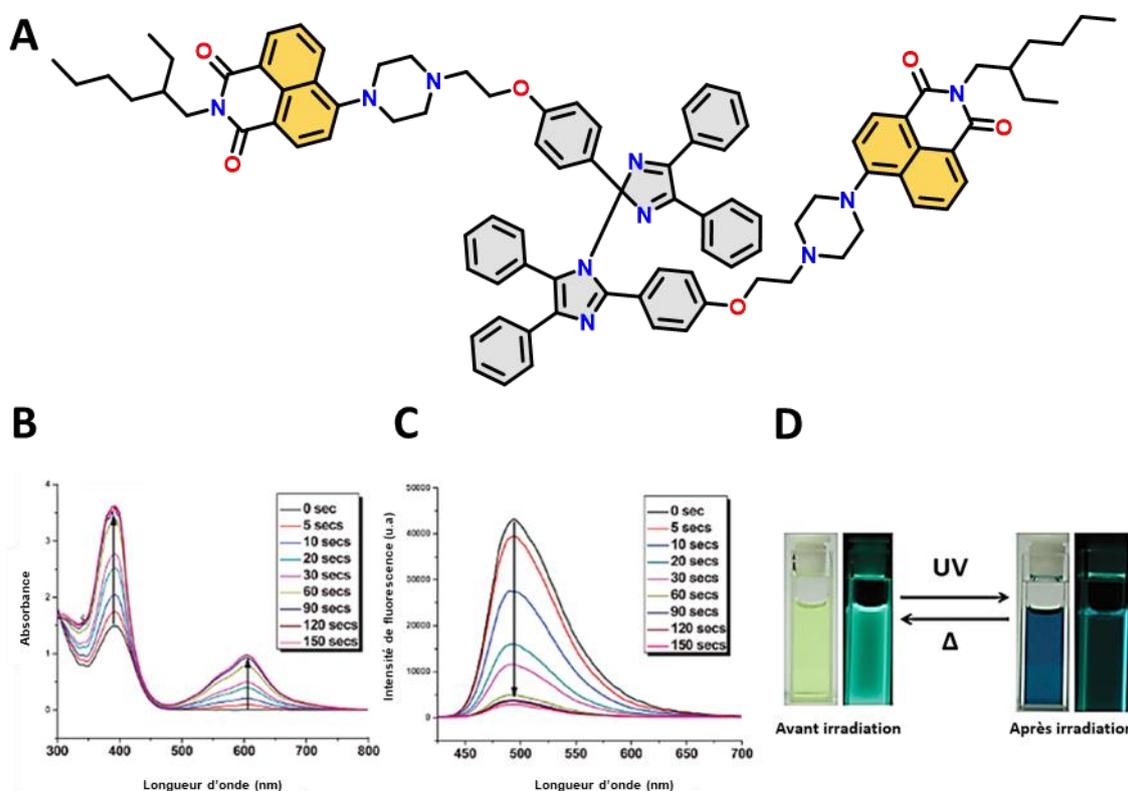


Figure 31 : A) Structure chimique du composé synthétisé en 2013 par l'équipe de Zhu en tant que commutateurs moléculaires à fluorescence modulable par la lumière. Cette molécule comporte un cœur photochrome HABI et deux fluorophores naphthalimide. B) Suivi d'isomérisation par spectroscopie UV-Visible lors d'une irradiation à 302 nm. C) Suivi d'isomérisation par spectroscopie d'émission ( $\lambda_{exc} = 380$  nm) lors d'une irradiation à 302 nm. D) Images avant et après irradiation montrant l'évolution de la couleur (à gauche) et l'évolution de la fluorescence (à droite) d'une solution du composé dans le benzène ( $10^{-4}$  M). Reproduit avec la permission de RSC Advances.<sup>147</sup> Copyright 2013.

Le développement de ce type de molécule est une contribution importante notamment dans le domaine de l'imagerie. Par ailleurs, des applications pour la création de sondes pour l'imagerie super-résolution sont actuellement en cours de développement.<sup>148,149</sup>

## II) Le système dimethyldihydropyrène/cyclophanediène (DHP/CPD)

Depuis quelques années, notre laboratoire s'intéresse au développement de nouvelles machines moléculaires en utilisant des photochromes. Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à un système photochrome peu connu dérivé de la famille des

diaryléthènes, comme les DTE : le système diméthylhydropyrène (**DHP**) / cyclophanediène (**CPD**).

### 1) Description du système DHP/CPD

Les diméthylidihydropyrènes appartiennent à la famille des 1,2-diaryléthènes, où un second pont éthylénique a été ajouté en position *mé*ta des deux groupements aryle (**Figure 32**). L'avantage principal par rapport à son homologue simplifié (*Z*)-stilbène est qu'il ne peut pas subir d'oxydation, de déshydrogénation ou d'isomérisation (*Z*)/(*E*) des entités éthyléniques. Ce composé, de la famille des annulènes ([14]annulène), a été synthétisé initialement par Boekelheide et *al.*<sup>150-153</sup> et fut largement développé par Reginald Mitchell.<sup>154-157</sup> Il fut reconnu comme système photochrome en 1965 par Boekelheide et Blattmann.<sup>158</sup>

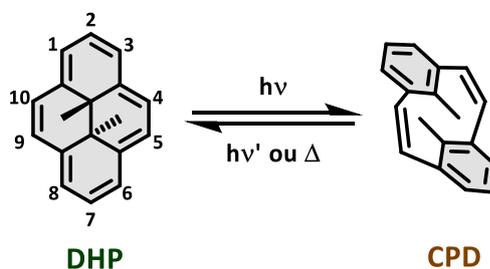


Figure 32 : Processus d'isomérisation du système DHP/CPD.

Le motif **DHP** (*trans*-10b-10c-diméthyl-10b-10c-dihydropyrène, forme fermée) possède une structure conjuguée rigide, plane et aromatique avec un système  $\pi$  à 14 électrons (**Figure 32**). Ce composé coloré (vert) contient deux groupements méthyles dits internes situés de part et d'autre du plan aromatique (*trans*) et absorbe dans le domaine du visible ( $\lambda > 600$  nm). L'unité **DHP** peut s'isomériser sous irradiation lumineuse par de la lumière visible pour conduire à la forme **CPD** (*anti*-para-diméthyl-mé $\alpha$ -cyclophanediène, forme ouverte), par l'ouverture de la liaison carbone-carbone centrale. La forme légèrement jaune **CPD** contient deux cycles benzyliques liés par des ponts oléfiniques et il est important de noter que ces deux cycles ne sont pas coplanaires (**Figure 32**). La réaction retour, de la forme **CPD** vers la forme **DHP**, est envisageable en irradiant le dérivé **CPD** par de la lumière UV ou en le chauffant. Le système **DHP/CPD** est un des rares photochromes de type T négatif. L'écart d'énergie entre les deux formes est de  $\Delta E_{\text{CPD-DHP}} = 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .<sup>159</sup>

Le passage de la forme **CPD** vers la forme **DHP** par voie thermique, décrit initialement comme une réaction péricyclique, a été longuement étudiée par différentes techniques en raison de quelques contradictions mécanistiques (**Figure 33**).<sup>160</sup>

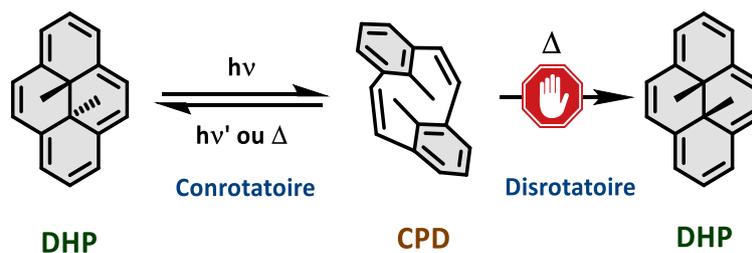


Figure 33 : Fermeture de la forme CPD vers la forme DHP par voie conrotatoire et par voie disrotatoire.<sup>160</sup>

En effet, le mécanisme d'isomérisation mis en jeu lors du passage de la forme **DHP** vers la forme **CPD** est assez complexe. Expérimentalement, le retour thermique conduit au composé *trans*-**DHP** alors que les règles Woodward et Hoffman prédisent que la forme *cis*-**DHP** devrait être formée. Ces observations impliquent que la réaction n'est pas concertée. Mitchell et Bohne,<sup>161</sup> puis Boggio-Pasqua<sup>162</sup> ont proposé un mécanisme plus probable qui fait intervenir une espèce biradicalaire. Des résultats expérimentaux ont permis de le confirmer.<sup>163</sup>

Malgré le fait que le système **DHP/CPD** soit connu depuis longtemps, il n'a été que très peu étudié par rapport aux autres systèmes photochromes et ceci pour plusieurs raisons. D'une part la synthèse des dérivés du **DHP** est très fastidieuse et nécessite de nombreuses étapes avec parfois de faibles rendements. D'autre part, les rendements quantiques d'ouverture de l'unité **DHP** vers **CPD** ( $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}}$ ) sont très faibles<sup>158,159,161</sup> ( $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}} = 0,006$  à 380 nm et  $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}} = 0,015$  à 466 nm) et bien inférieurs à ceux de la famille des DTE.<sup>13,77</sup> Cette faible efficacité s'explique par le fait que les états excités préfèrent d'autre voies de désactivation notamment des voies non-radiatives (**Figure 34**). Néanmoins, le retour de la forme ouverte (**CPD**) vers la forme fermée (**DHP**) est très efficace avec un rendement quantique d'ouverture compris entre 0,4 et 0,6.<sup>161</sup>

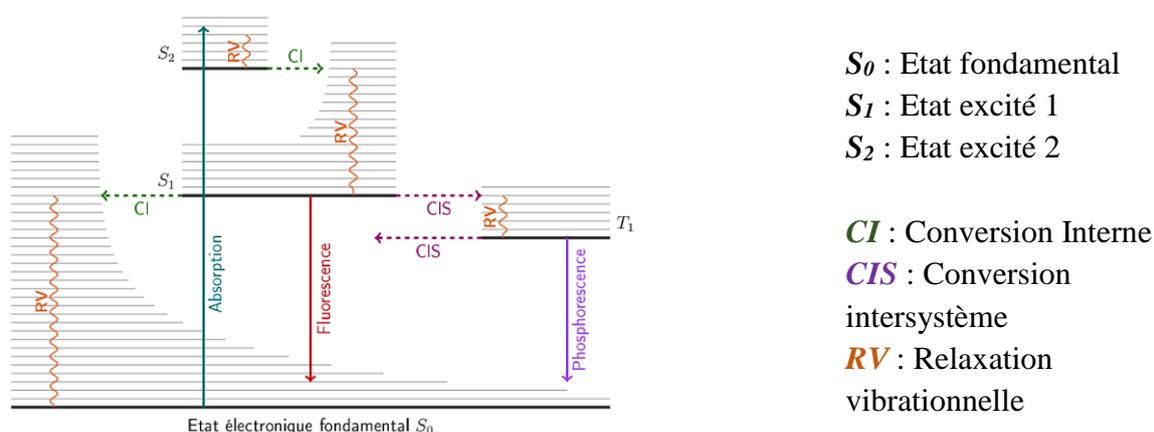


Figure 34 : Diagramme de Perrin-Jablonski.

Le manque d'efficacité du passage de la forme **DHP** vers **CPD** a été rationalisé par des calculs *ab-initio* avec les méthodes CASSCF/CASPT2 par l'équipe de Bearpark et Robb en 2007.<sup>162</sup> L'isomérisation de **DHP** peut s'effectuer par l'excitation de ce dernier dans son deuxième état excité ayant un caractère zwitterionique (GS  $\rightarrow$  Z). Il est intéressant de noter que le premier état excité (LE) ne conduit pas à la photoisomérisation du composé **DHP** vers le **CPD**. Le très faible rendement quantique de **DHP** ( $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}}$ ) s'explique par un quenching du deuxième état excité (Z) vers le premier état excité (LE). Ce dernier peut revenir à son état fondamental (GS) par voie émissive (fluorescence) ou de manière non-radiative par conversion interne (Figure 35).

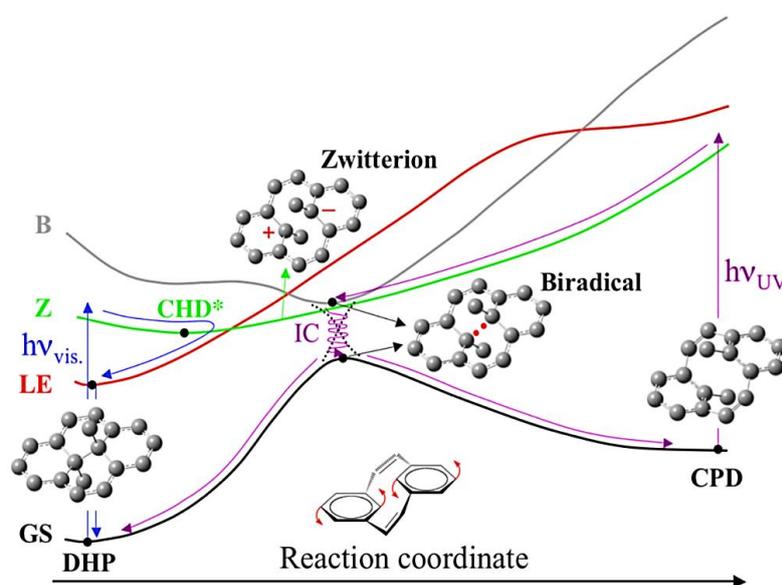


Figure 35 : Profils d'énergies potentielles de l'état fondamental (GS) et des trois premiers états excités (LE, Z, B) singulets de **DHP** déterminés avec les méthodes CASSCF/CASPT2 par l'équipe de Bearpark et Robb en 2007. Reproduit avec la permission du Journal of Organic Chemistry.<sup>162</sup> Copyright 2007.

Bien que le système **DHP/CPD** possède des rendements quantiques d'ouverture relativement assez faibles, des optimisations de ce système ont été proposées. L'amélioration des rendements quantiques et des stabilités thermiques a été entreprise par substitution, fusion de systèmes aromatiques et par le changement des groupements internes.

## 2) Synthèses du dérivé **DHP**

Les premières tentatives de synthèse de l'unité **DHP** ont été effectuées par alkylation du di-anion de pyrène obtenu par réduction de ce dernier par action du sodium métallique (Figure 36).<sup>150,164-169</sup> Cependant, cette stratégie s'est révélée infructueuse puisqu'elle conduisait à des mélanges complexes. Par ailleurs, il a été montré par Boekelheide et *al.*<sup>150</sup> que

le produit majoritaire d'alkylation du di-anion par l'iodure de méthyle correspond au 4-méthyl-4,5-dihydropyrène.<sup>150</sup>

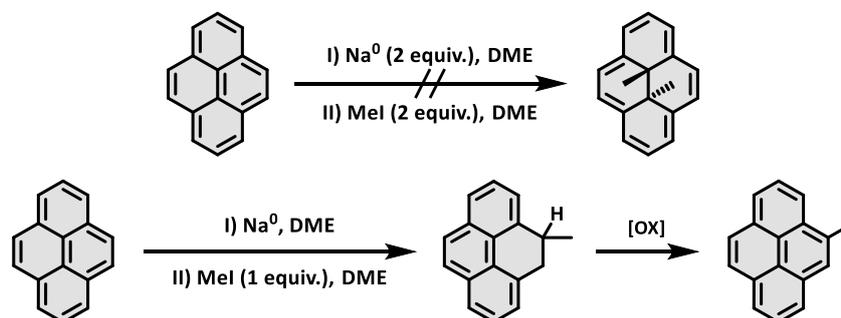


Figure 36 : Première synthèse infructueuse de la molécule de DHP.<sup>150,164–169</sup>

Inspiré par une publication de Pellegrin<sup>170</sup> de 1899, l'équipe de Boekelheide propose dès 1961 les premières voies de synthèse<sup>150–153</sup> permettant d'obtenir plusieurs dérivés **DHP**. Cependant, ces synthèses de **DHP** reposaient sur 19 étapes<sup>151,152</sup> et offraient des rendements inférieurs à 1%. Ce n'est qu'en 1973 que Mitchell et Boekelheide proposent une voie<sup>154</sup> plus élégante en 6 étapes qui offrait des rendements qui pouvaient atteindre jusqu'à 11%.

Les substitutions ultérieures de **DHP**, par exemple la bromation,<sup>156,171</sup> la sulfonation<sup>172</sup> ou encore la nitration<sup>153</sup> par les méthodes classiques se sont avérées non sélectives. La façon la plus simple d'aborder la post-fonctionnalisation des dérivés **DHP** est d'utiliser **di-*t*Bu-DHP** comme plateforme moléculaire.<sup>173,174</sup> Tout d'abord la préparation de **di-*t*Bu-DHP** s'avère plus simple que celle de **DHP** et offre de meilleurs rendements, permettant ainsi sa synthèse à l'échelle de la dizaine de grammes. En effet, l'introduction des groupements tertibutyles permet d'éviter les problèmes de solubilité durant la synthèse. La préparation des dérivés de **di-*t*Bu-DHP**, par addition de groupements encombrants permet par ailleurs, une post-fonctionnalisation ultérieure sélective des positions 4, 5, 9 et 10 (zone k) car les positions 1, 3, 6 et 8 sont trop encombrées stériquement (**Figure 37**).<sup>157,171,174,175</sup>

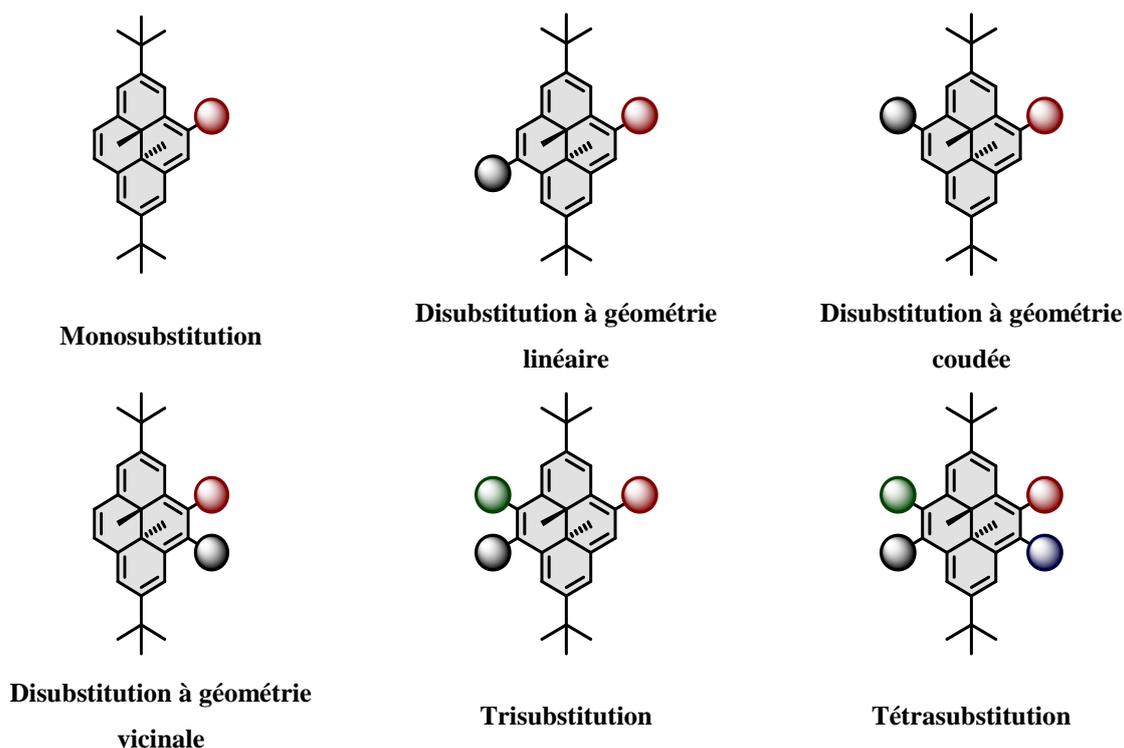


Figure 37 : Différentes possibilités de substitution de di-*t*Bu-DHP.

La synthèse de **di-*t*Bu-DHP** s'effectue au sein de notre laboratoire selon la synthèse proposée par Mitchell *et al.*<sup>154,155,157</sup> (**Figure 38**). La bromométhylation du produit 4-*tert*-butyltoluène commercial conduit au dérivé di-bromé, 2,6-bis(bromométhyl)-4-*tert*-butyltoluène. Une partie du produit dibromé est assujettie par la suite à une *S*-alkylation en présence de thiourée. L'isothiourée ainsi obtenue est traitée en milieu basique pour obtenir le composé 2,6-bis(mercaptopométhyl)-4-*tert*-butyltoluène. Le couplage des dérivés dibromé et di-thiol conduit majoritairement au composé di-thioéther cyclique correspondant au composé 5,15-di-*tert*-butyl-*anti*-9,18-diméthyl-2,11-dithia[3.3]métacyclophane. Ce dernier est mis en présence de *n*-butyllithium puis d'iodure de méthyle afin de conduire au mélange d'isomères du 1,1-dithiométhyl-5,13-di-*tert*-butyl-*anti*-8,16-diméthyl-[2.2]métacyclophane selon un réarrangement de Stevens.<sup>176</sup> Le mélange est par la suite méthylé par l'action d'un alkylant possédant un anion non nucléophile tel que le réactif de Borch<sup>177,178</sup> (tétrafluoroborate de diméthoxycarbonium) afin d'éviter d'éventuelles réactions de substitution nucléophile. Le mélange de sulfonium ainsi obtenu est traité en milieu basique pour donner le produit d'élimination d'Hoffmann correspondant à **di-*t*Bu-CPD**. L'irradiation dans l'UV ou le chauffage de **di-*t*Bu-CPD** conduit au composé **di-*t*Bu-DHP**.<sup>158,159</sup>

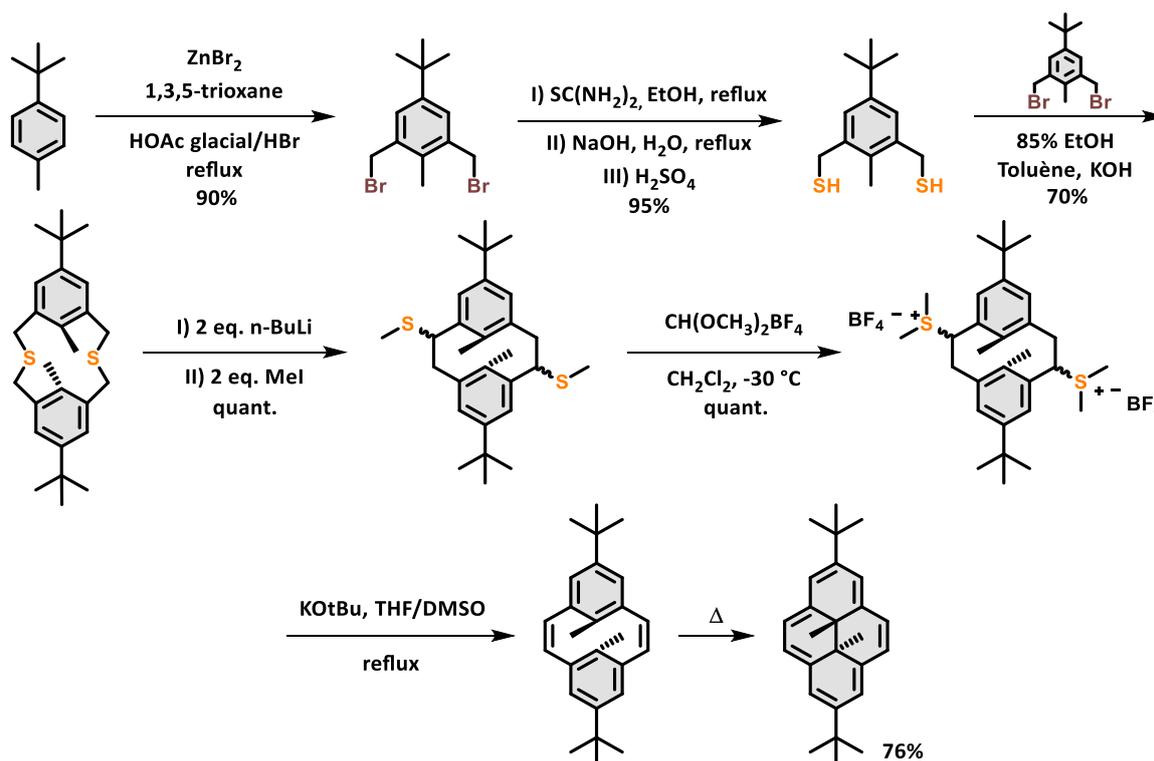


Figure 38 : Synthèse du composé 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrène (di-*t*Bu-DHP)<sup>154,155,157</sup> proposée par l'équipe de Mitchell.

En 2008, Chifuku *et al.*<sup>179</sup> ont proposé une voie de synthèse alternative de **di-*t*Bu-DHP** (Figure 39). Le dérivé di-bromé, 2,6-bis(bromométhyl)-4-*tert*-butyltoluène est obtenu par une réaction de bromométhylation du 4-*tert*-butyl-toluène.<sup>173</sup> La substitution nucléophile par action de pyridine sur le 2,6-bis(bromométhyl)-4-*tert*-butyltoluène conduit à la formation du sel de pyridinium correspondant. Le traitement de ce dernier par la *N,N*-diméthyl-4-nitrosoaniline dans l'éthanol conduit à la formation du 2,6-di-formyl-4-*tert*-butyltoluène.<sup>180</sup> Le couplage pinacolique de ce dernier en présence de poudre d'aluminium en milieu basique conduit à la formation du métacyclophane correspondant. Ce dernier est réduit en présence d'imidazole, de chlorodiphénylphosphine et de poudre de zinc dans le toluène pour obtenir le dérivé dihydropyrène désiré. Cette nouvelle voie de synthèse a permis d'obtenir **di-*t*Bu-DHP** en 4 étapes avec un rendement global de 37%.

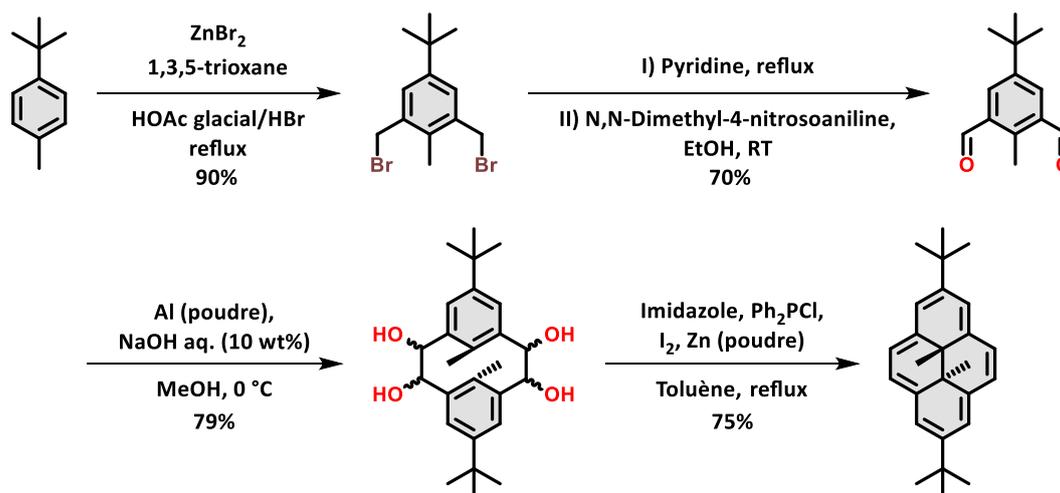


Figure 39 : Synthèse du composé 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihdropyrène (di-*t*Bu-DHP) proposée par Chifuku *et al.*<sup>173,179,180</sup>

### 3) Relations substitution/propriétés du système DHP/CPD

Les effets de la substitution du composé **DHP** ont été intensivement étudiés par Blattmann et Schmidt (**Figure 40**).<sup>159</sup> Cette étude a montré que la substitution en position 2 par des groupements électroattracteurs permet d'augmenter drastiquement le rendement quantique d'ouverture entre 0,3 et 0,4 mais augmente aussi le retour thermique. Il apparaît que la substitution tend aussi à changer la barrière énergétique ( $E_a$ ) entre les formes **DHP** et **CPD**. Les groupements électrodonneurs ont quant à eux l'effet inverse. Par exemple le 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihdropyrène (**di-*t*Bu-DHP**) possède un rendement quantique d'ouverture de  $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}} = 0,0015$  à 480 nm<sup>161</sup> ce qui est 4 fois inférieur au **DHP** non substitué.

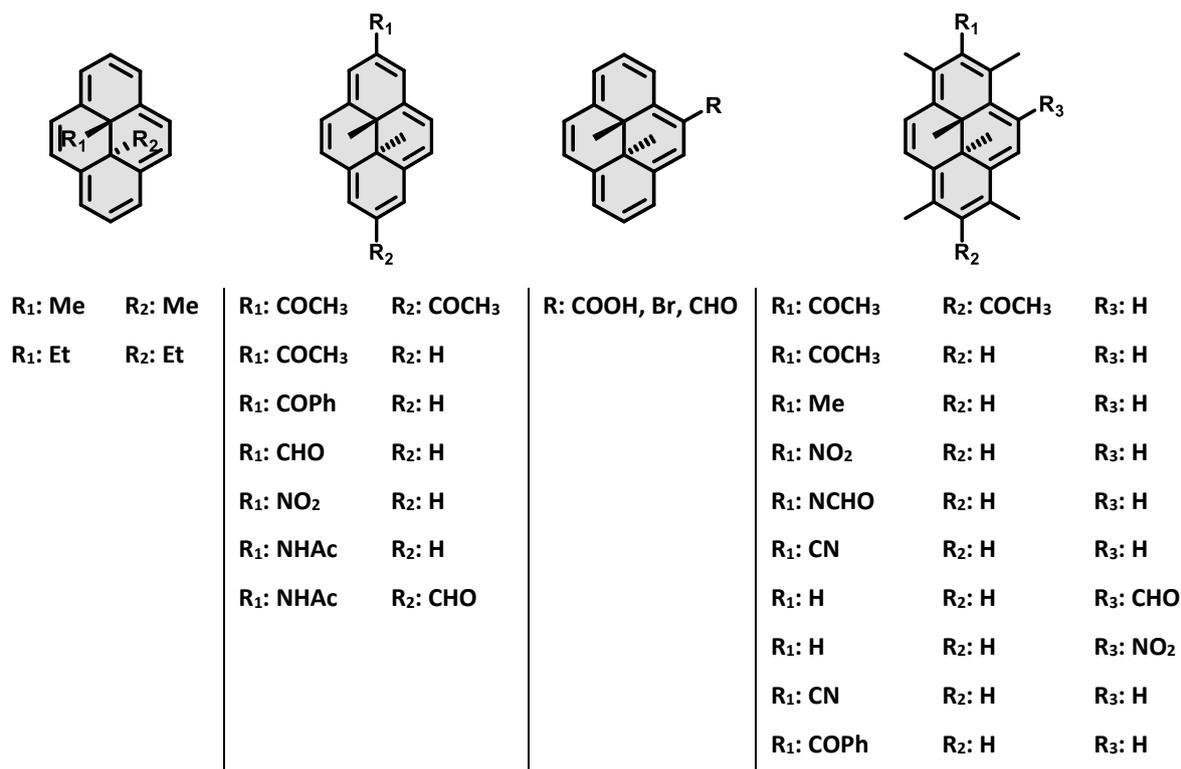


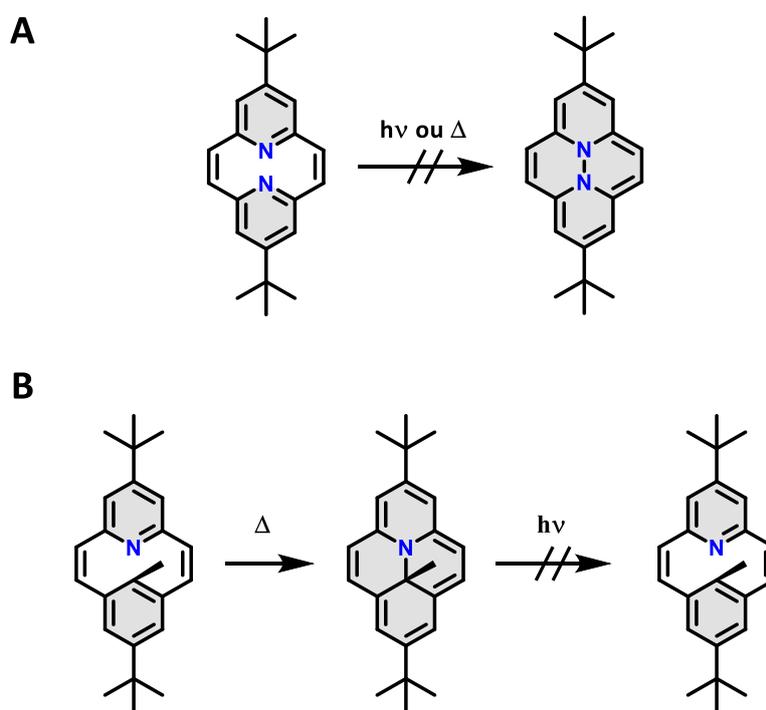
Figure 40 : Premières fonctionnalisations du système DHP/CPD proposées par Blattmann et Schmidt en 1970.<sup>159</sup>

La substitution en position 4 par des groupements électro attracteurs fait diminuer la vitesse de retour thermique<sup>159,173</sup> entre la forme **CPD** et **DHP**. Par exemple, pour les composés substitués en position 4 par des groupements NO<sub>2</sub>, CPh et COCH<sub>3</sub>, les constantes de vitesses sont respectivement 0,0018, 0,0028, 0,0016 min<sup>-1</sup> à 30 °C tandis que pour la molécule non-substituée **DHP** la constante de vitesse est de 0,0031 min<sup>-1</sup>.

Le changement de groupements internes ne change pas en règle générale significativement le rendement quantique d'ouverture. Cependant, ce changement se fait ressentir au niveau de la stabilité thermique du photo-produit **CPD**. L'introduction de groupement volumineux entraîne une augmentation de la vitesse de retour thermique. Il a été remarqué une stabilité admirable lorsque les groupements internes sont de type nitriles (CN) avec des temps de demi-vie de 30 ans.<sup>163,181</sup> Cependant l'utilisation de groupements nitriles comme groupements internes est limitée du fait de la faible stabilité photochimique. En effet, ce composé se décompose photochimiquement pour donner via une transposition sigmatropique [1,5] et une élimination, le dérivé pyrène-1-carbonitrile.<sup>181</sup> L'utilisation de groupements isobutenyles confère de très bonnes propriétés de photochromisme.<sup>182</sup> De plus,

l'utilisation de fluor en tant que groupement interne annihile les propriétés de photochromisme de l'unité **DHP**.<sup>183,184</sup>

Le changement de la nature des atomes centraux du cœur photochrome **DHP** induit une perte des propriétés de photochromisme. En 1970,<sup>185</sup> Boekelheide et Lawson proposent la synthèse du [2,2](2,6)Pyridinophane-1,9-diène et ne remarquent aucune tautomérisation de valence de ce dernier (**Figure 41**). Chifuku et *al.* ont proposé en 2007,<sup>186</sup> une préparation du dérivé [2.2]métacyclophanediène contenant un seul azote central. Lors de l'irradiation, une polymérisation du composé a été observée au lieu de l'ouverture de la liaison C-N (**Figure 41**).



**Figure 41** : A) [2,2](2,6)Pyridinophane-1,9-diène synthétisé par Boekelheide et Lawson<sup>185</sup> où aucune tautomérisation de valence n'a été observée. B) Dérivé [2.2]métacyclophanediène synthétisé par Chifuku et *al.* en 2007<sup>186</sup> montrant une fermeture thermique non réversible.

Il a été démontré par Mitchell et Boekelheide<sup>154</sup> que les propriétés de photochrome du *trans*-**DHP** ne sont pas observables chez son homologue *cis*-**DHP** en raison de la géométrie défavorable de ce dernier. En effet, l'irradiation de *cis*-**DHP** conduit à une décoloration lente et irréversible suggérant une décomposition photochimique par transposition sigmatropique [1,5]<sup>154,187</sup> (**Figure 42**) mais sans indication de la formation de *cis*-**CPD**.

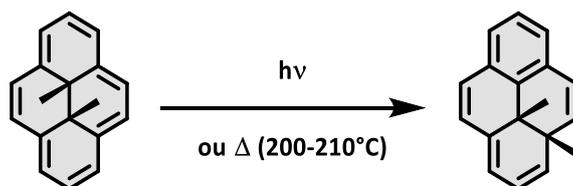


Figure 42 : Transposition sigmatropique [1,5] proposée par Sturm et Boekelheide<sup>187</sup> en 1969 expliquant la décomposition photochimique de *cis*-DHP.

En 2021, l'équipe de Roemer<sup>188</sup> a montré qu'il est possible d'observer ce réarrangement sigmatropique [1,5] au sein d'un monocristal. Ils montrent pour la première fois qu'il est possible de cliver des liaisons carbone-carbone sans altération du monocristal. La perte des groupements internes au cours du traitement thermique s'effectue en faisant intervenir plusieurs intermédiaires pour former le dérivé pyrène correspondant (**Figure 43**).

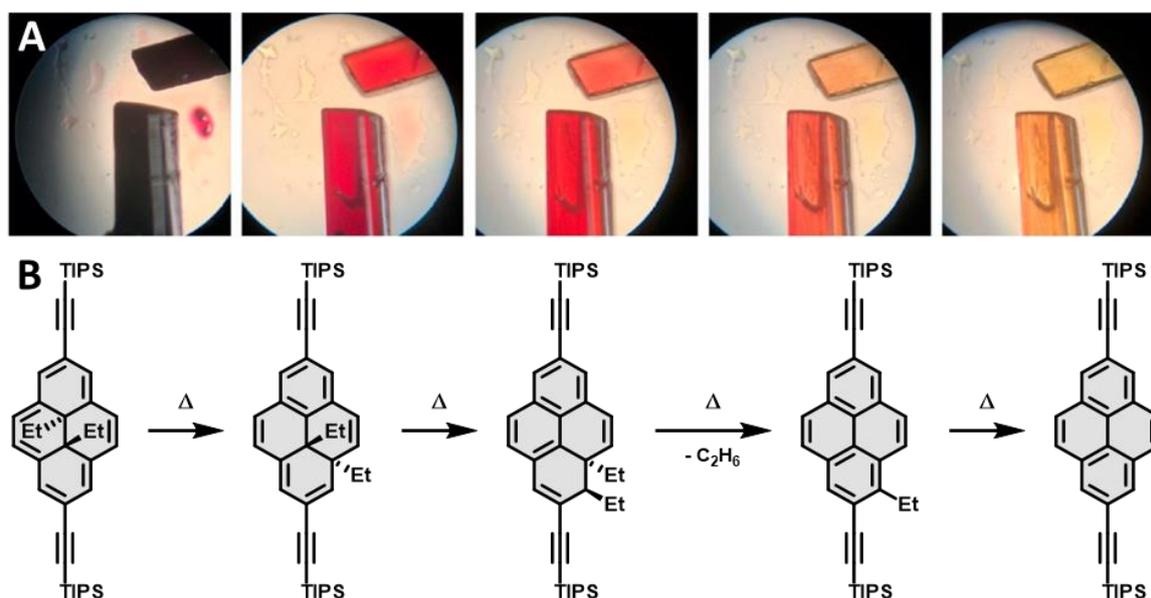


Figure 43 : A) Transformation d'un monocristal d'un dérivé de diéthyl-dihydropyrène proposé par l'équipe de Roemer lors de son traitement thermique en fonction du temps. A gauche : monocristal d'un dérivé de diéthyl-dihydropyrène avant chauffage et à droite : Monocristal du dérivé pyrène correspondant après chauffage. B) Réactions impliquées dans le passage du composé de diéthyl-dihydropyrène au dérivé pyrène correspondant lors du traitement thermique. Reproduit avec la permission de Crystal Growth & Design.<sup>188</sup> Copyright 2021.

Les effets de la fusion de cycles aromatiques sur le cœur **DHP** ont été amplement étudiés par Mitchell et *al.* Il a été montré que la fusion sur les faces [*a*] et [*e*] ont des influences différentes (**Figure 44**). Le motif **DHP** [*a*]-benzofusionné possède de très faibles rendements quantiques ( $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}} < 0,04$ ) et des constantes de retour thermique très élevées. Des études photophysiques, notamment par absorption transitoire, ont montré que la conversion entre les formes fermée et ouverte s'effectue malgré la faible stabilité de la forme ouverte. L'analogue

[e]-benzofusionné est quant à lui un des meilleurs systèmes répertoriés dans la littérature car la photoconversion est très rapide, et a relativement une bonne stabilité thermique.<sup>173,189,190</sup>

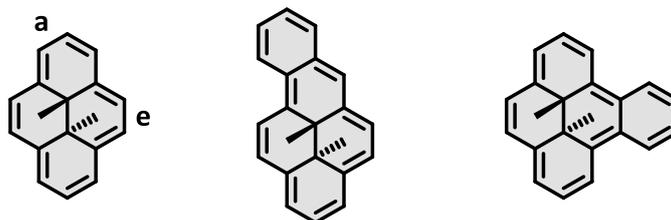


Figure 44 : A gauche : structure de DHP avec le nom des différentes faces de fusion possibles. Au centre : structure du dérivé issu de la fusion d'une unité benzo sur la face [a]. Droite : structure du dérivé issu de la fusion d'une unité benzo sur la face [e].

A ce jour, le meilleur photochrome à base du système **DHP/CPD** a été synthétisé par l'équipe de Mitchell<sup>182</sup> en 2011 (Figure 45). Ce système possède deux groupements internes isobutényles et un groupement acétylnaphtalène en position 2. Ce composé se convertit quantitativement dans le visible avec un rendement quantique d'ouverture de  $\Phi_{\text{DHP} \rightarrow \text{CPD}} = 0,66$  à 551 nm. De surcroît, ce dérivé **DHP** possède une durée de demie-vie de plus de 2 ans à 20°C.

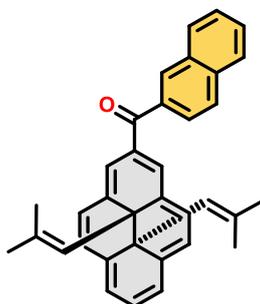


Figure 45 : Structure du composé synthétisé ayant les meilleures propriétés de photochrome connues à ce jour pour un dérivé basé sur le système DHP/CPD.<sup>182</sup>

#### 4) Propriétés et champs d'application du système photochrome DHP/CPD

Parmi la large diversité de photochromes décrits précédemment, le système **DHP/CPD** possède plusieurs qualités. Nous présentons ci-dessous certaines de ces propriétés intéressantes ainsi que les champs d'applications de ce système.

##### A) Un interrupteur moléculaire multi-adressable

Nous avons montré précédemment que le système **DHP/CPD** est à la fois un système P et T. En effet, le retour de la forme **DHP** vers la forme **CPD** peut s'effectuer soit par relaxation

thermique soit par stimulation par de la lumière UV ( $\lambda = 366$  nm). De façon intéressante, il a été montré qu'une substitution spécifique du cœur dihydropyrène permet la fermeture électrochimique.

En 2003, Mitchell et *al.*<sup>191</sup> décrivent pour la première fois la synthèse d'un complexe organométallique à base du système **DHP/CPD** possédant une fermeture électro-induite (**Figure 46**). La photo-génération de la forme **CPD** de ce métallocène peut revenir à sa forme la plus stable thermodynamiquement par voies thermiques, photochimiques ou alors électrochimiques de façon catalytique par réduction des centres ruthénium.

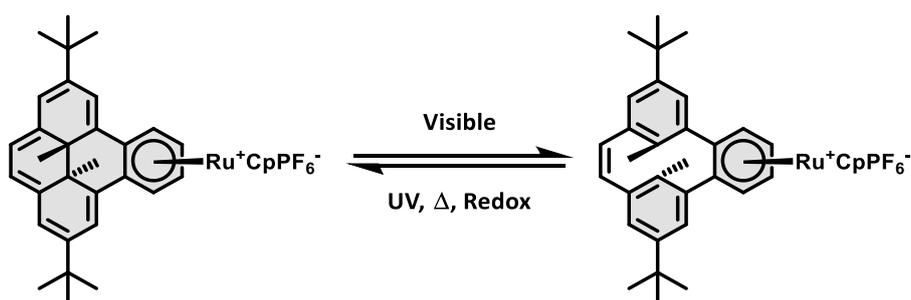


Figure 46 : Métallocène intégrant l'unité DHP présentant un retour électrochimique.<sup>191</sup>

Quelques années plus tard, l'équipe de Nishihara<sup>192,193</sup> démontre que la substitution du photochrome **DHP** par des groupements ferrocényles confère au système des propriétés supplémentaires d'électrochromisme (**Figure 47**). L'oxydation des unités ferrocène permet une adressabilité supplémentaire. Il a été démontré que la fermeture implique un mécanisme autocatalytique.

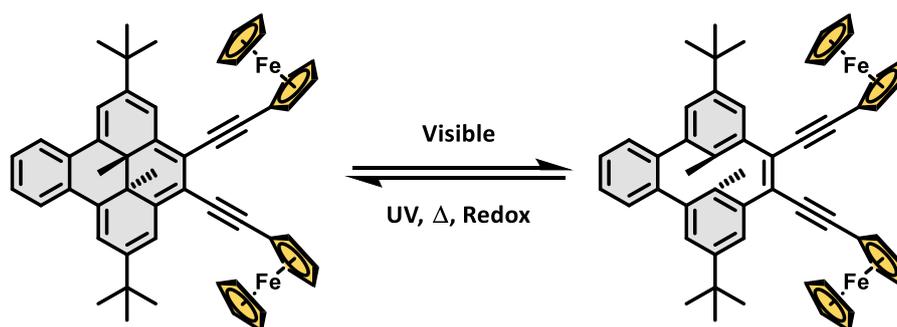


Figure 47 : Complexe dinucléaire de fer présentant une fermeture par oxydation autocatalytique des centres ferrocène.<sup>192,193</sup>

L'année suivante, Nishihara et ses collaborateurs<sup>194</sup> démontrent que l'utilisation de métaux n'est pas un prérequis pour induire la fermeture de la forme **CPD**. La fusion d'un

benzène sur la face [e] du photochrome **DHP**, permet la fermeture par oxydation catalytique (**Figure 48**).

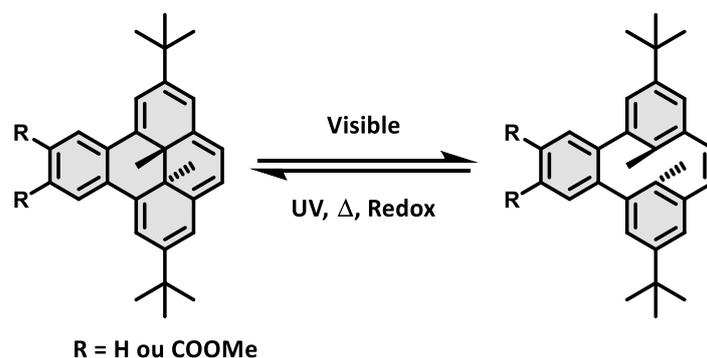


Figure 48 : Composés benzo-fusionnés en face [e] du motif DHP présentant une multi-adressabilité supplémentaire électrochimique pour la fermeture de la forme CPD.<sup>194</sup>

En 2015,<sup>195</sup> notre équipe a proposé la synthèse d'un photochrome contenant deux groupements méthylpyridinium (**Figure 49**). L'analyse électrochimique a montré que la réduction des groupements pyridinium permet une fermeture catalytique de la forme **CPD**. Notre groupe a montré en 2017,<sup>196</sup> la différence de comportement électrochimique en fonction du nombre de groupements méthylpyridinium sur le centre photochrome. L'ajout de quatre groupements pyridinium et leur réduction permet l'ouverture électro-induite de la forme **DHP** (**Figure 49**).

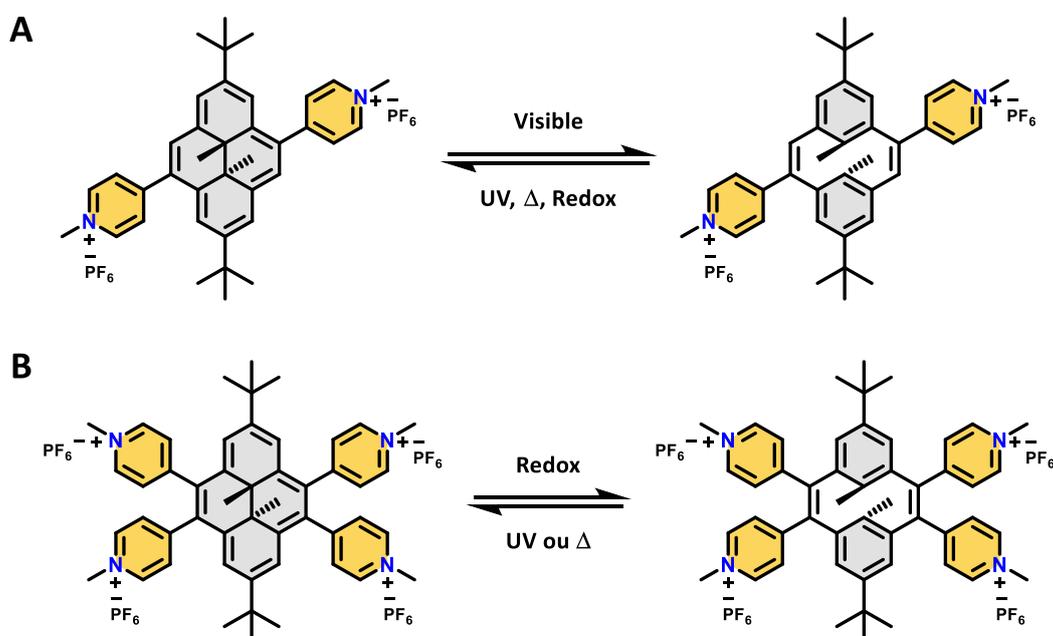


Figure 49 : A) Substitution du cœur DHP par deux unités méthylpyridinium permettant le retour par réduction catalytique.<sup>195</sup> B) Tétrastitution par des groupements méthylpyridinium autorisant l'ouverture de la liaison carbone-carbone centrale dans la forme DHP.<sup>196</sup>

## B) Le couple DHP/CPD pour l'électronique moléculaire

Les différences de structures et notamment la différence de conjugaison du système  $\pi$  importante entre les formes **DHP** et **CPD** ont permis d'imaginer le développement de plateformes moléculaires pouvant être utilisées dans le domaine de l'électronique moléculaire.<sup>31</sup>

Mitchell et son équipe ont montré plusieurs exemples de polymères de **DHP** contenant des groupements oligothiophènes.<sup>197,198</sup> L'emploi de ces derniers a permis de faire fluctuer de façon modeste la conductivité du polymère selon l'état du photochrome. L'isomère **DHP** étant plus conjugué que son homologue **CPD**, il est par conséquent plus conducteur.

En 2013 les équipes de Royal et de Wandlowski<sup>38</sup> montrent le potentiel applicatif d'un dérivé **DHP** pour la conception d'interrupteur de conductance photo-stimulé. Les propriétés de transport de charge des deux isomères ont été évaluées sur une unité photochrome isolée entre deux électrodes d'or par la méthode MCBJ (Mechanically Controlled Break Junction) (**Figure 50**). Le dérivé **DHP** préparé comporte deux connecteurs de type pyridine en position 4 et 9 sur une unité **di-*t*Bu-DHP**. Les résultats ont montré une différence de conductance entre les deux isomères **DHP** et **CPD** d'un rapport  $G/G_0$  de  $10^4$  (**Figure 50**). Cette valeur de conductance record du dispositif affiche une très bonne réversibilité du système avec une combinaison de stimulation lumineuse (état « OFF », **CPD**) et thermique (état « ON », **DHP**). Des travaux théoriques entrepris par l'équipe de Roald Hoffmann en 2014 ont démontré la force de ce système comparé à d'autres diaryléthènes comme les DTE.<sup>199</sup>

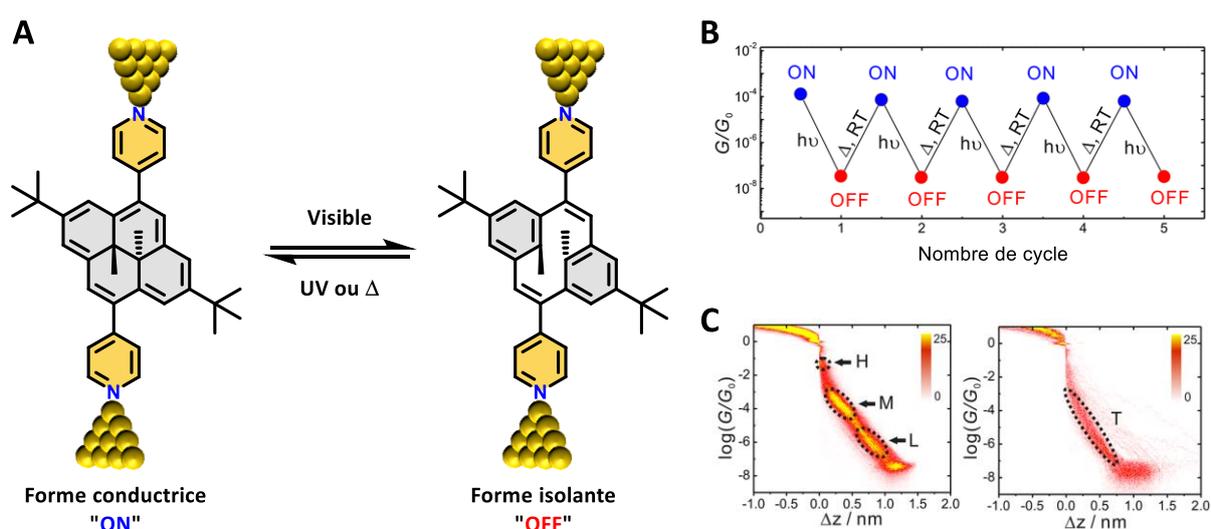
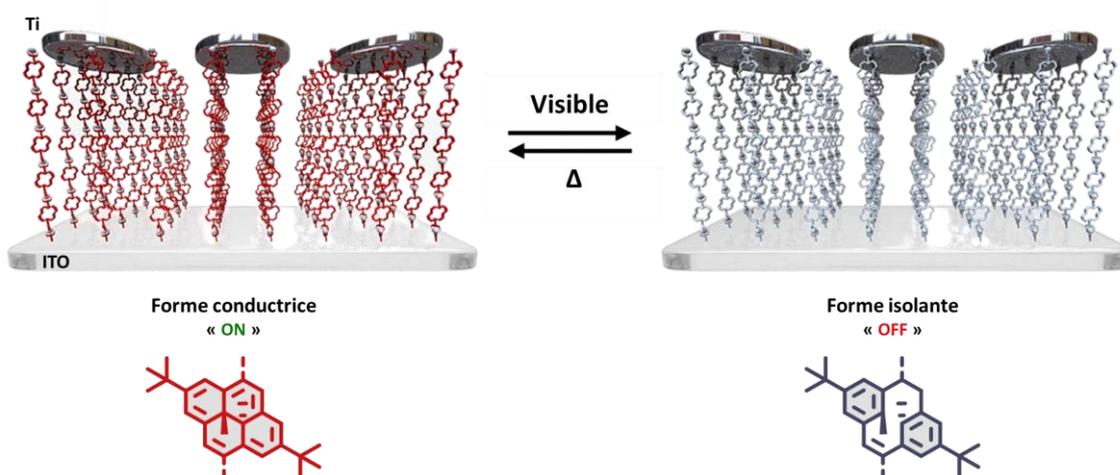


Figure 50 : A) Processus isomérisation du dérivé dipyrindine de DHP entre deux électrodes d'or pour la mesure de la conductance des deux isomères DHP et CPD. Conductance des formes DHP (« ON ») et CPD (« OFF ») en fonction du nombre de cycles d'isomérisations. C) Diagramme bidimensionnel représentant la conductance de l'isomère DHP

(gauche) et CPD (droite) en fonction de la distance entre les deux électrodes d'or. Reproduit avec la permission du *Journal of American Chemical Society*.<sup>38</sup> Copyright 2013.

En 2018, notre équipe<sup>10</sup> a proposé l'élaboration de fils moléculaires photo-commutables à base de **DHP**. Ces derniers ont été obtenus par la méthode d'auto-assemblage multicouches. Ces fils moléculaires sont des métallo-polymères constitués de zinc et de ligand **di-*t*Bu-DHP** avec des unités coordinantes de type terpyridine pour leurs excellentes propriétés de transport électronique<sup>200</sup> (**Figure 51**). La fabrication de jonctions moléculaires entre deux électrodes d'ITO et de titane de ces fils a permis d'évaluer leurs propriétés électroniques. L'exploitation des résultats a montré une différence de résistivité des fils selon leurs états (**DHP** ou **CPD**). La forme fermée se révèle cinq fois plus conductrice par rapport à la forme ouverte. La combinaison de stimulus externes thermique et photochimique a permis ainsi de moduler la conductivité de fils moléculaires.



**Figure 51** : Fils moléculaires commutables à base de DHP entre des électrodes d'ITO et de Titane. Reproduit avec la permission de Nanoscale.<sup>10</sup> Copyright 2018.

En 2019, l'équipe de Hecht<sup>201</sup> a montré la possibilité de changer les propriétés électroniques d'une surface d'un semi-conducteur (ZnO) par irradiation lumineuse. Le greffage d'un dérivé **DHP** comportant une unité pyridine en position 2 sur la surface, a permis une modulation réversible (irradiation et retour thermique) des propriétés d'injection et d'extraction de charges interfaciales. Ce résultat a ouvert la porte à la création de dispositifs multifonctionnels à base de ZnO.

Récemment, l'équipe de Bandyopadhyay<sup>202</sup> a montré la préparation d'un polymère de coordination. Ce métallo-polymère comporte des unités métalliques d'argent et des ligands de type *ortho*-ethynylpyridine en position 4 et 9 sur le photochrome **DHP**. La conductivité du

polymère de coordination a été mesurée dans un dispositif où ce dernier est emprisonné entre une plaque d'ITO et une couche d'aluminium (**Figure 52**). Il a été montré un rapport de conduction record entre les formes ouvertes et fermées.

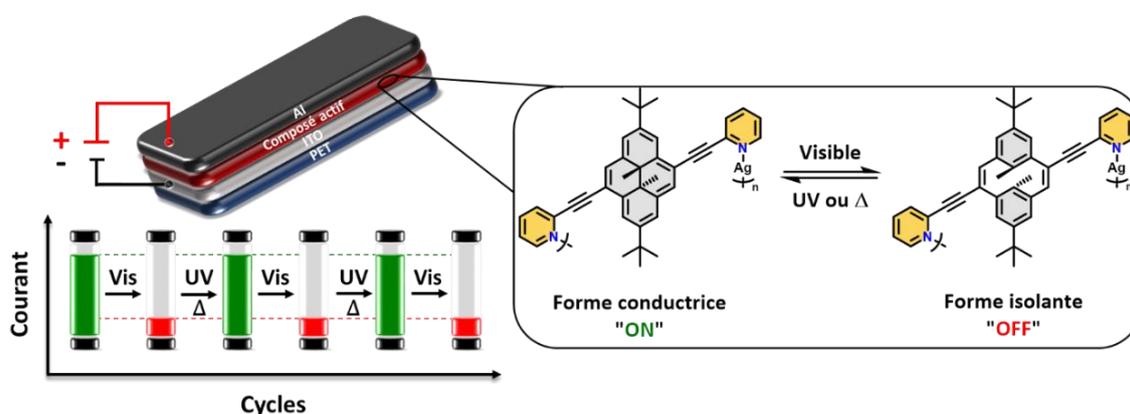


Figure 52 : Dispositif proposé par Bandyopadhyay et collaborateurs permettant de moduler la conductivité des formes ouvertes et fermées d'un polymère de coordination photochrome. Reproduit avec la permission de ACS Applied Materials & Interfaces.<sup>202</sup> Copyright 2020.

### C) Une réactivité remarquable vis-à-vis de l'oxygène

En 1938, Kautsky<sup>203</sup> a rapporté que la phosphorescence de certaines molécules chute drastiquement sous atmosphère d'oxygène (quenching). Cet effet a été attribué au fait que ces molécules ont la capacité de photosensibiliser l'oxygène en le faisant passer de son état fondamental triplet vers un de ses états métastables singulet. Depuis, diverses études<sup>77</sup> ont montré que l'utilisation de systèmes photochromes tels que les diaryléthènes permettait de former de l'oxygène singulet. Cependant, la formation de cette espèce réactive contribuait à des réactions parasites irréversibles contribuant à la fatigue du photochrome. C'est notamment le cas dans les familles des spiropyranes<sup>204–207</sup> et des dithiényléthènes.<sup>208–211</sup> Par ailleurs, certaines molécules aromatiques, riches en électrons telles que les anthracènes ou encore les naphthalènes ont la capacité de réagir avec l'oxygène singulet suivant un mécanisme de cycloaddition  $[4\pi + 2\pi]$  pour former un endoperoxyde. Lorsque ces endoperoxydes sont réchauffés, ils sont capable de relarguer l'oxygène singulet (**Figure 53**)<sup>212–214</sup>.

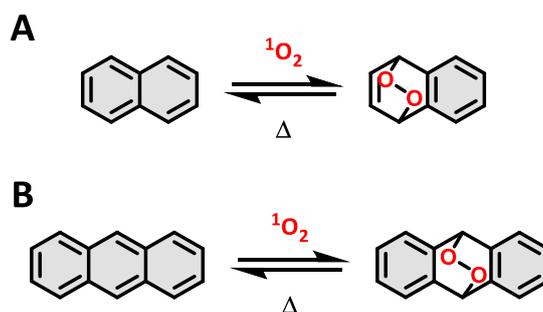


Figure 53 : Réaction entre le naphthalène (A) et l'anthracène (B) avec  $^1\text{O}_2$  pour former l'endoperoxyde correspondant puis leur relargage thermique de  $^1\text{O}_2$ .

Il a été montré par Cerfontain<sup>172</sup> et *al.* que certains photochromes à base du système **DHP/CPD** possèdent une réactivité inédite vis-à-vis du dioxygène. Lorsque la molécule de **DHP** est irradiée en conditions aérobies avec une longueur d'onde comprise entre 420 et 570 nm, elle s'isomérisé en **CPD** tout en jouant le rôle de photosensibilisateur de dioxygène (le dioxygène à son état fondamental  $^3\text{O}_2$  est excité en un de ses états métastable  $^1\text{O}_2$ ). En présence de dioxygène singulet, le composé peut alors être converti en endoperoxyde **CPD-O<sub>2</sub>**. La structure de **CPD-O<sub>2</sub>** a été résolue par comparaison des déplacements chimiques en RMN  $^1\text{H}$  et en  $^{13}\text{C}$  RMN avec les composés préalablement synthétisés par l'équipe de Bickelhaupt.<sup>215</sup> L'irradiation en milieu non aérobie des dérivés **DHP** ne donne pas lieu à la photolyse de **CPD**, excluant la formation du benzène de Dewar. Il est important de noter que la production de **CPD-O<sub>2</sub>** à partir de **di-*t*Bu-DHP** s'effectue avec des rendements médiocres, sur des périodes d'irradiation prolongées (jours), et à basse température (**Figure 54**).

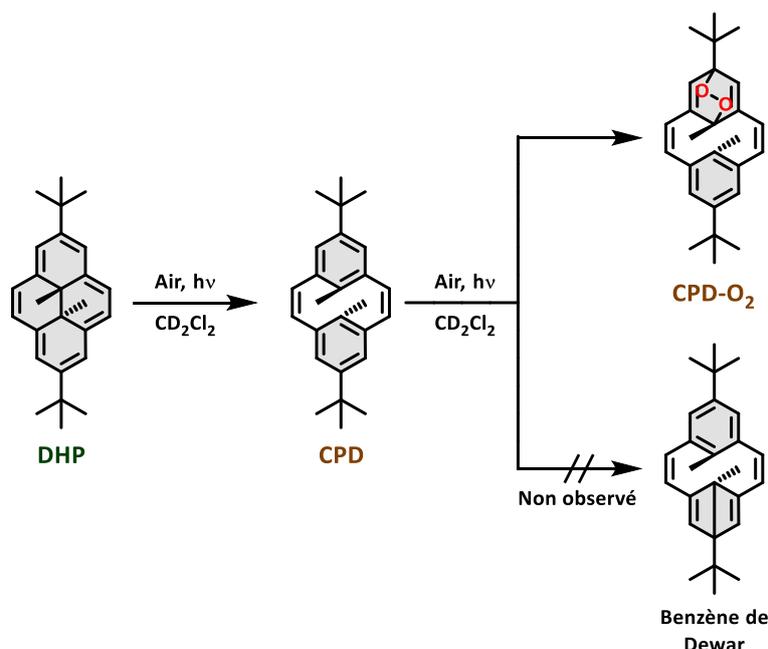


Figure 54 : Représentation de l'isomérisation de di-*tert*-Bu-DHP en di-*tert*-Bu-CPD lorsqu'il est irradié en milieu aérobie dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Représentation des deux produits de photolyse supposés par Cerfontain<sup>172</sup> et *al.* Seule une faible proportion du produit d'addition d'oxygène CPD- $\text{O}_2$  a été observée après une irradiation prolongée à  $\lambda = 420 - 570 \text{ nm}$ .

Près de vingt ans plus tard l'équipe de Royal<sup>216</sup> a montré que l'utilisation de groupements accepteurs de type méthylpyridinium en position 4 et 9 sur le cœur **DHP** permettait d'améliorer ces propriétés vis-à-vis de l'oxygène (Figure 55). L'isomère **CPD- $\text{O}_2$**  a été obtenu de manière quantitative avec des longueurs d'onde de faible énergie ( $\lambda \geq 630 \text{ nm}$ ) et sur des échelles de temps assez courtes (minutes). Par ailleurs, il a été aussi montré que lorsque l'endoperoxyde **CPD- $\text{O}_2$**  est réchauffé, le composé **CPD** est récupéré et une molécule de dioxygène singulet est libérée. Le chauffage de **CPD** permet quant à lui de récupérer la forme **DHP** de départ.

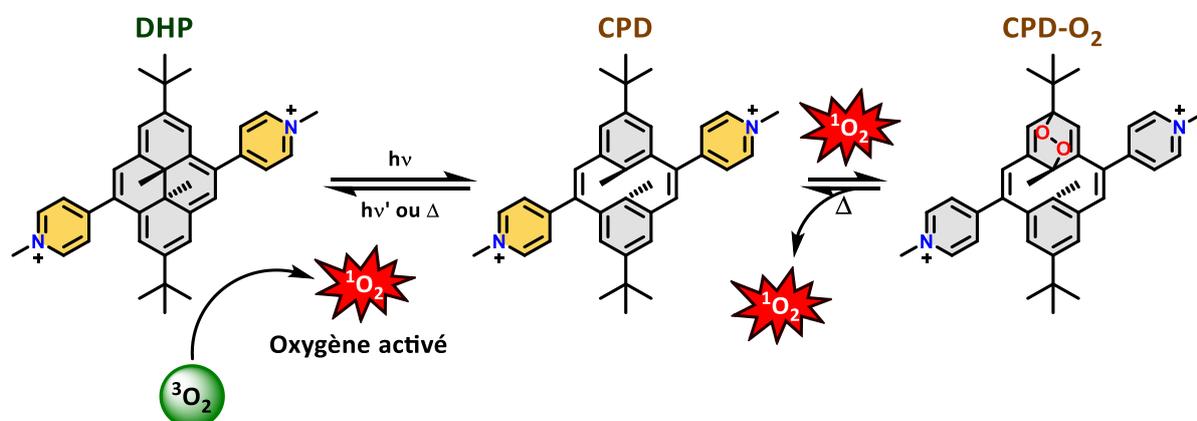


Figure 55 : Représentation des processus de formation de l'oxygène singulet, sa fixation sur un cycle benzénique et son relargage thermique sur le dérivé bispyridinium proposé par Royal et *al.* en 2015.<sup>216</sup>

Cette réactivité unique, à la fois de sensibilisateur et de stockeur de dioxygène singulet représente un réel intérêt pour différentes applications notamment dans la catalyse,<sup>217</sup> le traitement d'effluents,<sup>218-220</sup> la science des matériaux<sup>221-223</sup> ou encore la photothérapie dynamique (PDT).<sup>224-226</sup>

Les mécanismes d'isomérisation, de photosensibilisation, de stockage et de relargage de dioxygène singulet seront plus amplement discutés et démontrés dans le chapitre 2.

### III) Objectifs et démarches générales de la thèse

Nous avons exposé au cours de ce chapitre bibliographique tout l'intérêt d'utiliser des systèmes photochromes pour contrôler optiquement des effets très variés. Nous nous sommes attachés à présenter les multiples facettes du système **DHP/CPD** potentiellement intéressantes pour le futur développement d'applications. L'objectif général de cette thèse est d'optimiser, d'évaluer et de valoriser les propriétés de ce photochrome. Cette thèse se divise en 5 chapitres qui conduisent à la production de nouvelles architectures moléculaires basées sur le système **DHP** plus performantes, fonctionnant à la fois en solution et en phase solide et photo-commutant exclusivement dans le domaine du visible avec de hauts rendements quantiques. Nous nous attacherons aussi à l'étude de la réactivité vis-à-vis du dioxygène et à la détermination des relations entre la structure et les réactivités.

Le chapitre 2 est dédié à la préparation et à l'étude d'un dérivé de type donneur-accepteur basé sur le système photochrome **DHP/CPD**. Ses excellentes propriétés de photochromisme et sa réactivité de photosensibilisation et stockage réversible sont décrites et rationalisées grâce à des calculs théoriques. Le chapitre 3 s'intéresse à la conception et à la préparation d'un dérivé **DHP** photo-commutant exclusivement dans le domaine du visible. Ses propriétés de photochromisme en solution, en phase cristalline et dans une matrice polymère sont décrites. Le chapitre 4 se concentre sur l'influence de la substitution électronique du cœur **DHP** par des groupements électrodonneurs et électroaccepteurs. La répercussion des modifications chimiques sur les propriétés de photoisomérisation, de photosensibilisation et de stockage du dioxygène sont présentées. Enfin, le chapitre 5 rassemble les propriétés photophysiques, de photoconversion et de photosensibilisation, des composés mis en œuvre dans les parties précédentes. Il permet de définir quelles substitutions chimiques permettent d'aboutir à des systèmes photochromes et/ou photosensibilisateur performants.



## Chapitre 2 : Synthèse d'un dérivé donneur-accepteur performant vis-à-vis du photochromisme et pour la production et le stockage d'oxygène singulet

### IV) Introduction

Un dérivé **DHP** de type donneur-accepteur performant vis-à-vis du photochromisme et pour la production et le stockage de dioxygène singulet sera étudié au cours de cette partie.

#### 1) Production et stockage de dioxygène singulet $^1\text{O}_2$

L'augmentation de la concentration en dioxygène dans l'atmosphère, il y a environ 2,5 milliards d'années due à la photosynthèse de cyanobactéries, a permis la respiration aérobie menant au développement d'organismes complexes eucaryotes.<sup>225,227,228</sup> Pour toutes les espèces du règne vivant, le dioxygène est au cœur de la respiration cellulaire. Cependant, certains dérivés du dioxygène sont extrêmement toxiques pour les cellules.

L'oxygène moléculaire est une molécule diatomique homonucléaire qui, malgré son apparente simplicité, présente des propriétés assez inhabituelles par rapport à son comportement magnétique, spectroscopique, de processus de transfert d'énergie et de réactivité chimique. Ces singularités résultent de la configuration électronique particulière de ses états fondamentaux et excités.

La configuration du dioxygène dans son état fondamental est  $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(3\sigma_u)^2(3\pi_g)^4(3\pi_u)^2$ . Contrairement aux autres molécules diatomiques homonucléaires, l'oxygène dans son état fondamental possède une couche ouverte avec deux électrons non appariés sur deux orbitales moléculaires différentes dégénérées (règle de Hund) (**Figure 56**). L'état fondamental de  $\text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) est généralement noté  $^3\text{O}_2$  tandis que les états excités sont notés  $^1\text{O}_2$ . Les deux premiers états excités du dioxygène singulet sont notés:  $^1\Delta_g$  et  $^1\Sigma_g^+$ . Dans celui de plus basse énergie, les deux électrons des orbitales  $3\pi_u$  se retrouvent appariés. Dans l'état de plus haute énergie, les électrons des orbitales  $3\pi_u$  sont non appariés, mais ont un spin opposé. Le premier état singulet  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) se situe à  $94.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  tandis que le second état singulet  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ) se situe à  $157.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  de l'état fondamental.<sup>229</sup>

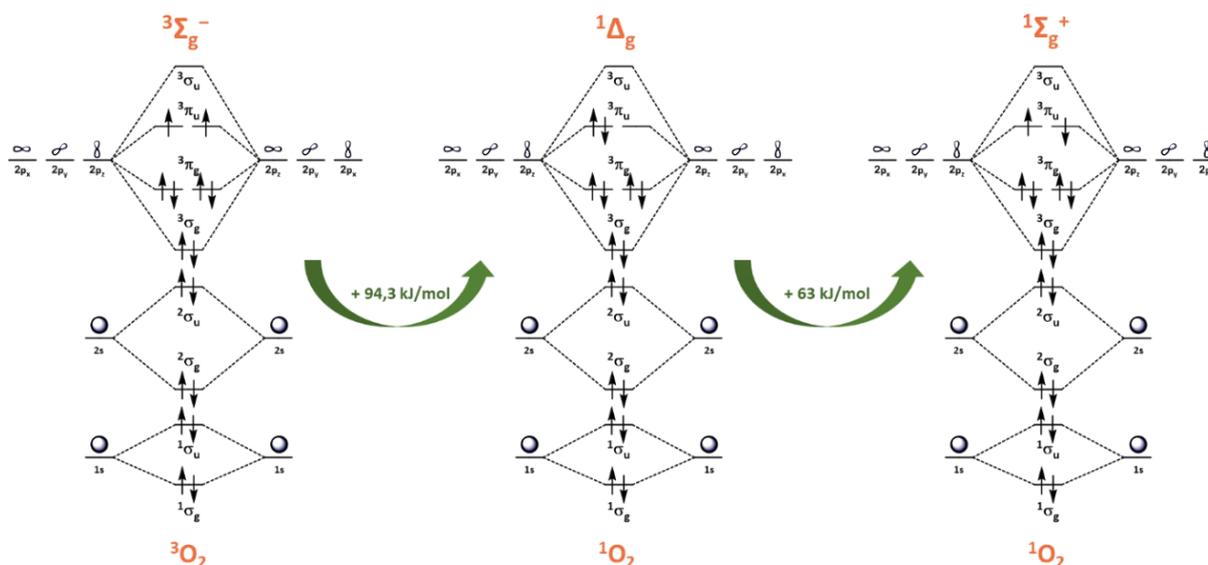


Figure 56 : Diagramme moléculaire de l'oxygène dans son état fondamental  $^3\text{O}_2$  ( $^3\Sigma_g^-$ ) et dans ses états excités  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g$ ) et  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Sigma_g^+$ ).

Les particularités électroniques du dioxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) le rendent très réactif. Cette réactivité particulière peut être mise à profit dans diverses applications, notamment pour la photothérapie dynamique (PDT),<sup>224,226,230</sup> la dépollution et la désinfection<sup>218–220</sup> ou encore la synthèse et la catalyse.<sup>217,231,232</sup>

Il existe différentes possibilités pour produire du dioxygène singulet qui peuvent être classées en trois catégories : les voies chimiques, les voies photosensibilisées ou encore de manière thermique.

- **Voies chimiques**

Certaines réactions permettent la production de  $^1\text{O}_2$ . Par exemple, la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des ions hypochlorite produit une molécule de dioxygène (Figure 57).



Figure 57 : Décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions hypochlorite pour former une molécule de dioxygène singulet.

De plus, le traitement du triphénylphosphite par de l'ozone conduit à la formation du triphénoxytrioxaphosphetane. Lorsque ce dernier est réchauffé, une molécule de  $^1\text{O}_2$  est alors libérée (Figure 58).

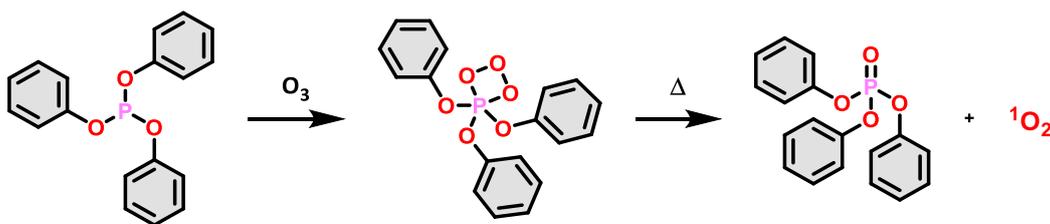


Figure 58 : Traitement du triphénylphosphite avec de l’ozone puis traitement thermique pour libérer une molécule de dioxygène singlet.

- Voies photosensibilisées

Les méthodes de photosensibilisation du dioxygène sont des approches de génération de  $^1O_2$  par transfert d’énergie (ET) simples, contrôlables et nécessitent seulement un photosensibilisateur, du dioxygène et de la lumière avec une longueur d’onde appropriée. L’excitation du photosensibilisateur permet de générer un état excité singulet ( $S_n$ ). La relaxation de ce dernier état conduit au peuplement de l’état excité de plus basse énergie ( $S_1$ ). Le croisement intersystème (CIS) permet de générer l’état triplet  $T_1$ . Un transfert d’énergie (ET) selon un mécanisme collisionnel de Dexter<sup>233</sup> a lieu entre le dioxygène et le photosensibilisateur (quenching) pour former  $^1O_2$  (Figure 59).

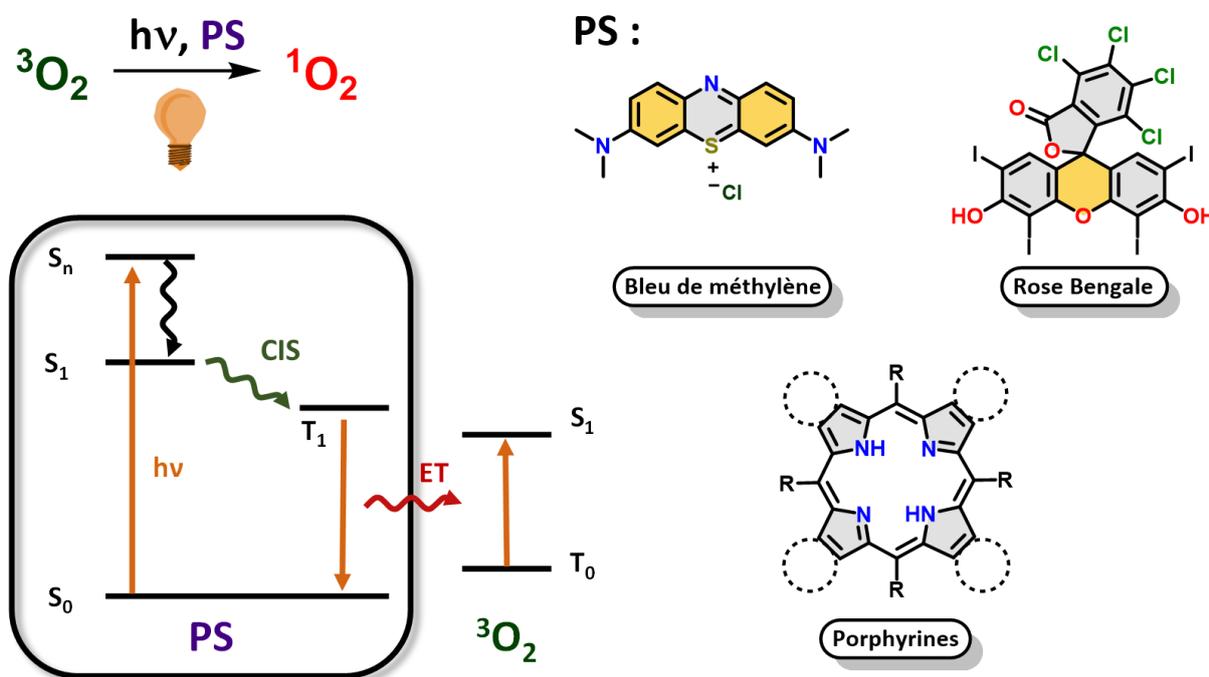
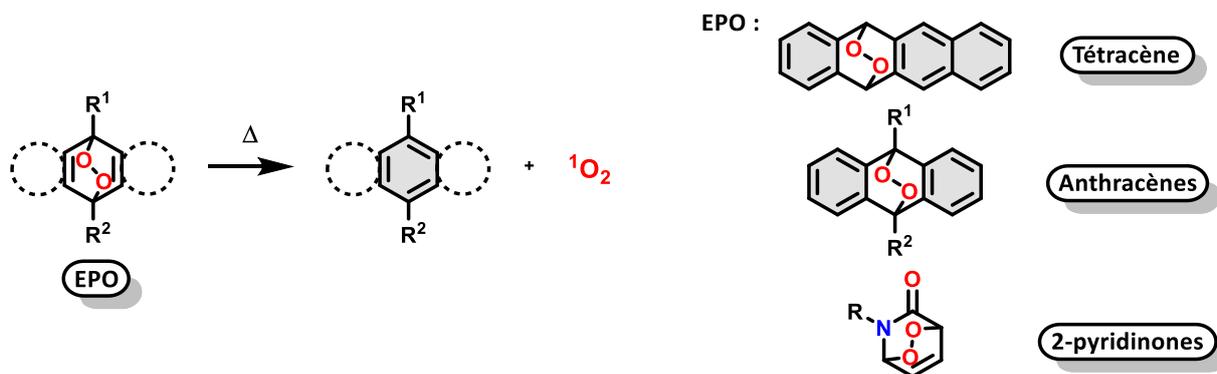


Figure 59 : Photosensibilisation du dioxygène par transfert d’énergie pour la formation de dioxygène singlet. A droite : quelques photosensibilisateurs communs.

- **Voies thermiques**

Des dérivés tels que les tétracènes, les anthracènes ou encore les 2-pyridinones sont capables de stocker une molécule de dioxygène singulet sous forme d'un endoperoxyde (EPO). Lorsque ces derniers sont traités thermiquement, ils libèrent une molécule de  $^1\text{O}_2$  et reforment le composé aromatique correspondant (**Figure 60**).



**Figure 60** : Traitement thermique de dérivés endoperoxydes (EPO) pour conduire à la libération d'une molécule de dioxygène singulet.

Dans la littérature, certains assemblages supramoléculaires ont été reportés permettant à la fois la photosensibilisation et le stockage de dioxygène singulet.<sup>234-236</sup> Ces molécules combinent souvent dans leurs architectures des unités de photosensibilisation (porphyrines) et des unités de stockage réversibles du dioxygène singulet (anthracène, 2-pyridinones). Comme décrit dans le Chapitre 1, le photochrome **DHP** possède une réactivité remarquable particulière vis-à-vis du dioxygène singulet et constitue un système attractif pour le développement de nouvelles molécules capables de produire et de stocker réversiblement le dioxygène singulet pour la PDT. Toutefois, l'utilisation du motif **DHP** nécessite de développer de nouvelles stratégies afin d'abaisser les énergies d'interconversion de ce photochrome. En effet, il est nécessaire de développer des systèmes actionnables par de la lumière ayant une longueur d'onde comprise dans la fenêtre thérapeutique (650-1000 nm) dans laquelle la pénétration de la lumière est optimale car l'absorption des tissus biologiques est minimale (**Figure 61**).

Une substitution particulière du cœur **DHP** en mettant à profit l'effet donneur-accepteur peut a priori permettre de répondre aux contraintes évoquées précédemment.

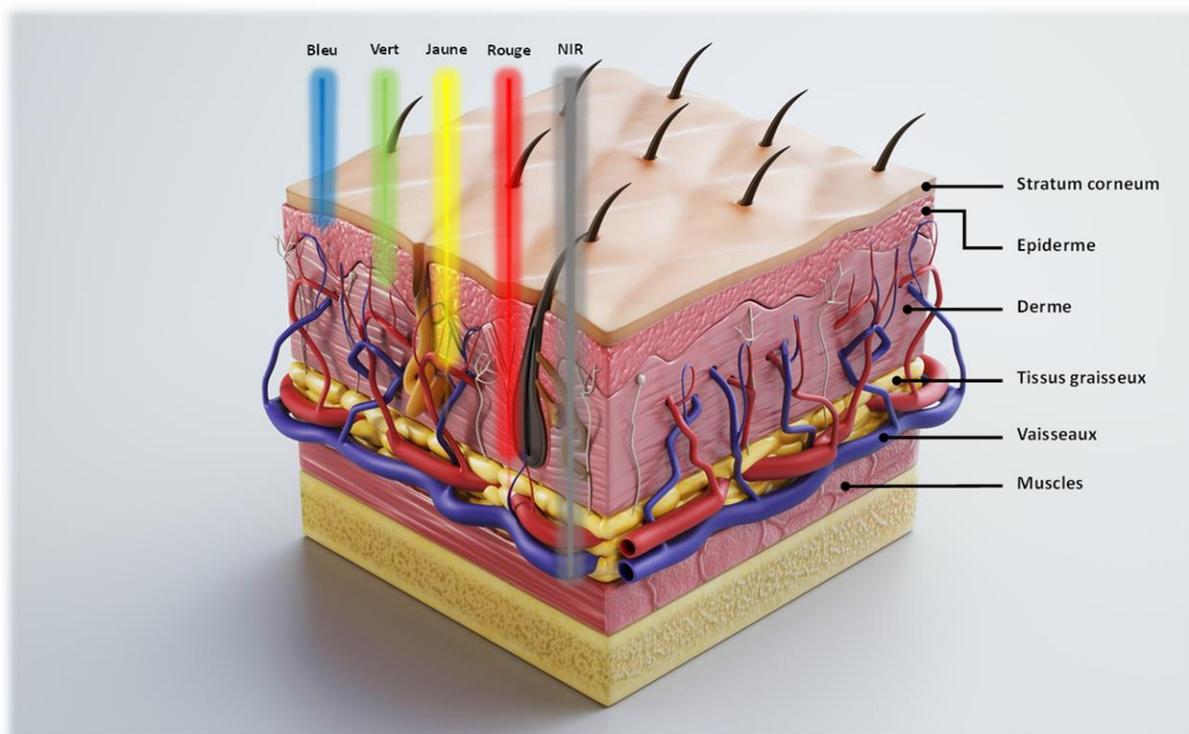


Figure 61 : Représentation de la pénétration relative de différentes longueurs d'onde dans la peau.

## 2) L'architecture Donneur-Accepteur

Une molécule dite « donneur-accepteur » est une molécule possédant un groupement donneur (D), et un groupement accepteur (A) reliés par un système  $\pi$  conjugué (**Figure 62**). Plusieurs exemples montrent que l'effet donneur-accepteur peut être mis à profit afin d'abaisser les énergies d'absorption de systèmes aromatiques.<sup>237-239</sup>

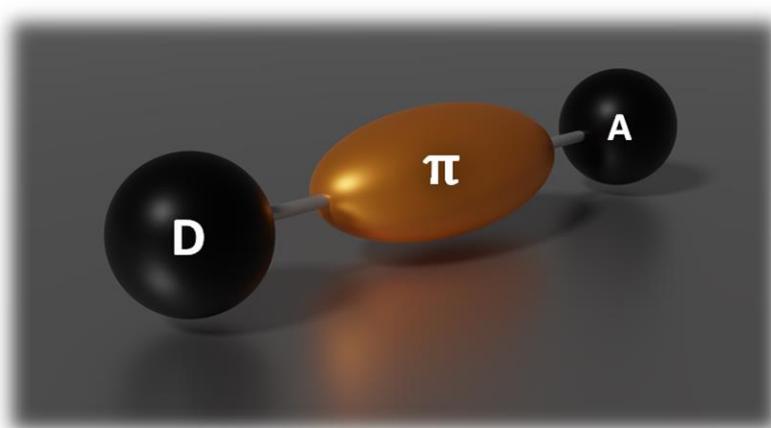
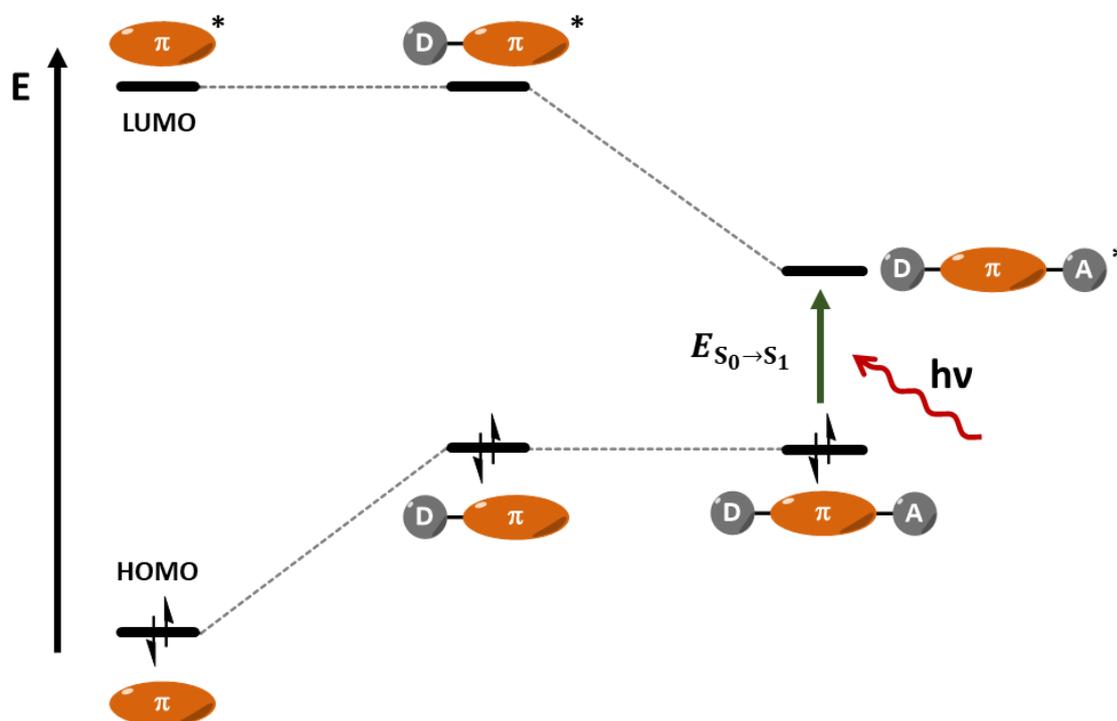


Figure 62 : Représentation schématisée d'une molécule « donneur-accepteur » constituée par un groupement donneur (D) relié par un système  $\pi$  conjugué à un groupement accepteur (A).

L'ajout d'un groupement donneur déstabilise en énergie l'orbitale haute occupée (HOMO) tandis que l'addition d'un groupement accepteur stabilise en énergie l'orbitale basse vacante (LUMO) du système. L'écart d'énergie entre les orbitales frontières diminue par conséquent (**Figure 63**).



**Figure 63** : Diagramme énergétique relatif représentant l'évolution des orbitales HOMO et LUMO en fonction de l'ajout d'un groupement électrodonneur (D) et électroaccepteur (A) sur un système  $\pi$  conjugué.

L'architecture donneur-accepteur a été exploitée pour abaisser les énergies de photo-commutation de systèmes photochromes.<sup>240,241</sup> Plusieurs exemples de photochromes **DHP/CPD** utilisant un système donneur-accepteur ont été proposés par l'équipe de Hecht (**Figure 64**).<sup>242-244</sup> Ces photochromes présentent des longueurs d'onde d'absorption records dans l'acétonitrile (680 – 1020 nm). Toutefois, ces systèmes possèdent plusieurs désavantages. Tout d'abord, la substitution par des groupements électrodonneurs et électroaccepteurs en position 2 et 7 induit une diminution de la stabilité thermique de la forme **CPD**, et dans certains cas les propriétés de photochromisme sont annihilées. Ensuite, il a été montré que les photo-isomérisations de ces types de composés s'effectuent avec des équilibres photo-stationnaires plus ou moins élevés. De plus, la photoconversion de ces composés semble très longue par rapport à d'autres dérivés **DHP** possédant un groupement pyridinium. Finalement, aucune réactivité vis-à-vis de l'oxygène n'a été démontrée.

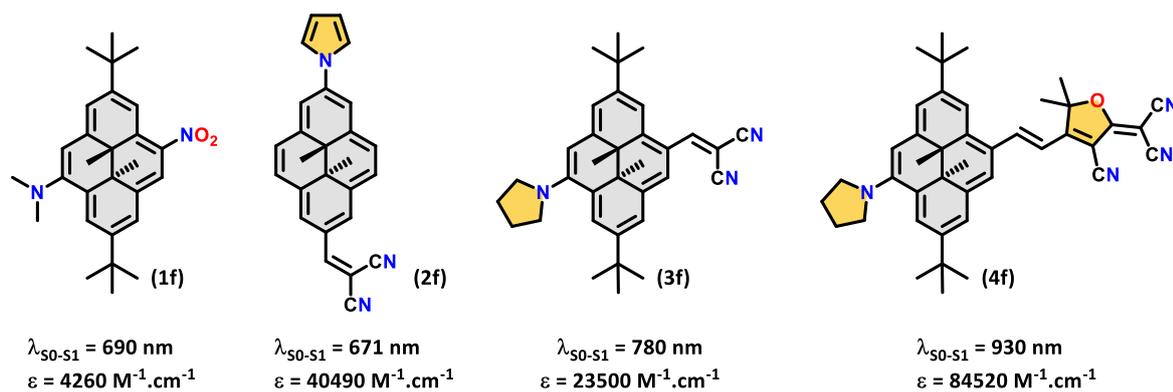


Figure 64 : Structures de composés de types donneur-accepteur de DHP préparés par l'équipe de Hecht.<sup>242-244</sup>

C'est dans ce contexte, et en parallèle des travaux de l'équipe de Hecht que nous avons proposé l'étude d'une nouvelle molécule donneur-accepteur performante vis-à-vis du photochromisme et pour la production et le stockage d'oxygène singulet.

### 3) Objectifs et conception moléculaire

Nous proposons la préparation d'une nouvelle molécule de type donneur-accepteur basée sur le système **DHP/CPD** (Figure 65). Le composé **di-*t*Bu-DHP** a été fonctionnalisé par des groupes triphénylamine et une fonction pyridinium. Le groupement électrodonneur de type triphénylamine a été largement utilisé dans le développement d'architectures moléculaires donneur-accepteur pour le domaine de la conversion d'énergie solaire<sup>245,246</sup> ou encore de l'imagerie.<sup>247</sup> Les triphénylamines et leurs homologues moins conjugués carbazoles, sont considérés comme parmi les groupements les plus électrodonneurs.<sup>248</sup> Concernant le groupe électroaccepteur, notre équipe a précédemment montré que la fonctionnalisation du fragment **DHP** par des substituants pyridinium a deux effets majoritaires : I) les rendements quantiques d'ouverture (**DHP** vers **CPD**) sont significativement augmentés<sup>195,249</sup> et II) le système possède une réactivité remarquable vis-à-vis de l'oxygène (*cf.* chapitre 1). Suite à ces résultats nous avons choisi d'exploiter ces unités pyridinium en tant que groupement électroaccepteur.<sup>216,250</sup> Les propriétés physico-chimiques et photochromes sous atmosphère inerte et aérobie de ce composé (**5f**) seront étudiées au cours de ce chapitre. Les composés connexes (**6f**, **7f** et **8f**) seront aussi étudiés pour comparaison (Figure 65).

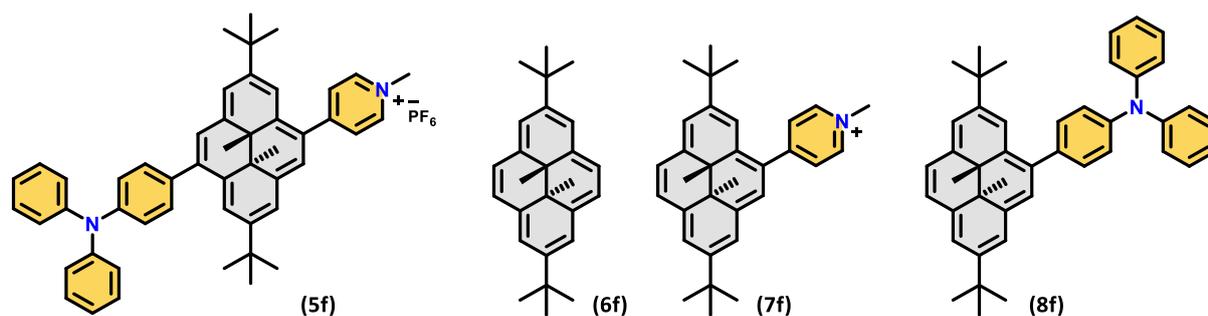


Figure 65 : Structures du composé donneur-accepteur ciblé (5f) et des molécules de référence étudiées (6f, 7f et 8f) à titre de comparaison.

## V) Préparations des dérivés

### 1) Synthèse de la molécule substituée par un groupement électroaccepteur

La préparation du composé **7f** reproduit la synthèse proposée par notre équipe en 2015.<sup>195</sup> La stratégie de synthèse utilisée afin d'introduire le groupement accepteur sur le cœur **DHP** fait intervenir une étape clef de type couplage croisé pallado-catalysé. La bromation régiosélective en position 4 du composé **6f** via une substitution électrophile aromatique en présence d'un équivalent de NBS permet d'obtenir quantitativement le composé monobromé **9f** (Figure 66).

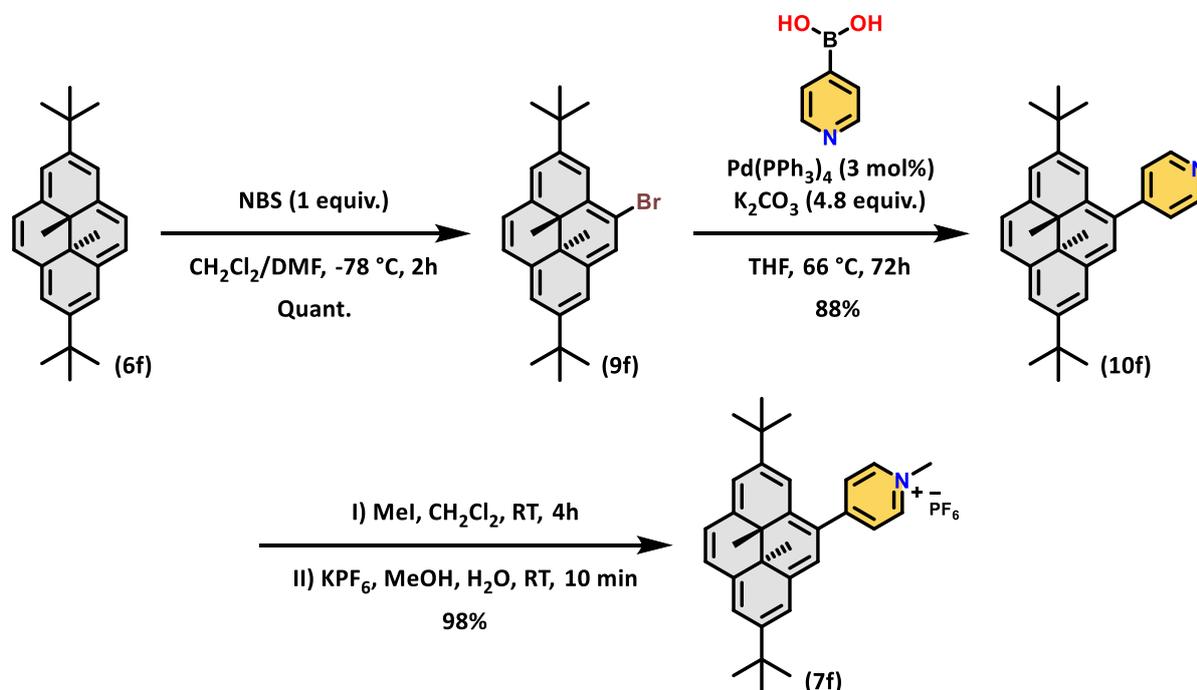


Figure 66 : Voie de synthèse proposée pour la préparation des composés **7f**, **9f** et **10f**.

Par la suite, ce dernier est soumis à un couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide 4-pyridylboronique et de tetrakis(triphényl)phosphinepalladium(0) selon la procédure proposée

par notre équipe<sup>195</sup> afin de conduire à un solide vert correspondant au composé 4-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyrene **10f** avec un rendement de 88%. Le dérivé **10f** est ensuite méthylé par addition d'un large excès d'iodure de méthyle dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 4 heures. Le solide obtenu a été soumis à une métathèse d'anion en utilisant une solution aqueuse saturée de  $KPF_6$  pour obtenir le composé désiré **7f** sous la forme d'une poudre rouge isolée avec un rendement de 98%.

## 2) Synthèse du composé substitué par un groupement électrodonneur

La préparation du composé substitué par un groupement donneur de type triphénylamine sur l'unité **DHP** se fait de la même manière que pour la synthèse du dérivé **7f**. Le dérivé monobromé **9f** est soumis à un couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide (4-(diphénylamino)phényl)boronique et de tetrakistriphénylphosphinepalladium(0) pour conduire à une poudre verte correspondant au produit souhaité **8f** avec un rendement de 42% (**Figure 67**).

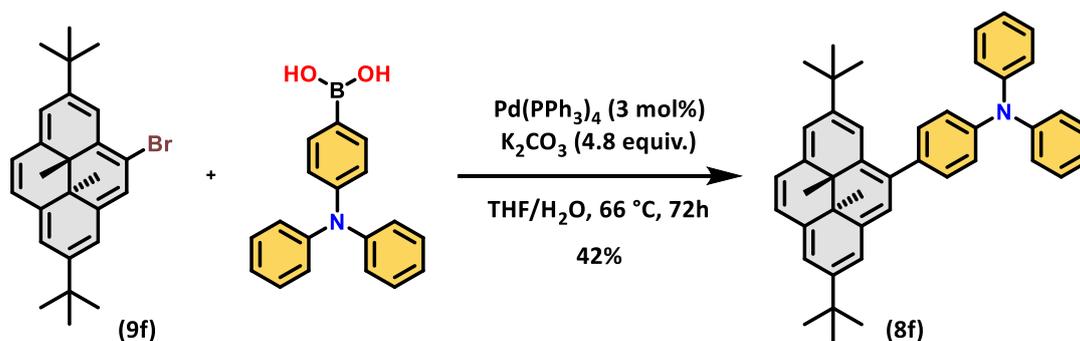


Figure 67 : Voie de synthèse proposée pour la préparation du composé **8f**.

La structure du composé **8f** a été confirmée par diffraction des rayons X d'un monocristal (**Figure 68**). Ce composé cristallise selon un système triclinique dans le groupe d'espace  $P-1$ . Les atomes de carbone  $sp^2$  du cœur **DHP** sont sur un même plan et la distance entre les deux atomes de carbone internes  $sp^3$  est de 1.52 Å, ce qui est similaire aux valeurs trouvées dans d'autres dérivés du **DHP**. L'optimisation de géométrie de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz, réalisée en collaboration avec le Dr. Martial Boggio-Pasqua montre une distance de 1.54 Å entre les deux atomes de carbone  $sp^3$ , ce qui est en accord avec l'expérience. Le groupement phényle de l'unité triphénylamine directement connecté au cœur photochrome adopte un angle dièdre de  $47.1^\circ$  par rapport au plan de l'unité **DHP**, ce qui est en accord avec la structure optimisée qui donne une valeur de l'angle dièdre de  $52,9^\circ$ .

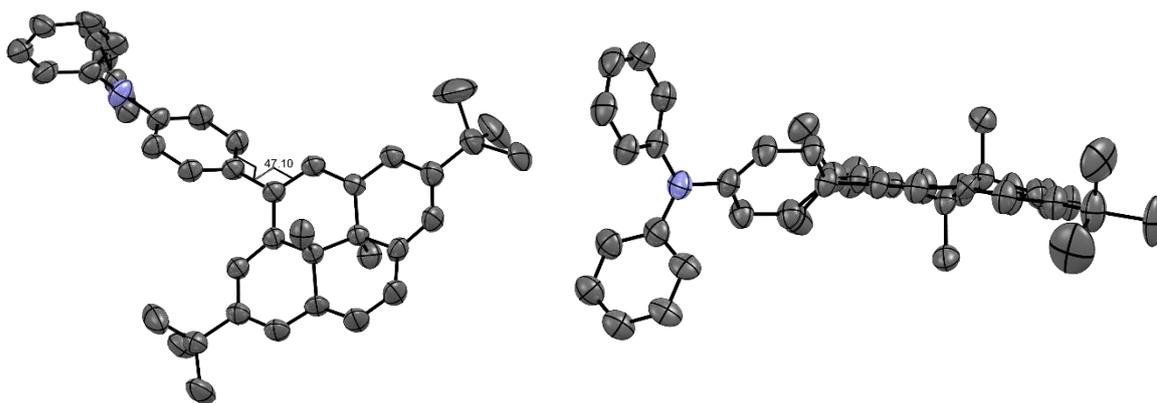


Figure 68 : Structure moléculaire de **8f** déterminée par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentées au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

### 3) Synthèse du dérivé donneur-accepteur

Les groupements électrodonneurs et électroaccepteurs ont été incorporés successivement (**Figure 69**). Le groupement électroaccepteur a été introduit premièrement pour des raisons de stabilité de la molécule formée. En effet, il a été montré que l'addition de groupements riches en électrons sur le cœur **DHP** peut induire une oxydation à l'air de ces composés.<sup>251</sup> Le composé **6f** a été soumis à une dibromation régiosélective en positions 4 et 9 via une substitution électrophile aromatique en présence de deux équivalents de NBS à  $-78^{\circ}\text{C}$  dans un mélange de dichlorométhane et de *N,N*-diméthylformamide (DMF). Le dérivé dibromé **11f** a été obtenu sous forme d'une poudre verte avec un rendement quantitatif. Ce dernier a été soumis à un premier couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide 4-pyridylboronique et de tetrakis(triphényl)phosphinepalladium(0) afin de conduire à un solide vert correspondant au 4-(9-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-diméthyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)pyridine **12f** avec un rendement de 54%. Le composé **12f** a ensuite été soumis à un nouveau couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide (4-(diphénylamino)phényl)boronique et de tetrakis(triphényl)phosphinepalladium(0) pour conduire à un solide orange correspondant au produit correspondant **13f** avec un rendement de 78%.

Le produit **13f** possède deux régions nucléophiles pouvant réagir avec l'iodure de méthyle. La méthylation de dérivés de la triphénylamine est toutefois complexe à cause de l'encombrement stérique autour de son atome d'azote. Par ailleurs, la délocalisation électronique du groupement électrodonneur vers le groupement électroaccepteur implique que l'atome d'azote de la pyridine est plus nucléophile que celui de la triphénylamine.

La méthylation du dérivé **13f** a ainsi été réalisée par l'addition d'un large excès d'iodure de méthyle à température ambiante pendant deux heures. Le solide rouge obtenu a été soumis

à une métathèse d'anion en utilisant une solution aqueuse saturée de  $\text{KPF}_6$ . Le composé désiré **5f** a été obtenu sous la forme d'une poudre rouge isolée avec un rendement de 93%.

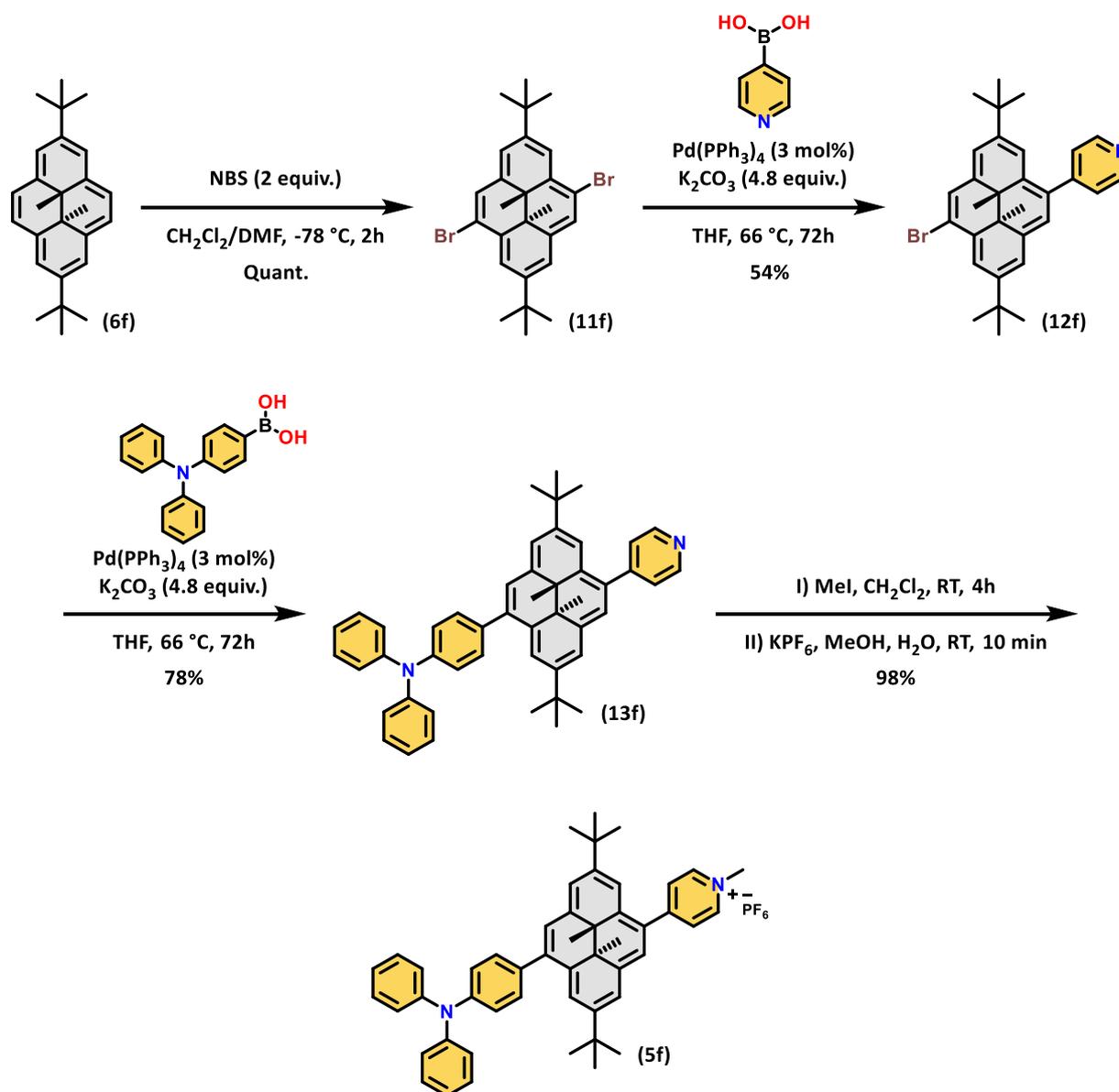


Figure 69 : Voie de synthèse proposée pour la préparation des composés **5f**, **11f**, **12f** et **13f**.

Les composés, ont été caractérisés par diverses techniques de spectroscopie et de spectrométrie sous atmosphère inerte puis aérobie.

## VI) Etude et caractérisation sous atmosphère inerte

### 1) Caractérisation par spectroscopie RMN $^1\text{H}$

Le composé **5f** a été caractérisé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{13}\text{C}$  et par spectrométrie de masse à haute résolution. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  dans l'acétonitrile deutéré de **5f** (**Figure 70**) montre plusieurs signaux à bas champs (7-9 ppm) attribués aux atomes d'hydrogènes aromatiques du cœur **DHP** et des groupements électroaccepteur et électrodonneur. Les deux doublets à 8,78 ppm et à 8,44 ppm ayant une constante de couplage de  $^3J = 8$  Hz correspondent aux signaux des atomes hydrogènes aromatiques du groupe pyridinium. Les singulets à 4,40 ppm et vers 1,6 ppm sont respectivement assignés aux signaux de l'unité méthylpyridinium ( $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ) et des groupements tertibutyles (*t*Bu). En revanche, les pics des protons internes méthyléniques sont observables à -3,65 et -3,67 ppm. Ceci est expliqué par la localisation spatiale des méthyles internes. En effet, ces derniers subissent l'influence du courant de cycle car ils sont situés de part et d'autre du cône d'anisotropie diamagnétique du système  $\pi$ . Ce déplacement chimique inhabituel constitue une réelle signature pour la détection de la forme fermée **DHP**.

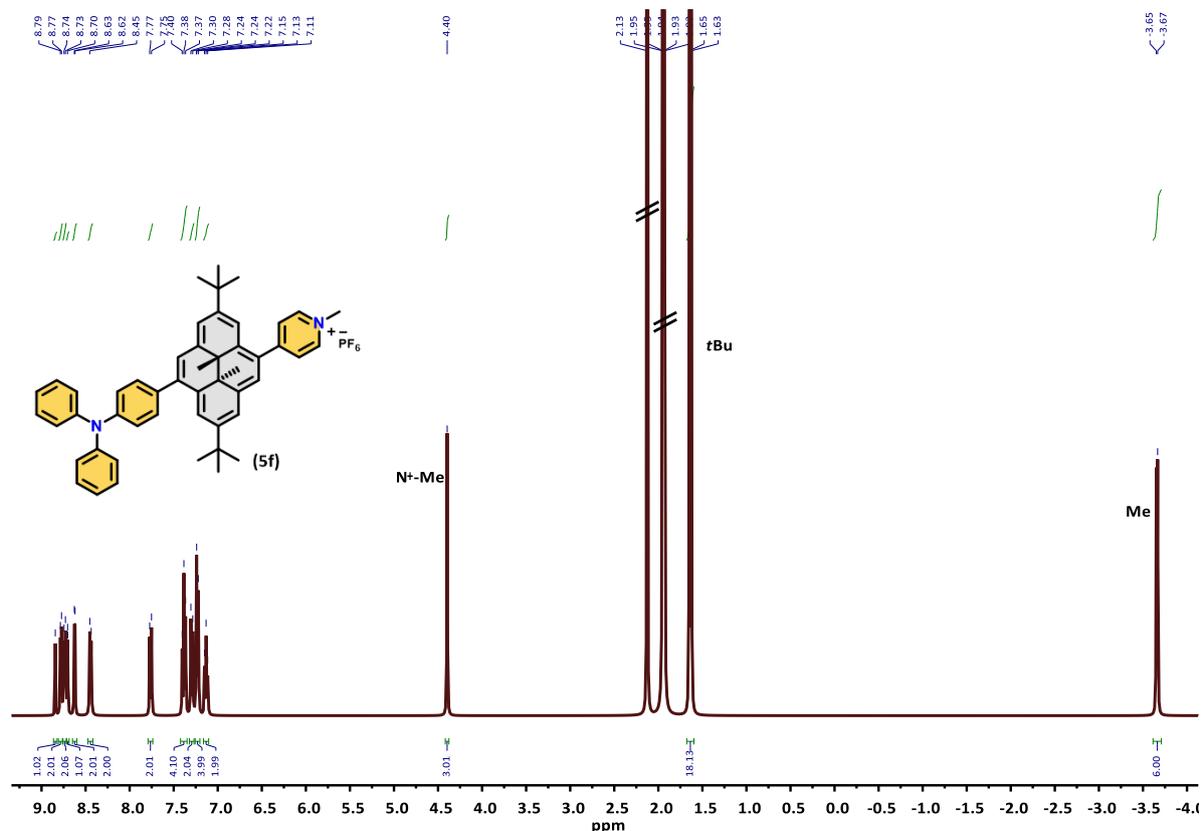


Figure 70 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **5f** dans l'acétonitrile deutéré ( $[\text{C}] = 2$  mg/mL).

Enfin, la spectrométrie de masse haute résolution révèle la présence d'un ion moléculaire à 679,4047, en accord avec une masse théorique calculée de 679,4047. Ces données confirment que nous avons bien synthétisé la molécule **5f**. Les composés de références **6f**, **7f** et **8f** ont été également caractérisés par les techniques usuelles de spectroscopie et spectrométrie (*cf.* partie expérimentale).

## 2) Caractérisation par spectroscopie UV-Vis et calculs TD-DFT

Les différents dérivés ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-Vis en association avec des calculs théoriques. Les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **5f** et **7f**) soit dans le cyclohexane (pour les composés neutres **6f** et **8f**) pour des raisons de solubilité. Les spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux des différents composés ont été collectés puis superposés (**Figure 71**) et les données associées ont été résumées ci-dessous (**Tableau 1**). Les énergies de transition, ainsi que les orbitales de transition naturelle (NTO), ont été calculées par TD-DFT (Time-Dependant Functional Theory), en collaboration avec le Dr. Martial Boggio-Pasqua. Les longueurs d'onde des transitions verticales (pour  $\lambda > 300$  nm) ainsi que les facteurs d'oscillations correspondants sont regroupés dans le Tableau 2 pour comparaison. Les principales paires de NTO (avec  $\kappa > 0,5$ ) des deux premières transitions pour les différents composés sont rassemblées dans le Tableau 3.

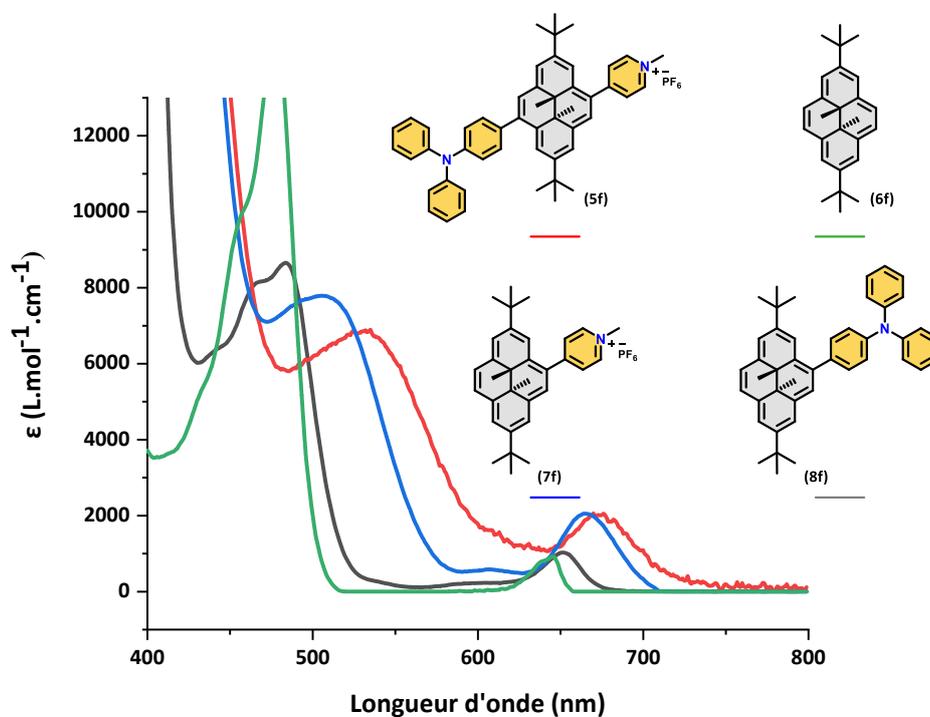


Figure 71 : Spectres UV-Vis des composés **5f** et **7f** (dans l'acétonitrile) et de **6f** et **8f** (dans le cyclohexane).

**Tableau 1 : Récapitulatif des différents maxima d'absorption ainsi que les différents coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  correspondants pour les composés 5f, 6f, 7f et 8f.<sup>[a]</sup>**

	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $10^4$ L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ])
<b>5f</b>	<b>676</b> (0.2), <b>535</b> (0.6), <b>422</b> (1.8), <b>341</b> (2.7), <b>304</b> (2.2)
<b>6f</b>	<b>641</b> (0.09), <b>477</b> (1.1), <b>379</b> (3.9), <b>341</b> (10.3)
<b>7f</b>	<b>666</b> (0.2), <b>510</b> (0.7), <b>416</b> (2.4), <b>337</b> (5.2), <b>251</b> (1.3)
<b>8f</b>	<b>652</b> (0.1), <b>484</b> (0.8), <b>470</b> (0.8), <b>395</b> (4.5), <b>348</b> (4.8)

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **5f** et **7f**) soit dans le cyclohexane (pour les composés neutres **6f** et **8f**).

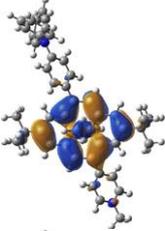
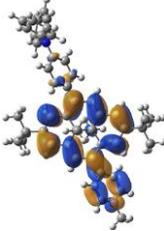
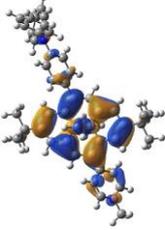
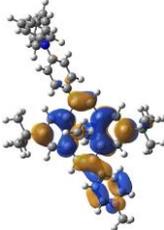
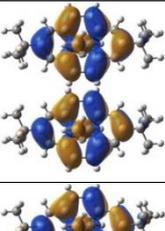
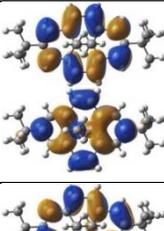
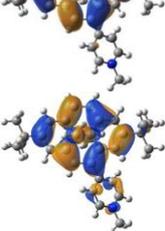
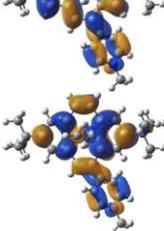
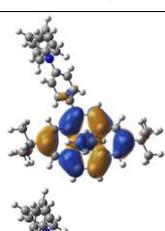
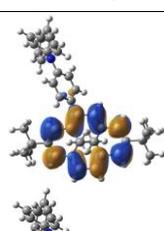
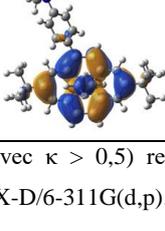
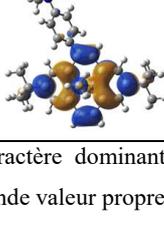
**Tableau 2: Transitions verticales calculées en TD-DFT pour les composés 5f, 6f, 7f et 8f au niveau de théorie  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p).**

	Transitions verticales <sup>[a]</sup> $\lambda$ [nm] ( $f^{[b]}$ )
<b>5f</b>	<b>628</b> (0.073), <b>547</b> (0.144), <b>422</b> (1.088), <b>382</b> (0.266), <b>352</b> (0.306), <b>323</b> (0.362), <b>308</b> (0.174)
<b>6f</b>	<b>589</b> (0.009), <b>503</b> (0.090), <b>378</b> (0.333), <b>340</b> (1.419)
<b>7f</b>	<b>620</b> (0.047), <b>529</b> (0.069), <b>413</b> (0.715), <b>379</b> (0.290), <b>344</b> (0.471), <b>309</b> (0.448)
<b>8f</b>	<b>600</b> (0.017), <b>511</b> (0.075), <b>392</b> (0.660), <b>349</b> (1.348)

[a] Seules les transitions au-dessus de 300 nm sont rapportées. [b] Force d'oscillation.

Dans l'intervalle de 300 à 800 nm, le composé **6f** présente plusieurs bandes attribuées à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  impliquant des états électroniques singulet du chromophore.<sup>252</sup> Pour le composé **8f**, on observe un effet bathochrome de ces bandes d'absorption en accord avec l'extension du système  $\pi$ . Ce décalage est bien reproduit par les calculs TD-DFT (**Tableau 2**). Il est intéressant de noter que les deux bandes observées à 484 et 470 nm résultent de la même transition électronique selon les calculs TD-DFT et sont donc le résultat de deux états vibrationnels. Dans le cas du composé **7f**, le décalage des bandes vers de plus faibles énergies est encore plus prononcé et on constate une augmentation significative du coefficient d'absorption molaire pour la bande de plus basse énergie. Ces observations sont appuyées par les calculs TD-DFT (**Tableau 2**). Comme expliqué précédemment par notre groupe,<sup>195</sup> ces effets sont partiellement dus à un caractère de transfert de charge de l'unité **DHP** vers le groupement méthylpyridinium comme illustré par les paires de NTO associées avec ces transitions électroniques (**Tableau 3**). Concernant le composé **5f**, contenant à la fois un groupement méthylpyridinium et triphénylamine, aucune bande de transfert de charge intramoléculaire (ICT) du groupement électrodonneur vers le groupement électroaccepteur n'est observée. Ces observations sont supportées par les calculs de NTO pour les états  $S_1$  et  $S_2$  pour le composé **5f**. Toutefois, le spectre d'absorption UV-Vis de **5f** apparaît clairement comme le plus décalé vers de basses énergies comparé aux autres dérivés étudiés. Notamment, la bande

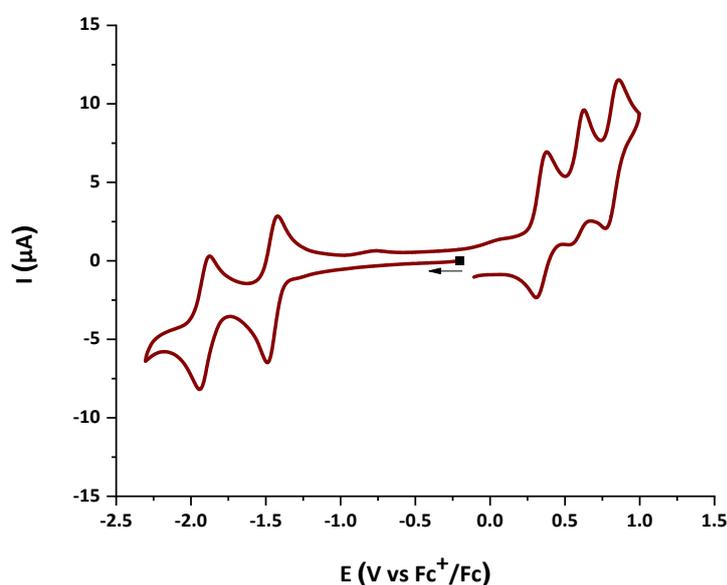
d'absorption de plus faible énergie (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ) est localisée à 641 nm pour la molécule **6f** et à 676 nm pour le composé **5f**, ce qui correspond à un effet bathochrome de -0,106 eV. Cette valeur expérimentale est en adéquation avec celle déterminée par TD-DFT (-0,131 eV).

Tableau 3 : Les deux premières transitions électroniques dans les composés <b>5f</b> , <b>6f</b> , <b>7f</b> et <b>8f</b> . <sup>[a]</sup>					
	Etat	Energie d'excitation [eV]	NTO <sup>[a]</sup>		$\kappa$ <sup>[b]</sup>
<b>5f</b>	<b>S</b> <sub>1</sub>	1.974			0.77
	<b>S</b> <sub>2</sub>	2.269			0.83
<b>6f</b>	<b>S</b> <sub>1</sub>	2.103			0.68
	<b>S</b> <sub>2</sub>	2.467			0.84
<b>7f</b>	<b>S</b> <sub>1</sub>	2.000			0.76
	<b>S</b> <sub>2</sub>	2.343			0.81
<b>8f</b>	<b>S</b> <sub>1</sub>	2.067			0.68
	<b>S</b> <sub>2</sub>	2.425			0.83

[a] Paires principales d'orbitales de transition naturelle (avec  $\kappa > 0,5$ ) reflétant le caractère dominant d'excitation particule-trou obtenu par TD-DFT au niveau de théorie  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p). [b] Plus grande valeur propre d'orbitale de transition naturelle ( $\kappa$ ) pour chaque état.

### 3) Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les différents composés ont été étudiés par voltampérométrie cyclique (CV) afin de connaître l'influence électronique des groupements électroaccepteurs et électrodonneurs. L'analyse électrochimique a été conduite en solution en utilisant de l'hexafluorophosphate de *n*-tetrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>) en tant qu'électrolyte support soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **5f** et **7f**) soit dans le dichlorométhane (pour les composés neutres **6f** et **8f**) pour des raisons de solubilité. La voltampérométrie cyclique du composé **5f** est illustrée ci-dessous (**Figure 72**) ainsi que le récapitulatif des propriétés redox des différents composés (**Tableau 4**).



**Figure 72** : Voltampérométrie cyclique du composé **5f**. Electrode de travail : disque de platine ( $\varnothing = 2$  mm). Vitesse de balayage  $\nu = 100$  mV.s<sup>-1</sup>. [C] = 1 mM avec TBAPF<sub>6</sub> à 0,1 M dans l'acétonitrile.

Tableau 4 : Potentiels d'oxydation et de réduction obtenus par voltampérométrie cyclique pour les composés <b>5f</b> , <b>6f</b> , <b>7f</b> et <b>8f</b> .					
$E_{1/2} (\Delta E_p)^{[a,b]}$ [V]					
	DHP/DHP <sup>•-</sup>	Py <sup>•+</sup> /Py	DHP <sup>•+</sup> /DHP	TPA <sup>•+</sup> /TPA	DHP <sup>2+</sup> /DHP <sup>•+</sup>
<b>5f</b> <sup>[c]</sup>	-1.97 (0.07)	-1.45 (0.07)	0.27 (0.07)	0.52 (0.07)	0.75 (0.08)
<b>6f</b> <sup>[d]</sup>	-2.35 (0.07)	-	0.19 (0.07)	-	$E_p^a = 0.77$ <sup>[f]</sup>
<b>7f</b> <sup>[c]</sup>	$E_p^c = -1.98$ <sup>[f]</sup>	-1.36 (0.07)	0.33 (0.07)	-	$E_p^a = 0.82$ <sup>[f]</sup>
<b>8f</b> <sup>[d]</sup>	[g]	-	0.17 (0.08)	0.52 (0.08) <sup>[e]</sup>	1.00 (0.10) <sup>[e]</sup>

[a]  $E$  (V) vs.  $E_{1/2}$  (ferrocenium/ferrocene). [b]  $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$  à 0.1 V.s<sup>-1</sup>.  $\Delta E_p = (E_p^a - E_p^c)$ . [c] Dans CH<sub>3</sub>CN + 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. [d] Dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 0.2 M TBAPF<sub>6</sub>. [e] Système non complètement réversible. [f] Potentiel de pic / système irréversible. [g] Non observé dans l'intervalle de potentiels mesurés.

Pour toutes les courbes de voltampérométrie cyclique, on observe les processus associés à l'oxydation (couples **DHP<sup>•+</sup>/DHP** et **DHP<sup>2+</sup>/DHP<sup>•+</sup>**) et à la réduction (**DHP/DHP<sup>•-</sup>**) centrés sur le cœur du photochrome. Les décalages des potentiels mesurés pour les systèmes redox centrés sur le cœur **DHP** sont conformes aux effets électroniques des groupements donneurs et accepteurs. Ainsi, l'ajout du groupement triphénylamine facilite l'oxydation du chromophore par une déstabilisation de l'orbitale HOMO, tandis que l'ajout d'un groupement méthylpyridinium facilite la réduction de l'unité **DHP** expliquée par la stabilisation de l'orbitale LUMO. Néanmoins, lorsqu'on compare les effets des substituants électrodonneurs et électroaccepteurs dans le composé, il faut préciser que les effets principaux sont dus à la présence du groupement méthylpyridinium. En particulier, on observe un décalage de +140 mV de  $E_{1/2}$  (**DHP<sup>•+</sup>/DHP**) lors de l'introduction du groupement électroaccepteur sur le noyau **DHP** (dans le composé **7f**), alors qu'un écart de seulement -20 mV est noté pour le dérivé **8f** (**Tableau 4**). De la même façon, le potentiel correspondant à la première oxydation du centre **DHP** dans **5f** est décalé de +80 mV comparé à la molécule non substituée **6f**. Ces observations montrent que l'influence électronique du groupement électroaccepteur est plus important que celle du groupement électrodonneur, ce qui est en accord avec les calculs théoriques exposés précédemment (**Tableau 3**). Cette influence mineure du substituant électrodonneur peut s'expliquer par la non-coplanarité entre l'unité triphénylamine avec le plan principal du cœur **DHP** (comme illustré précédemment, un angle dièdre de 47,1° a été observé à l'état solide pour le composé **8f**, **Figure 68**).

#### 4) Caractérisation des processus de photoisomérisation et rationalisation par calculs SF-TD-DFT

La conversion entre les formes fermées (**DHP**) et ouvertes (**CPD**) a été effectuée par irradiation avec de la lumière visible et a été suivie par des techniques de spectroscopies RMN <sup>1</sup>H et UV-Vis. Pour ces expériences, des solutions désaérées des différents composés (à  $\sim 10^{-3}$  et  $10^{-6}$  M respectivement pour les spectroscopies RMN <sup>1</sup>H et UV-Vis) ont été refroidies à 4°C durant toute la période d'irradiation afin de limiter le processus de retour thermique. Les solutions ont été analysées à des intervalles de temps réguliers jusqu'à ce qu'aucun changement dans les spectres ne soit observé. Dans le cas du composé **5f**, la conversion photochimique s'est avérée efficace lors de l'irradiation sur la bande de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) avec une lampe Xenon-Mercure équipée d'un filtre passe haut ( $\lambda_{exc} \geq 630$  nm). L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis pendant le processus de photoconversion du composé **5f** est représentée dans la Figure 73.

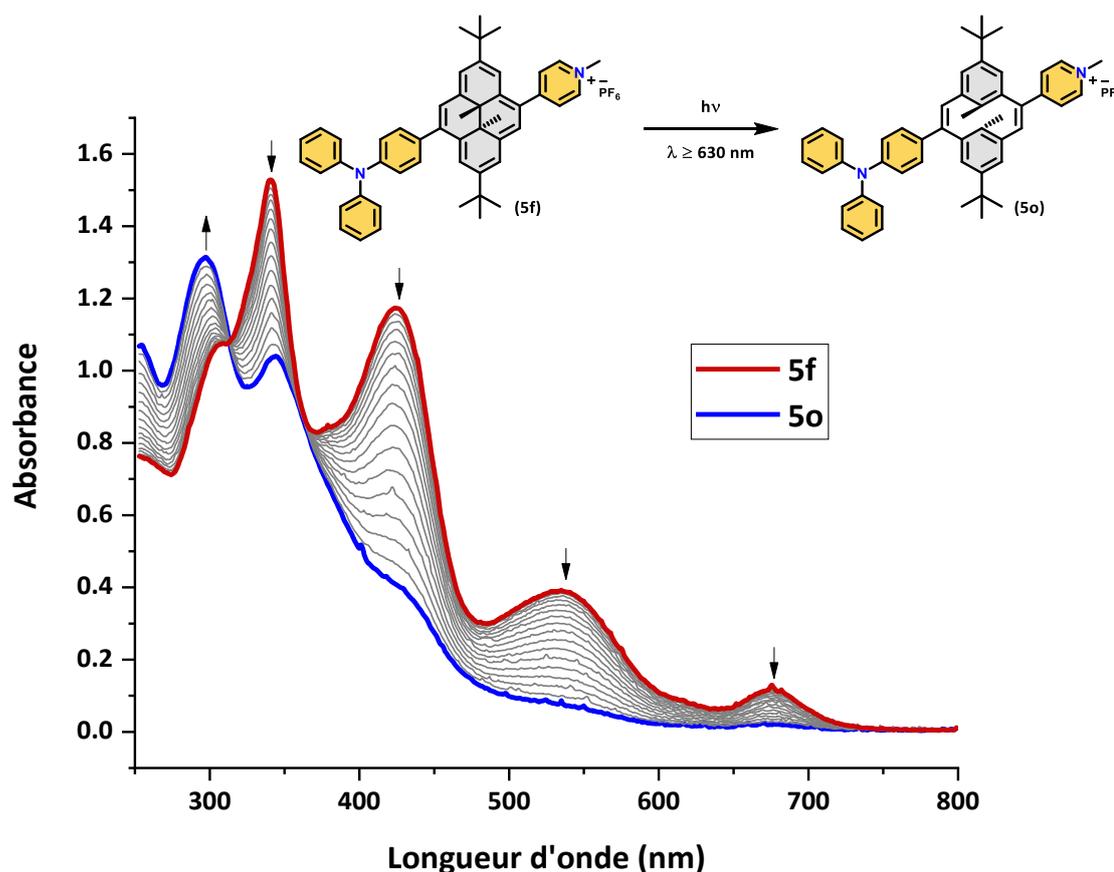


Figure 73 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis pendant le processus de photoconversion à  $\lambda_{\text{exc}} \geq 630 \text{ nm}$  d'une solution du composé **5f**. [C]  $\sim 10^{-5} \text{ M}$  dans l'acétonitrile.  $\Delta t = \sim 30$  secondes.

Le passage graduel du rouge au jaune d'une solution de **5f** dans l'acétonitrile au cours de l'irradiation est en accord avec l'isomérisation de **5f** en **5o**. Cela se traduit par une disparition des bandes d'absorption dans le domaine du visible au profit de nouveaux signaux dans le domaine de l'UV, caractéristique du passage d'une forme initialement conjuguée **DHP** à la forme moins conjuguée **CPD**. L'observation d'un point isosbestique à 313 nm signifie que l'isomérisation entre **5f** et **5o** s'effectue sans intermédiaire observable à l'échelle de temps de la spectroscopie UV-Vis. La différence d'aromaticité entre les deux isomères se répercute également au niveau des spectres RMN  $^1\text{H}$ . Ainsi, les signaux de **5f** sont progressivement remplacés par de nouveaux pics de résonance associés au composé **5o** (Figure 74). Tandis que les pics de résonance des protons aromatiques des groupements tertibutyles (*t*Bu) ainsi que des protons du groupe méthylpyridinium ( $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ) sont déblindés dans la forme **DHP**, ceux-ci subissent un blindage notable lors du passage à la forme **CPD**. De façon plus marquée, les signaux relatifs aux méthyles internes sont particulièrement modifiés lors de la photoconversion. Ainsi, les méthyles internes initialement dans le cône d'anisotropie

diamagnétique subissent un déblindage considérable, de -3,6 ppm à +1,5 ppm au cours de l'isomérisation de la forme **5f** à **5o**. A l'issue de l'irradiation, les pics de résonance attribués à la forme **5f** ne sont plus détectés montrant une photoconversion quantitative à l'échelle de la RMN.

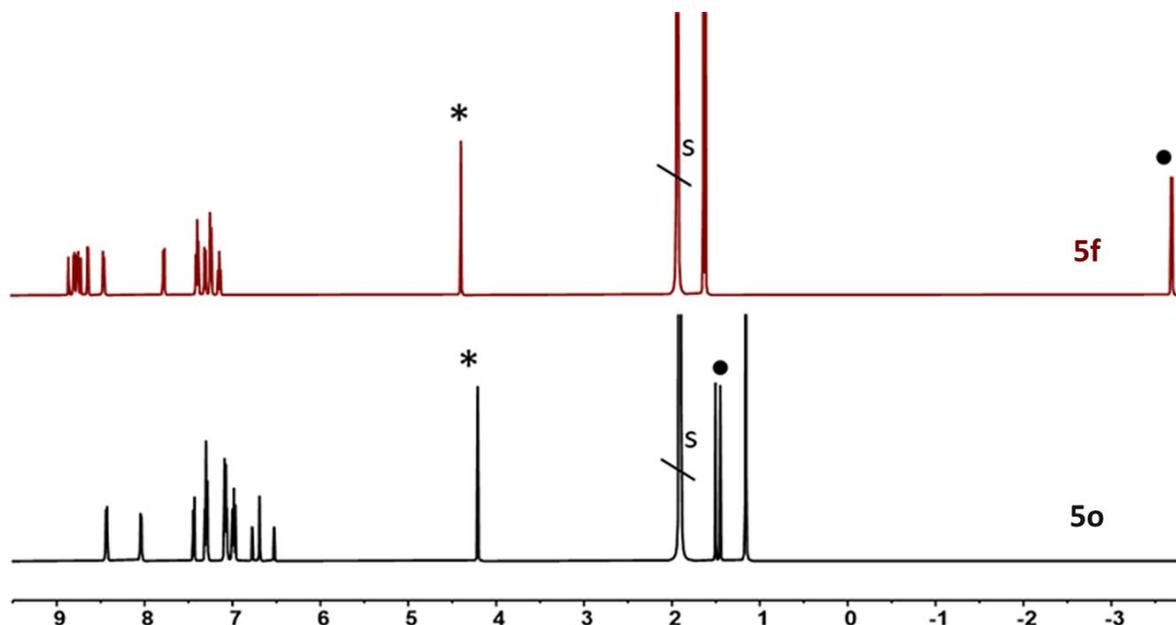


Figure 74 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **5f** et **5o** obtenus dans l'acétonitrile deutéré. Les symboles • et \* indiquent respectivement les signaux relatifs aux méthyles internes et au groupement méthylpyridinium ( $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ). s : solvant.

En revanche, aucune conversion des composés **6f** et **8f** dans les mêmes conditions ( $\lambda_{\text{exc}} \geq 630 \text{ nm}$ ) n'a été observée, et seule une isomérisation très lente a été constatée quand ces dérivés ont été illuminés à  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ . Ces résultats sont conformes avec les résultats préalablement trouvés par notre équipe.<sup>195,249</sup> En présence d'un groupement pyridinium sur le photochrome, l'excitation du système vers son état électronique de plus faible énergie ( $S_1$ ) peut conduire à la réaction d'ouverture tandis que des états plus hauts en énergie doivent être atteints pour convertir les composés **6f** et **8f**. Afin d'illustrer ces effets de substitutions par les groupements électrodonneurs et électroaccepteurs, des solutions de **5f**, **6f**, **7f** et **8f** ont été irradiées à  $\lambda_{\text{exc}} \geq 700 \text{ nm}$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) et la quantité de forme fermée déterminée par spectroscopie UV-Vis a été tracée en fonction du temps (Figure 75).

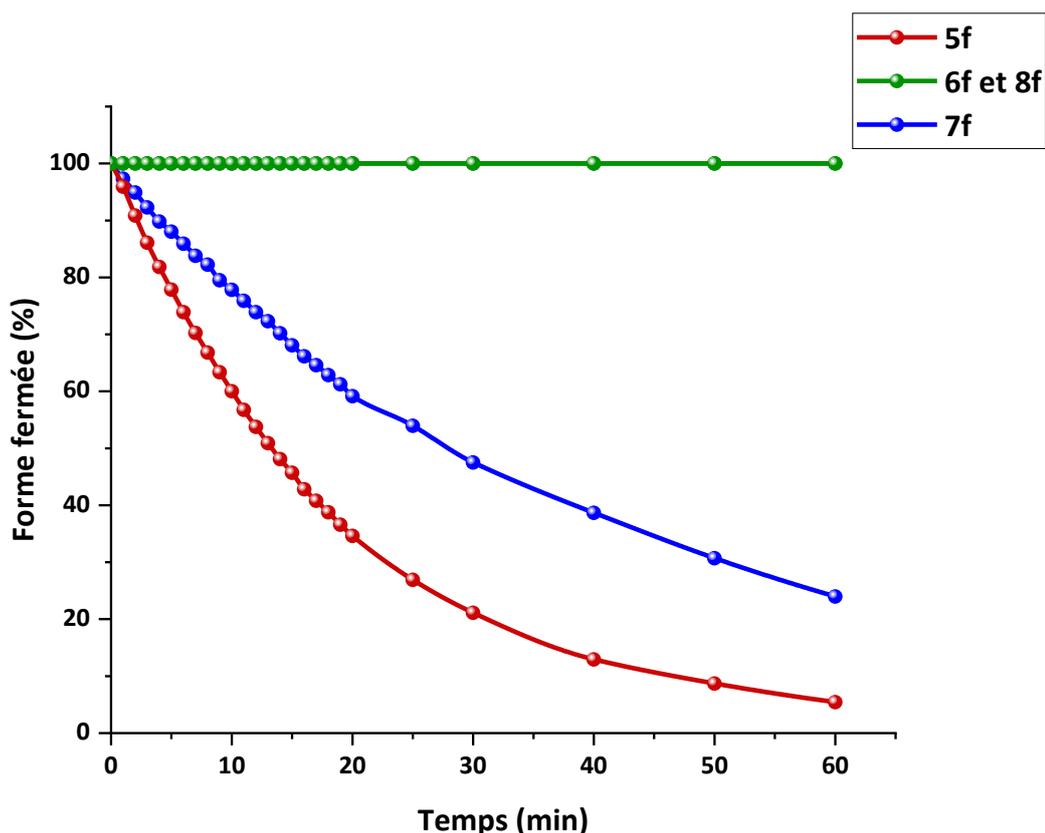


Figure 75 : Pourcentage des composés **5f**, **6f**, **7f** et **8f** pendant une irradiation à  $\lambda_{exc} \geq 700$  nm en fonction du temps. La quantité de forme fermée a été déterminée par spectroscopie UV-Vis aux longueurs d'onde d'absorption maximales des différents composés.  $[C] \sim 10^{-5}$  M dans l'acétonitrile (**5f** et **7f**) ou dans le cyclohexane (**6f** et **8f**).

Comme montré dans ces conditions expérimentales, seuls les composés **5f** et **7f** peuvent être convertis en leurs isomères **5o** et **7o** avec un taux de conversion plus efficace lors de l'irradiation de **5f**. Après une heure d'irradiation, plus de 95% de la forme **5o** a été obtenue tandis que 25% de **7f** étaient encore présents.

L'efficacité du processus de photoisomérisation de la forme **DHP** vers la forme **CPD** a été quantifiée par la détermination des rendements quantiques ( $\Phi_{c-o}$ ). Pour cela des solutions des dérivés **5f**, **6f**, **7f** et **8f** ayant des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M ont été irradiées à des longueurs d'onde spécifiques et la conversion a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Les valeurs des rendements quantiques ont été déterminées par ajustement des données par le modèle photo-cinétique reporté par Maafi et Brown.<sup>253,254</sup> Le graphique représentant les valeurs de  $\Phi_{c-o}$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation a été tracé (**Figure 76**) et les données récapitulées dans le Tableau 5.

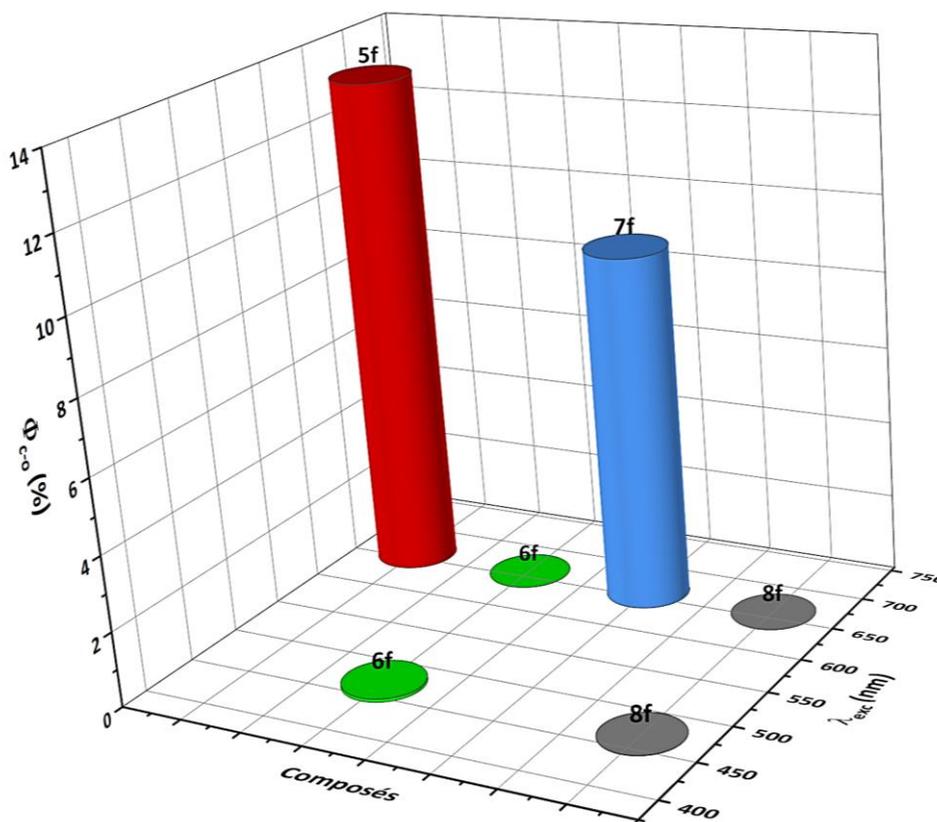


Figure 76 : Représentation des rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) pour les composés **5f**, **6f**, **7f** et **8f**.

Tableau 5 : Rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) pour les composés **5f**, **6f**, **7f** et **8f**.<sup>[a]</sup>

	$\Phi_{c-o}(\lambda_{exc}/nm)^{[b]}$		$\Phi_{c-o}(\lambda_{exc}/nm)^{[b]}$	
<b>5f</b>	$13.2 \pm 0.2\%$	(660)	<b>7f</b>	$9.3 \pm 0.1\%$ (660)
<b>6f</b>	$0.0 \pm 0.0\%$	(660)	<b>8f</b>	$0.0 \pm 0.0\%$ (660)
	$0.082 \pm 0.001\%$	(470)		$0.013 \pm 0.001\%$ (470)

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **5f** et **7f**) soit dans le cyclohexane (pour les composés neutres **6f** et **8f**). [b] Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux longueurs d'onde d'excitation et de détection pendant la mesure des rendements quantiques.

Tandis que les composés **6f** et **8f** montrent des rendements quantiques médiocres ( $\Phi_{c-o} < 0,1\%$ ) lorsqu'ils sont irradiés à 470 nm et ne peuvent être isomérisés à 660 nm, des valeurs de 9,3% et 13,2% ont été déterminées respectivement pour les composés **5f** et **7f** quand ils sont irradiés à faible énergie ( $\lambda_{exc} = 660$  nm). La valeur de  $\Phi_{c-o}$  du composé **5f** se traduit par une augmentation de +16 000% et de +43% respectivement par rapport aux molécules **6f** et **7f**, confirmant l'effet positif joué par l'introduction des deux groupements électrodonneurs (triphenylamine) et électroaccepteurs (méthylpyridinium) sur le cœur **DHP**.

Le mécanisme réactionnel photochimique sur l'état excité de plus basse énergie ( $S_1$ ) de **5f** a été déterminé par le Dr. Martial Boggio-Pasqua. Nous avons proposé pour la première fois la voie de relaxation de l'état excité de la région Franck-Condon vers « l'entonnoir photochimique », c'est-à-dire l'intersection conique  $S_0/S_1$  (MECI), responsable de la relaxation non-radiative vers l'état  $S_0$  du photo-produit **5o**. Bien que la TD-DFT soit une méthode largement utilisée pour le calcul des énergies d'excitation verticale et des spectres d'absorption électronique, cette méthode rencontre des problèmes dans la description correcte de processus impliquant des biradicaux ou encore pour la rupture de liaisons chimiques (homolytique). L'utilisation de la TD-DFT pour la détermination d'intersection conique (MECI) entre l'état fondamental ( $S_0$ ) et le premier état excité ( $S_1$ ) est discutable pour plusieurs raisons.<sup>255</sup> En particulier, la description de l'état fondamental par une configuration à couches fermées n'est pas un bon choix pour la description de l'intersection conique  $S_0/S_1$ . Pour pallier à ce problème, la méthode « Spin-Flip Time-Dependant Functional Theory » (SF-TD-DFT) a été développée.<sup>255-259</sup> La SF-TD-DFT utilise l'état triplet le plus bas en énergie comme configuration de référence puis génère l'état fondamental singulet et les états excités par des excitations impliquant un retournement de spin (Spin-Flip) (**Figure 77**). Ainsi, l'état fondamental résulte d'une combinaison linéaire de différentes configurations.

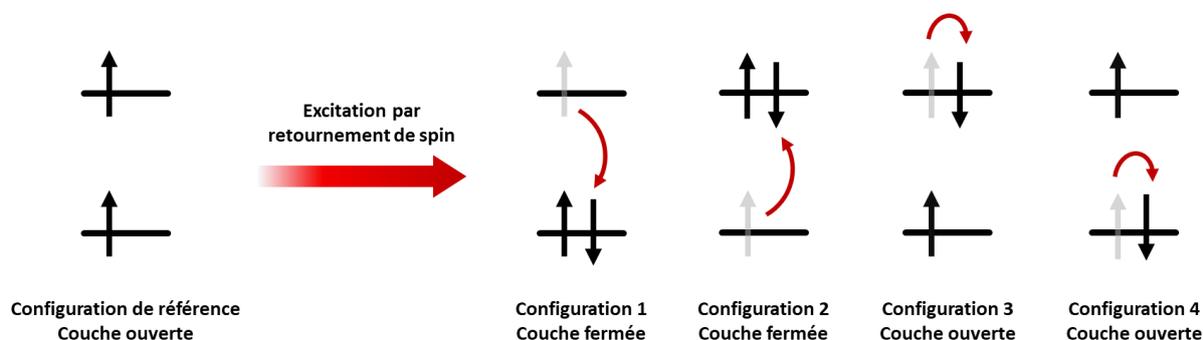


Figure 77 : Excitation Spin-Flip à partir d'une référence triplet couche ouverte.

La méthode SF-TD-DFT permet ainsi une description appropriée de l'intersection conique. Le chemin de la photoisomérisation de **5f** par la méthode SF-TD-DFT (BHHLYP/6-311G(d,p)) est illustré dans la Figure 78.

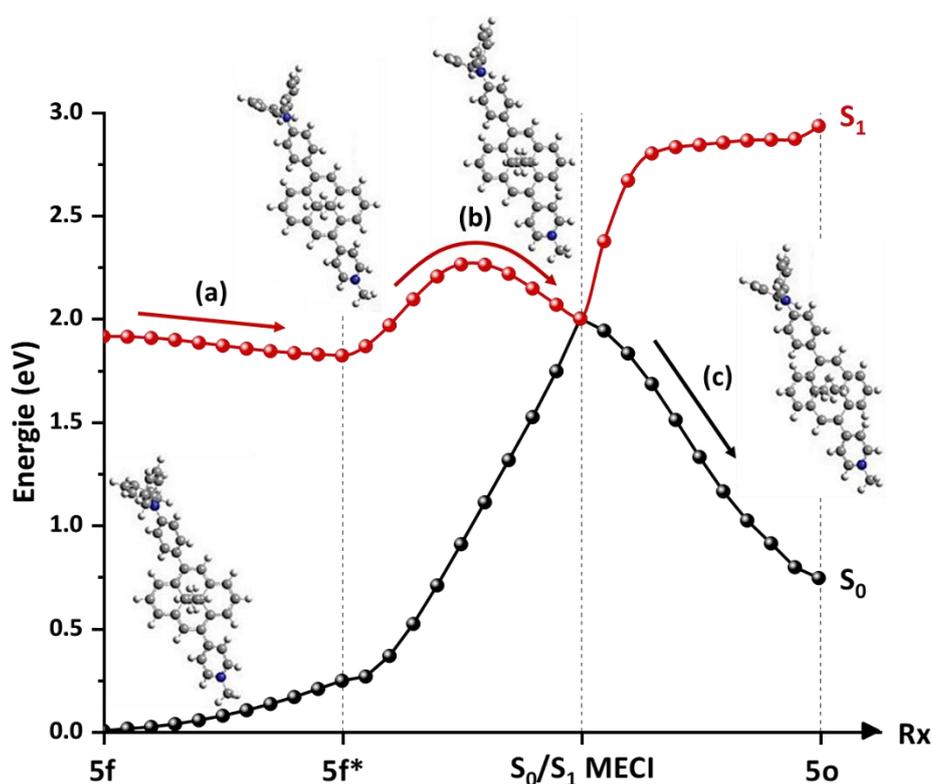


Figure 78 : Chemin de photoisomérisation à partir de l'état fondamental  $S_0$  de  $5f$  vers  $5o$ . (a) Relaxation de l'état excité sur  $S_1$  de la région Franck-Condon vers  $5f^*$ . (b) Processus activé pour atteindre l'intersection conique ( $S_0/S_1$  MECI). (c) Désactivation non-radiative vers  $S_0$  et relaxation sur l'état fondamental de  $5o$ .

Nos résultats ont montré que la relaxation de l'état excité de la région Franck-Condon conduit à un minimum énergétique  $5f^*$  sur la surface d'énergie potentielle  $S_1$ . Cette relaxation implique majoritairement des déformations des liaisons carbone-carbone du squelette **DHP** (Figure 79). Pour atteindre l'intersection conique d'énergie minimale  $S_0/S_1$  MECI (c'est-à-dire le point de dégénérescence le plus bas en énergie entre les états  $S_0$  et  $S_1$ ), le système doit subir une perte de planéité associée à une augmentation des longueurs transannulaires carbone-carbone et une réorientation du groupement méthylpyridinium (Figure 79). Ce processus est activé et l'état de transition a été optimisé par la méthode TD-DFT. La barrière énergétique sur le chemin de relaxation a été estimée à  $6,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,272 \text{ eV}$ ). L'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI est énergétiquement accessible, se situant à  $4,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,180 \text{ eV}$ ) au-dessus de  $5f^*$  et à seulement  $2,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,087 \text{ eV}$ ) au-dessus de la région Franck-Condon. L'état excité  $S_1$  de  $5f$  peut donc conduire à la photoisomérisation ( $\Phi_{c-o} = 13,2\%$ ,  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$ ) tandis que ce n'est pas le cas pour les dérivés  $6f$  et  $8f$  ( $\Phi_{c-o} = 0\%$ ,  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$ ). Dans le cas de la molécule non substituée  $6f$  et du composé substitué par un groupement électrodonneur  $8f$ , les systèmes doivent atteindre l'état excité  $S_2$  pour conduire à une photoisomérisation non

efficace ( $\Phi_{c-o} = 0,082\%$ ,  $\lambda_{exc} = 470$  nm pour **6f** et  $\Phi_{c-o} = 0,013\%$ ,  $\lambda_{exc} = 470$  nm pour **8f**). Ce mécanisme de relaxation de l'état excité  $S_1$  de la molécule **5f** explique pourquoi la photoisomérisation est plus efficace comparée aux composés **6f** et **8f**.

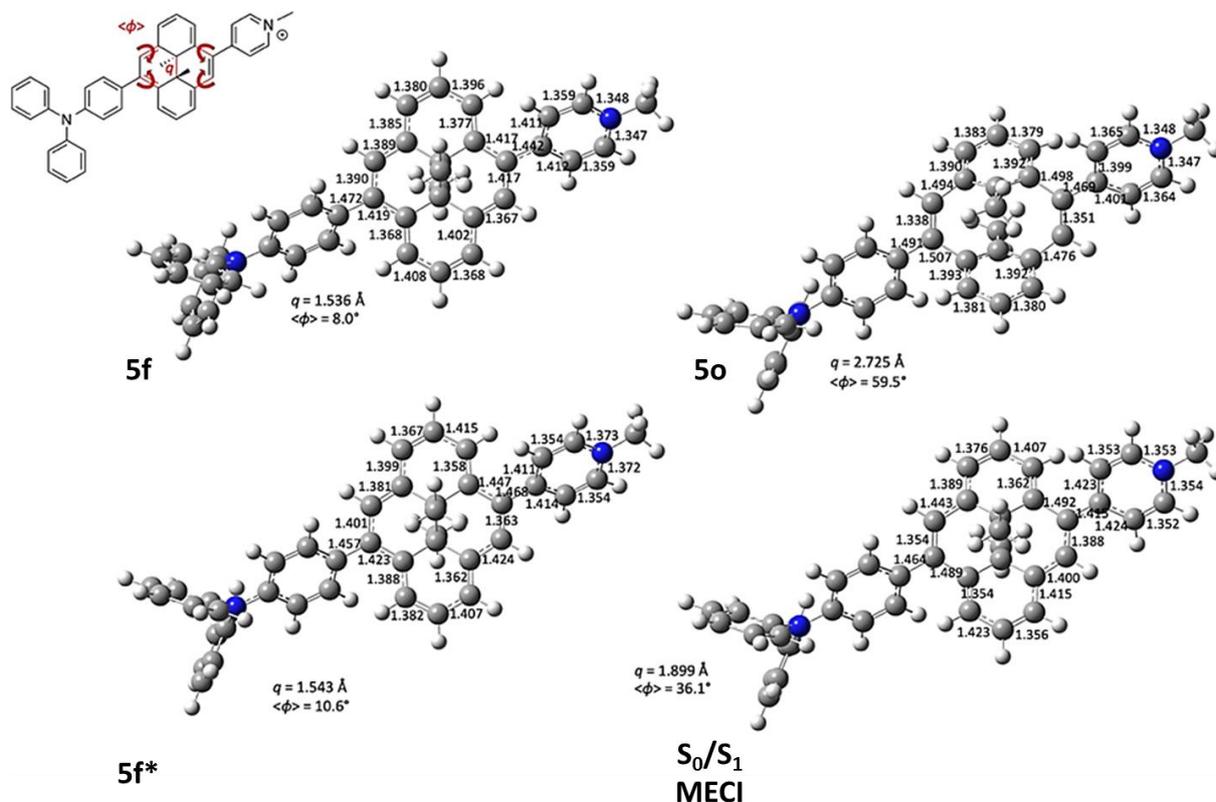


Figure 79 : Structure optimisée en SF-TD-BHLYP/6-311G(d,p) des composés **5f**, **5f\***, **5o** et de l'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI.  $q$  représente la distance transannulaire carbone-carbone et  $\langle\phi\rangle$  l'angle dièdre.

## 5) Caractérisation par spectroscopie d'émission

Les propriétés de fluorescence des différents composés ont été étudiées en solution dans l'acétonitrile (**5f** et **7f**) ou dans le cyclohexane (**6f** et **8f**). Les propriétés d'émission ( $\Phi_f$ ,  $\tau$  et  $\Delta S$ ) ainsi que les valeurs des constantes de vitesses des processus radiatifs ( $k_r$ ) et non-radiatifs ( $k_{nr}$ ) ont été déterminées et récapitulées (**Tableau 6**). Le composé **5f** affiche une fluorescence à 687 nm lors de son excitation à 470 nm, attribuée à l'émission du premier état excité singulet ( $S_1$ ) avec une durée de vie  $\tau$  de 4,3 ns et un rendement quantique de fluorescence  $\Phi_f$  de  $2,6 \cdot 10^{-3}$  (**Figure 80**). Ces valeurs sont semblables à celles trouvées pour le composé substitué par un groupement électroaccepteur **7f**. La faible valeur du déplacement de Stokes ( $\Delta S = 0,029$  eV / +11 nm) indique que la molécule **5f** adopte des géométries similaires dans son état fondamental et dans son état excité de plus basse énergie ( $S_1$ ). La longueur d'onde d'émission peut être théoriquement estimée à partir de l'énergie de transition  $S_1 \rightarrow S_0$  du dérivé **5f\***. La TD-DFT

montre une longueur d'onde d'émission de 698 nm dans l'acétonitrile et un déplacement de Stokes de +70 nm (0,198 eV), ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 6 : Données photophysiques des dérivés <b>5f</b> , <b>6f</b> , <b>7f</b> et <b>8f</b> . <sup>[a]</sup>						
	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_f$ ( $10^{-4}$ )	$\Delta S$ (eV) <sup>[b]</sup>	$\tau$ (ns)	$k_{nr}$ ( $10^8$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>	$k_r$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[d]</sup>
<b>5f</b>	687	26	0.0294	4.0	2.49	6.50
<b>6f</b>	641	30	0.0000	5.4	1.85	5.56
<b>7f</b>	723	9.6	0.1469	0.5	20.0	19.2
<b>8f</b>	663	48	0.0316	4.8	2.07	10.0

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **5f** et **7f**) soit dans le cyclohexane (pour les composés neutres **6f** et **8f**) désaéré. [b] Déplacement de Stokes. [c] Constante de vitesse de désactivation non-radiative avec  $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis} + k_{iso} = \frac{1-\Phi_f}{\tau}$ . [d] Constante de vitesse de désactivation radiative avec  $k_r = \frac{\Phi_f}{\tau}$ .

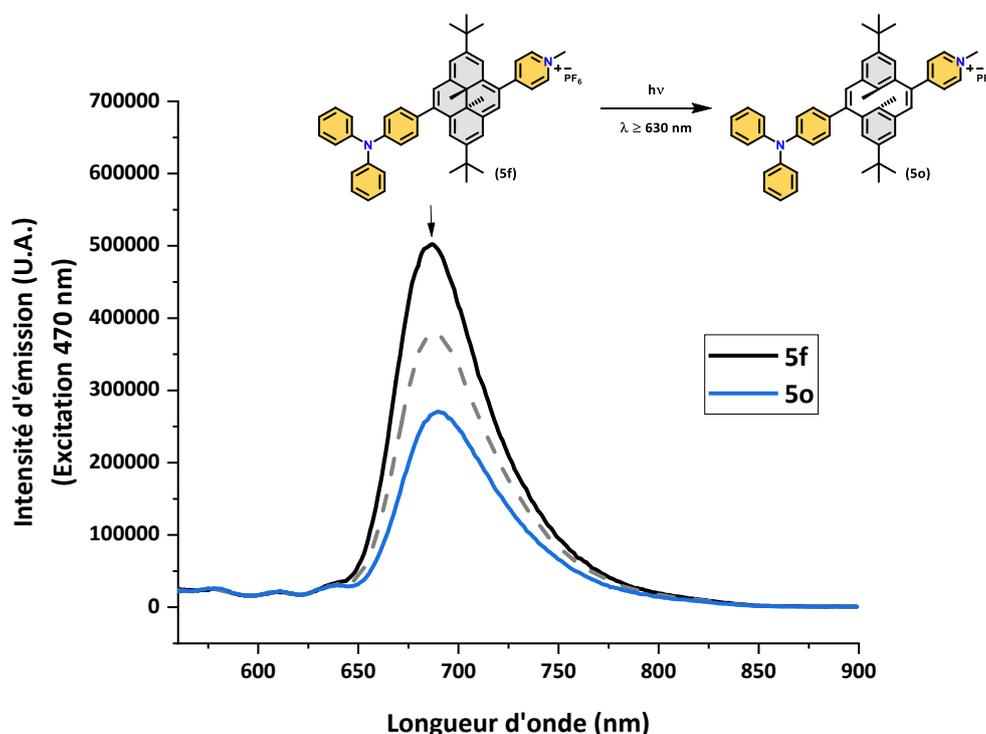


Figure 80 : Evolution du spectre d'émission du dérivé **5f** dans l'acétonitrile désaéré.  $\lambda_{exc} = 470$  nm. Courbe noire : spectre d'émission du composé **5f**, courbe bleue : spectre d'émission final après irradiation à  $\lambda_{exc} \geq 630$  nm correspondant au composé **5o** et courbe en pointillés : spectre intermédiaire.

La photo-ouverture de la liaison carbone-carbone du composé **5f** par illumination visible ( $\lambda_{exc} \geq 630$  nm) à température ambiante s'accompagne d'une diminution de la fluorescence à 687 nm en raison de la formation du composé **5o**.

## 6) Caractérisation du processus retour

Comme décrit dans le chapitre précédent, la réaction de fermeture (**DHP**→**CPD**) peut être effectuée soit thermiquement soit par irradiation par l'utilisation de lumière UV. Lorsqu'une solution de **5o** dans l'acétonitrile (préparée par irradiation de **5f** à  $\lambda_{\text{exc}} \geq 630$  nm) a été exposée à de la lumière UV ( $\lambda = 254$  ou 366 nm, 7W), un changement de couleur rapide a été observé et la réaction a pu être suivie par spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et d'absorption UV-Vis. Les spectres de **5f** ont pu être régénérés après quelques secondes sans dégradation observable, indiquant un processus photochimique efficace.

De la même manière, des solutions de **5o** dans l'acétonitrile ont été réchauffées à l'obscurité et le composé **5f** a pu être obtenu progressivement et quantitativement. Différentes températures ont été utilisées. En assumant que le processus de retour est une réaction du premier ordre, une énergie d'activation de  $E_a = 22 \pm 2$  kcal.mol $^{-1}$  a été mesurée (**Figure 81**). Les calculs de DFT estiment une barrière énergétique de  $E_a = 19,4$  kcal.mol $^{-1}$ . Ces valeurs sont similaires à la plupart des dérivés **CPD** rapportés dans la littérature.<sup>159</sup> Enfin, une valeur de demie-vie de  $t_{1/2} = 69 \pm 2$  minutes a été trouvée pour le composé **5o** à 37 °C.

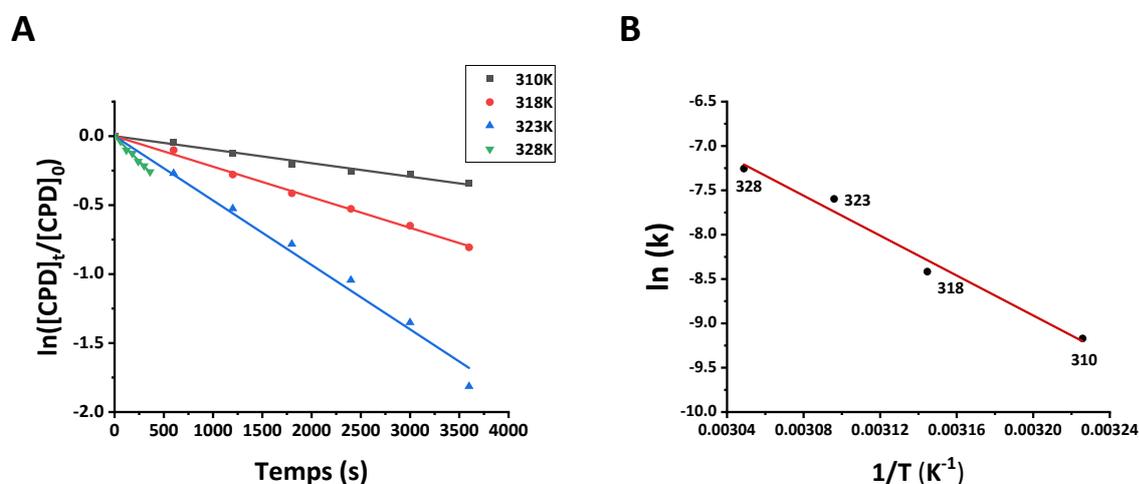


Figure 81 : A) Linéarisation du premier ordre des valeurs d'absorbance à  $\lambda = 676$  nm pour la réaction de retour de **5o**. B) Tracé d'Arrhenius correspondant à la fermeture de **5o**.

Tableau 7 : Données cinétiques de la réaction de retour de <b>5o</b> en solution dans l'acétonitrile désaéré.			
Température (K)	Constante cinétique $k$ ( $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$E_a$ (kcal.mol $^{-1}$ )
310	$1.68 \pm 0.05$	$690 \pm 2$	$22 \pm 2$
318	$22.1 \pm 0.2$	$52 \pm 1$	
323	$50 \pm 2$	$22.8 \pm 0.6$	
328	$70.7 \pm 0.5$	$16.3 \pm 0.1$	

## VII) Propriétés du système sous atmosphère aérobie

Nous avons vu précédemment les caractéristiques de **5f** sous atmosphère inerte. Dans cette partie, nous nous intéresserons à ses propriétés sous atmosphère aérée.

### 1) Caractérisation de la réactivité avec le dioxygène

Comme indiqué en introduction, une fonctionnalisation appropriée de l'unité **DHP** permet de conférer une réactivité remarquable vis-à-vis de l'oxygène.<sup>216</sup> Lorsque la molécule de **DHP** est irradiée en conditions aérobie, elle s'isomérisé en **CPD** et joue aussi le rôle de photosensibilisateur permettant la production directe de dioxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ). En présence de  $^1\text{O}_2$ , le **CPD** peut alors être converti en forme endoperoxyde **CPD-O<sub>2</sub>**.

Les propriétés de photosensibilisateur, de stockage et de libération de l'oxygène singulet ont été étudiées pour le composé **5f**. Une solution de **5f** dans l'acétonitrile a été irradiée par de la lumière rouge ( $\lambda_{\text{exc}} \geq 630 \text{ nm}$ ) dans des conditions aérobie à pression atmosphérique (air,  $P = 1 \text{ atm}$ ). Pendant l'irradiation, une décoloration rapide de la solution de **5f** du rouge au jaune a été observée. L'évolution de la composition de la solution au cours de l'irradiation a été suivie par spectroscopie UV-Vis et par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  obtenu à l'issue de l'illumination est représenté ci-dessous (**Figure 82**).

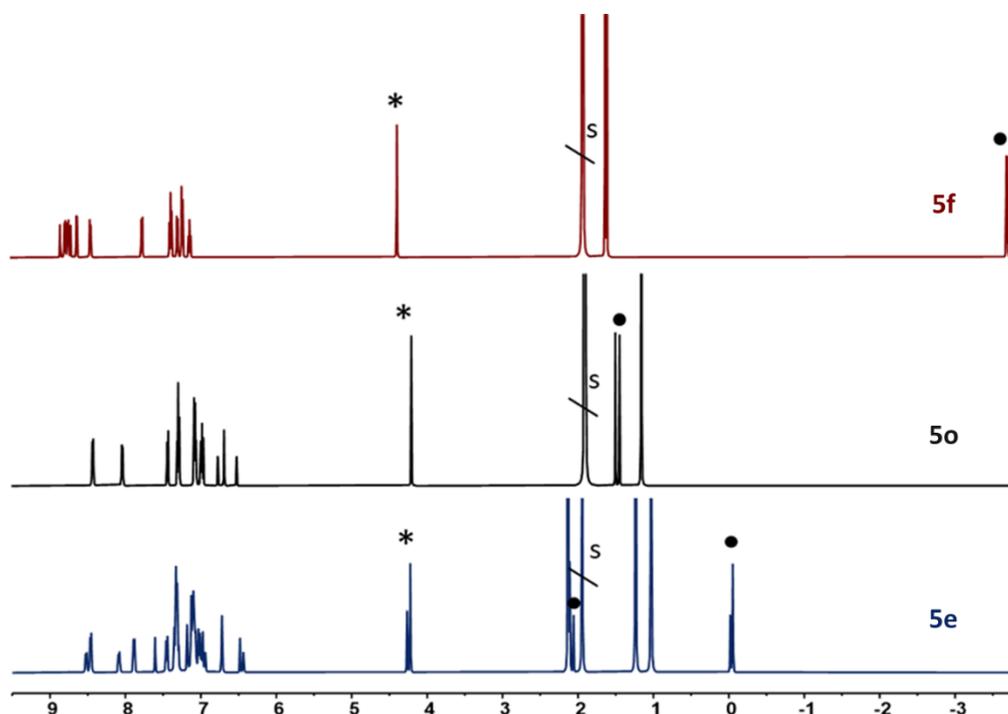
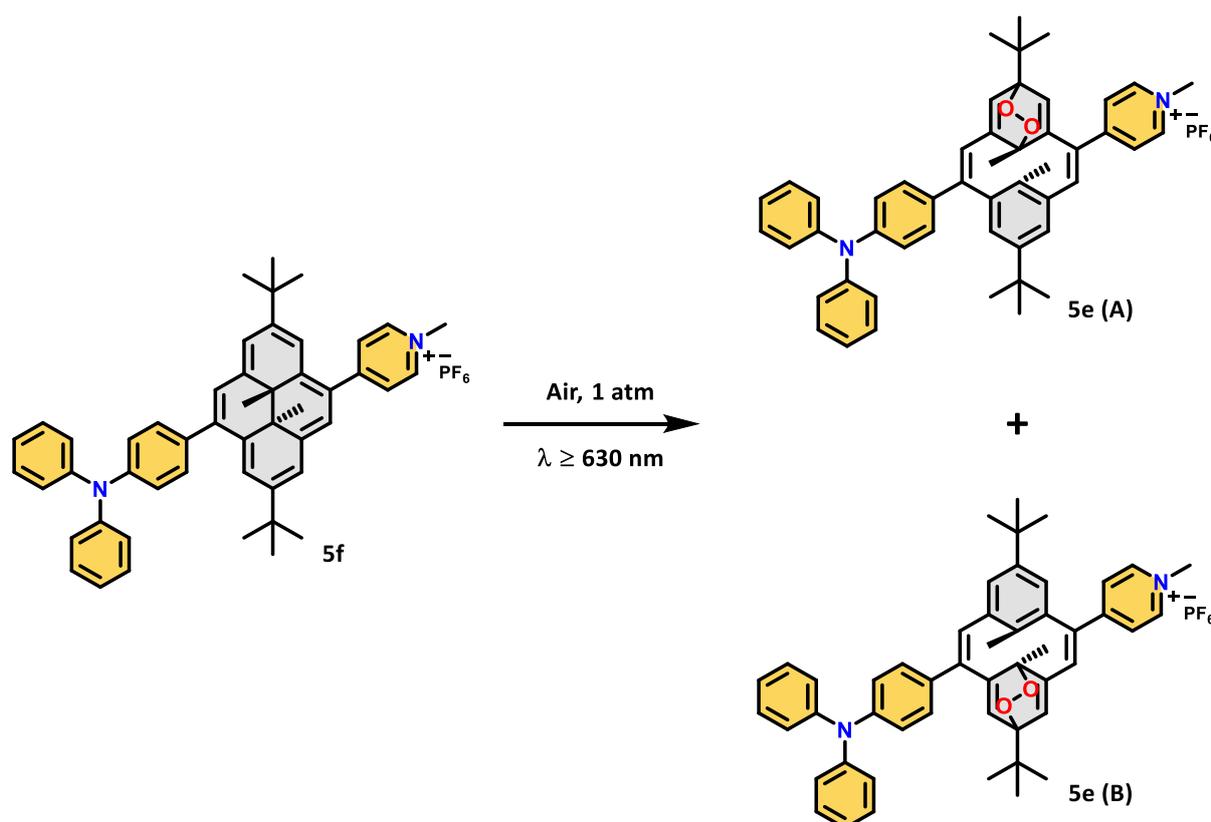


Figure 82 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés **5f**, **5o** et **5e** mesurés dans l'acétonitrile deutéré. Les symboles • et \* indiquent respectivement les signaux relatifs aux méthyles internes et au groupement méthylpyridinium ( $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ). s : solvant. **5e** correspond à la forme endoperoxyde.

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  indique clairement la disparition des espèces **5f** et **5o** et un nouvel ensemble de signaux est obtenu à l'issue de l'irradiation. Ces derniers sont associés à la forme endoperoxyde **CPD-O<sub>2</sub>** (**5e**). En effet, les signaux vers 0 ppm sont caractéristiques des méthyles internes à proximité d'un pont endoperoxyde. Le produit de départ **5f** étant asymétrique en présence de deux substituants différents, le dédoublement des signaux observé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a été associé à la formation de deux produits **5e (A)** et **5e (B)**. Les endoperoxydes **5e** ont été obtenus de façon reproductible avec des proportions molaires égales à 2:1 (**Figure 83**).



**Figure 83** : Formation des deux endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** lors de l'irradiation de **5f** sous irradiation par de la lumière rouge ( $\lambda_{\text{exc}} \geq 630 \text{ nm}$ ) dans des conditions aérobie à pression atmosphérique (air,  $P = 1 \text{ atm}$ ).

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  indique qu'aucune oxydation du groupement triphénylamine par  $^1\text{O}_2$  n'a lieu au cours de la photoconversion de **5f**. L'étude par d'autres techniques de spectroscopies RMN 1D et 2D n'a pas permis de déterminer sans ambiguïté quel est l'isomère majoritaire formé au cours de l'irradiation de **5f**. La formation des endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** a été corroborée par des expériences de spectrométrie de masse avec la détection d'un massif isotopique correspondant à  $[\mathbf{5f} + \text{O}_2]$  à  $m/z = 711,34$  (**Figure 84**).

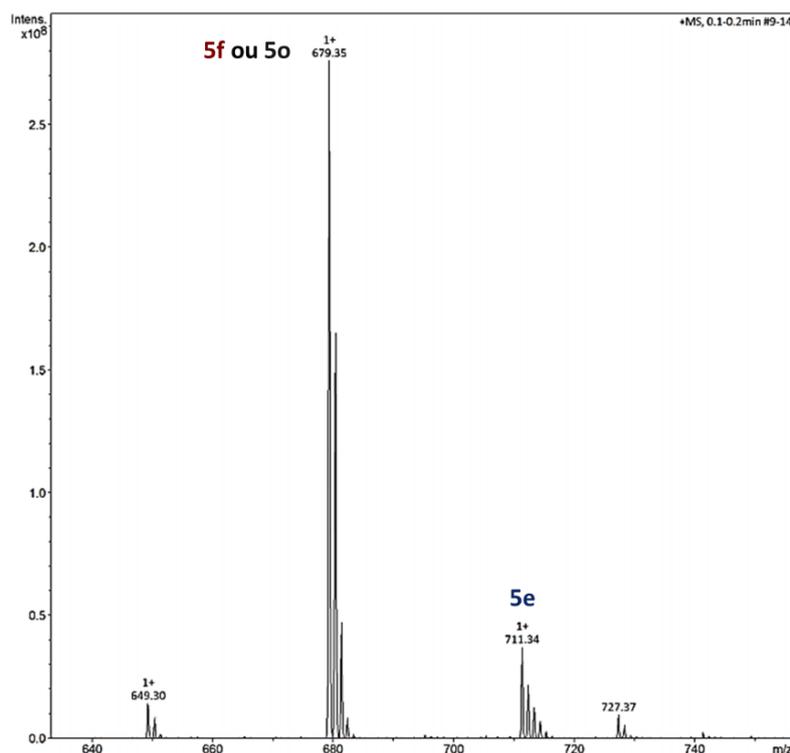


Figure 84 : Spectre de masse par ionisation en électrospray (ESI-MS) d'une solution aérée de 5f dans l'acétonitrile après irradiation par de la lumière rouge ( $\lambda_{exc} \geq 630$  nm). A  $m/z = 711,34$ , signal correspondant aux endoperoxydes 5e et à  $m/z = 679,35$ , signal correspondant à 5f et 5o à cause du retour thermique dans l'injecteur du spectromètre. [C]  $\sim 10^{-5}$  M.

Les calculs entrepris par le Dr. Martial Boggio-Pasqua par DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) ont confirmé *a priori* l'existence des deux isomères 5e (A) et 5e (B) et ont permis de déterminer quel isomère est formé majoritairement au cours de l'irradiation (Figure 85). Pour étudier les voies de cycloaddition de  $^1O_2$  avec 5o, deux complexes électrostatiques désignés 5o $\cdots^1O_2$  (A) et 5o $\cdots^1O_2$  (B) ont été dans un premier temps optimisés selon l'approche de  $^1O_2$  sur les deux cycles benzéniques. Les travaux précédents de notre équipe ont montré qu'un mécanisme concerté de cycloaddition de  $^1O_2$  sur le cœur DHP est plus favorable qu'un mécanisme en plusieurs étapes.<sup>260</sup> C'est aussi le cas pour l'addition de  $^1O_2$  sur le benzène.<sup>261</sup> C'est pour cette raison que seulement la voie concertée a été considérée (Figure 85). Les deux complexes électrostatiques ont des énergies séparées par seulement 0,1 kcal.mol<sup>-1</sup> et peuvent donc être considérés comme dégénérés. Les barrières énergétiques entre 5o $\cdots^1O_2$  (A) et 5o $\cdots^1O_2$  (B) et leurs états de transitions concertés ont été estimées à 8,6 et à 9,5 kcal.mol<sup>-1</sup> respectivement pour les isomères 5e (A) et 5e (B). La formation des endoperoxydes est énergétiquement favorable. Ces derniers sont iso-énergétiques ( $\Delta E = 0,5$  kcal.mol<sup>-1</sup>) et se trouvent à environ 12 kcal.mol<sup>-1</sup> en dessous des complexes 5o $\cdots^1O_2$ . Ces résultats théoriques suggèrent que la formation de l'isomère 5e (A) devrait être favorisée par rapport à celle de 5e (B) au cours de l'irradiation de

5f. Enfin, on peut noter que seulement les formes mono-endoperoxydes ont été obtenues expérimentalement et que la formation du bis-endoperoxyde est certainement défavorable.

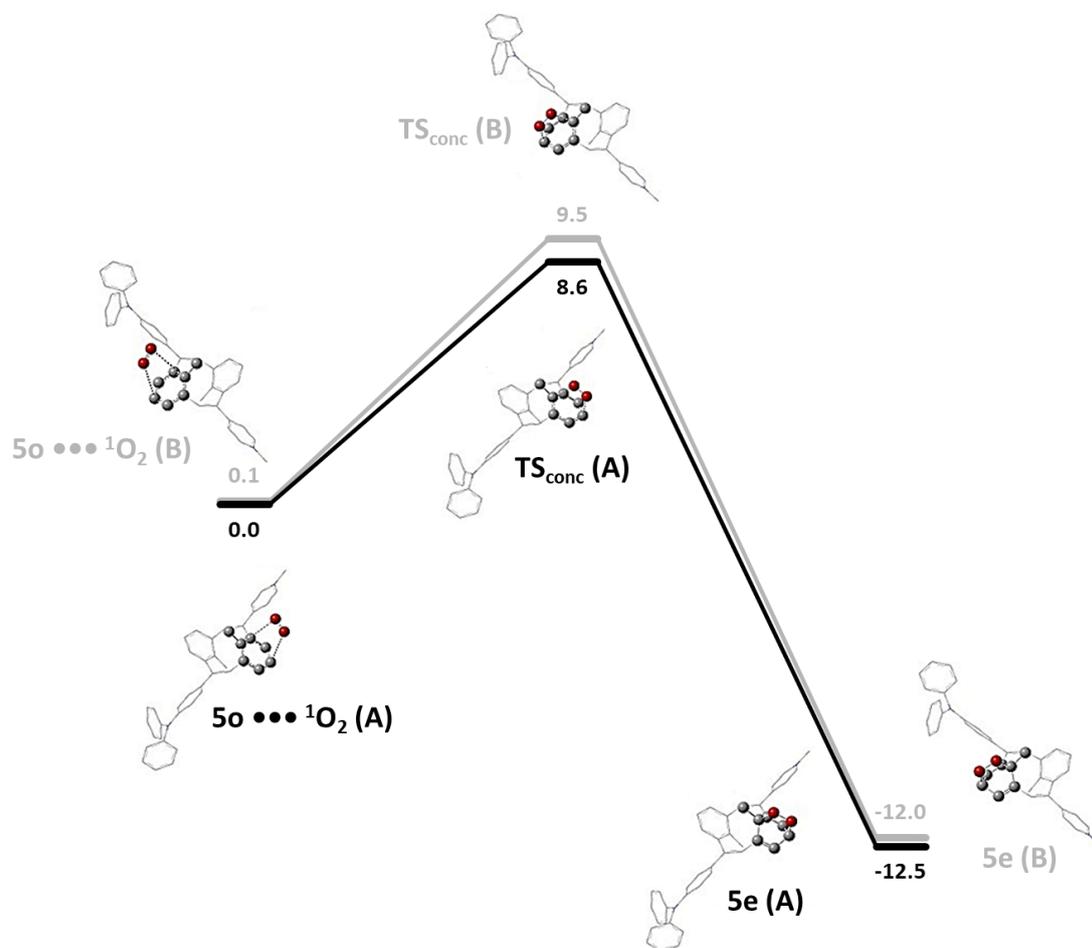


Figure 85 : Diagramme énergétique de la cycloaddition concertée de  $^1\text{O}_2$  avec 5o pour former les deux endoperoxydes 5e (A) et 5e (B). Les énergies sont données en  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  et sont relatives à l'énergie du complexe électrostatique  $5\text{o}\cdots^1\text{O}_2$  (A). Les lignes grises et noires montrent deux voies distinctes menant à la formation des deux endoperoxydes 5e (A) et 5e (B) via deux états de transition  $\text{TS}_{\text{conc}}(\text{A})$  et  $\text{TS}_{\text{conc}}(\text{B})$ .

## 2) Caractérisation des mécanismes réactionnels

Un mécanisme incluant une série d'équations a été proposé pour expliquer la formation des endoperoxydes 5e (A) et 5e (B) (Equations 1-5). Ces équations prennent en compte des données mécanistiques précédemment établies par l'équipe de Bohne.<sup>262</sup>



Comme indiqué précédemment, l'excitation de **5f** génère l'état excité singulet **<sup>1</sup>5f\*** (**Equation 1**) qui peut conduire à l'ouverture du photochrome pour former le composé **5o** (**Equation 2**). L'état excité **<sup>1</sup>5f\*** peut aussi évoluer vers un état excité triplet **<sup>3</sup>5f\*** via un croisement intersystème (CIS) (**Equation 3**) capable de photosensibiliser  $^3\text{O}_2$  (**Equation 4**). En présence de  $^1\text{O}_2$ , le composé **5o** peut alors être converti en deux endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** (**Equation 5**). Le suivi par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  a confirmé que **5o** est un intermédiaire lors de l'irradiation de **5f**.

Il est important de noter que la formation des deux endoperoxydes n'est possible que s'il existe un point de dégénérescence entre les états singulet et triplet de **5f** (croisement intersystème) (**Equation 3**). Les calculs TD-DFT (TDA- $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)) le long du chemin de relaxation de **5f\*** (**Figure 86**) ont montré que les écarts d'énergies entre l'état  $S_1$  et les états triplets  $T_2$  et  $T_3$  diminuent pour atteindre respectivement seulement 3,5 et 1,8 kcal.mol $^{-1}$  à la géométrie minimale de **5f\***.

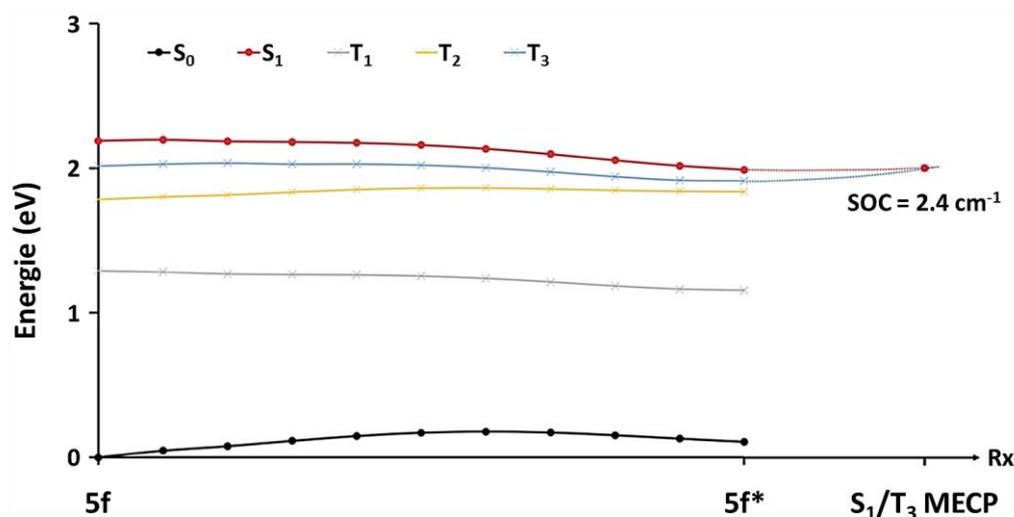
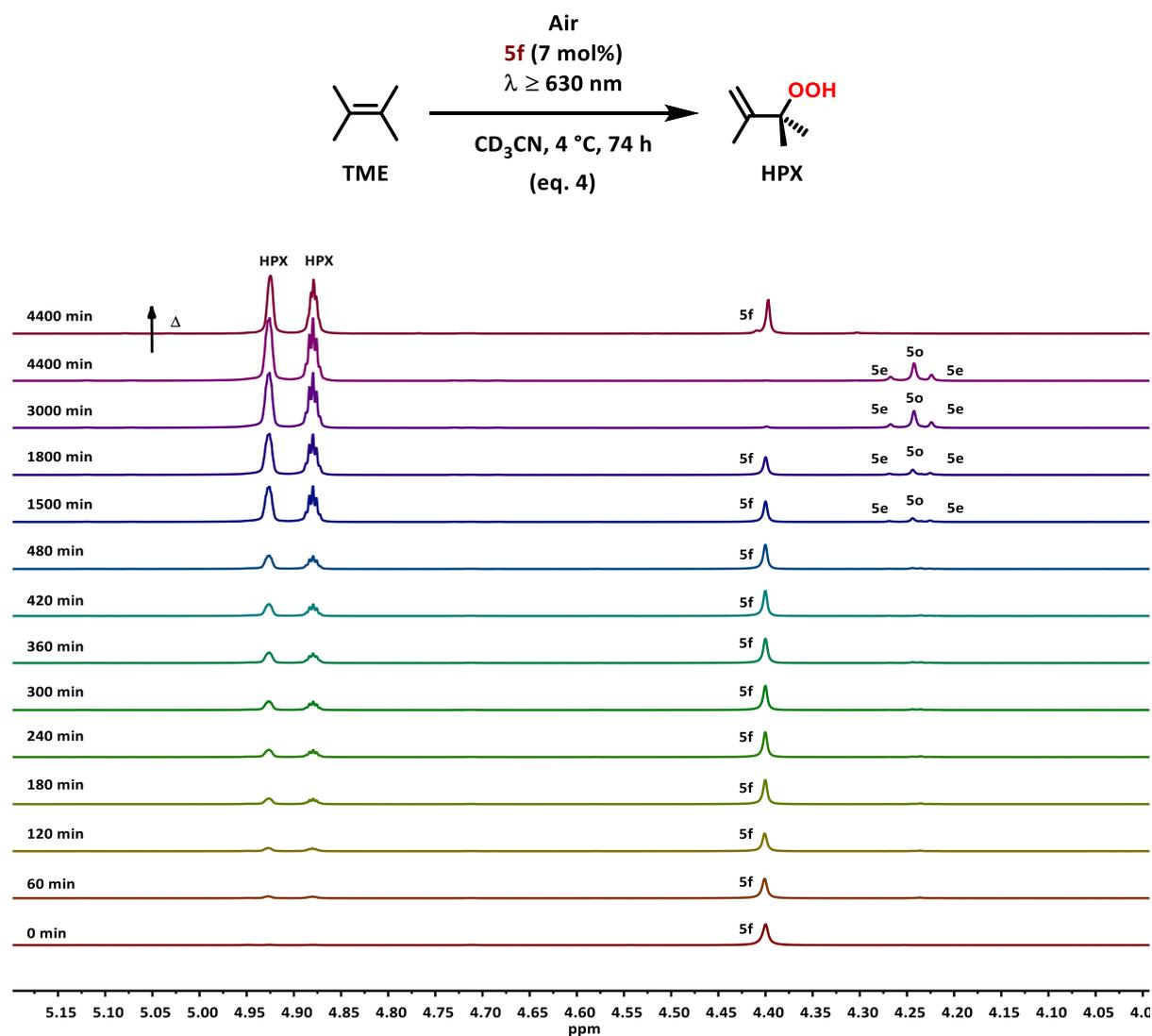


Figure 86 : Profil d'énergie potentielle des états singulets  $S_0$  et  $S_1$  et des états triplets  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$  calculés en TD-DFT (TDA- $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p)).

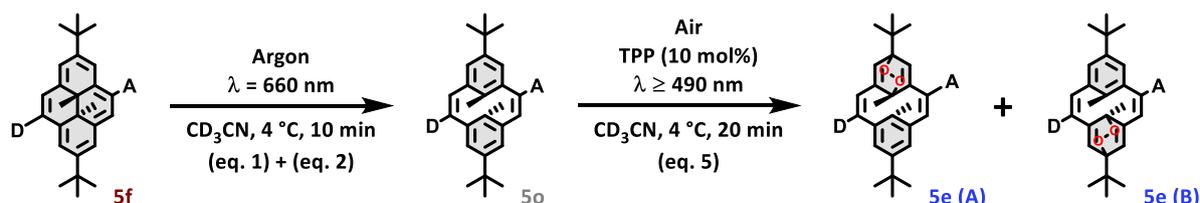
Les couplages spin-orbite (SOC) entre  $S_1$  et les états  $T_2$  et  $T_3$  ont été estimés respectivement à 1,5 et 2,5  $\text{cm}^{-1}$  à cette géométrie. Par ailleurs, le point de croisement d'énergie minimum (MECP) a été localisé à seulement 0,05 kcal.mol $^{-1}$  au-dessus du minimum  $S_1$ , rendant le passage vers l'entonnoir photochimique  $S_1/T_3$  MECP énergétiquement favorable. A la géométrie du point de croisement  $S_1/T_3$  MECP, le couplage spin-orbite reste quasiment inchangé (SOC = 2,4  $\text{cm}^{-1}$ ). Ces résultats montrent la possibilité d'un croisement intersystème entre les états excités  $S_1$  et  $T_3$ .

Le processus de photosensibilisation du dioxygène (**Equation 4**) a été confirmé par irradiation continue de **5f** (~ 7 mol%) avec de la lumière visible ( $\lambda_{\text{exc}} \geq 630$  nm) sous atmosphère aérobie ( $P = 1$  atm) en présence de 2,3-diméthylbut-2-ène (TME, 90 mM). Le TME est un piègeur de dioxygène singlet, il est connu pour réagir avec  $^1\text{O}_2$  selon une réaction de Ene pour donner l'hydroperoxyde (HPX) correspondant (**Figure 87**). La réaction a été suivie par RMN  $^1\text{H}$  et les données montrent une consommation progressive de l'alcène au profit de la production de l'hydroperoxyde lors de l'irradiation de **5f** (**Figure 87**). La formation du produit de photo-oxydation (HPX) montre un rendement de 89% après 74 heures d'irradiation.

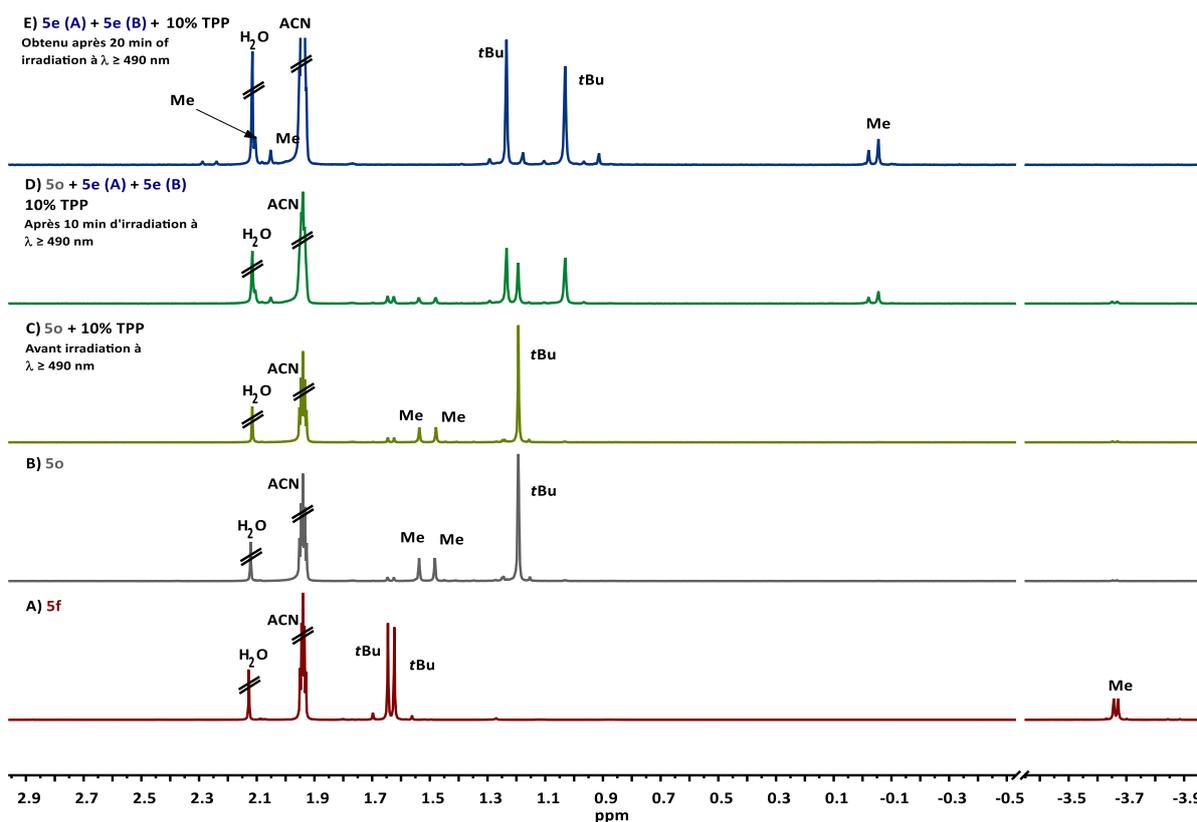


**Figure 87** : Evolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  pendant la photo-production de  $^1\text{O}_2$  en présence de 2,3-diméthylbut-2-ène (15 équiv.) lors de l'irradiation continue ( $\lambda \geq 630$  nm) de **5f** (1 mM). La formation de l'hydroperoxyde (HPX) vers 4,9 ppm s'accompagne d'une progressive diminution des signaux du composé **5f** ( $\delta = 4,4$  ppm) et de la formation des isomères **5o** et **5e** ( $4,1 \leq \delta \leq 4,3$  ppm). Après la formation complète des endoperoxydes **5e**, le chauffage de la solution à l'obscurité permet de régénérer le composé initial **5f**.

Le stockage de  $^1\text{O}_2$  sur la forme ouverte **5o** pour former les endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** (**Equation 5**) a été également démontré par une expérience de spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . A une solution de **5o** fraîchement préparée (obtenue par irradiation de **5f** sous atmosphère inerte à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ), ont été ajoutés 10 mol% de tétraphénylporphyrine (TPP), qui est connue pour ses excellentes propriétés de photosensibilisation.<sup>263</sup> Lors de l'irradiation par de la lumière visible ( $\lambda_{\text{exc}} \geq 490 \text{ nm}$ , où seule la TPP absorbe), on observe une formation quantitative et rapide ( $\sim 20$  minutes) des endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** (**Figure 88**).



D = Groupement électrodonneur  
A = Groupement électroaccepteur



**Figure 88** : Etude de la réaction entre **5o** et  $^1\text{O}_2$  suivie par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . A) Solution initiale de **5f** sous atmosphère inerte dans l'acétonitrile. B) Solution de **5o** dans l'acétonitrile obtenue après irradiation sous atmosphère inerte de **5f** à  $\lambda = 660 \text{ nm}$ . C) Solution B avec 10 mol% de tétraphénylporphyrine (TPP) sous atmosphère aérobie. D) Solution de C après 10 minutes d'irradiation à  $\lambda \geq 490 \text{ nm}$ . E) Solution de C après 20 minutes d'irradiation à  $\lambda \geq 490 \text{ nm}$  : les deux endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** sont clairement identifiés. [C]  $\sim 2 \text{ mM}$ .

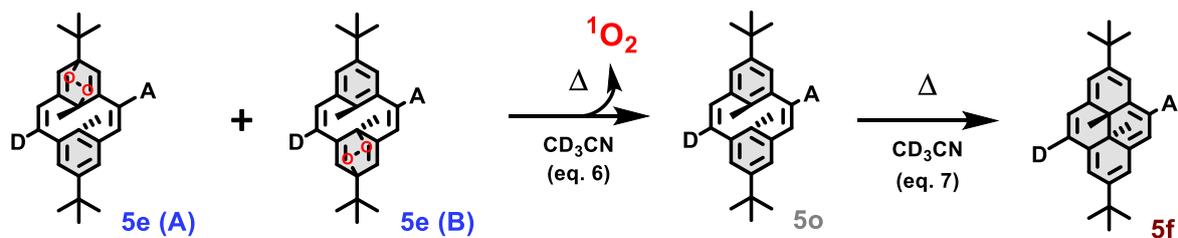
Cela démontre l'efficacité de la réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre la molécule **5o** et  $^1\text{O}_2$ . Le composé **5o** ne joue pas le rôle de photosensibilisateur de dioxygène, puisque son irradiation conduit seulement à son isomérisation retour pour conduire au dérivé **5f**. Enfin, de façon intéressante, la proportion entre les isomères **5e (A)** et **5e (B)** est de nouveau de 2:1, ce qui est similaire à ce qui a été observé précédemment lors de l'irradiation de **5f** dans des conditions aérobies.

### 3) Caractérisation du relargage du dioxygène singulet par voie thermique

Comme expliqué dans le chapitre 1, il est reconnu que certains composés aromatiques peuvent stocker  $^1\text{O}_2$  et le relibérer par traitement thermique via une réaction de rétro Diels-Alder.<sup>264-267</sup> La stabilité thermique des endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)** a été évaluée par spectroscopie UV-Vis et RMN  $^1\text{H}$ . La coloration graduelle d'une solution des endoperoxydes **5e** dans l'acétonitrile au cours du chauffage à 37 °C et la récupération du spectre d'absorption de la forme fermée est en accord avec le clivage de l'unité peroxyde, et avec l'isomérisation retour de la forme **5o** vers **5f**. Ce résultat a été par ailleurs soutenu par l'évolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  lors du chauffage ( $T = 37\text{ °C}$ ) qui montre la conversion des endoperoxydes **5e** vers la forme ouverte **5o** (**Equation 6**) qui s'isomérisise ensuite vers la forme initiale **5f** (**Equation 7**, **Figure 89** et **Figure 90**). Deux équations peuvent décrire le relargage de  $^1\text{O}_2$  lors du chauffage des endoperoxydes **5e** (**Equations 6-7**).



La quantité d'oxygène libéré thermiquement a été quantifiée à l'aide d'expériences de piégeage avec du 2,3-diméthylbut-2-ène (TME) par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Une solution fraîchement préparée des endoperoxydes **5e** (3,9 mM) a été réchauffée dans l'obscurité à 37 °C en présence de TME (117 mM). La forme fermée **5f** a été complètement restaurée après 48 heures. Le rendement de la formation d'hydroperoxyde (HPX) à l'issue de l'expérience a été estimé à  $60 \pm 10\%$ . Etant donné que la réaction entre  $^1\text{O}_2$  et le TME n'est généralement pas quantitative en raison de la courte durée de vie de  $^1\text{O}_2$ , ce rendement est par conséquent certainement sous-estimé.



D = Groupement électrodonneur  
 A = Groupement électroaccepteur

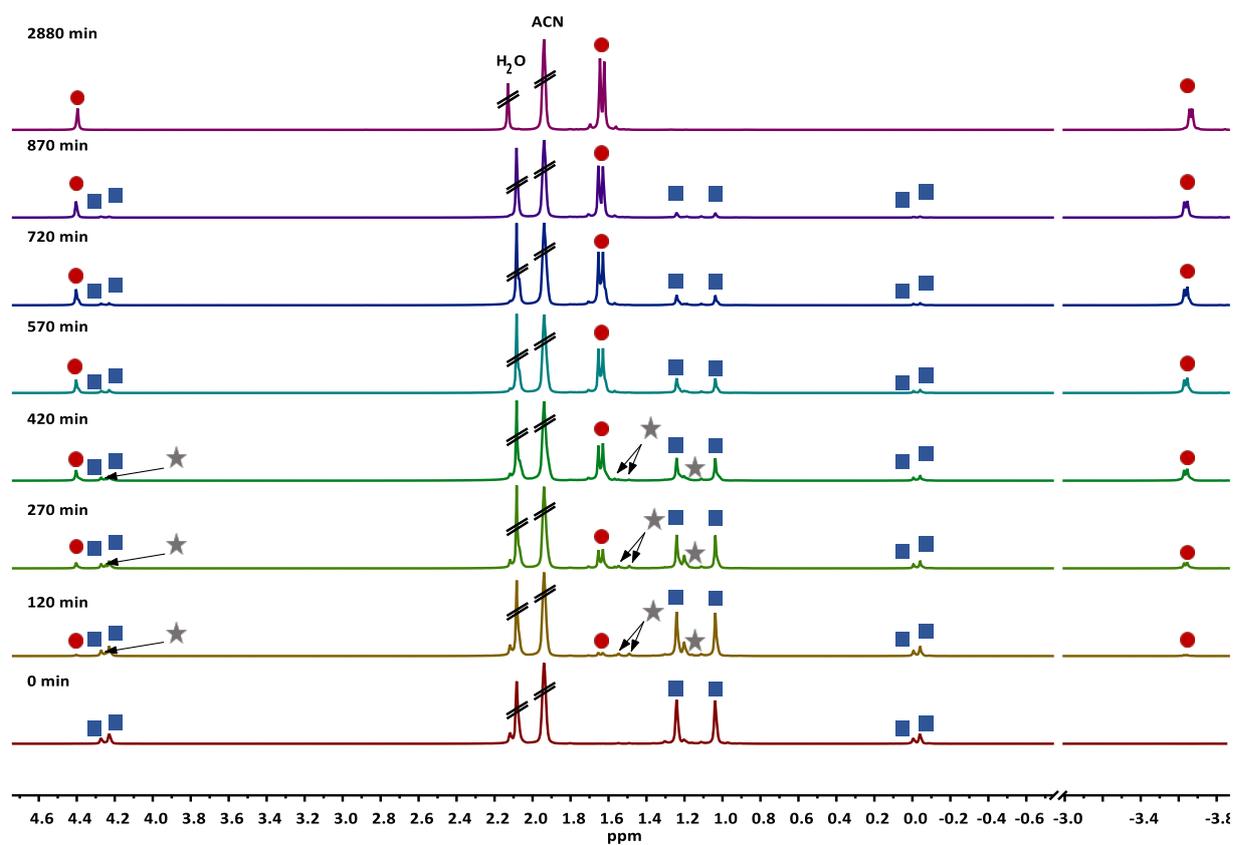


Figure 89 : Evolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  lors du chauffage d'une solution fraîchement préparée des endopéroxydes 5e (2 mM) dans l'acétonitrile à  $T = 37^\circ\text{C}$ . Les différents composés sont identifiés par les symboles suivants : 5f (●), 5o (★) and 5e (■).

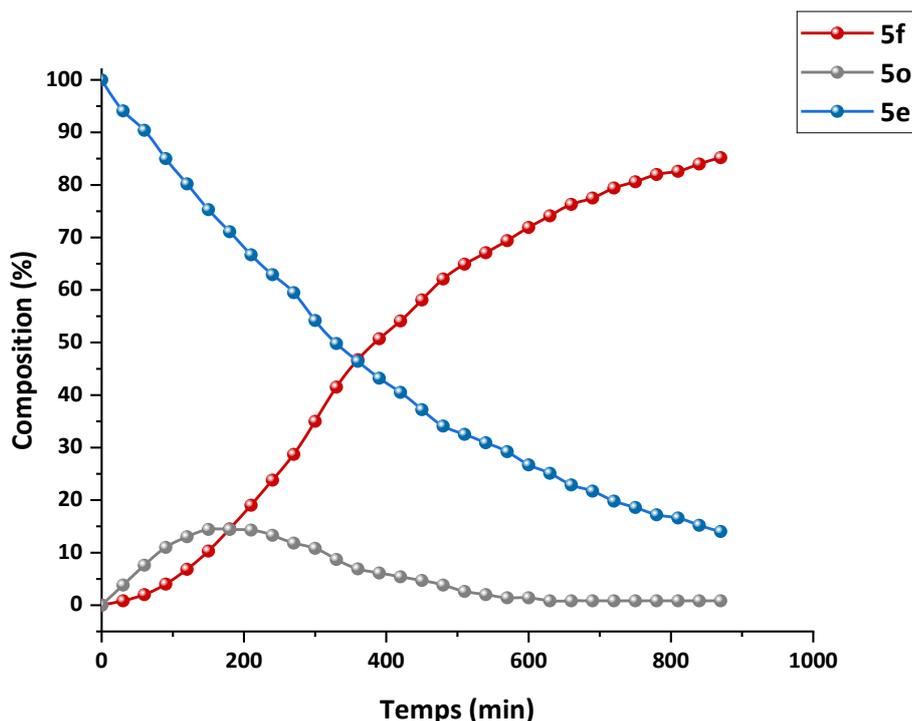


Figure 90 : Evolution d'une solution fraîchement préparée des endoperoxydes 5e (2mM) dans l'acétonitrile (600 µL) à T = 37 °C. Tracés des proportions molaires des composés 5f (rouge), 5o (gris) et 5e (bleu) lors du chauffage en fonction du temps. Les proportions molaires ont été déterminées par intégration des pics des méthyl pyridinium des différents composés par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H.

## VIII) Conclusion et perspectives

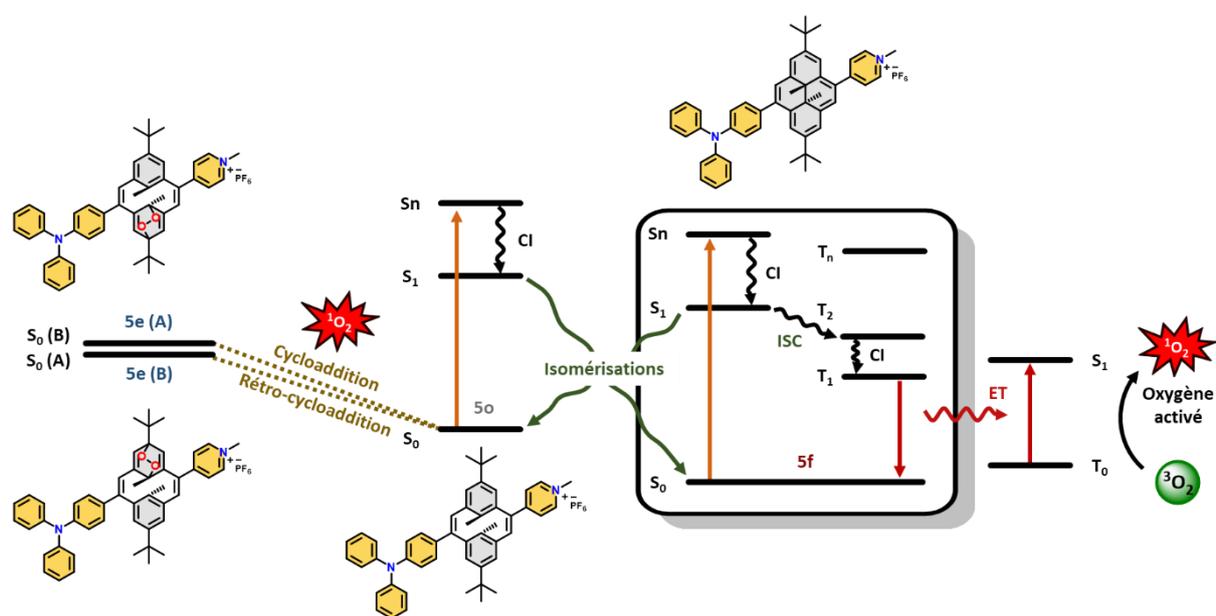
Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude en milieu anaérobie et aérobie d'un dérivé donneur-accepteur basé sur le système photochrome **DHP/CPD**.

Ce composé a été obtenu par l'utilisation de couplages croisés pallado-catalysés successifs qui ont permis la substitution par des groupements triphénylamine et pyridinium. L'association de techniques spectroscopiques avec des calculs théoriques a montré que ce type de fonctionnalisation permet une diminution significative des énergies de photocommutation ainsi qu'une amélioration des rendements quantiques de photoisomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ). En effet, l'isomérisation du composé **5f** a été améliorée de +16 000% ( $\Phi_{c-o} = 13,2 \pm 0,2\%$  à  $\lambda = 660$  nm) par rapport au composé parent non substitué **6f** ( $\Phi_{c-o} = 0,082 \pm 0,001\%$  à  $\lambda = 470$  nm).

Par ailleurs, la molécule **5f** possède une réactivité remarquable vis-à-vis du dioxygène. Elle est capable de photosensibiliser le dioxygène et de le stocker quantitativement sous forme de deux endoperoxydes **5e (A)** et **5e (B)**. Des calculs théoriques supplémentaires ont montré

que le dioxygène singulet peut se fixer de façon préférentielle du côté du groupement électroaccepteur (**5e** (A)). Le chauffage des endoperoxydes **5e** permet de restaurer la forme fermée **5f** et le relargage d'une molécule de dioxygène singulet.

En perspective, les énergies de conversion de **5f** peuvent être davantage améliorées en changeant l'unité électrodonneuse qui joue un rôle modeste dans ce système. Il conviendra aussi d'améliorer la solubilité de ce composé en phase aqueuse pour pouvoir envisager de futures applications dans le domaine médical (PDT). Le comportement de photochrome efficace et la réactivité particulière vis-à-vis du dioxygène du composé **5f** (**Figure 91**) peuvent aussi être explorés dans les domaines des matériaux, ou de la catalyse (photo-oxydations).



**Figure 91** : Représentation schématique globale des processus de photoisomérisations et de réactivité vis-à-vis du dioxygène pour le composé **5f**.



# Chapitre 3 : Optimisation des propriétés de photo-commutation d'un dérivé diméthylidihydropyrène et application du photochromisme en solution, en phase cristalline et dans une matrice polymère

## I) Introduction : vers le système photochrome "idéal"

Comme indiqué dans le chapitre introductif de ce mémoire, les systèmes photochromes peuvent être mis en œuvre pour des applications dans des domaines très variés tels que la photocatalyse, l'énergie, l'électronique moléculaire, l'imagerie, la photopharmacologie ou encore la biologie. Pour cela, il est important de pouvoir développer des systèmes performants et possédant des propriétés adaptées à l'application visée. Les principaux paramètres permettant de caractériser les systèmes photochromes sont: I) le rendement de photoisomérisation ( $\Phi$ ), II) la conversion maximale atteinte à l'état photostationnaire (PSS), III) la stabilité thermique des différents isomères, IV) la résistance à la fatigue du photochrome, V) les longueurs d'onde d'excitation utilisées pour les réactions de photoconversion et VI) la solubilité du système pour une utilisation en solution et la possibilité de travailler en milieu solide (**Figure 92**).

Si la plupart des applications nécessitent généralement des photochromes présentant des processus d'interconversion quantitatifs entre les deux isomères, associés à des rendements quantiques élevés, les autres paramètres recherchés seront fonction de l'application visée. Par exemple, le domaine des sciences du vivant nécessite la conception de systèmes biocompatibles, c'est-à-dire fonctionnant en milieu aqueux, tout en évitant l'utilisation de lumière UV qui est très destructrice et peu pénétrante (ce qui reste souvent un défi). En revanche, des systèmes photochromes possédant une très grande réversibilité, une haute résistance à la fatigue et capables de se convertir en milieu solide seront particulièrement visés pour des dispositifs électroniques. De même, une stabilité thermique très élevée du système peut être nécessaire en photocatalyse tandis qu'un temps de demie-vie très court peut être requis pour le domaine de l'imagerie.

Dans ce contexte, et dans la continuité du chapitre précédent, l'objectif de cette partie est de concevoir un système photochrome intégrant l'unité diméthylidihydropyrène et se rapprochant du candidat "idéal", c'est-à-dire un système stable, possédant de hauts rendements

d'isomérisation via des irradiations dans le domaine du visible et pouvant être utilisé en solution (idéalement dans l'eau) voire en milieu solide.

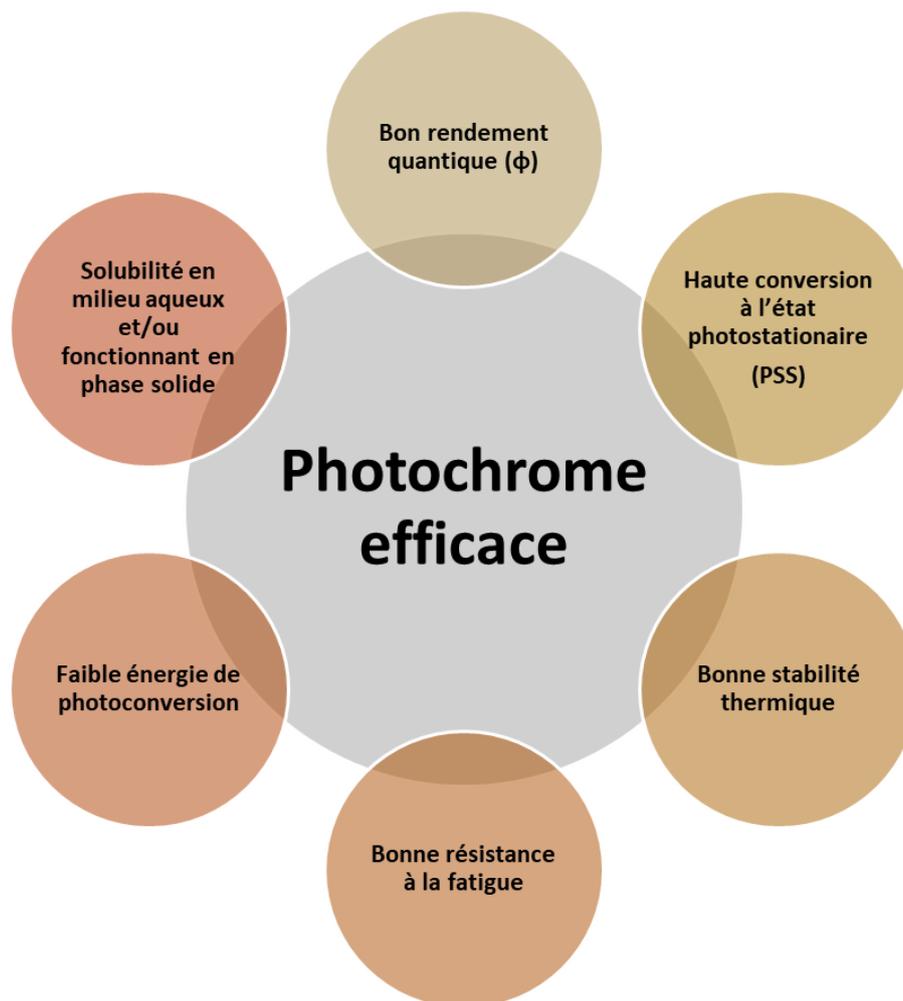


Figure 92 : Représentation schématique des propriétés principales généralement nécessaires pour un photochrome efficace.

## II) Choix de l'architecture moléculaire

Comme indiqué précédemment, le couple **DHP/CPD** apparaît prometteur pour répondre aux problématiques préalablement exposées. L'irradiation de ce photochrome négatif par de la lumière visible conduit à son isomérisation de manière quasi-quantitative. Toutefois, ce système est très peu performant en terme de rendement de photoisomérisation à cause de phénomènes d'inhibition des états excités ( $\Phi_{c-o} = 0,08\%$  à  $\lambda = 470$  nm).<sup>162</sup> Néanmoins, le cœur **DHP** constitue une réelle plateforme moléculaire qui peut être fonctionnalisée de nombreuses manières,<sup>268</sup> comme l'indique la **Figure 93** qui représente des exemples caractéristiques de dérivés **DHP** parmi les plus performants vis-vis du photochromisme.

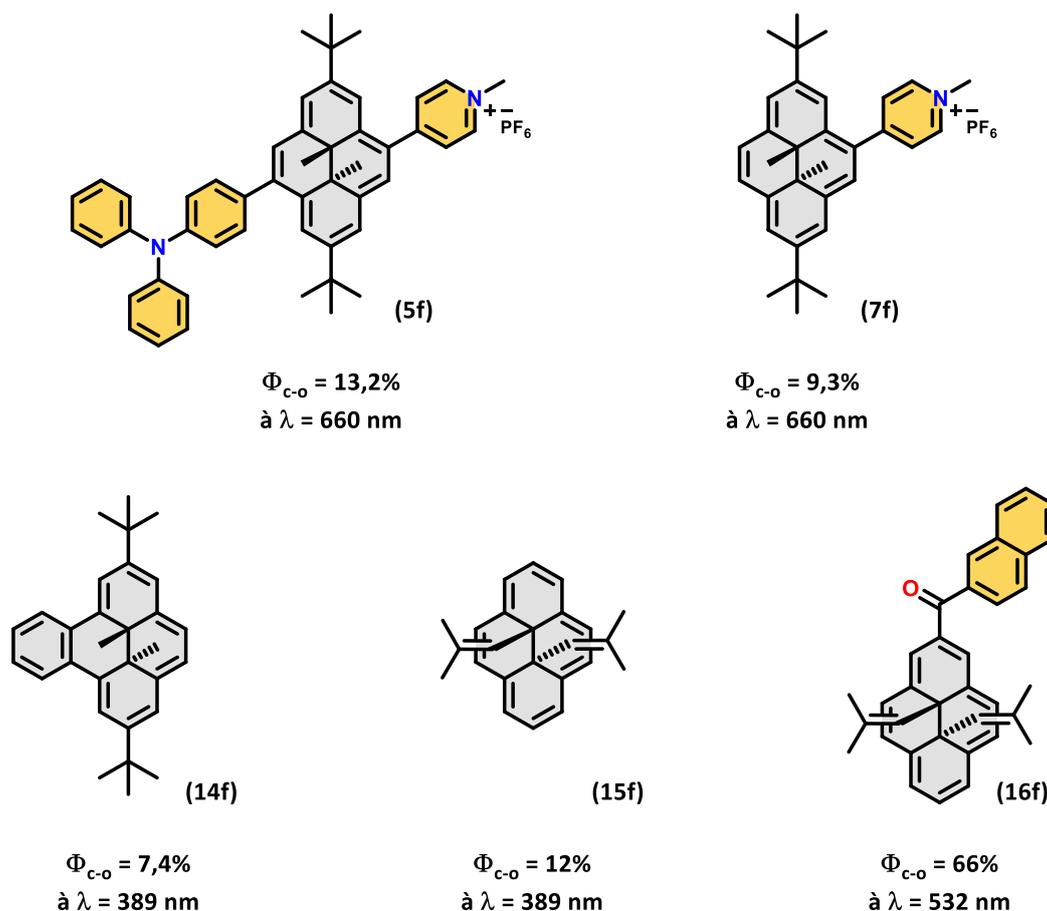


Figure 93 : Structures des dérivés de DHP les plus performants vis-à-vis du photochromisme.

Ainsi, l'équipe de Mitchell a montré que la photoconversion du dérivé **14f**, dans lequel le système conjugué est étendu via la fusion d'une unité benzo sur la face [e] du composé parent **6f**, pouvait être effectuée de manière efficace ( $\Phi_{c-o} = 7,4\%$  à  $\lambda = 389 \text{ nm}$ ) lors de l'excitation de ce composé sur son premier état excité ( $S_1$ ).<sup>182,269</sup> Cette efficacité a été expliquée par une inversion des caractères électroniques des états excités  $S_1$  et  $S_2$ . En effet, l'isomérisation de **14f** vers **14o** peut s'effectuer directement sur l'état électronique  $S_1$  sans désactivation via une conversion interne vers un autre état.<sup>270</sup> Des rendements quantiques d'isomérisation remarquables ont aussi été obtenus pour les dérivés **15f** et **16f**, dans lesquels les groupements méthyle internes ont été remplacés par des unités isobutényles (respectivement  $\Phi_{c-o} = 12\%$  à  $\lambda = 389 \text{ nm}$  et  $\Phi_{c-o} = 66\%$  à  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ).<sup>163,182</sup> Dans les molécules **15f** et **16f**, aucune inversion des états excités  $S_1$  et  $S_2$  n'est observée, mais l'accessibilité et la topologie de l'intersection conique  $S_2/S_1$  ( $S_2/S_1$  MECI) explique la performance de ces systèmes.<sup>270</sup>

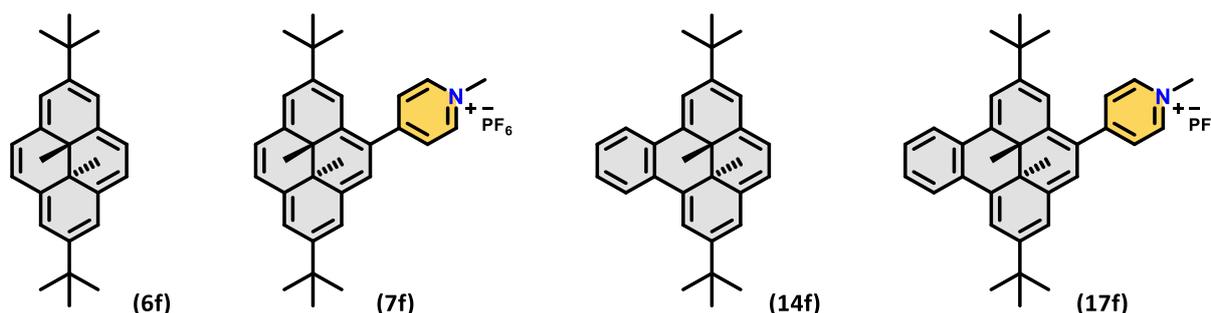
Par la suite, notre équipe a démontré que l'addition de groupements électroattracteurs pyridinium sur le cœur **DHP** (**5f** ou **7f**) induit un caractère de transfert de charge aux états excités, ce qui permet une photoisomérisation directement sur le premier état excité ( $S_1$ ), à de

basses énergies et avec de bons rendements quantiques.<sup>195</sup> Cet effet a ensuite été amplifié au sein du composé **5f** dont la structure de type donneur-accepteur permet de baisser significativement les énergies de photocommutation tout en augmentant les rendements quantiques d'isomérisation ( $\Phi_{c-o} = 13,2\%$  à  $\lambda = 660$  nm, voir chapitre 2).

Notons que si ces systèmes sont performants au niveau de la réaction d'ouverture, leur conversion retour (fermeture photochimique) s'effectue par irradiation avec la lumière UV. Il serait donc nécessaire de pouvoir concevoir des systèmes "tout-visibles" dans lesquels les photo-isomérisations peuvent être complètement adressées dans le domaine du visible.

C'est dans ce contexte, et guidés par des calculs théoriques préliminaires, que l'objectif de cette partie a été la préparation et l'étude du composé **17f**. Ce dernier combine la fusion du cœur **DHP** avec une unité benzo et sa substitution par un groupement méthylpyridinium. Ce système de type donneur-accepteur devait ainsi permettre l'augmentation sensible des rendements quantiques d'isomérisation via des excitations à basse énergie (idéalement dans le visible uniquement). De plus, un rôle important du groupement pyridinium a été d'augmenter l'hydrophilie du système grâce à sa charge positive, en accord avec des études antérieures de dérivés photochromes porteurs de groupements ioniques tels que des fonctions carboxylates, phosphonates, sulfonates, ammonium, mais également pyridinium.<sup>271-274</sup>

Le composé **17f** a donc été synthétisé puis ses propriétés de photochromisme ont été analysées et étudiées en solution organique et aqueuse, ainsi qu'en milieu solide (état cristallin et au sein d'une matrice polymère). Les composés connexes (**6f**, **7f** et **14f**) seront aussi étudiés pour comparaison (**Figure 94**).



**Figure 94** : Structures du composé benzo[*e*]pyridinium ciblé (**17f**) et des molécules de référence étudiées (**6f**, **7f** et **14f**) à titre de comparaison.

### III) Préparation des dérivés

Cette partie expose la préparation des composés **14f** et **17f**. La synthèse du composé **7f** a été préalablement décrite dans le chapitre 1.

#### 1) Synthèse du dérivé benzo[*e*]-fusionné (**14f**)

La préparation du composé **14f** est une synthèse légèrement modifiée de celle proposée par l'équipe de Mitchell en 2001.<sup>275</sup> La stratégie employée afin d'introduire le groupement électrodonneur sur le cœur **DHP** fait intervenir une étape clef de type Diels-Alder. La bromation régiosélective en position 4 du composé **6f** via une substitution électrophile aromatique en présence d'un équivalent de NBS permet d'obtenir quantitativement le composé monobromé **9f** (**Figure 95**).<sup>156</sup> Le traitement du composé **9f** par un excès d'amidure de sodium en présence catalytique de *tert*-butanolate de potassium dans le THF permet de former l'intermédiaire de type benzyne. Ce dernier réagit en présence de furane selon une réaction de Diels-Alder pour former l'adduit correspondant **18f** avec un rendement de 81%. La désoxygénation de **18f** par le complexe bimétallique de fer nonacarbonyle conduit au dérivé aromatique **14f** avec un rendement de 88%.

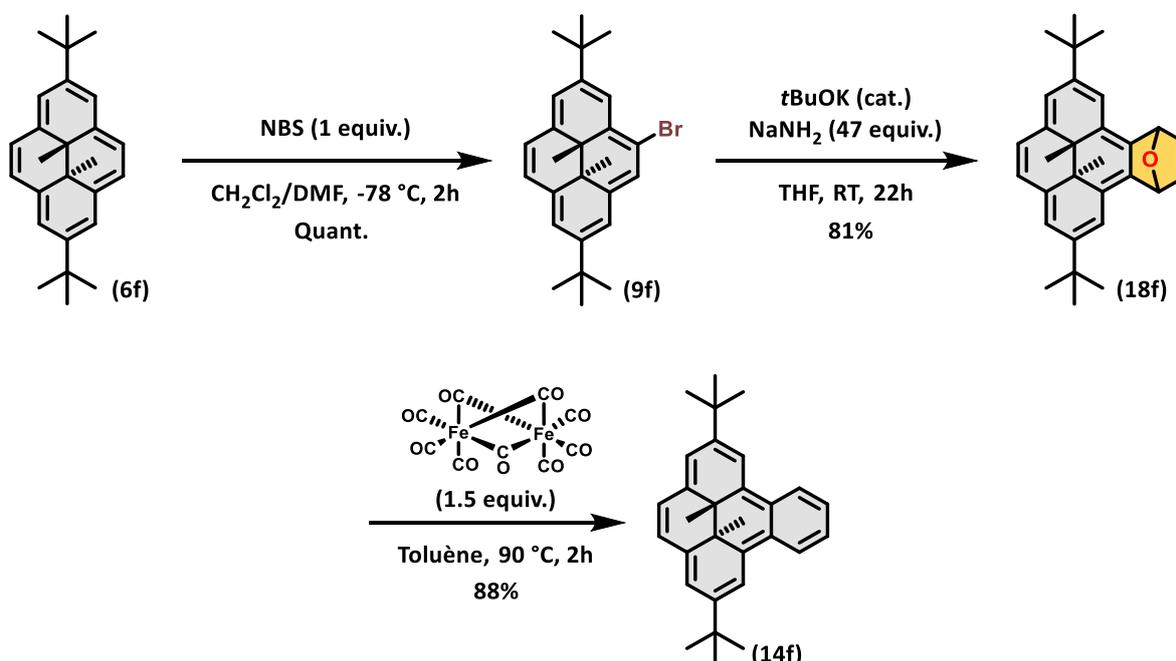


Figure 95 : Voie de synthèse proposée pour la préparation des composés **9f**, **14f** et **18f**.

#### 2) Synthèse du dérivé benzo[*e*]pyridinium (**17f**)

L'introduction du groupement électroaccepteur méthylpyridinium s'effectue par le biais d'un couplage croisé pallado-catalysé. La bromation régiosélective en position 4 du composé

**14f** via une substitution électrophile aromatique en présence d'un équivalent de NBS permet d'obtenir le composé monobromé **19f** avec un rendement de 74% (**Figure 96**).<sup>156,269</sup> Par la suite, ce dernier est soumis à un couplage de Suzuki-Miyaura en présence d'acide 4-pyridylboronique et de tetrakistriphénylphosphinepalladium(0) selon la procédure proposée par notre équipe<sup>195</sup> afin de conduire à un solide rose correspondant au composé **20f** avec un rendement de 82%. Le dérivé **20f** a été ensuite méthylé par addition d'un large excès d'iodure de méthyle dans le dichlorométhane à température ambiante pendant 16 heures pour obtenir quantitativement le composé **17f (I)**. Ce dernier peut être soumis à une métathèse d'anion en utilisant une solution aqueuse saturée de  $KPF_6$  pour obtenir la molécule **17f (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)** sous la forme d'une poudre rouge, isolée avec un rendement de 92%.

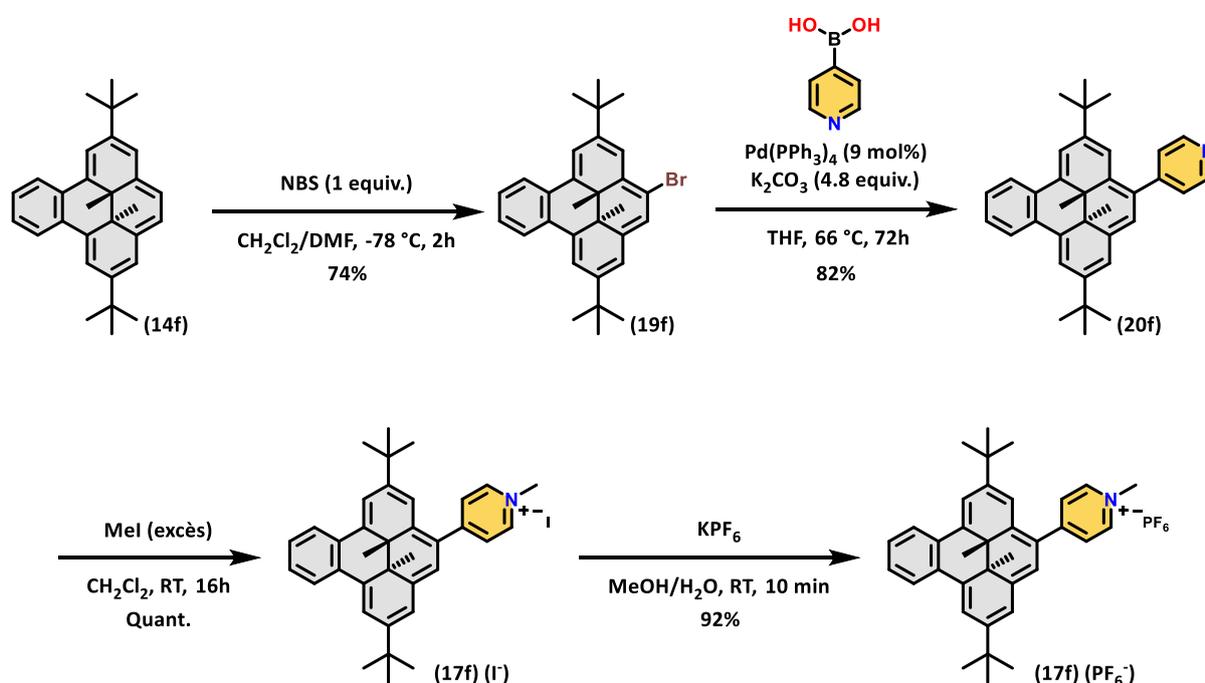


Figure 96 : Voie de synthèse proposée pour la préparation des composés **17f (I)**, **17f (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)**, **19f**, et **20f**.

La structure du composé **17f (I)** a été confirmée par diffraction aux rayons X d'un monocristal (**Figure 97**). Ce composé cristallise selon un système monoclinique dans le groupe d'espace *Cc*. Aucun phénomène d'empilement  $\pi$  lié à la fusion sur la face [*e*] du cœur photochrome n'est observé sur la structure aux rayons X. Le groupement méthylpyridinium connecté au cœur photochrome adopte un angle dièdre de 41,1° par rapport au plan moyen de l'unité **DHP**. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz qui donne une valeur de l'angle dièdre de 31,2°.

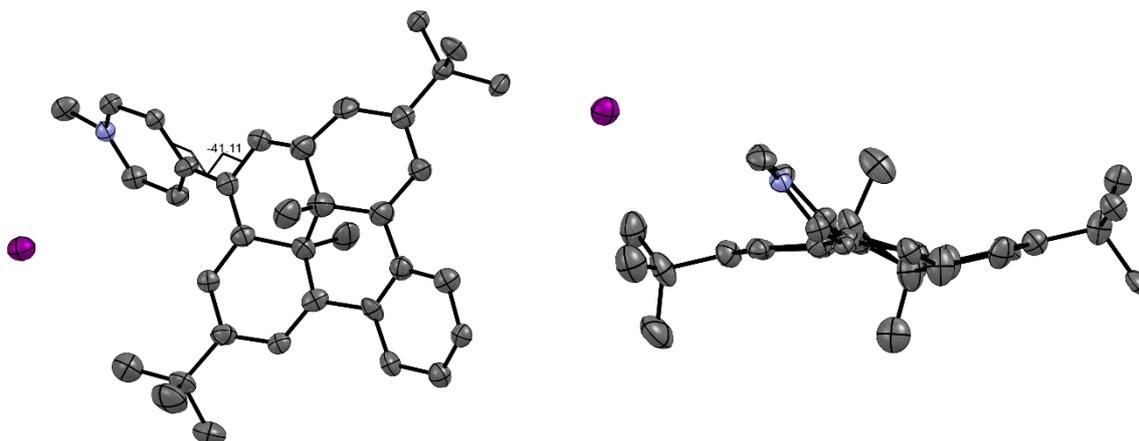


Figure 97 : Structure moléculaire de **17f** (I) déterminée par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

#### IV) Etudes et caractérisations en solution

Les propriétés de photochromisme du composé **17f** ont été étudiées avec **I** et **PF<sub>6</sub><sup>-</sup>** comme contre-anions. En effet, les deux sels présentent des solubilités différentes. Alors que **17f** (**PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**) est lipophile et est soluble dans un large éventail de solvants organiques, **17f** (**I**) est quant à lui hydrosoluble. Ces différences de solubilité ont permis d'étudier l'entité **17f** à la fois en solvant organique et en phase aqueuse.

##### 1) Caractérisation par RMN <sup>1</sup>H

Le composé **17f** a été caractérisé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C et par spectrométrie de masse à haute résolution. Le spectre RMN <sup>1</sup>H dans l'acétonitrile deutéré de **17f** (**Figure 98**) montre plusieurs signaux à bas champs (7-9 ppm) attribués aux atomes d'hydrogène aromatiques. Les deux doublets à 8,62 et à 8,18 ppm ayant une constante de couplage  $^3J = 6$  Hz correspondent aux signaux des atomes d'hydrogène aromatiques du groupement méthylpyridinium. Les multiplets à 8,93 et à 7,72 ppm sont attribués aux protons aromatiques de l'unité benzo-fusionnée. Les singulets à 4,25 et vers 1,3 ppm sont respectivement assignés aux signaux de l'unité méthylpyridinium (N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>) et aux groupements tertibutyles (*t*Bu). Les pics des protons internes méthyléniques sont observables à -1,39 et -1,44 ppm. Ces signaux sont sensiblement décalés vers de bas champs par rapport aux pics des protons internes dans la molécule non substituée **6f**. Ce déblindage notable signifie que le courant de cycle dans la molécule **17f** est plus faible que celui de la molécule **6f**. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les pics résiduels ne sont pas liés à des impuretés mais au processus de photochromisme (voir parties suivantes).

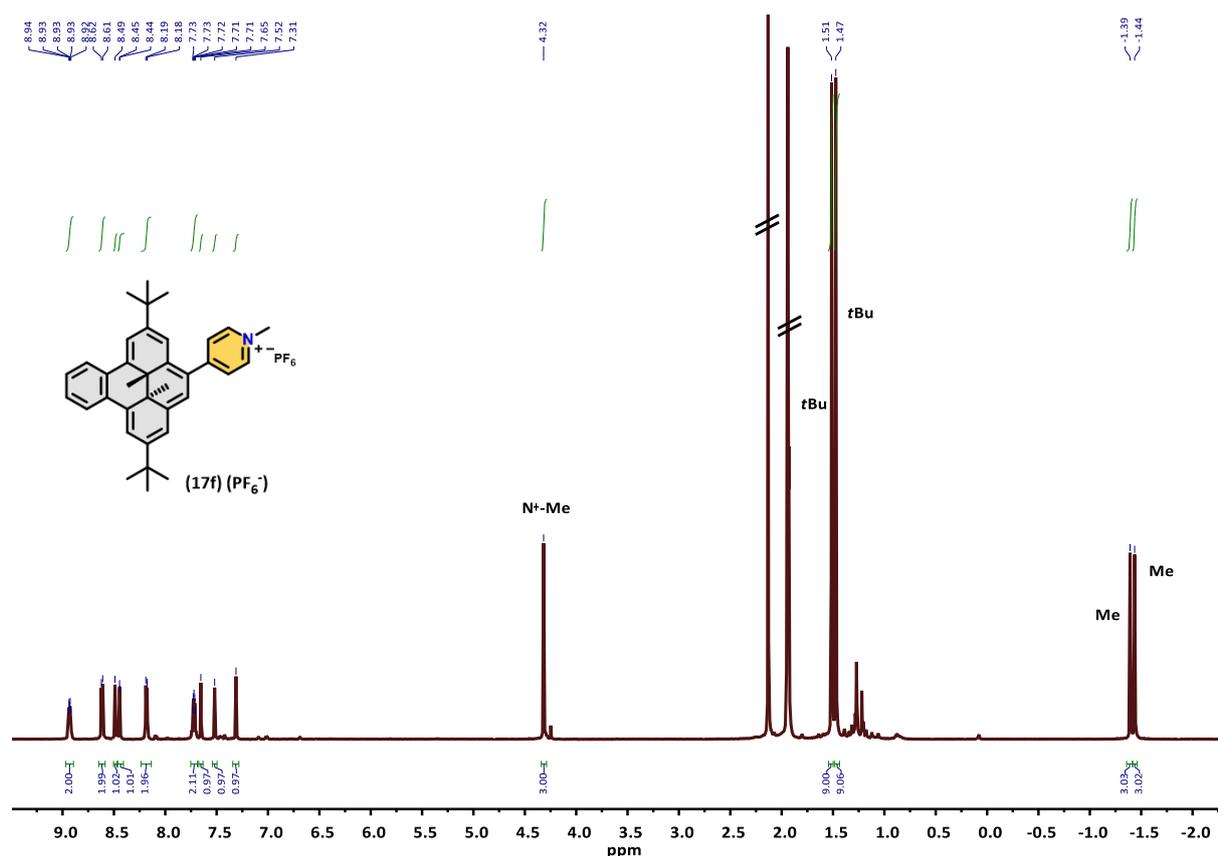


Figure 98 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) dans l'acétonitrile deutéré ( $[\text{C}] = 2 \text{ mg/mL}$ ).

Enfin, la spectrométrie de masse haute résolution révèle la présence d'un ion moléculaire à 486,3142, en accord avec une masse théorique calculée de 486,3155. Ces données confirment la structure de la molécule **17f**. Les composés de référence **6f**, **7f** et **14f** ont été également caractérisés par les techniques usuelles de spectroscopie et spectrométrie (*cf.* partie expérimentale).

## 2) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible et calculs TD-DFT

Les différents dérivés ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-Vis en association avec des calculs théoriques. Les spectres ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile (pour les composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ )), dans l'eau (**17f** (**I**)) ou dans le cyclohexane (**6f** et **14f**). Les spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux des différents composés ont été collectés puis superposés (**Figure 99**) et les données associées ont été résumées dans le Tableau 8. Les énergies de transition, ainsi que les orbitales de transition naturelle (NTO), ont été calculées par TD-DFT. Les longueurs d'onde des transitions verticales (pour  $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) ainsi que les facteurs d'oscillation correspondants sont regroupés dans le Tableau 9 pour comparaison. Les principales paires de NTO (avec  $\kappa > 0,5$ ) des deux premières transitions pour les différents composés sont rassemblées dans le Tableau 10.

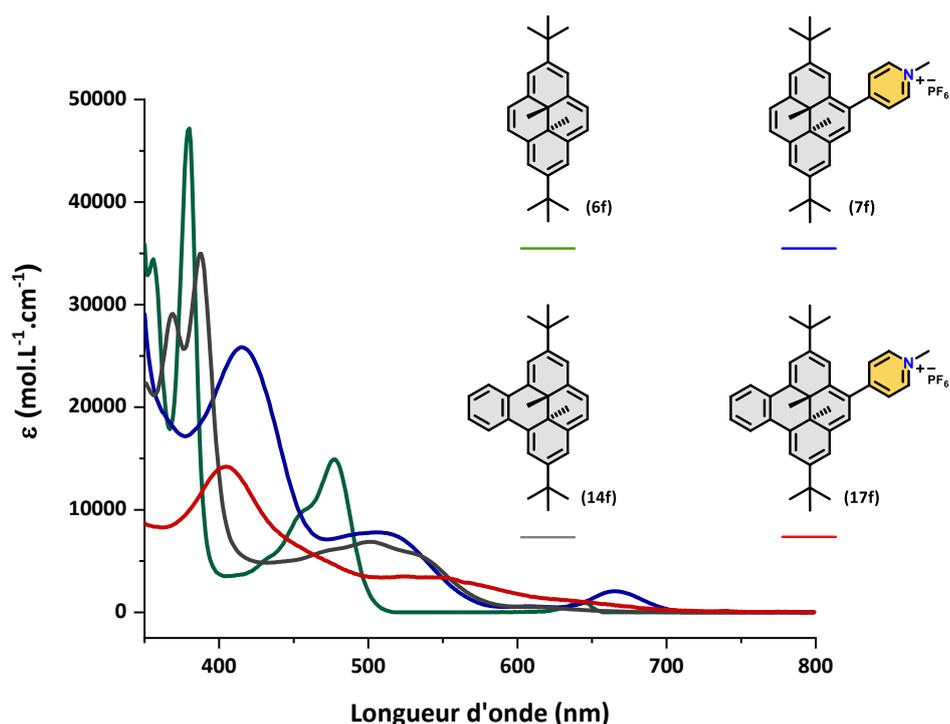


Figure 99 : Spectres UV-Vis des composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) (dans l'acétonitrile) et de **6f** et **14f** (dans le cyclohexane).

Tableau 8 : Récapitulatif des différents maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  correspondants pour les composés **6f**, **7f**, **14f**, **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17f** ( $\text{I}^-$ ).<sup>[a]</sup>

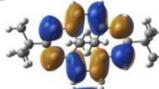
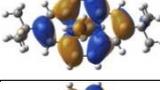
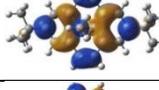
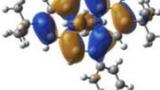
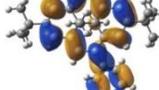
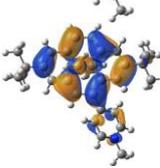
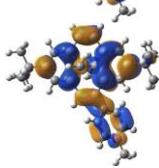
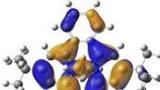
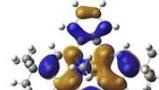
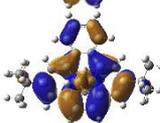
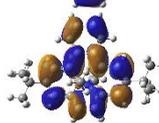
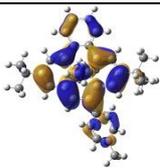
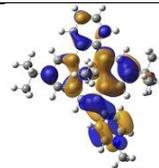
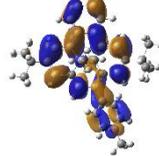
	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ])
<b>6f</b>	<b>641</b> (0.09), <b>477</b> (1.1), <b>379</b> (3.9), <b>341</b> (10.3)
<b>7f</b>	<b>666</b> (0.2), <b>510</b> (0.7), <b>416</b> (2.4), <b>337</b> (5.2), <b>251</b> (1.3)
<b>14f</b>	<b>504</b> (0.7), <b>388</b> (3.5), <b>369</b> (2.6), <b>338</b> (2.8), <b>321</b> (2.6), <b>308</b> (2.5)
<b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ )	<b>661</b> (0.08), <b>556</b> (0.3), <b>405</b> (1.4), <b>335</b> (1.1), <b>307</b> (1.3)
<b>17f</b> ( $\text{I}^-$ )	<b>650</b> (0.11), <b>557</b> (0.3), <b>403</b> (0.8), <b>336</b> (0.5), <b>309</b> (0.6)

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans l'acétonitrile (pour les composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ )), dans l'eau (**17f** ( $\text{I}^-$ )) ou dans le cyclohexane (**6f** et **14f**).

Tableau 9 : Transitions verticales calculées en TD-DFT pour les composés **6f**, **7f**, **14f**, **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17f** ( $\text{I}^-$ ) au niveau de théorie  $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ .

	Transitions verticales <sup>[a]</sup> $\lambda$ [nm] ( $f^{\text{[b]}}$ )
<b>6f</b>	<b>589</b> (0.009), <b>503</b> (0.090), <b>378</b> (0.333), <b>340</b> (1.419)
<b>7f</b>	<b>620</b> (0.047), <b>529</b> (0.069), <b>413</b> (0.715), <b>379</b> (0.290), <b>344</b> (0.471), <b>309</b> (0.448)
<b>14f</b>	<b>548</b> (0.147), <b>472</b> (0.046), <b>375</b> (0.506), <b>316</b> (0.928)
<b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ )	<b>607</b> (0.185), <b>482</b> (0.031), <b>418</b> (0.726), <b>374</b> (0.148), <b>325</b> (0.481)
<b>17f</b> ( $\text{I}^-$ )	<b>606</b> (0.182), <b>482</b> (0.032), <b>417</b> (0.731), <b>372</b> (0.138), <b>324</b> (0.490)

[a] Seules les transitions au-dessus de 300 nm sont rapportées. [b] Force d'oscillation.

Tableau 10 : Les deux premières transitions électroniques dans les composés <b>6f</b> , <b>7f</b> , <b>14f</b> et <b>17f</b> . <sup>[a]</sup>					
	Etat	Energie d'excitation [eV]	NTO <sup>[a]</sup>		$\kappa$ <sup>[b]</sup>
<b>6f</b>	S <sub>1</sub>	2.103			0.68
	S <sub>2</sub>	2.467			0.84
<b>7f</b>	S <sub>1</sub>	2.000			0.76
	S <sub>2</sub>	2.343			0.81
<b>14f</b>	S <sub>1</sub>	2.268			0.94
	S <sub>2</sub>	2.634			0.78
<b>17f</b>	S <sub>1</sub>	2.051			0.96
	S <sub>2</sub>	2.579			0.67

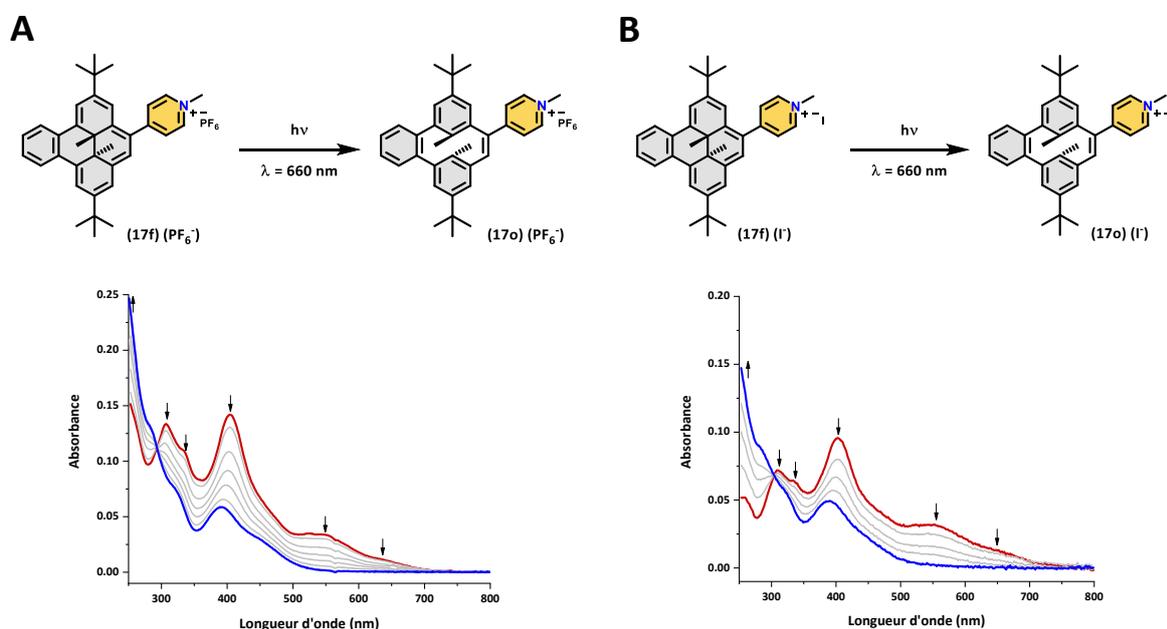
[a] Paires principales d'orbitales de transition naturelle (avec  $\kappa > 0,5$ ) reflétant le caractère dominant d'excitation particule-trou obtenu par TD-DFT au niveau de théorie  $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p). [b] Plus grande valeur propre d'orbitale de transition naturelle ( $\kappa$ ) pour chaque état.

Les différents composés présentent plusieurs bandes d'absorption (250 à 800 nm) attribuées à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  impliquant des états électroniques singulet du chromophore.<sup>252</sup> Les spectres des composés **7f**, **14f** et **17f** montrent un effet bathochrome par rapport au composé photochrome non substitué **6f** ce qui est en accord avec l'extension du système  $\pi$ . La bande d'absorption de plus faible énergie (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ) de la molécule **17f** (661 nm) montre un décalage vers le rouge de -0,58 eV (+157 nm) par rapport au dérivé **14f**. De façon assez intéressante, le composé **17f** absorbe sur toute la gamme du visible jusqu'à  $\lambda \approx 700$  nm, ce qui est inhabituel pour les dérivés benzo[e]-fusionnés et s'explique par la présence du groupement électroaccepteur méthylpyridinium. Les calculs TD-DFT des énergies de transition verticale pour les différents composés (**Tableau 9**) sont conformes aux observations

expérimentales. Par exemple, les énergies d'absorption de la transition  $S_0 \rightarrow S_1$  pour les molécules **7f** et **17f** sont quasiment similaires (respectivement 1,86 et 1,88 eV) et sont bien reproduites par les calculs TD-DFT (2,000 et 2,051 eV). Aucun effet majeur de solvatochromisme n'a été remarqué pour la molécule **17f** suggérant que la nature du solvant et le contre-anion ( $I^-$  ou  $PF_6^-$ ) ne devraient pas jouer de rôle significatif dans les propriétés de photochromisme du système. Comme illustré par les orbitales de transition naturelle (NTO) (**Tableau 10**), la transition électronique  $S_0 \rightarrow S_1$  est caractérisée par un important caractère de transfert de charge de l'unité benzo[*e*]-**DHP** vers le groupement électroaccepteur pyridinium dans le composé **17f**. En conséquence, l'énergie de transition diminue par rapport au dérivé **14f** (-0,22 eV par TD-DFT), ce qui explique l'effet bathochrome préalablement expliqué.

### 3) Détermination des performances d'ouverture et de fermeture

La photoconversion entre les forme **DHP** et **CPD** a été effectuée par irradiation avec de la lumière visible et a été suivie par différentes techniques de spectroscopie. Pour ces expériences des solutions des différents composés (à  $\sim 10^{-3}$  et  $10^{-5}$  M respectivement pour les spectroscopies RMN  $^1H$  et UV-Vis) ont été refroidies à 4 °C durant toute la période d'irradiation afin de limiter le processus de retour thermique. L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis pendant le processus de photoconversion du composé **17f** est représentée dans la Figure 100.



**Figure 100** : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis pendant le processus de photoconversion à  $\lambda_{exc} = 660$  nm de solutions des composés **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ) respectivement dans l'acétonitrile (A) et dans l'eau (B). [ $C$ ]  $\sim 10^{-5}$  M.

Dans le cas du composé **17f**, la conversion photochimique s'est avérée efficace lors de l'irradiation sur la bande de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) avec une LED monochromatique

( $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ). Le passage rapide des solutions de **17f** dans l'eau et l'acétonitrile du rouge au jaune au cours de l'irradiation est en accord avec l'isomérisation de **17f** en **17o**. Cela se traduit par une diminution des bandes d'absorption dans le domaine du visible au profit de nouveaux signaux dans le domaine de l'UV (vers 280 nm), combinée à une bande d'absorption restante à 402 nm et s'étendant jusqu'à  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$ . Cette bande d'absorption de plus faible énergie (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ) de la molécule **17o** ( $\lambda_{S_0-S_1} = 402 \text{ nm}$ ) montre un décalage vers le rouge de -1,58 et -0,50 eV respectivement par rapport aux dérivés **6o** ( $\lambda_{S_0-S_1} = 266 \text{ nm}$ ) et **14o** ( $\lambda_{S_0-S_1} = 346 \text{ nm}$ ). Ce décalage peut éventuellement être mis à profit pour une isomérisation retour avec de la lumière visible (bleu). L'observation de points isosbestiques à 304 nm et 293 nm signifie que l'isomérisation entre **17f** et **17o** s'effectue sans intermédiaire observable à l'échelle de temps de la spectroscopie UV-Vis.

De la même manière, lorsqu'un tube RMN contenant **17f** est irradié à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ , une isomérisation rapide vers **17o** est observée. En effet, les signaux de départ sont progressivement remplacés par de nouveaux pics de résonance associés au composé **17o** (**Figure 101**). Ainsi, les signaux caractéristiques de la forme **DHP** se retrouvent décalés vers de bas champs (de  $\sim -1.4$  à  $+1.2 \text{ ppm}$ ), en accord avec la rupture de la liaison carbone-carbone centrale. A l'issue de l'irradiation, les pics de résonance attribués à la forme **17f** ne sont plus détectés, ce qui montre une photoconversion quantitative à l'échelle de la RMN.

La réversibilité du processus de photoisomérisation a été évaluée par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Lorsqu'une solution de **17o** (**PF $\delta$** ) dans l'acétonitrile (préparée par irradiation de **17f** (**PF $\delta$** ) à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ) a été exposée à de la lumière visible bleue ( $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ ), il a été constaté une fermeture efficace de **17o** en **17f** (**Figure 102**). Au cours de l'irradiation, un changement de couleur rapide a été observé et le spectre de **17f** a pu être régénéré après quelques secondes sans dégradation observable, indiquant un processus photochimique efficace. A l'issue de l'expérience, une conversion de 95% a été déterminée par intégration des signaux de **17f**. Le même comportement photochimique lors de l'irradiation à 470 nm a été observé dans l'eau pour **17o** (**I**). Cette expérience montre que le système photochrome est capable d'opérer complètement dans le domaine du visible.

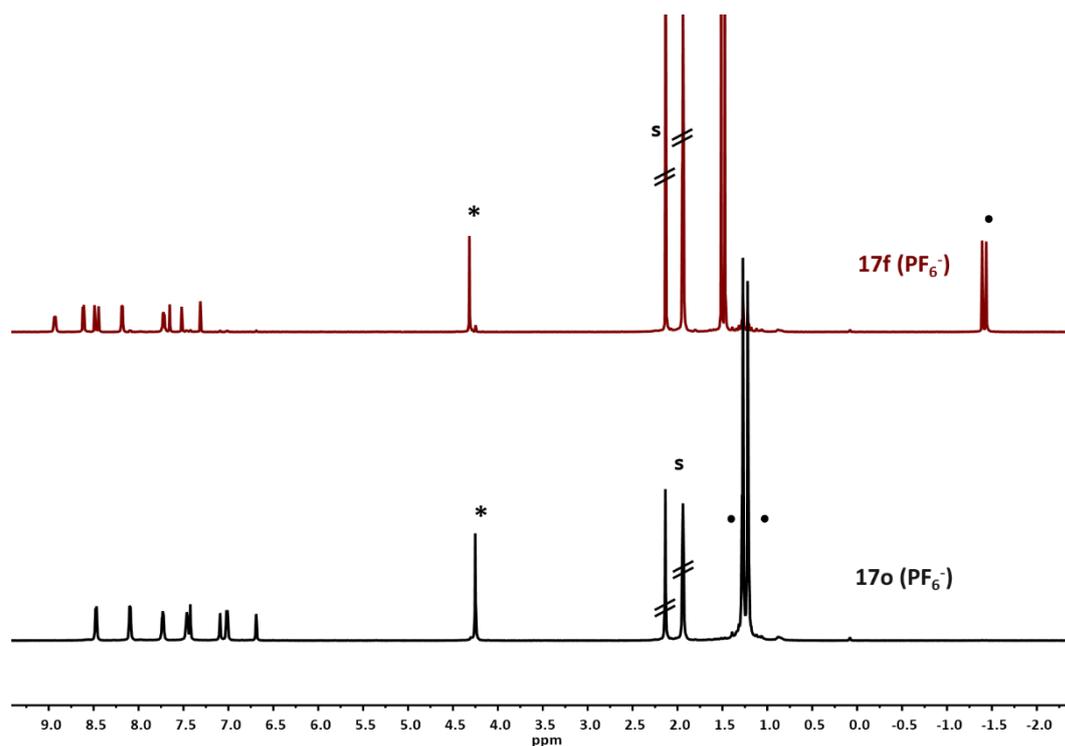


Figure 101 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des composés 17f (haut) et 17o ( $\text{PF}_6^-$ ) (bas) obtenus dans l'acétonitrile deutéré. Les symboles • et \* indiquent respectivement les signaux relatifs aux groupements méthyles internes et méthylpyridinium ( $\text{N}^+\text{-CH}_3$ ). s : solvant.

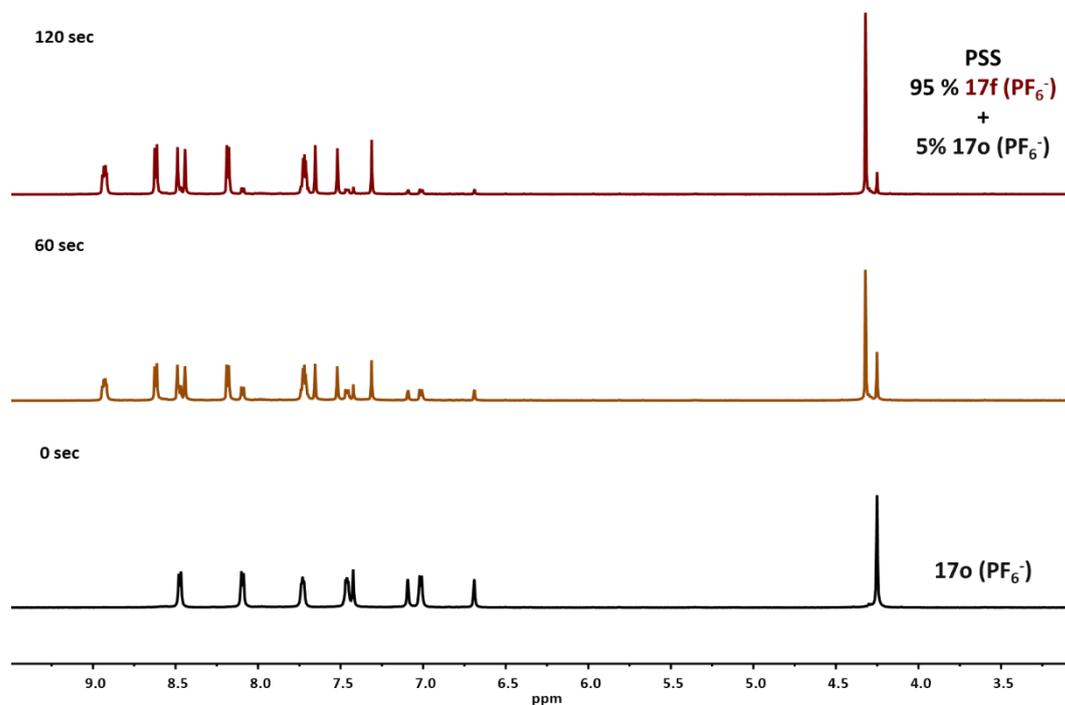
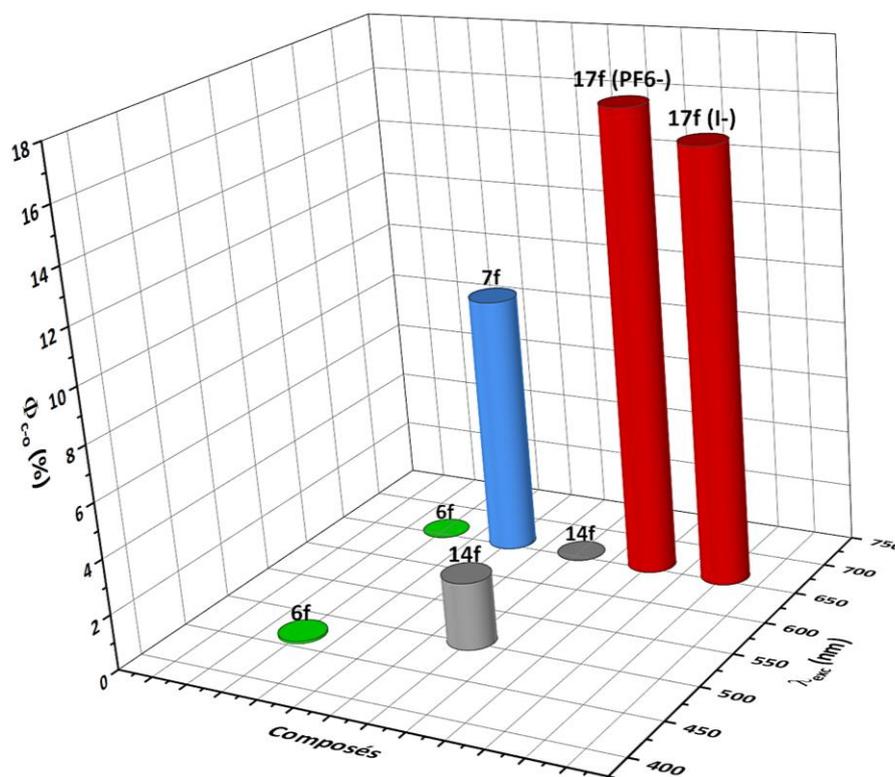


Figure 102 : Evolution des spectres RMN  $^1\text{H}$  lors de l'irradiation de 17o ( $\text{PF}_6^-$ ) dans l'acétonitrile deutéré à  $\lambda_{\text{exc}} = 470$  nm. Au cours de l'irradiation les signaux du composé 17o ( $\text{PF}_6^-$ ) sont progressivement remplacés par ceux de la forme fermée 17f ( $\text{PF}_6^-$ ).

L'efficacité du processus de photoisomérisation de la forme **DHP** vers la forme **CPD** a été quantifiée par la détermination des rendements quantiques d'isomérisations ( $\Phi_{c-o}$ ). Pour cela des solutions des dérivés **6f**, **7f**, **14f**, **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17f** (**I**<sup>-</sup>) ayant des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M ont été irradiées à des longueurs d'onde spécifiques et la conversion a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Les valeurs des rendements quantiques ont été déterminées par ajustement des données par le modèle photo-cinétique reporté par Maafi et Brown.<sup>253,254</sup> Les valeurs des différents  $\Phi_{c-o}$  ont été tracées en fonction de la longueur d'onde d'excitation (**Figure 103**) et ont été récapitulées ci-dessous (**Tableau 11**).



**Figure 103 :** Représentation des rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) pour les composés **6f**, **7f**, **14f**, **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17f** (**I**<sup>-</sup>).

Tableau 11 : Rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) pour les composés <b>6f</b> , <b>7f</b> , <b>14f</b> , <b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ ) et <b>17f</b> ( <b>I</b> <sup>-</sup> ). <sup>[a]</sup>					
	$\Phi_{c-o}$ ( $\lambda_{exc}/\text{nm}$ ) <sup>[b]</sup>		$\Phi_{c-o}$ ( $\lambda_{exc}/\text{nm}$ ) <sup>[b]</sup>		
<b>6f</b>	$0.0 \pm 0.0\%$	(660)	<b>14f</b>	$0.0 \pm 0.0\%$	(660)
	$0.082 \pm 0.001\%$	(470)		$2.38 \pm 0.08\%$	(505)
<b>7f</b>	$9.3 \pm 0.1\%$	(660)	<b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ )	$16.5 \pm 0.2\%$	(660)
			<b>17f</b> ( <b>I</b> <sup>-</sup> )	$15.4 \pm 0.1\%$	(660)

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans l'acétonitrile (pour les composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ )), dans l'eau (**17f** (**I**<sup>-</sup>)) ou dans le cyclohexane (**6f** et **14f**). [b] Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux longueurs d'onde d'excitation et de détection pendant la mesure des rendements quantiques.

Comme expliqué précédemment, le premier état excité ( $S_1$ ) ne conduit pas à la photoisomérisation du composé **6f**. Le très faible rendement quantique de **6f** ( $\Phi_{c-o} < 0,1\%$  à 470 nm) s'explique par une désexcitation du deuxième état excité ( $S_2$ ) vers le premier état excité ( $S_1$ ). Les rendements quantiques des molécules **7f** et **14f** sont respectivement 2,4% à  $\lambda_{exc} = 505$  nm et 9,3% à  $\lambda_{exc} = 660$  nm. Ces augmentations de  $\Phi_{c-o}$  pour les dérivés **7f** et **14f** sont liées à une inversion des caractères électroniques des états  $S_1$  et  $S_2$  par rapport au composé non substitué **6f**. Des valeurs records de  $\Phi_{c-o}$  lors de l'excitation à faible énergie ( $\lambda_{exc} = 660$  nm) ont été déterminées pour les composés **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ) ( $\Phi_{c-o} = 16,5$  et 15,4%). Les molécules **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ) possèdent des efficacités d'isomérisation semblables suggérant que la nature du solvant et du contre-anion ( $I^-$  ou  $PF_6^-$ ) ne jouent pas de rôle significatif dans les propriétés de photochromisme du système. Les valeurs de  $\Phi_{c-o}$  des dérivés **17f** se traduisent par une augmentation de  $\sim +19\ 000\%$ , de  $\sim +70\%$  et de  $\sim +500\%$  respectivement par rapport à ceux des composés **6f**, **7f** et **14f**. Les améliorations de  $\Phi_{c-o}$  pour les molécules **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ) sont expliquées en partie par la présence d'un caractère de transfert de charge sur les états excités  $S_1$  et  $S_2$  lors de l'ajout d'un groupement électroaccepteur méthylpyridinium.

#### 4) Optimisation des conditions expérimentales

Les rendements quantiques de photoisomérisation d'ouverture et de fermeture ( $\Phi_{c-o}$  et  $\Phi_{o-c}$ ) (**Figure 104**) ont été déterminés à différentes longueurs d'onde d'excitation dans le domaine du visible et de l'UV (365-680 nm), afin de déterminer les conditions expérimentales optimales dans l'eau et l'acétonitrile pour le couple photochrome **17f/17o**. Pour cela des solutions de concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M des dérivés **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ) ont été irradiées par différentes LED monochromatiques. Les valeurs des rendements quantiques  $\Phi_{c-o}$  et  $\Phi_{o-c}$  ainsi que les taux de conversion aux états photostationnaires (PSS) en fonction des longueurs d'onde d'excitation des molécules **17f** ( $PF_6^-$ ) et **17f** ( $I^-$ ), sont illustrés Figure 105 et récapitulés dans les tableaux ci-dessous (**Tableau 12** et **Tableau 13**).

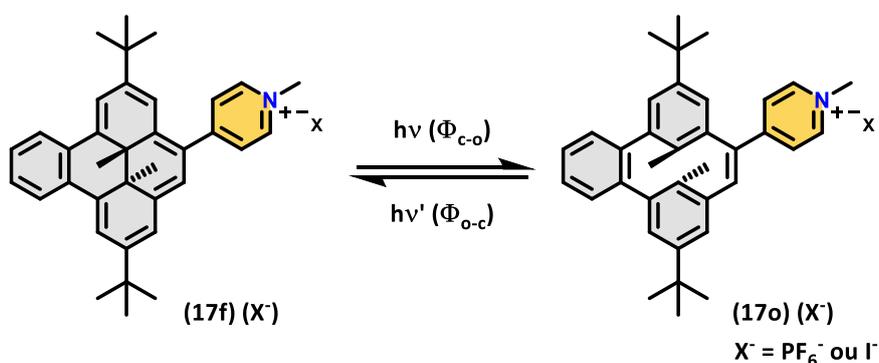


Figure 104 : Processus d'isomérisation d'ouverture et de fermeture du couple photochrome **17f/17o**.

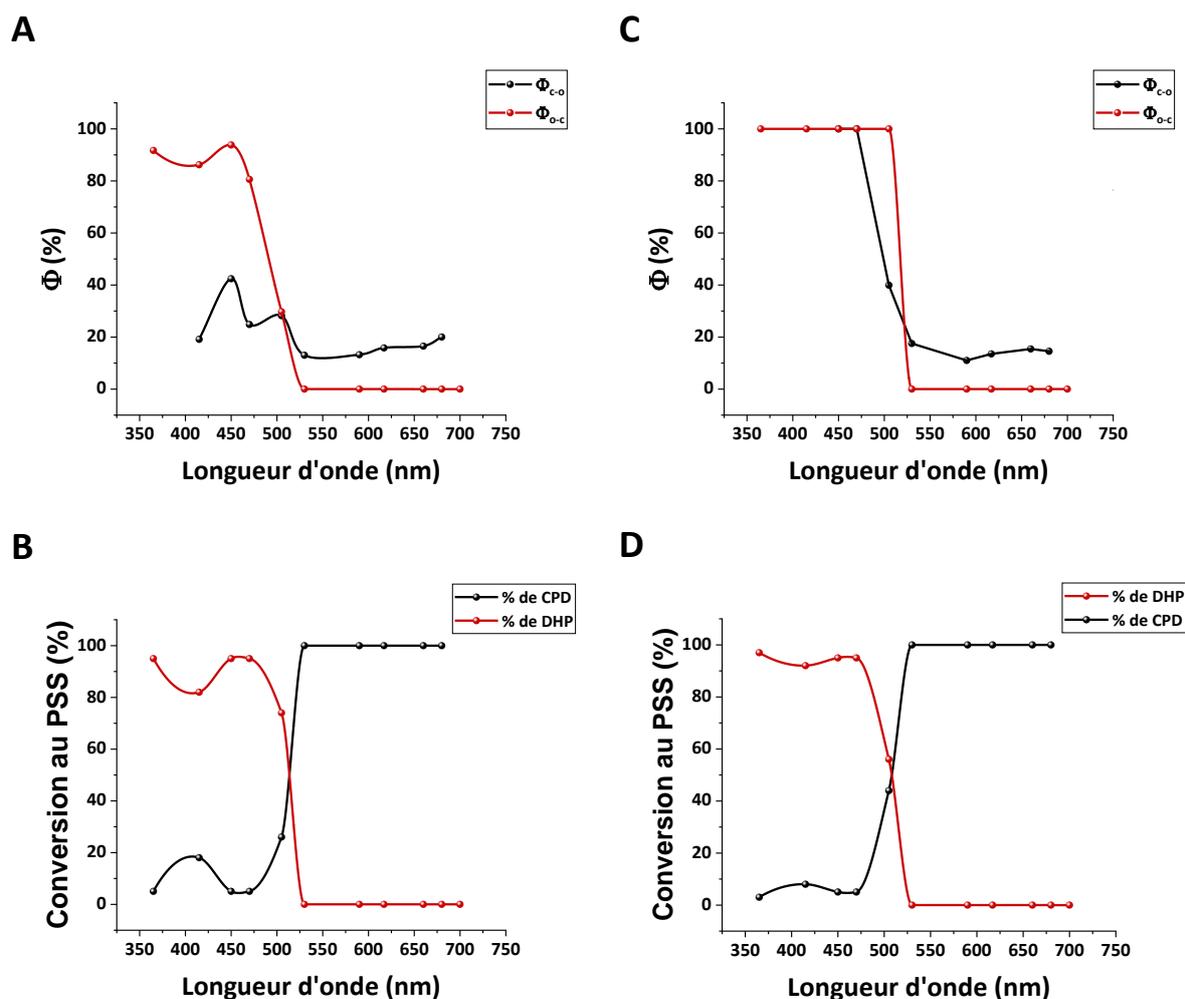


Figure 105 : Rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ , noir) et de photo-fermeture ( $\Phi_{o-c}$ , rouge) du couple photochrome 17f/17o en fonction des longueurs d'onde d'irradiation dans l'acétonitrile (A) et dans l'eau (B). Taux de conversion des formes ouvertes (rouge) et fermées (noir) aux états photostationnaires (PSS) en fonction des longueurs d'onde d'excitation dans l'acétonitrile (C) et dans l'eau (D).

Tableau 12 : Récapitulatif des rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ), de photo-fermeture ( $\Phi_{o-c}$ ) et des coefficients d'absorption molaire et des conversions à l'état photostationnaire (PSS) du couple photochrome 17f/17o (sous forme de sel de  $PF_6^-$ ) dans l'acétonitrile à différentes longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ).

$\lambda_{exc}$ (nm)	$\epsilon_{DHP}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[a]</sup>	$\Phi_{c-o}$ (%)	$\epsilon_{CPD}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[a]</sup>	$\Phi_{o-c}$ (%)	PSS (%) <sup>[b]</sup> (DHP : CPD)
365	-	-	4250	92 ± 2	95:5
415	12970	19.1 ± 0.4	4440	86 ± 5	82:18
450	6700	42 ± 2	2950	94 ± 3	95:5
470	5020	25 ± 4	2080	81 ± 2	95:5
505	3410	28 ± 1	721	29.7 ± 0.3	74:26
530	3090	13.0 ± 0.3	0	-	100:0
590	2260	13.2 ± 0.2	0	-	100:0
617	1400	15.8 ± 0.2	0	-	100:0
660	806	16.5 ± 0.2	0	-	100:0
680	460	20.0 ± 0.5	0	-	100:0

[a] Coefficients d'absorption molaires des formes ouvertes et fermées. [b] Proportion entre les formes ouvertes et fermées à l'état photostationnaire.

**Tableau 13 : Récapitulatif des rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ), de photo-fermeture ( $\Phi_{o-c}$ ) et des coefficients d'absorption molaire et des conversions à l'état photostationnaire (PSS) du couple photochrome 17f/17o (sous forme de sel de I) dans l'eau à différentes longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ).**

$\lambda_{exc}$ (nm)	$\epsilon_{DHP}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[a]</sup>	$\Phi_{c-o}$ (%)	$\epsilon_{CPD}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[a]</sup>	$\Phi_{o-c}$ (%)	PSS (%) <sup>[b]</sup> (DHP : CPD)
<b>365</b>	4880	-	3450	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	97:3
<b>415</b>	7380	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	3520	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	92:8
<b>450</b>	4160	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	1970	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	95:5
<b>470</b>	3490	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	1360	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	95:5
<b>505</b>	2700	$39.9 \pm 0.2$	607	$\approx 100$ <sup>[c]</sup>	56:44
<b>530</b>	2710	$17.5 \pm 0.4$	0	-	100:0
<b>590</b>	1970	$11.0 \pm 0.4$	0	-	100:0
<b>617</b>	1450	$13.5 \pm 0.6$	0	-	100:0
<b>660</b>	887	$15.4 \pm 0.1$	0	-	100:0
<b>680</b>	689	$14.5 \pm 0.5$	0	-	100:0

[a] Coefficients d'absorption molaires des formes ouvertes et fermées. [b] Proportion entre les formes ouvertes et fermées à l'état photostationnaire. [c] Forte incertitude sur la mesure à cause d'un processus très efficace.

Comme observé dans les Figure 105 (B et D), la réaction de photo-ouverture s'effectue de manière quantitative (PSS = 100%) lors de l'illumination à  $\lambda_{exc} \geq 525$  nm indépendamment du solvant utilisé. Des valeurs remarquables de  $\Phi_{c-o}$  lors de l'irradiation à faible énergie ( $\lambda_{exc} = 680$  nm) ont été déterminées pour les composés **17f** (**PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**) et **17f** (**I**) (20% dans l'acétonitrile et 14,5% dans l'eau). Il convient de noter que des valeurs de  $\Phi_{c-o}$  plus élevées ont été mesurées à plus haute énergie ( $\lambda_{exc} \leq 525$  nm), mais ces conditions ne sont pas optimales puisqu'un équilibre entre les deux isomères est observable (PSS faible). Pour ces raisons, l'irradiation à faible énergie ( $\lambda_{exc} \geq 600$  nm) représente le meilleur compromis pour le processus de photo-ouverture. En ce qui concerne le processus de photo-fermeture, les rendements quantiques ( $\Phi_{o-c}$ ) sont proches de 100% lors de l'irradiation à  $\lambda_{exc} \leq 500$  nm. De tels rendements quantiques sont souvent observés pour le système **DHP/CPD**, mais seulement lors de l'excitation dans la région UV.<sup>159,269,161</sup> Dans le cas du couple photochrome **17f/17o**, le meilleur compromis se situe à  $\lambda_{exc} = 470$  nm, où des valeurs de  $\Phi_{o-c}$  sont proches de 100% accompagnés de taux de conversion à l'état photostationnaire (PSS) quasi-quantitatifs, que ce soit en milieu organique ou aqueux.

### 5) Etude théorique du couple 17f/17o par SF-TD-DFT

Les calculs SF-TD-DFT (BHHLYP/6-311G(d,p)) pour l'étude théorique du mécanisme de photoisomérisation de **17f**, effectués en collaboration avec le Dr. Martial Boggio-Pasqua, permettent d'expliquer l'efficacité de ce système. Le profil d'énergie potentielle à l'état excité ( $S_1$ ) (**Figure 106**) montre une trajectoire de relaxation très favorable vers l'entonnoir photochimique, c'est-à-dire l'intersection conique d'énergie minimale  $S_0/S_1$  (MECI) responsable de la désactivation non-radiative vers l'état fondamental ( $S_0$ ) du photo-produit **17o**.

Une très faible barrière énergétique ( $0,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) entre le premier état excité **17f\*** et l'intersection conique ( $S_0/S_1$  MECI) est observée. L'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI est énergétiquement accessible, se situant à  $3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,130 \text{ eV}$ ) en dessous de l'état excité **17f\*** et à  $5,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,234 \text{ eV}$ ) en dessous de la région Franck-Condon. Cette topologie particulière du profil d'énergie potentielle suggère un processus d'isomérisation efficace et rapide. La barrière énergétique est environ 14 fois plus faible que celle estimée pour le composé donneur-accepteur **5f** étudié dans le chapitre précédent. Cette observation fournit un possible argument pour expliquer le rendement quantique de photoisomérisation plus élevé de la molécule **17f** ( $\Phi_{c-o} = 16,5\%$  à  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$  dans l'acétonitrile) comparé à celui du dérivé donneur-accepteur **5f** ( $\Phi_{c-o} = 13,2\%$  à  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$  dans l'acétonitrile).

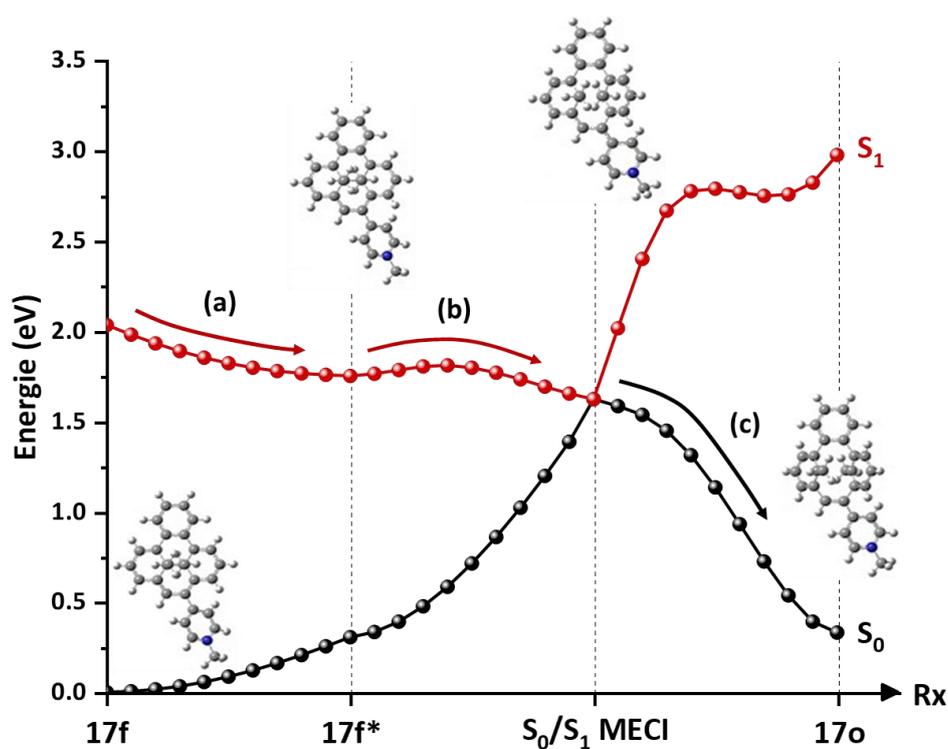


Figure 106 : Chemin de photoisomérisation à partir de l'état fondamental  $S_0$  de **17f** vers **17o**. (a) Relaxation de l'état excité sur  $S_1$  de la région Franck-Condon vers **17f\***. (b) Processus activé pour atteindre l'intersection conique ( $S_0/S_1$  MECI). (c) Désactivation non-radiative vers  $S_0$  et relaxation sur l'état fondamental de **17o**.

## 6) Caractérisation du processus retour par voie thermique

Le retour entre les formes ouvertes et fermées (**17o**  $\rightarrow$  **17f**) peut aussi s'envisager de manière thermique. Pour cela différentes solutions de **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17o** (**I**) dans l'acétonitrile et dans l'eau ont été chauffées à plusieurs températures dans l'obscurité. En supposant que le processus retour est une réaction du premier ordre, des énergies d'activation de

$E_a = 24 \pm 2$  kcal.mol<sup>-1</sup> et de  $E_a = 22 \pm 2$  kcal.mol<sup>-1</sup> ont été mesurées respectivement dans l'acétonitrile (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et dans l'eau (I) (**Tableau 14**). Les calculs de DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) estiment des barrières énergétiques à ~22 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ces valeurs sont similaires à la plupart des dérivés **CPD** rapportés dans la littérature.<sup>159</sup> Enfin, des valeurs de demie-vie de  $t_{1/2} = 19,4 \pm 0,3$  heures et de  $t_{1/2} = 14,8 \pm 0,9$  heures ont été trouvées pour le composé **17o** à 37 °C respectivement dans l'acétonitrile et dans l'eau.

Tableau 14 : Données cinétiques de la réaction de retour de 17o en solution dans l'acétonitrile ou l'eau.				
	Température (K)	Constante cinétique $k$ (10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (heures)	$E_a$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
<b>17o</b> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	310	9.9 ± 0.2	19.4 ± 0.3	24 ± 2
	318	22.38 ± 0.09	8.6 ± 0.1	
	328	86.38 ± 0.03	2.2 ± 0.1	
<b>17o</b> (I)	310	13.0 ± 0.4	14.8 ± 0.9	22 ± 2
	318	28.7 ± 0.5	6.7 ± 0.2	
	328	93 ± 1	2.0 ± 0.1	

## 7) Résistance à la fatigue

La réversibilité ainsi que la résistance à la fatigue du couple photochrome **17f/17o** en solution ont été confirmées. Pour cela, des solutions dans l'acétonitrile et dans l'eau ont été alternativement irradiées par de la lumière visible à 660 nm et 470 nm, à température ambiante et sous atmosphère aérobie. La stabilité du système a été évaluée par la mesure des absorbances par spectroscopie d'absorption UV-Vis (**Figure 107**). Aucune dégradation n'a été observée lors des expériences confirmant une réversibilité et une stabilité remarquables dans les solvants organiques et aqueux. Cette résistance à la fatigue est confirmée par d'excellentes valeurs de cyclabilité de  $Z_{50} = 4300$  et  $Z_{50} = 4200$  cycles respectivement dans l'acétonitrile et dans l'eau.

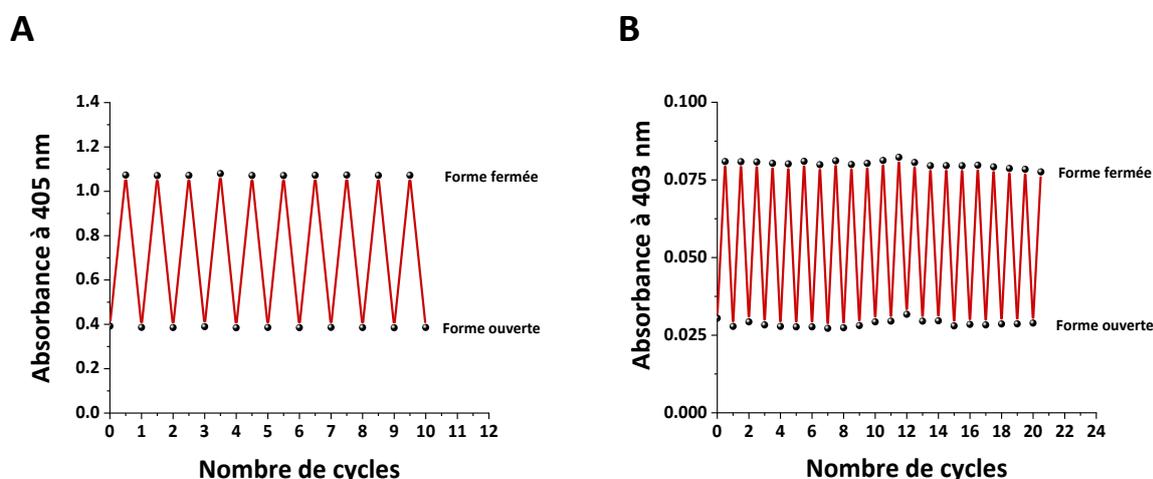


Figure 107 : Résistance à la fatigue du couple photochrome 17f/17o en solution dans l'acétonitrile (A) et dans l'eau (B). Ces graphiques montrent l'évolution de l'absorbance lors d'irradiations alternées à  $\lambda_{exc} = 660$  nm et  $\lambda_{exc} = 470$  nm.

### 8) Réactivité vis-à-vis de O<sub>2</sub>

Les expériences de résistance à la fatigue ont été menées sous atmosphère anaérobie et aérobie sans différences notables. Ainsi, si nos études antérieures ont montré que la substitution du motif **DHP** par un ou plusieurs groupement pyridinium, permet de conférer au photochrome une réactivité de photosensibilisateur et de stockeur réversible de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> via la formation d'endoperoxydes,<sup>216</sup> le système **17f/17o** ne présente aucune réactivité vis-à-vis du dioxygène. Des expériences de piégeage avec le 2,3-diméthylbut-2-ène (TME) ont confirmé l'absence de photosensibilisation (**Equation 8**) par le composé **17f**.



Ces observations ont été corroborées par des calculs de transfert d'énergie lors du processus de photosensibilisation ( $\Delta E_{ET}$ ) par DFT. L'énergie de la réaction de transfert lors du processus de photosensibilisation ( $\Delta E_{ET}$ ) est définie tel que :

$$\Delta E_{ET} = E_{S_0}(\text{DHP}) + E_{S_1}(\text{O}_2) - E_{T_1}(\text{DHP}) + E_{T_0}(\text{O}_2)$$

Une valeur négative de  $\Delta E_{ET}$  implique un transfert d'énergie favorable tandis qu'une valeur positive suppose un processus défavorable. Les valeurs des énergies des différents états électroniques impliqués lors du processus de photosensibilisation ainsi que les valeurs de  $\Delta E_{ET}$  calculées pour les composés **6f**, **7f**, **14f** et **17f** (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et **17f** (I<sup>-</sup>) sont récapitulées ci-dessous (**Tableau 15**).

Tableau 15 : Données théoriques d'énergie de transfert ( $\Delta E_{ET}$ ) et énergies des différents états électroniques impliqués lors du processus de photosensibilisation calculés par DFT pour les composés <b>6f</b> , <b>7f</b> , <b>14f</b> et <b>17f</b> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ) et <b>17f</b> (I <sup>-</sup> ). <sup>[a]</sup>						
	E <sub>S<sub>0</sub></sub> (DHP) (Ha)	E <sub>T<sub>1</sub></sub> (DHP) (Ha)	E <sub>T<sub>0</sub></sub> (O <sub>2</sub> ) (Ha)	E <sub>S<sub>1</sub></sub> (O <sub>2</sub> ) (Ha)	$\Delta E_{S-T}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Solvant <sup>[b]</sup>
<b>6f</b>	-1010.26489	-1010.21876	-150.36486	-150.33193	-8.29	Cyclohexane
<b>7f</b>	-1297.18562	-1297.14433	-150.36497	-150.33204	-5.25	Acétonitrile
<b>14f</b>	-1163.93193	-1163.89946	-150.36486	-150.33193	0.29	Cyclohexane
<b>17f</b> (PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> )	-1450.85643	-1450.82756	-150.36497	-150.33204	2.54	Acétonitrile
<b>17f</b> (I <sup>-</sup> )	-1450.85757	-1450.82861	-150.36497	-150.33205	2.49	Eau

[a] Les optimisations de géométrie ont été menées par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d,p). [b] Les calculs ont été effectués en considérant les solvants utilisés expérimentalement.

Les calculs théoriques montrent des valeurs de  $\Delta E_{ET}$  négatives pour les composés **6f** et **7f** suggérant un processus de transfert d'énergie vers <sup>3</sup>O<sub>2</sub> favorable lors de la photosensibilisation. Ces résultats sont en accord avec les observations de notre équipe et de Cerfontain.<sup>216,276</sup> Les dérivés **14f** et **17f** (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) et **17f** (I<sup>-</sup>) présentent des valeurs de  $\Delta E_{ET}$

positives supposant un processus de transfert d'énergie défavorable, ce qui est en accord avec nos résultats expérimentaux. Les énergies  $\Delta E_{ET}$  des molécules **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et **17f** ( $\text{I}^-$ ) sont du même ordre de grandeur signifiant que le solvant ne joue pas un rôle significatif lors du transfert d'énergie. Ces résultats théoriques expliquent la haute stabilité du couple **17f/17o** en milieu organique et aqueux. En effet, la présence d'oxygène singulet est souvent responsable de la dégradation lors du phénomène du photochromisme.<sup>204–211</sup>

### 9) Caractérisation par spectroscopie d'émission

Les propriétés de fluorescence des différents composés ont été étudiées en solution dans le cyclohexane (**6f** et **14f**), dans l'acétonitrile (**7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ )) ou dans l'eau (**17f** ( $\text{I}^-$ )). Les propriétés d'émission ( $\Phi_f$ ,  $\tau$  et  $\Delta S$ ) ainsi que les valeurs des constantes de vitesses des processus radiatifs ( $k_r$ ) et non-radiatifs ( $k_{nr}$ ) ont été déterminées et ont été récapitulées (**Tableau 16**).

Tableau 16 : Données photophysiques des dérivés <b>6f</b> , <b>7f</b> , <b>14f</b> et <b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ ) et <b>17f</b> ( $\text{I}^-$ ). <sup>[a]</sup>						
	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_f$ ( $10^{-4}$ )	$\Delta S$ (eV) <sup>[b]</sup>	$\tau$ (ns)	$k_{nr}$ ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) <sup>[c]</sup>	$k_r$ ( $10^5 \text{ s}^{-1}$ ) <sup>[d]</sup>
<b>6f</b>	641	30	0.0000	5.4	1.85	5.56
<b>7f</b>	723	9.6	0.1469	0.5	20.0	19.2
<b>14f</b>	620	9	0.4608	2.4	4.16	3.75
<b>17f</b> ( $\text{PF}_6^-$ )	713	30	0.1370	0.4	24.9	75.0
<b>17f</b> ( $\text{I}^-$ ) <sup>[e]</sup>	-	-	-	-	-	-

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (**6f** et **14f**), dans l'acétonitrile (pour les composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ )), ou dans l'eau (**17f** ( $\text{I}^-$ )). [b] Déplacement de Stokes. [c] Constante de vitesse de désactivation non-radiative avec  $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis} + k_{iso} = \frac{1-\Phi_f}{\tau}$ . [d] Constante de vitesse de désactivation radiative avec  $k_r = \frac{\Phi_f}{\tau}$ . [e] Pas d'émission détectée.

Le spectre d'émission d'une solution de **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) dans l'acétonitrile présente deux bandes d'émission localisées à 650 et 713 nm ( $\lambda_{exc} = 470$  nm). La bande de plus basse énergie est attribuée à la désactivation radiative de l'état excité **17f\*** ( $\text{PF}_6^-$ ) ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Le composé **7f** affiche une fluorescence à  $\lambda_{em} = 723$  nm, ce qui est légèrement inférieur en énergie par rapport au composé **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) signifiant que l'unité benzo[*e*]-**DHP** est moins donneuse que le motif **DHP**, en accord avec les potentiels respectifs d'oxydation (voir partie électrochimique). Bien que les formes ouvertes **CPD** soient généralement non-émisives, la bande observée à  $\lambda_{em} = 650$  nm a été assignée à l'isomère **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ) généré dans le spectrophotomètre lors de l'excitation à 470 nm (**DHP:CPD** = 95:5 au PSS). Cette attribution a été confirmée lors de l'acquisition progressive des spectres d'émission (**Figure 108**) d'une solution de **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ) (générée par irradiation d'une solution de **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) à  $\lambda_{exc} = 660$  nm).

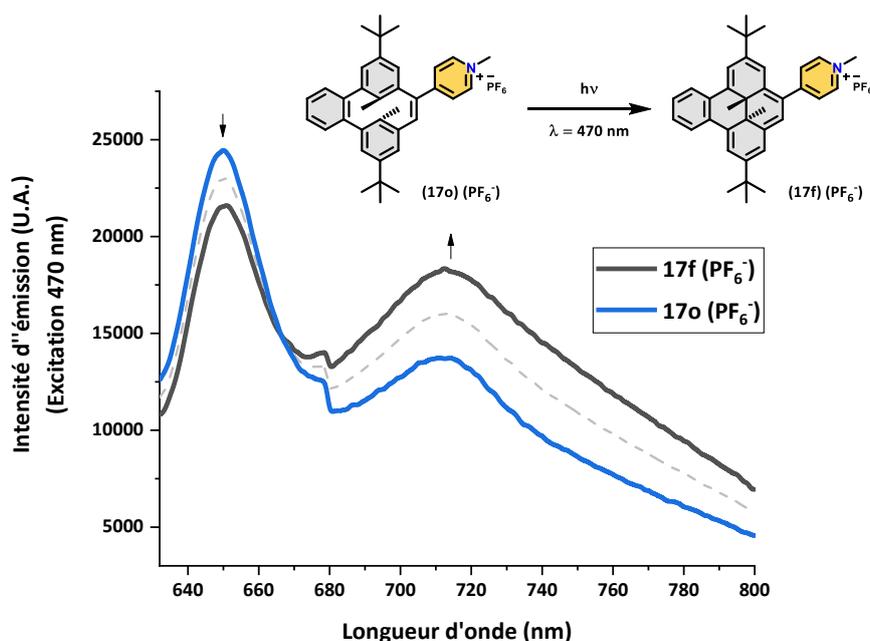


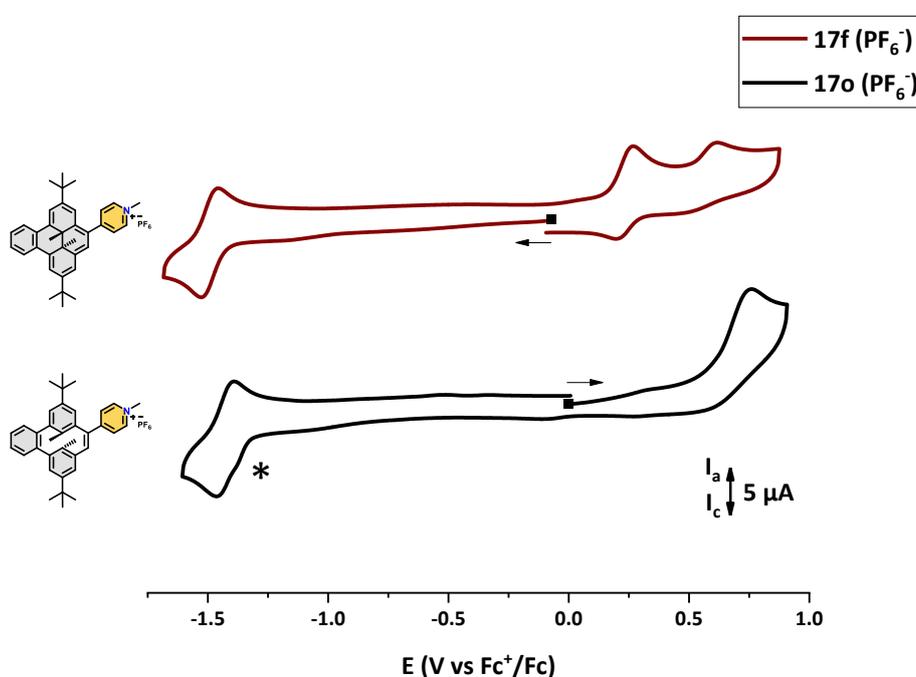
Figure 108 : Evolution du spectre d'émission du dérivé **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ) dans l'acétonitrile.  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ . Courbe bleue : spectre d'émission du composé **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ), courbe grise : spectre d'émission final après irradiation dans le spectrophotomètre à  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$  correspondant au composé **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) et courbe en pointillés : spectre intermédiaire.

Le spectre initial de la forme **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ) présente de nouveau les deux signaux d'émission, expliqué par la formation de **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) dans le spectrophotomètre lors de l'excitation à 470 nm. L'enregistrement progressif ( $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ ) des spectres d'émission a montré une augmentation progressive de la bande de basse énergie à 713 nm au détriment de celle à 650 nm, expliquée par l'isomérisation entre la forme ouverte et fermée. L'observation d'un point isosbestique à 666 nm indique un équilibre entre les deux isomères du couple **17f/17o**. La fluorescence de la forme **CPD** est non habituelle mais est vraisemblablement due à la rigidification du squelette **DHP** par la fusion d'une unité benzo. Le rendement quantique de **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) est de  $\Phi_f$  de  $3.10^{-3}$  (par intégration de la bande à  $\lambda_{\text{em}} = 713 \text{ nm}$ ) avec une durée de vie associée  $\tau = 0,4 \text{ ns}$ . Ces valeurs sont semblables à celles trouvées pour le composé **7f**. Le relativement haut décalage de Stokes (53 nm / 0,137 eV) témoigne d'un changement important de géométrie dans l'état excité **17f\*** ( $\text{PF}_6^-$ ) par rapport à l'état fondamental **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ). La technique TD-DFT indique un déplacement de Stokes de 0,61 eV, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les valeurs des constantes de désactivation non-radiative des composés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) sont supérieures d'un ordre de grandeur comparées à celles des molécules **6f** et **14f**. Ces observations sont en accord avec des processus d'isomérisation plus performants pour les dérivés **7f** et **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ). Enfin, aucune fluorescence de **17f** ( $\text{I}^-$ ) dans l'eau n'a été observée car l'émission est complètement annihilée dans ce milieu.

## 10) Caractérisation par voltampérométrie cyclique

Les différents isomères du système photochrome **DHP/CPD** présentent habituellement des comportements redox distincts et spécifiques. Les techniques électrochimiques sont ainsi de bons outils de caractérisation pour lire l'état du système (signal de sortie). Comme expliqué dans le chapitre 1, dans certains cas les processus de commutation peuvent également être induits par un stimulus électrique, ce qui est particulièrement attrayant pour le développement de matériaux moléculaires multi-stimulables. L'ouverture et la fermeture électrochimiques sont bien documentées dans le cas des dithiényléthènes<sup>273,274,277</sup> tandis que les exemples restent rares dans le cas du système **DHP/CPD**.<sup>191,192,194,195</sup>

Les activités redox du couple **17f/17o** (sous forme de sel de  $\text{PF}_6^-$ ) ainsi que celles des composés **6f**, **7f** et **14f** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (CV). L'analyse électrochimique a été conduite en solution en utilisant de l'hexafluorophosphate de *n*-tetrabutylammonium (TBAPF<sub>6</sub>) en tant qu'électrolyte support soit dans l'acétonitrile (pour les composés chargés **7f** et **17f**) soit dans le dichlorométhane (pour les composés neutres **6f** et **14f**) pour des raisons de solubilité. La voltampérométrie cyclique des isomères **17f** et **17o** (**Figure 109**) est illustrée ci-dessous ainsi que le récapitulatif des propriétés redox des différents composés (**Tableau 17**).



**Figure 109** : Voltampérogrammes cycliques des composés **17f** et **17o** ( $\text{PF}_6^-$ ). Electrode de travail : disque de platine ( $\varnothing = 2 \text{ mm}$ ). Vitesse de balayage  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $[\text{C}] = 1 \text{ mM}$  avec TBAPF<sub>6</sub> à  $0,1 \text{ M}$  dans l'acétonitrile. \* indique la réduction centrée sur le groupement pyridinium de **17o**.

Tableau 17 : Potentiels d'oxydation et de réduction obtenus par voltampérométrie cyclique pour les composés **6f**, **7f**, **14f** et **17f**.

	$E_{1/2} (\Delta E_p)^{[a,b]} [V]$			
	<b>DHP/DHP<sup>•-</sup></b>	<b>Py<sup>+</sup>/Py</b>	<b>DHP<sup>•+</sup>/DHP</b>	<b>DHP<sup>2+</sup>/DHP<sup>•+</sup></b>
<b>6f</b> <sup>[c]</sup>	-2.35 (0.07)	-	0.19 (0.07)	$E_p^a = 0.77$ <sup>[f]</sup>
<b>7f</b> <sup>[d]</sup>	$E_p^c = -1.98$ <sup>[f]</sup>	-1.36 (0.07)	0.33 (0.07)	$E_p^a = 0.82$ <sup>[f]</sup>
<b>14f</b> <sup>[c]</sup>	<sup>[g]</sup>	-	0.13 (0.08)	0.77 (0.09) <sup>[e]</sup>
<b>17f (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)</b> <sup>[d]</sup>	$E_p^c = -1.96$ <sup>[f]</sup>	-1.51 (0.08)	0.37 (0.07)	$E_p^a = 0.59$ <sup>[f]</sup>

[a]  $E$  (V) vs.  $E_{1/2}$  (ferrocenium/ferrocene). [b]  $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$  à  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $\Delta E_p = (E_p^a - E_p^c)$ . [c] Dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0.2 \text{ M TBAPF}_6$ . [d] Dans  $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M TBAPF}_6$ . [e] Système non complètement réversible. [f] Potentiel de pic / système irréversible. [g] Non observé dans l'intervalle de potentiels mesurés.

La courbe CV de **17f** (**Figure 109**) enregistrée à une vitesse de balayage de  $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  présente une première vague réversible à  $E_{1/2} = +0.37 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 70 \text{ mV}$ ), attribuée à l'oxydation mono-électronique sur le cœur photochrome (**DHP<sup>•+</sup>/DHP**). Ce signal est suivi d'un pic irréversible à  $E_p^a = +0.59 \text{ V}$  (**DHP<sup>2+</sup>/DHP<sup>•+</sup>**), accompagné lors de l'acquisition retour d'une vague mal définie en réduction vers  $-0.1 \text{ V}$ . Ce comportement non réversible indique la présence de réactions chimiques couplées non déterminées suivant le transfert d'électron. Une vague de réduction correspondant à la réduction mono-électronique réversible du groupement pyridinium (**Py<sup>+</sup>/Py**) est observée à  $E_{1/2} = -1.51 \text{ V}$  ( $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ ). Un autre pic de réduction est observé à  $E_p^c = -1.96 \text{ V}$ , assigné à la réduction irréversible du photochrome **DHP**.

La solution de **17f** a été ensuite irradiée à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$  et la courbe CV du photo-produit **17o** a été enregistrée (**Figure 109**). Conformément à la formation de l'isomère **17o**, un unique pic correspondant à l'oxydation irréversible du centre **CPD** a été observé à  $E_p^a = +0.70 \text{ V}$ . Lors du balayage vers des potentiels négatifs, une première vague est observée à  $E_p^c = -1.44 \text{ V}$  (voir \*, **Figure 110**). Ce signal est ensuite suivi d'une réduction réversible à  $E_{1/2} = -1.51 \text{ V}$ , c'est-à-dire au même potentiel que la réduction du groupement pyridinium de **17f**. Lorsqu'un deuxième cycle est enregistré entre  $-1,2 \text{ V}$  et  $1,55 \text{ V}$ , le signal à  $-1,44 \text{ V}$  disparaît. Ce type de comportement indique que l'isomère **17f** est spontanément formé lors de la réduction de la molécule **17o**. L'acquisition répétée de quelques courbes de CV entre  $-1,6$  et  $0,5 \text{ V}$  du composé **17o** permet la régénération quasi-instantanée du voltampérogramme de **17f**.

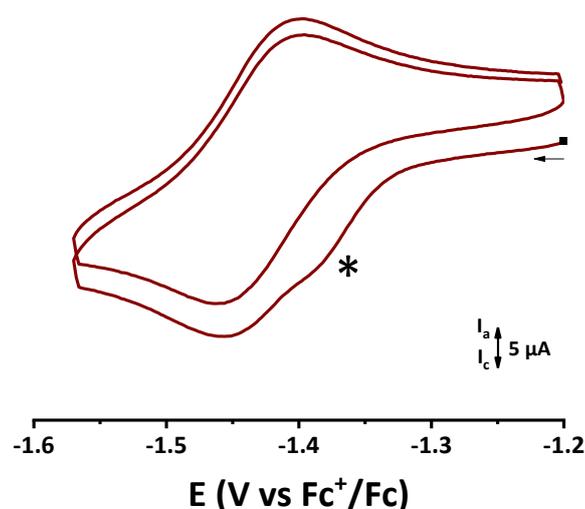


Figure 110 : Deux voltampérogrammes consécutifs de 17o. Vitesse de balayage  $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ .  $[C] = 1 \text{ mM}$  avec  $\text{TBAPF}_6$  à  $0,1 \text{ M}$  dans l'acétonitrile. \* indique la réduction centrée sur le groupement pyridinium de 17o ; Le signal à plus bas potentiel correspond à la réduction de l'isomère 17f.

Ce comportement d'électrochrome a été démontré par des expériences de spectroélectrochimie, où l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis a été suivie lors d'une électrolyse potentiostatique à  $-1,38 \text{ V}$  d'une solution de 17o (Figure 111).

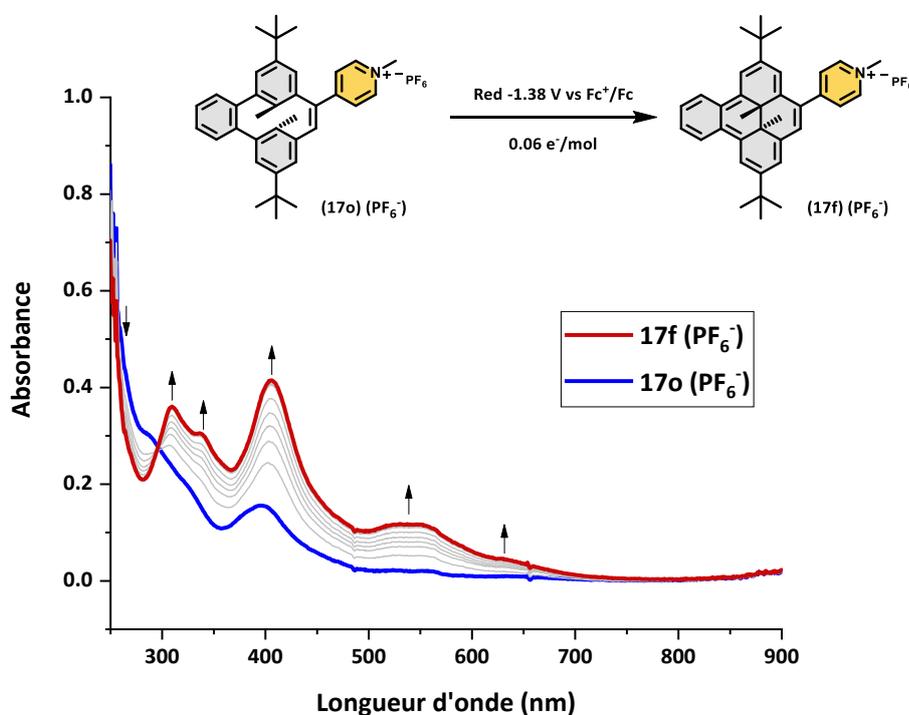
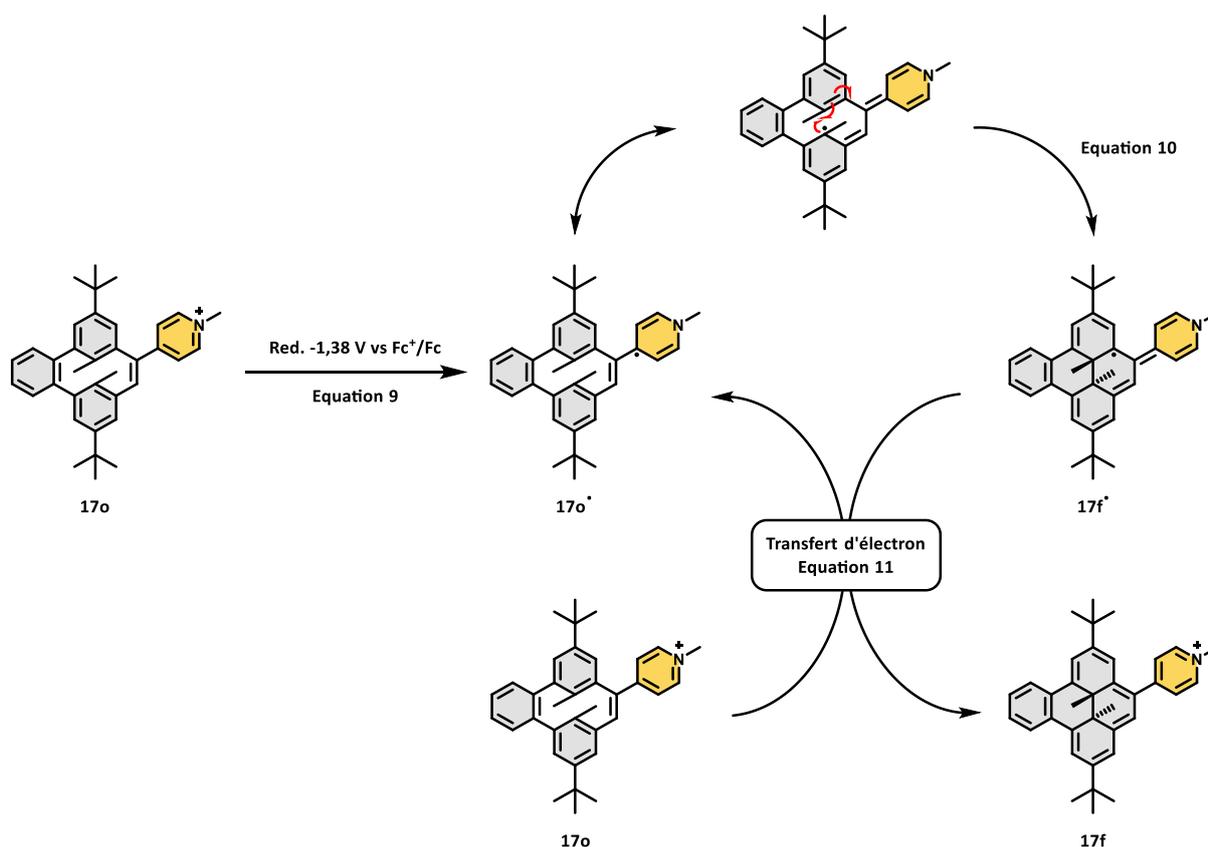


Figure 111 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis lors de la réduction d'une solution de 17o ( $\text{PF}_6^-$ ) dans l'acétonitrile. Courbe bleue : spectre initial (17o ( $\text{PF}_6^-$ )). Courbe rouge : spectre final après le passage de 0,06 électron par molécule (17f ( $\text{PF}_6^-$ )).

L'évolution des spectres d'absorption UV-Vis lors de la réduction (**Figure 111**) montre une diminution des signaux dans le domaine de l'UV au profit de nouveaux signaux dans le domaine du visible caractéristique du passage de la forme **CPD** vers la forme **DHP**. Le spectre du composé **17f** a été complètement restauré après le passage de seulement  $\sim 0,06$  électron par molécule. Ces résultats révèlent que la réaction de fermeture implique un mécanisme catalytique (**Figure 112**).



**Figure 112** : Mécanisme de cyclisation auto-catalytique de **17o** en **17f** lors de la réduction à  $-1.38$  V vs  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ .

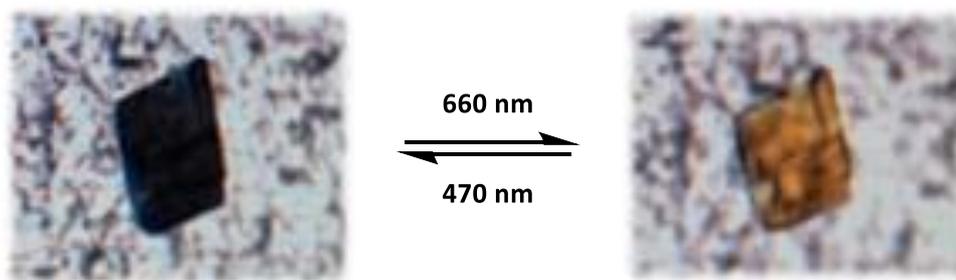
La première étape du mécanisme correspond à la réduction du dérivé **17o** (**Equation 9**). Le composé électrogénéré **17o•** s'isomérisise alors spontanément et rapidement (à l'échelle de temps de la CV) pour conduire à la forme fermée **17f•** (**Equation 10**). Cette étape est par ailleurs soutenue par des calculs DFT en symétrie brisée entrepris par le Dr. Martial Boggio Pasqua. Ces calculs placent l'isomère **17o•** à  $8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  au-dessus de **17f•** avec une barrière énergétique de seulement  $13 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . La molécule **17f•** est ensuite oxydée par le composé **17o** présent en solution (**Equation 11**) et le radical **17o•** est ensuite réintroduit dans le cycle catalytique. Le couple photochrome **17f/17o** présente donc un intérêt particulier pour le développement de systèmes multi-adressables, dans lesquels les processus d'isomérisation peuvent être induits par des stimuli optiques et électriques.

## V) Photochromisme à l'état cristallin

Il est généralement rare d'obtenir des molécules possédant des propriétés de photochromes à l'état cristallin. Quelques composés tels que les *N*-salicylidèneanilines,<sup>278</sup> certains hexaarylbisimidazoles<sup>279</sup> ou encore les dithiényléthènes<sup>73,280–282</sup> en sont capables. Il est communément admis que le photochromisme à l'état cristallin nécessite généralement un faible changement de volume et structural lors de l'isomérisation.<sup>72</sup> L'isomérisation entre les formes **DHP** et **CPD** implique usuellement une déformation importante du squelette hydrocarboné, ainsi qu'une modification importante du volume de la maille cristalline, empêchant donc le photochromisme dans le cristal. Néanmoins, le couple **17f/17o** s'est montré capable de commuter au sein d'un monocristal.

### 1) Isomérisation dans un monocristal

Des cristaux de forme prismatique de **17f** ont été obtenus par diffusion d'éther diéthylique dans l'acétonitrile. L'analyse au microscope optique a révélé la présence de types de cristaux différenciables par leurs couleurs : marron et orange. Cette différence de couleur est associée à la présence des deux isomères **17f** et **17o**. L'irradiation des cristaux marron par de la lumière visible rouge ( $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ) induit une décoloration rapide, puis l'irradiation par de la lumière bleue ( $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ ) mène à la recoloration brève de ces derniers (**Figure 113**). Ce changement de couleur est attribué à l'isomérisation entre les forme **17f** et **17o**.



**Figure 113 :** Processus de photoisomérisation du couple **17f/17o** en phase cristalline. A gauche, cristal avant irradiation (**17f**) et à droite après irradiation par de la lumière rouge à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$  (**17o**). L'irradiation du cristal orange (**17o**) par de la lumière bleue ( $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ ) permet de revenir à l'état initial (**17f**).

Le suivi de l'évolution de l'intensité de la couleur des cristaux (*cf.* partie expérimentale) de **17f** et de **17o** lors de l'irradiation soit à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$  soit à  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$  est représenté ci-dessous (**Figure 114**). Les processus d'ouverture et de fermeture se sont révélés très rapides avec respectivement des temps de demie-vie associés de  $t_{1/2} = 250 \text{ ms}$  et de  $t_{1/2} = 310 \text{ ms}$ .

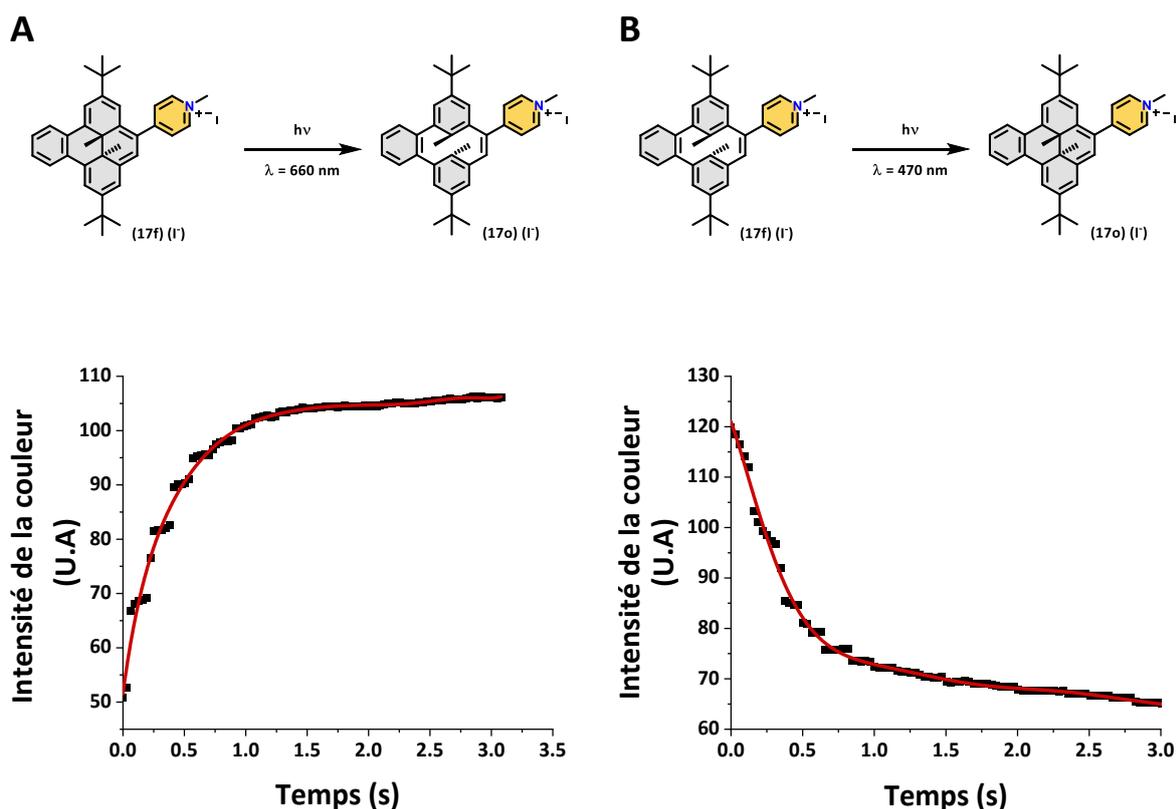


Figure 114 : A) Evolution de l'intensité de la couleur d'un cristal de 17f lors de l'irradiation à  $\lambda_{exc} = 660$  nm en fonction du temps. B) Evolution de l'intensité de la couleur d'un cristal de 17o lors de l'irradiation à  $\lambda_{exc} = 470$  nm en fonction du temps.

L'intensité de la couleur d'un cristal de **17o** a été observée sous lumière polarisée linéaire (**Figure 115**). Lorsque le polariseur et l'analyseur sont parallèle ( $\theta = 0^\circ$ ), le cristal apparaît jaune clair tandis qu'à  $\theta = 90^\circ$ , la couleur devient rouge. Ces propriétés d'anisotropie optique signifient que les molécules sont agencées de manière régulière au sein du cristal. Le paramètre d'ordre est défini par la relation suivante :

$$P = \frac{A_{||} - A_{\perp}}{A_{||} + 2A_{\perp}}$$

$A_{||}$  est l'absorbance à  $\theta = 0^\circ$  et  $A_{\perp}$  l'absorbance à  $\theta = 90^\circ$ . Dans nos cristaux, le paramètre d'ordre a été estimé à  $P = 0,91$ . Par spectroscopie UV-Vis, aucun changement n'a été observé lors de l'irradiation ( $\lambda_{exc} = 660$  nm) d'une poudre ou une pastille du composé **17f** dans le KBr. Ces expériences et la haute valeur d'arrangement ( $P$ ) dans le cristal signifient que l'isomérisation a lieu seulement en phase monocristalline.<sup>280</sup>

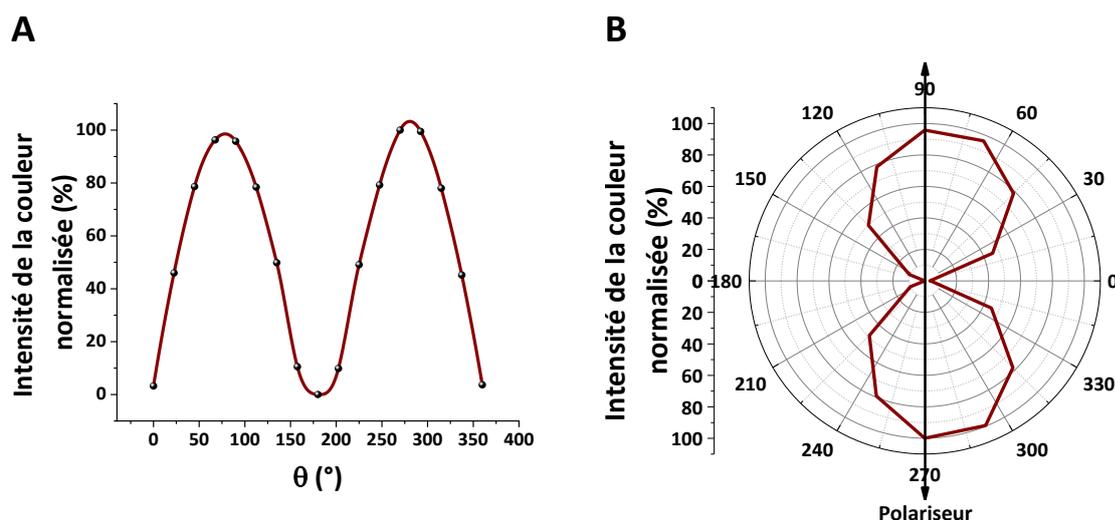


Figure 115 : A) Intensité de la couleur normalisée sous lumière polarisée en fonction de l'angle de rotation du cristal ( $\theta$ ). B) Graphique en coordonnées polaires de l'intensité de la couleur normalisée sous lumière polarisée en fonction de l'angle de rotation du cristal ( $\theta$ ).

Les structures des composés **17f** et **17o** ont été confirmées par diffraction des rayons X sur un monocristal (**Figure 116**). Les données de l'analyse aux rayons X sont récapitulées dans le Tableau 18. Les deux formes **17f** et **17o** cristallisent selon un système monoclinique dans un groupe d'espace *Cc*. Les mailles des composés **17f** et **17o** affichent des géométries semblables avec des distances *a*, *b* et *c* et des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  quasiment identiques. Par conséquent les deux mailles possèdent des volumes comparables  $V = 3117,91 \text{ \AA}^3$  et  $V = 3095,89 \text{ \AA}^3$  pour les molécules **17f** et **17o** respectivement. La distance entre les groupes méthyles internes a été estimée à  $3,90 \text{ \AA}$  et à  $4,15 \text{ \AA}$  respectivement pour la forme fermée et ouverte. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental obtenue par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz qui donne des distances de  $3,98 \text{ \AA}$  et de  $4,17 \text{ \AA}$ .

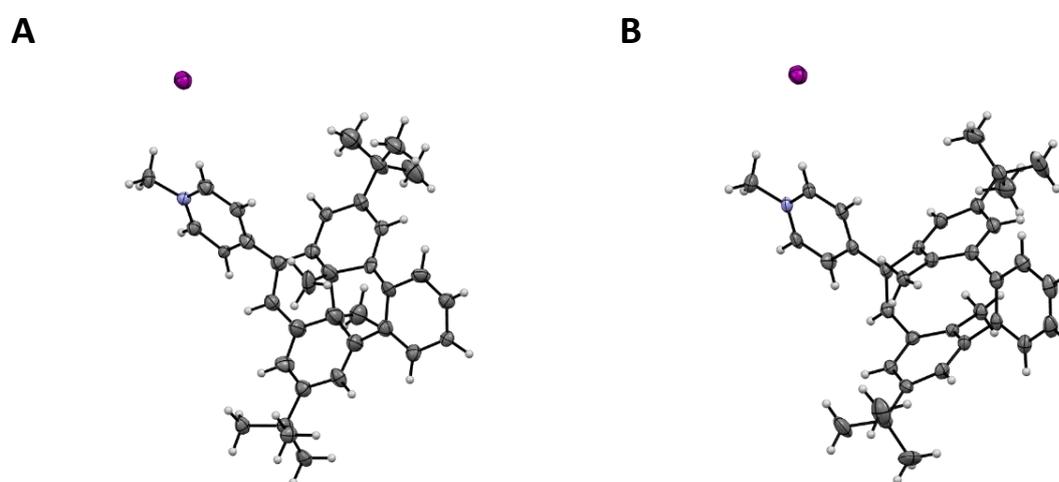


Figure 116 : Structures moléculaires de **17f** (A) et de **17o** (B) déterminées par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

Tableau 18 : Récapitulatifs des données cristallographiques des formes **17f** et **17o**.

<b>17f (I)</b>		<b>17o (I)</b>	
Formule	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> NI	Formule	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> NI
Masse molaire	613.59	Masse molaire	613.59
Système cristallin	Monoclinique	Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	Cc	Groupe d'espace	Cc
a (Å)	10.136(2)	a (Å)	10.076(2)
b (Å)	40.566(8)	b (Å)	40.454(8)
c (Å)	7.7088(15)	c (Å)	7.7215(15)
$\alpha$ (°)	90	$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	100.37(3)	$\beta$ (°)	100.38(3)
$\gamma$ (°)	90	$\gamma$ (°)	90
Volume (Å <sup>3</sup> )	3117.91	Volume (Å <sup>3</sup> )	3095.89
D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.307	D <sub>x</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	1.316
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	1.051	$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	1.058
Dim. du cristal (mm)	0.22 x 0.22 x 0.06	Dim. du cristal (mm)	0.22 x 0.22 x 0.06
T (K)	200	T (K)	200
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	2.008 - 27.493	$\theta_{\min} - \theta_{\max}$ (°)	2.550 - 27.496
nb. de rflns. coll	6899	nb. de rflns. coll	6706
Données/Restrictions/ Paramètres	6899 / 1648 / 693	Données/Restrictions/ Paramètres	6706 / 2 / 352
R (I) <sup>a</sup> all/R[I>2 $\sigma$ (I)]	0.0383 / 0.0351	R (I) <sup>a</sup> all/R[I>2 $\sigma$ (I)]	0.0378 / 0.0332
Qualité d'ajustement S	1.073	Qualité d'ajustement S	1.089
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.358 / 1.185	$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.515 / 0.704

Les analyses par diffraction des rayons X indiquent que les positions des formes **17f** et **17o** restent quasiment inchangées lors des isomérisations (**Figure 117**). Seule une perte de planéité associée à une augmentation des longueurs transannulaires carbone-carbone ( $q$ ) est observée. Cette faible différence assortie d'un modeste changement des paramètres de maille entre les deux isomères **17f** et **17o** explique l'isomérisation en phase monocristalline.

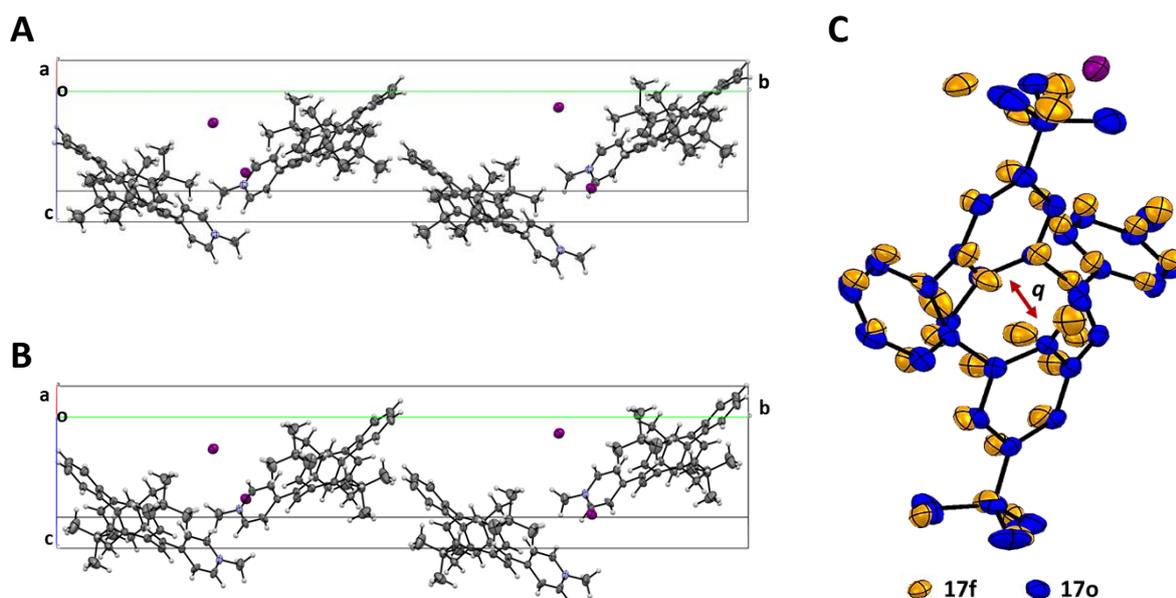


Figure 117 : A) Empilement cristallin du composé **17f** observé selon l'axe b. B) Empilement cristallin du composé **17o** observé selon l'axe b. C) Superposition des structures cristallographiques des isomères **17f** (jaune) et de **17o** (bleu). Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

L'étude par diffraction des rayons X nous a permis de déterminer les taux de conversion des réactions de photo-commutation (**Tableau 19**). La réaction d'ouverture dans le diffractomètre s'est révélée être quantitative après quelques secondes (**17f** → **17o**), tandis que la réaction de fermeture (**17f** → **17o**) affiche un taux de conversion à l'équilibre photo-stationnaire (PSS) de 18%. Cette faible conversion est due à un effet d'écran causé par la coloration du cristal lors de la formation de l'isomère **DHP**, empêchant le passage des photons dans le cœur du cristal. Ce taux de conversion maximal déterminé au PSS est similaire à ce qui est trouvé dans la famille des dithiényléthènes.<sup>73</sup>

Tableau 19: Récapitulatif des taux de conversion à l'équilibre photo-stationnaire (PSS) en fonction du temps (t) et de la longueur d'onde d'exposition ( $\lambda_{exc}$ ).			
	$\lambda_{exc}$ (nm)	t (s) <sup>[a]</sup>	PSS (%) <sup>[b]</sup>
<b>17f</b> → <b>17o</b>	660	10	100
<b>17o</b> → <b>17f</b>	470	10	12
<b>17o</b> → <b>17f</b>	470	120	17
<b>17o</b> → <b>17f</b>	470	1200	18

[a] Temps d'exposition du cristal à  $\lambda_{exc}$  [b] Taux de conversion à l'équilibre photo-stationnaire.

Le retour entre les formes ouverte et fermée (**17o** → **17f**) a été aussi réalisé de manière thermique. Pour cela un monocristal de **17o** a été réchauffé à T = 40 °C dans l'obscurité pendant 7 jours. A l'issue de l'expérience, une conversion de 20% a été estimée. Ce faible rendement a été expliqué par la haute sensibilité à la lumière du composé **17f** qui a tendance à s'isomériser lors de l'acquisition par diffraction des rayons X.

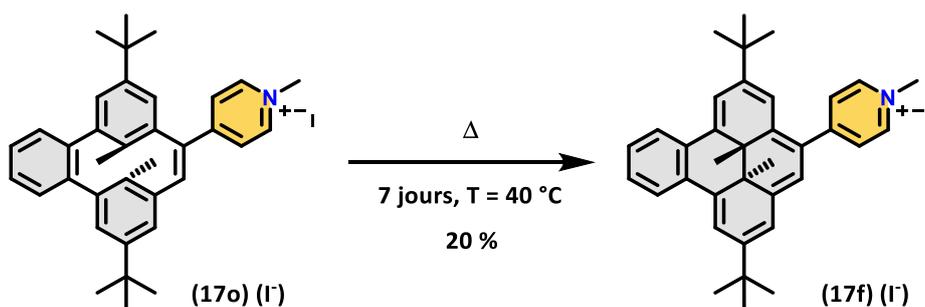


Figure 118 : Processus d'isomérisation à l'état cristallin entre **17f** et **17o** induit par un stimulus thermique (T = 40 °C).

De façon intéressante, les composés **17f** et **17o** présentent deux énantiomères pouvant cristalliser. L'analyse par spectroscopie de dichroïsme circulaire (CD) d'une solution obtenue par dissolution des cristaux, du filtrat de cristallisation et de la poudre de **17f** ne montre aucun signal. Ces expériences indiquent que chaque énantiomère cristallise à la même vitesse.

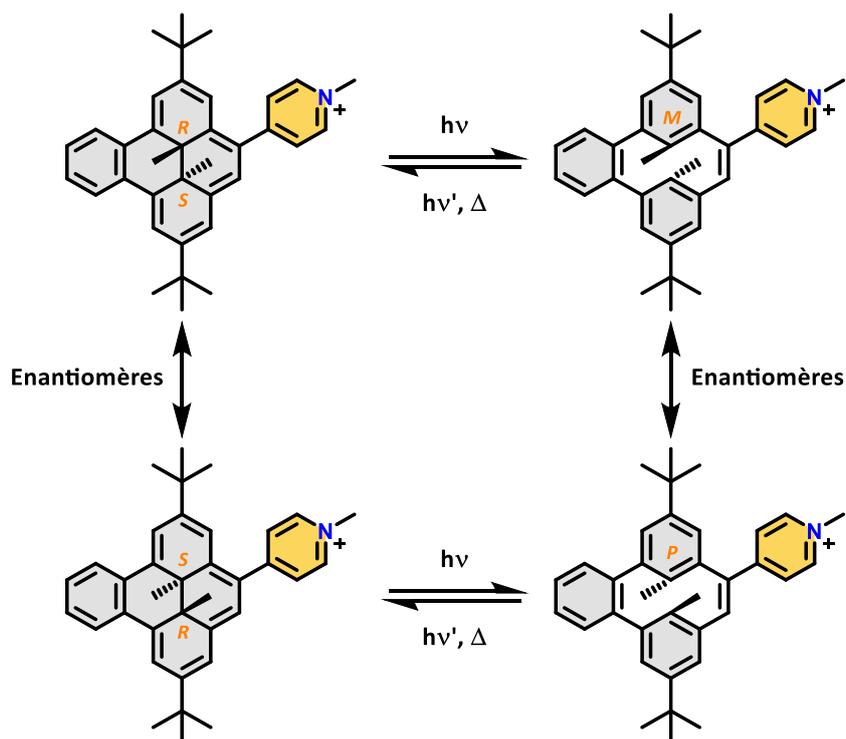


Figure 119 : Réactions d'isomérisation, relation d'énantiomérisation et descripteurs chiraux entre les molécules **17f** et **17o**.

La spectroscopie  $^1\text{H RMN}$  a permis de confirmer cette affirmation. L'addition de  $\Delta$ -tris[3,4,5,6-tétrachlorobenzène-1,2-diolo]tris[tétrachlorobenzène-1,2-bis(olato)]phosphate de tétrabutylammonium ( $\Delta$ -Trisphate) à des solutions de cristaux, du filtrat de cristallisation et de la poudre de **17f** a permis de former deux diastéréoisomères différenciables par spectroscopie  $^1\text{H RMN}$  (Figure 120).

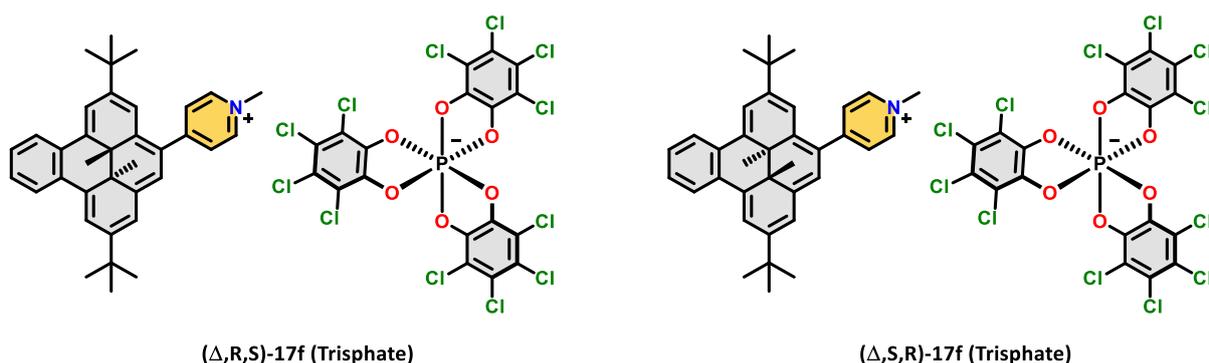


Figure 120 : Deux différents diastéréoisomères obtenus lors de l'ajout de  $\Delta$ -Trisphate à des solutions de **17f**.

L'analyse des différents spectres  $^1\text{H RMN}$  indique que les diastéréoisomères  $(\Delta,R,S)$ -**17f** (Trisphate) et  $(\Delta,S,R)$ -**17f** (Trisphate) sont formés en proportion 1:1 dans les différentes solutions (Figure 121), confirmant que chaque énantiomère cristallise à la même vitesse.

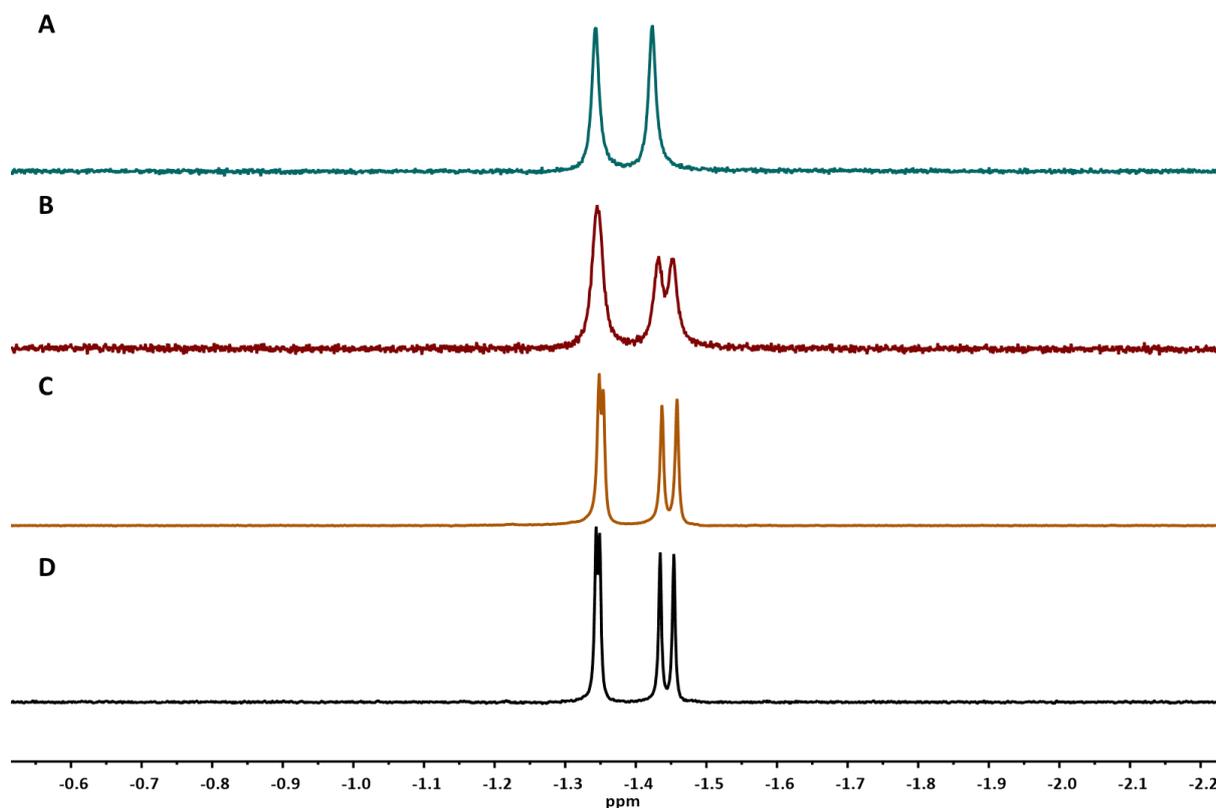


Figure 121 : Spectres partiels RMN  $^1\text{H}$  des différentes solutions de **17f** dans le dichlorométhane deutéré (zone des groupes méthyles internes). A) Solution de la poudre de **17f** avant ajout de  $\Delta$ -Trisphate. B) Solution de la poudre de **17f** après ajout de  $\Delta$ -Trisphate. C) Solution de cristaux dissous de **17f** avec du  $\Delta$ -Trisphate. D) Solution du filtrat de cristallisation de **17f** avec du  $\Delta$ -Trisphate.

## 2) Rationalisation de l'isomérisation à l'état solide

Nous avons expliqué précédemment que le processus de photochromisme est possible en phase monocristalline grâce à un léger mouvement des atomes, associé à un modeste changement des paramètres de mailles. Ces faibles différences peuvent s'expliquer par la fusion sur la face [e] d'une unité benzo. En effet, l'addition de cette dernière induit une perte de planéité de la forme fermée (**Figure 122**). Le composé **DHP** non substitué **6f** montre une torsion de cycle de seulement  $0,9^\circ$  tandis que l'insertion d'un groupement benzo dans le dérivé **14f** affiche une distorsion de  $10,4^\circ$ .<sup>283</sup> Ce phénomène est amplifié par la substitution d'un groupement méthylpyridinium dans la molécule **17f**. On observe une déformation notable de  $35,4^\circ$ . L'optimisation de la géométrie de **17f** par des calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz estime une déformation de seulement  $9,9^\circ$ . Ces écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux suggèrent que la déformation dans **17f** provient de l'empilement des molécules dans la maille élémentaire.

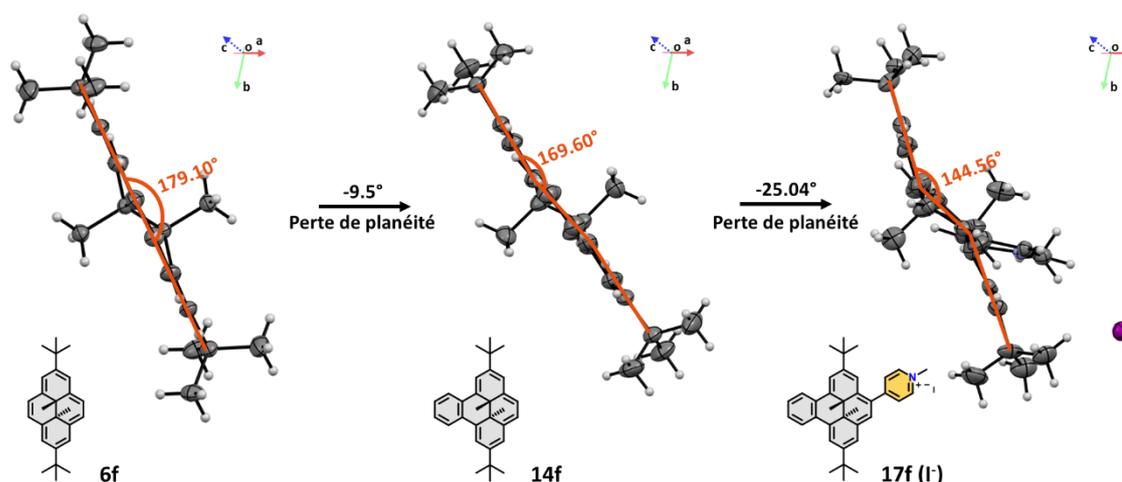


Figure 122 : Structures moléculaires des composés **6f**, **14f** et **17f** déterminées par diffraction des rayons X et représentation de la perte de planéité entre ces différents dérivés. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

La déformation importante dans la molécule **17f** permet une pré-organisation du système dans une forme de « pseudo-chaise » similaire à la géométrie de la forme ouverte **17o**. Ce préarrangement structural limite ainsi le mouvement des atomes nécessaire pour l'isomérisation, et explique également la rapidité du processus photochimique à l'état cristallin. Le couple photochrome **17f/17o** représente à notre connaissance l'unique exemple de photochrome tout-visible fondé sur le système **DHP/CPD** à l'état solide.

### 3) Résistance à la fatigue

#### A) Résistance à la fatigue dans un cristal épais

La réversibilité et la résistance à la fatigue du couple **17f/17o** en phase cristalline ont été étudiées. Pour cela, un cristal relativement épais de dimension 0,22 x 0,22 x 0,06 mm a été alternativement irradié par de la lumière visible à 660 nm et 470 nm à température ambiante sous atmosphère aérobie. La stabilité du système a été évaluée par la mesure de l'intensité de la couleur du cristal en fonction du nombre de cycles (**Figure 123**). Lors de l'expérience, aucun changement de la forme du cristal n'a été observé, en accord avec le faible changement de volume entre les mailles élémentaires de **17f** et **17o**. Aucune dégradation significative du cristal n'a été observée et les propriétés de photochromisme sont conservées au cours de l'expérience.

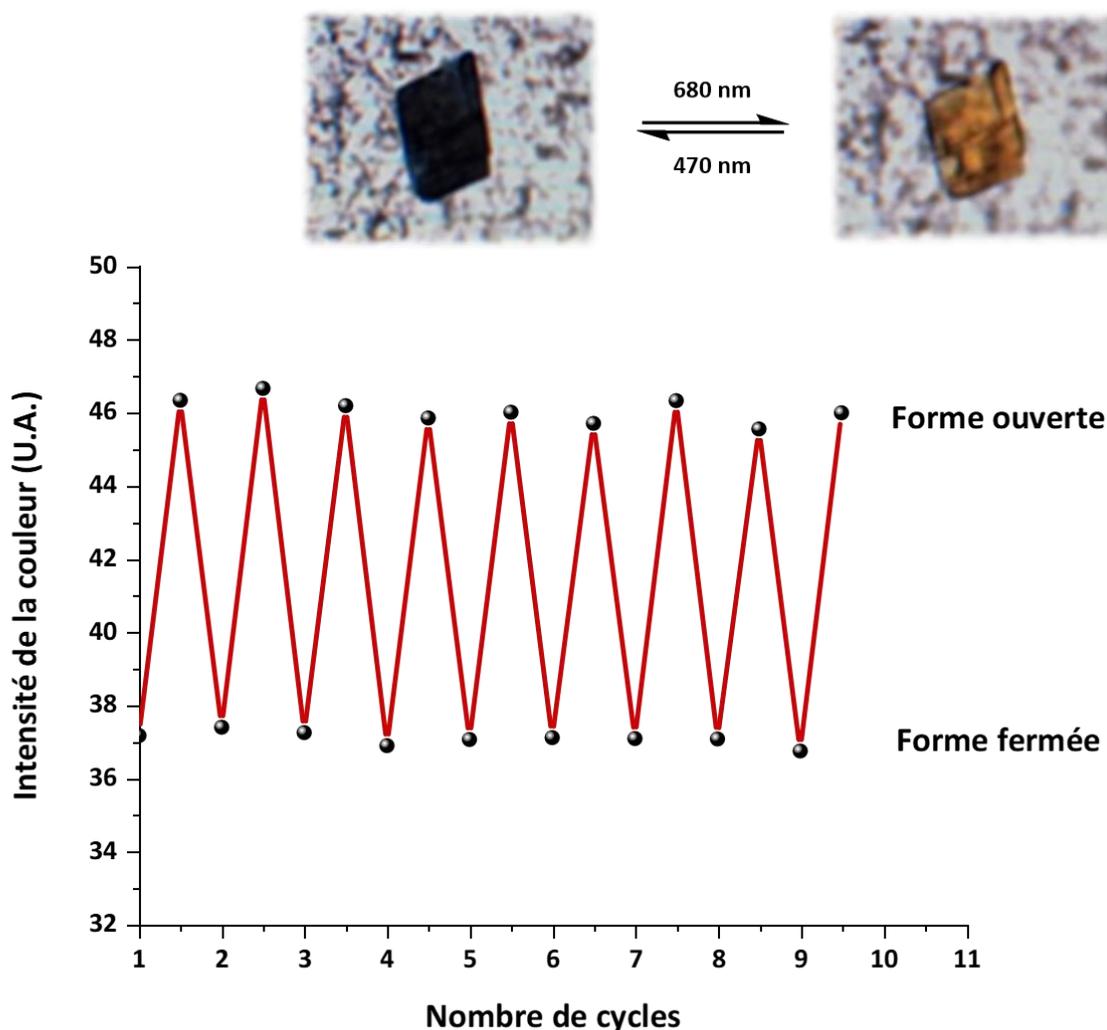


Figure 123 : Résistance à la fatigue du couple photochrome 17f/17o dans un monocristal de dimension 0,22 x 0,22 x 0,06 mm. Ce graphique montre l'évolution de l'intensité de la couleur du cristal lors d'irradiations alternées à  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$  et  $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ .

### B) Résistance à la fatigue dans un cristal fin

L'irradiation alternée par de la lumière visible à 660 nm et 470 nm à température ambiante d'un cristal relativement fin, de dimensions 0,5 x 0,5 x 0,01 mm, affiche un comportement différent. Les images obtenues par microscopie optique du cristal à l'issue de chaque irradiation sont compilées ci-dessous (**Figure 124**). Au cours de l'expérience, le cristal subit un cisaillement horizontal associé à une amplification des défauts cristallins au cours des cycles d'irradiation. Le cristal fin étant plus fragile que celui épais, il subit une dégradation plus prononcée. Toutefois, malgré l'altération du cristal, les propriétés de photochromisme sont toujours présentes au cours de l'expérimentation.

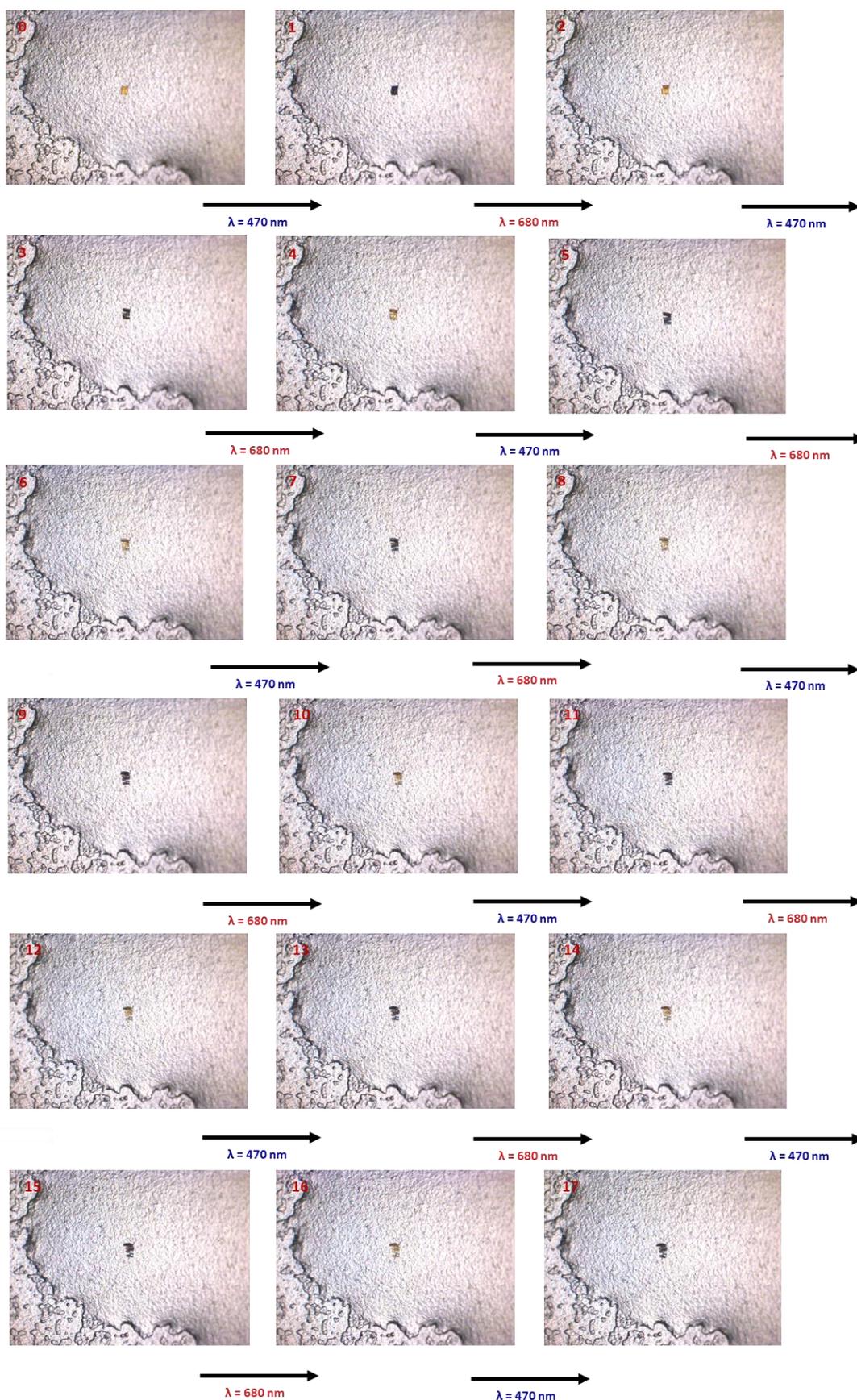


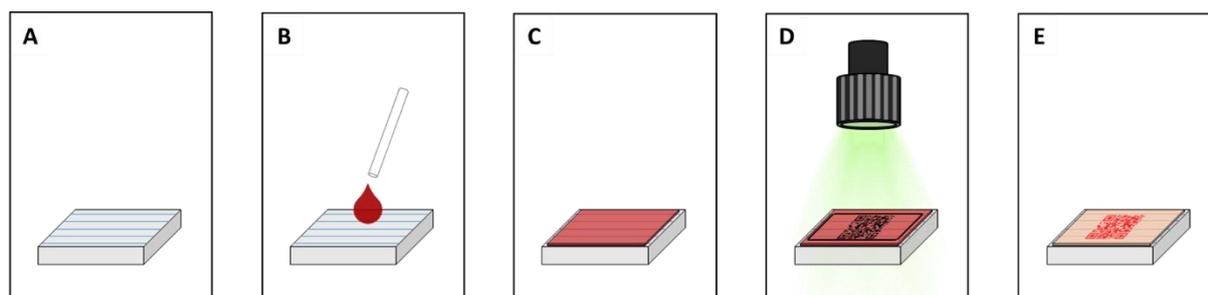
Figure 124 : Images obtenues par microscopie optique d'un cristal relativement fin de dimension  $0,5 \times 0,5 \times 0,01 \text{ mm}$  lors d'irradiations alternées à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{exc}} = 470 \text{ nm}$ .

## VI) Photochromisme dans une matrice polymère

La fabrication de matériaux « intelligents » stimulables par de la lumière est de grand intérêt dans plusieurs domaines comme par exemple dans l'électronique moléculaire<sup>284</sup> ou encore pour le stockage d'information.<sup>31</sup> La géométrie particulière des dérivés benzo et le faible changement de volume lors de l'isomérisation ont été mises à profit pour la conception de matériaux photochromes.

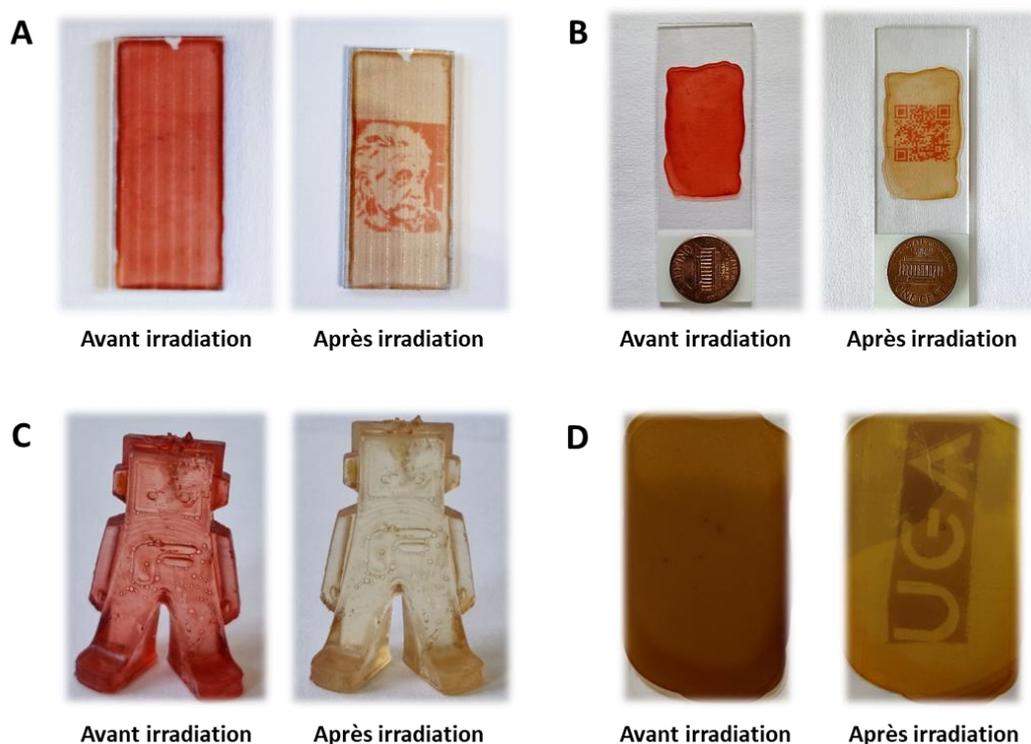
### 1) Isomérisation dans une matrice polymère

Des films polymères de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dans lesquels les composés **6f**, **7f**, **14f** et **17f** ont été dispersés ont été préparés. Pour cela, du PMMA et les différents dérivés photochromes (ratio 95:5 massique) ont été dissous dans du chloroforme à 80 °C pendant une heure. Des gouttes des différentes solutions ont été déposées sur des plaques de verre (technique de drop casting, **Figure 125**). Le séchage à l'air ambiant a permis d'obtenir des films polymères de **6f**, **7f**, **14f** et **17f**.



**Figure 125** : Préparation des films polymères de PMMA sur un substrat de verre par technique de drop casting. A) Plaques de verre avant dépôt. B) Dépôt d'une goutte et étalement du polymère contenant le photochrome dispersé. C) Séchage du polymère. D) Irradiation de la plaque avec un calque. E) Plaque après irradiation.

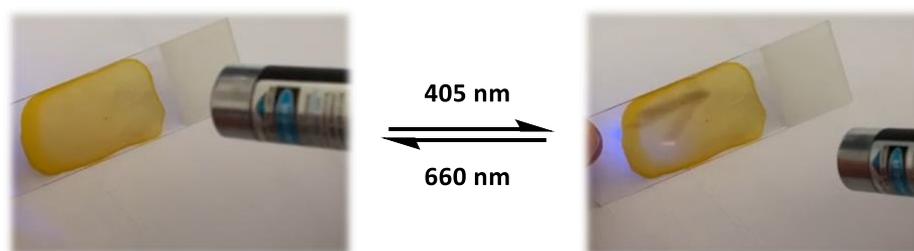
La conversion entre les formes **DHP** et **CPD** a été vérifiée par irradiation avec de la lumière visible des plaques des molécules **6f**, **7f**, **14f** et **17f**. Tandis que les composés **6f** et **7f** ne présentent aucune propriété de photochromisme, une décoloration rapide des films polymères des composés **14f** et **17f** a été observée. Ce changement de couleur est conforme à l'isomérisation des formes ouvertes **14f** et **17f** vers leurs isomères **14o** et **17o**. Pour les deux photochromes **14f** et **17f**, la conversion photochimique s'est avérée efficace lors de leur irradiation sur leurs bandes de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) avec des LED monochromatiques (respectivement  $\lambda_{exc} = 505$  nm et  $\lambda_{exc} = 660$  nm). L'utilisation de calques ou d'un vidéoprojecteur permet d'irradier sélectivement certaines zones du polymère, permettant un chiffrement binaire de la plaque (forme **DHP** = 1 et forme **CPD** = 0) (**Figure 126**).



**Figure 126** : Différents échantillons de films de PMMA des composés **14f** et **17f** avant et après irradiation à respectivement 505 nm et 660 nm. A) Photographie d'une plaque du composé **14f** avant et après irradiation avec un calque représentant le portrait d'Albert Einstein ( $l = 1$  cm). B) Photographie d'une plaque du composé **14f** avant et après irradiation avec un masque de QR code, permettant le stockage binaire d'une information dans le matériau ( $l = 2,5$  cm). C) Photographie d'un objet en 3D recouvert d'un film de PMMA contenant la molécule **14f** (obtenu par technique de dip-coating) avant et après irradiation ( $l = 1,6$  cm). D) Photographie d'une plaque du composé **17f** avant et après irradiation avec un calque du logo de l'Université Grenoble Alpes ( $l = 1$  cm)

Les réactions de fermeture de **14o** et **17o** ont été évaluées par irradiation dans le domaine de l'UV ( $\lambda_{exc} = 365$  nm). L'excitation par de la lumière UV des films de PMMA des composés **14o** et **17o** induit une détérioration instantanée des polymères et une inhibition des propriétés de photochromisme après seulement un cycle. Comme expliqué dans le chapitre précédent, l'utilisation de rayonnement UV dans la science des matériaux est souvent délétère. Néanmoins, le chauffage des polymères de **14o** et **17o** dans l'obscurité à 50 °C a permis la refermeture des photochromes pour régénérer les espèces **14f** et **17f**.

Nous avons montré dans les parties précédentes que le dérivé **17o** est capable de s'isomériser lorsqu'il est irradié par de la lumière visible bleue. La commutation d'un film de PMMA de **17o** s'est révélée très efficace quand ce dernier a été irradié soit par une LED à  $\lambda_{exc} = 470$  nm soit par un laser à  $\lambda_{exc} = 405$  nm (**Figure 127**). Le passage entre la forme **17o** et **17f** s'effectue instantanément, en accord avec les rendements quantiques quasi-quantitatifs trouvés en solution ( $\Phi_{c-o} \approx 1$  entre 400 et 470 nm).



**Figure 127** : Photographie d'un film contenant le composé **17o** déposé sur une plaque de verre. L'irradiation à  $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$  permet d'isomériser localement le composé **17o** en **17f**. Le motif peut être effacé par illumination à  $\lambda_{exc} = 660 \text{ nm}$ .

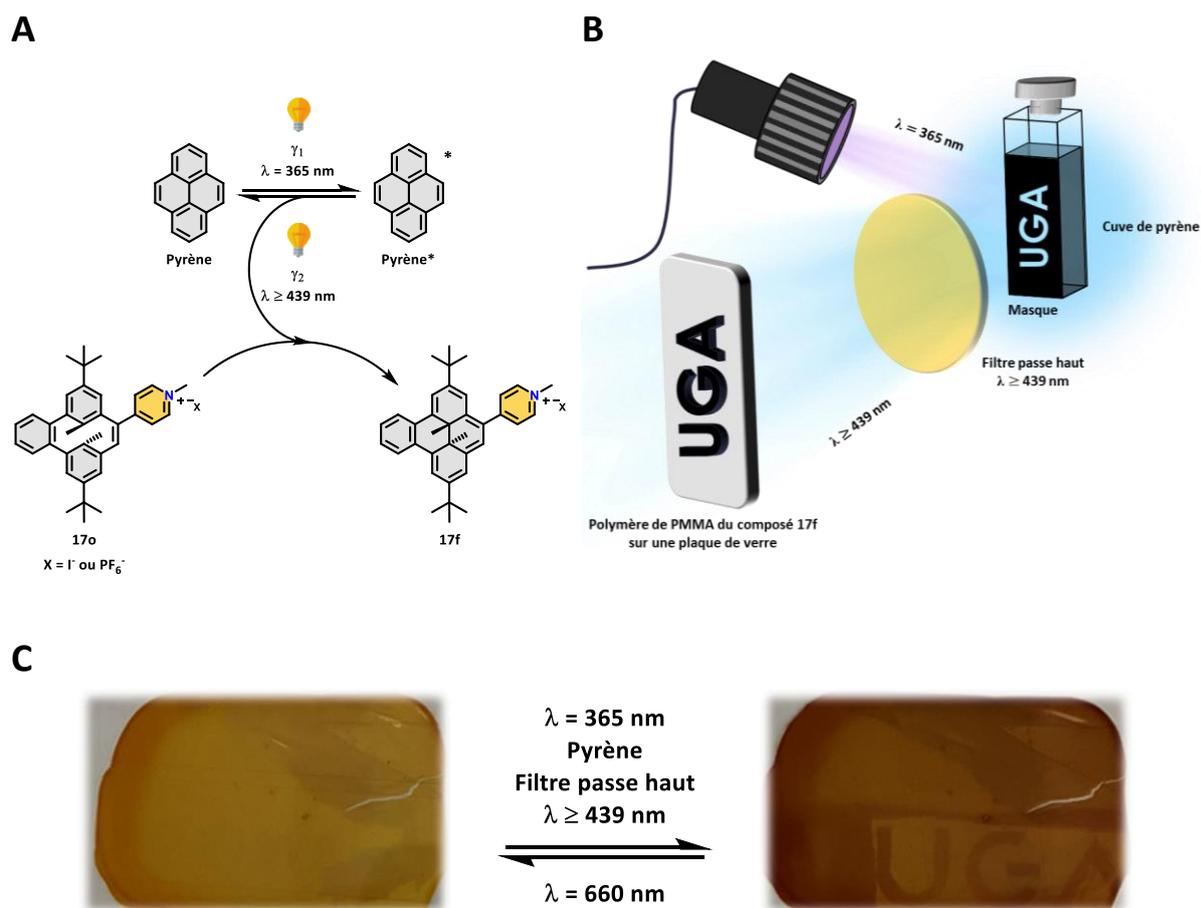
## 2) Fermeture par photo-excitation indirecte via un relai photochimique

Nous avons montré précédemment que l'irradiation des films de polymère par de la lumière UV dégrade le polymère. Toutefois, la fermeture de **17o** peut être induite par la photo-excitation indirecte dans le domaine de l'UV d'un relai photochimique sans dégradation du polymère. Certains composés fluorescents absorbent des photons dans le domaine de l'UV et se relaxent radiativement dans le domaine du visible. C'est notamment le cas du pyrène qui lorsqu'il est irradié par de la lumière UV ( $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$ ), émet des photons dans le domaine du visible (400 – 480 nm dans le cyclohexane).

La photo-excitation d'une solution de pyrène dans le cyclohexane par un photon à  $\lambda_{exc} = 366 \text{ nm}$  ( $\gamma_1$ ) a permis de générer l'état excité pyrène\* (**Equation 12**). Ce dernier peut se relaxer de manière radiative en émettant de la lumière dans le domaine du visible ( $\gamma_2$ ) (**Equation 13**). Le photon  $\gamma_2$  est ensuite absorbé par la forme ouverte **17o**, ce qui génère l'état excité **17o\*** (**Equation 14**) qui peut évoluer vers la formation de l'isomère **17f** (**Equation 15**).



L'isomérisation entre les formes **17o** et **17f** peut donc être induite par la photo-excitation indirecte dans le domaine de l'UV d'un fluorophore (pyrène) sans dégradation du film polymère de PMMA (**Figure 128**). Ce dispositif permet de protéger le polymère de la dégradation tout en mettant à profit le rayonnement UV pour engendrer la réaction de photo-isomérisation de **17o**.



**Figure 128 :** A) Représentation de l'isomérisation dans un film de PMMA entre les formes **17o** et **17f** induite par la photo-excitation d'une solution de pyrène dans le cyclohexane par de la lumière UV. B) Schéma du dispositif d'irradiation du film de PMMA du composé **17o**. L'utilisation d'un filtre passe-haut permet de sélectionner seulement des photons du domaine visible ( $\lambda \geq 439$  nm) à la sortie du masque. C) Photographie du film PMMA de la molécule **17o** avant et après irradiation dans le dispositif B.

## VII) Conclusions et perspectives

Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la préparation du dérivé donneur-accepteur **17f** et à ses propriétés de photochromisme en solution, en phase cristalline et dans une matrice polymère.

L'association d'une réaction de Diels-Alder et d'un couplage croisé pallado-catalysé a permis la fusion sur la face [e] d'une unité benzo et la substitution par un groupement méthylpyridinium sur le cœur photochrome **DHP**. Cette fonctionnalisation particulière permet à ce commutateur moléculaire **17f** d'opérer complètement dans le domaine du visible (680 nm/470 nm) entre ses formes ouvertes et fermées. L'interconversion s'effectue avec des équilibres photostationnaires quasi-quantitatifs associés à d'excellents rendements quantiques. Remarquablement, selon la nature du contre-anion, ce système est capable de fonctionner

efficacement en solvant organique ou aqueux, avec une haute résistance à la fatigue et dans des conditions aérobies. De plus, nous avons démontré que la fermeture du composé **17o** peut être déclenchée par un stimulus électrique.

Nous avons ensuite mis en évidence que le couple **17f/17o** est capable de commuter en phase solide, dans un monocristal ou dans une matrice polymère. Les études par diffraction des rayons X ont montré que la faisabilité et la rapidité de la conversion s'expliquent par un léger déplacement des atomes, assorti d'un modeste changement des paramètres de mailles lors de l'isomérisation. La création de films de PMMA contenant la molécule **17f** a permis de fabriquer un matériau photochrome œuvrant complètement dans le domaine du visible. De plus, nous avons montré que l'isomérisation entre les formes **17o** et **17f** peut donc être induite par la photo-excitation indirecte d'un relai photochimique (pyrène) dans le domaine de l'UV sans dégradation du polymère de PMMA.

En perspective, le remplacement du groupement méthyle du bras pyridinium, par des blocs fonctionnels tels que des unités d'ancrage ou des vecteurs pharmaceutiques permettra d'envisager le développement de systèmes multifonctionnels photo-stimulables. Enfin, la réactivité vis-à-vis de la lumière circulairement polarisée (CPL) des conglomerats racémiques obtenus est actuellement en cours d'étude au sein de notre laboratoire.



# Chapitre 4 : Etude de la réactivité de dérivés bromés et nitrés de diméthylldihydropyrène

## I) Introduction

Un grand nombre de recherches ont été effectuées sur le système **DHP/CPD**. Toutefois, la majorité de ces études a porté plutôt sur l'optimisation de la synthèse ainsi que la préparation d'architectures moléculaires sophistiquées, à l'instar des structures multi-photochromes de **DHP**.<sup>173,285-288</sup> Malgré l'importante variété de dérivés **DHP** synthétisés notamment par les équipes de Mitchell et Tashiro, ces composés n'ont été que très peu étudiés par rapport à d'autres familles de photochromes.<sup>161,262,269</sup> L'étude des effets de substitution sur des photochromes basés sur le système **DHP/CPD**, est la clef pour une compréhension plus approfondie des critères nécessaires à l'optimisation des processus photochimiques.

Dans la continuité des travaux exposés dans les chapitres précédents, nous proposons d'étudier l'influence des effets électroniques sur les propriétés de photochromisme, de production et de stockage du dioxygène singulet ( $^1O_2$ ) sur différentes molécules. Nous avons choisi d'étudier les effets électroniques de groupements bromo et nitro sur l'unité **DHP**. Ces composés sont représentés Figure 129.

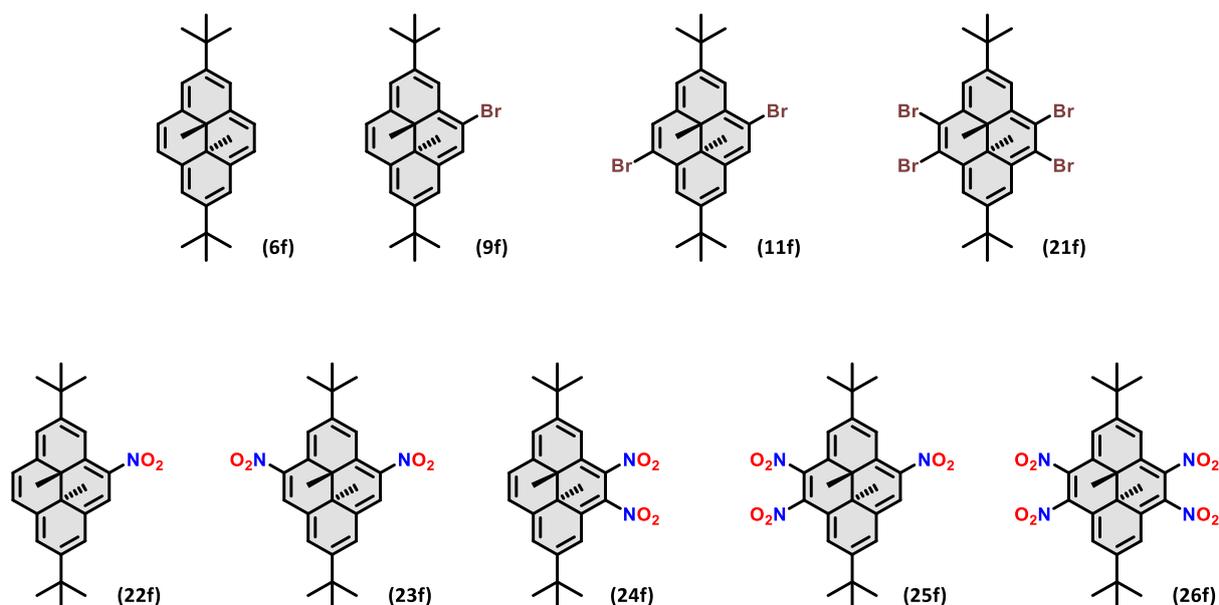


Figure 129 : Structures des composés bromés (9f, 11f, 21f), nitrés (22f, 23f, 24f, 25f et 26f) et de référence étudiés (6f).

Des études précédentes ont montré la difficulté de l'introduction de substituants très donneurs en électrons sur le cœur **DHP**.<sup>251</sup> C'est dans ce contexte que nous avons choisi d'utiliser des groupements bromés modérément électrodonneurs. Le groupement conventionnel nitro a été utilisé en tant que groupement électroaccepteur. Les propriétés physico-chimiques et de photochrome sous atmosphère inerte et aérobie des composés substitués par des groupements bromés (**9f**, **11f** et **21f**) et nitrés (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**) seront étudiées au cours de ce chapitre. Le dérivé non substitué (**6f**) sera aussi étudié pour comparaison.

## II) Synthèse des composés

### 1) Synthèse des dérivés bromés (**9f**, **11f** et **21f**)

Dans cette partie nous montrerons la synthèse des composés bromés **9f**, **11f** et **21f** par la méthode décrite par l'équipe de Mitchell.<sup>156</sup> Nous proposerons également une nouvelle voie de préparation alternative que nous avons développée.

#### A) Synthèse via la méthode décrite par l'équipe de Mitchell

Les molécules aromatiques halogénées présentent un intérêt majeur d'un point de vue synthétique, car elles entrent en jeu dans plusieurs réactions de couplage croisés tels que les réactions de Stille,<sup>289</sup> Suzuki-Miyaura,<sup>290</sup> Heck,<sup>291</sup> Sonogashira,<sup>292</sup> ou encore Buchwald-Hartwig.<sup>293</sup>

Les premières méthodes de bromation du composé **6f** décrites par l'équipe de Tashiro, reposaient sur l'utilisation de dibrome dans le tétrachlorure de carbone à température ambiante. Toutefois, la toxicité des produits ainsi que la faible sélectivité de cette méthode ont motivé le développement de nouvelles techniques de bromation du photochrome **DHP**. L'équipe de Mitchell a montré que la bromation de **6f** peut être effectuée via une réaction de substitution électrophile avec de très bonnes sélectivités (**Figure 130**).<sup>156</sup>

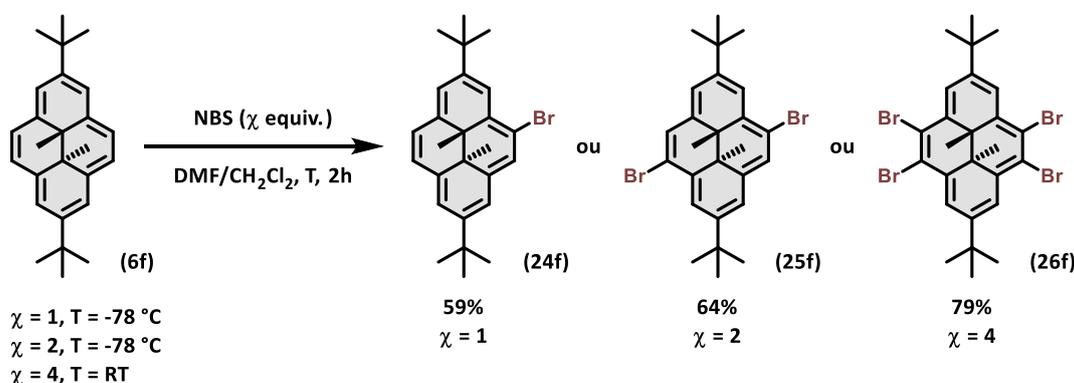


Figure 130 : Voie de synthèse proposée par l'équipe de Mitchell pour la préparation des composés **24f**, **25f** et **26f**.<sup>156</sup>

Les composés bromés **9f**, **11f** et **21f** ont été obtenus en faisant réagir le dérivé **6f** en présence de NBS (1, 2 ou 4 équivalents) dans un mélange de DMF et de dichlorométhane. Les molécules **9f**, **11f** et **21f** ont été isolées avec des rendements moyens variant de 59 à 79%.

Nous avons obtenu les structures des composés **9f**, **11f** et **21f** par diffraction des rayons X sur des monocristaux (**Figure 131**). Ces dérivés cristallisent selon un système monoclinique dans des groupes d'espace  $P2_1/c$  (**9f** et **11f**) et  $C2/c$  (**21f**). Les atomes de carbone  $sp^2$  du cœur **DHP** sont sur un même plan et la distance entre les deux atomes carbone internes  $sp^3$  est de  $\sim 1.52$  Å, ce qui est similaire aux valeurs trouvées dans d'autres dérivés **DHP**.<sup>195</sup> Les distances entre le groupement bromo et le cœur **DHP** sont de  $\sim 1.90$  Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz estimant des distances C-C de  $\sim 1.54$  Å et C-Br de  $\sim 1.93$  Å.

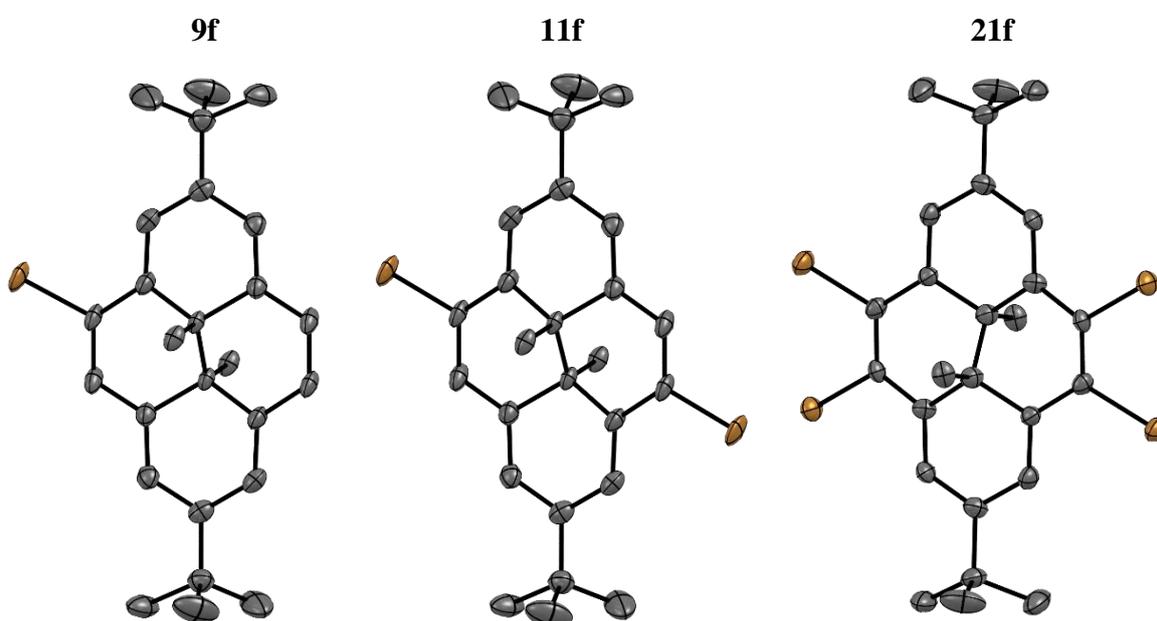


Figure 131 : Structures moléculaires des composés **9f**, **11f** et **21f**, déterminées par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

### B) Nouvelle voie de préparation

Nous proposons une nouvelle méthode de bromation faisant intervenir des ions tribromures. Le mécanisme de la réaction repose sur un équilibre chimique entre l'ion tribromure et le dibrome. Le dibrome peut ainsi réagir avec un substrat aromatique selon une réaction de substitution électrophile aromatique.



Figure 132 : Equilibre entre l'ion tribromure et le dibrome.

Des tribromures d'ammonium ont été préparés par oxydation d'ions bromures par de l'oxyde de vanadium dans un mélange de peroxyde d'hydrogène et de bromure de potassium.<sup>294</sup> Néanmoins, cette méthode génère des déchets contenant des métaux lourds. En 2005, l'équipe de Patel a proposé la synthèse d'un nouveau tribromure de pyridinium (**29**) qui peut être obtenu d'une manière plus aisée (**Figure 133**).<sup>295</sup>

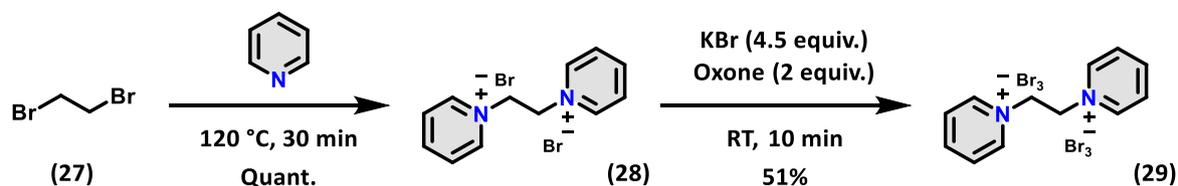


Figure 133 : Voie de synthèse proposée pour la préparation du composé **29**.<sup>295</sup>

La substitution nucléophile du 1,2-dibromoéthane (**27**) par un excès de pyridine à 120°C conduit quantitativement au dérivé **28**. Celui-ci est par la suite oxydé par une solution aqueuse d'oxone (2 equiv.) et de KBr (4.5 equiv.) pour conduire à un précipité orange correspondant à la molécule **29**. La structure du composé **29** a été confirmée par diffraction des rayons X (**Figure 134**).

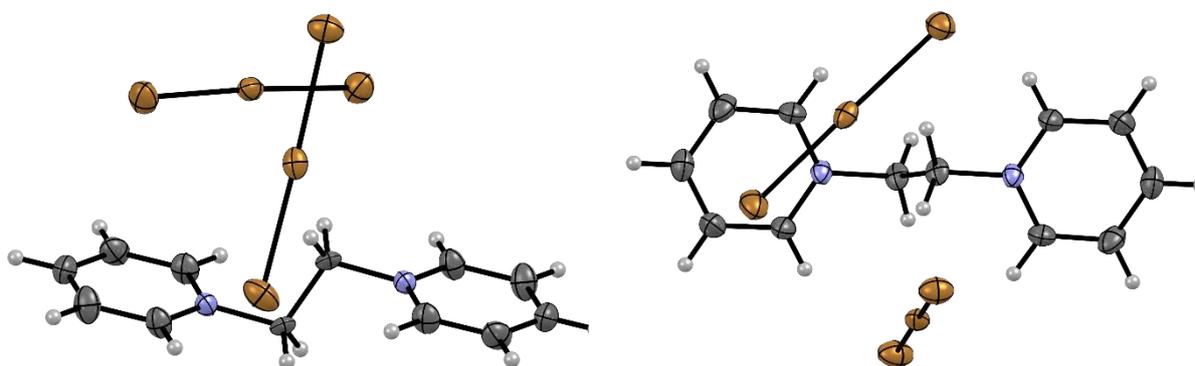


Figure 134 : Structure moléculaire du composé **29** déterminée par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

Les composés bromés **9f**, **11f** et **21f** ont été ensuite obtenus sélectivement en faisant réagir le dérivé **6f** en présence du réactif **29** (0,5, 1 ou 2 equiv.) dans l'acétonitrile. Les molécules **9f**, **11f** et **21f** ont été isolées avec des rendements quasi-quantitatifs (**Figure 135**). De façon assez intéressante, le composé **28** est un sous-produit de la réaction de bromation qui précipite au cours de la réaction. Cette molécule peut donc être récupérée et recyclée en la traitant de nouveau avec une solution aqueuse d'oxone et de KBr pour reformer le tribromure correspondant **29**.

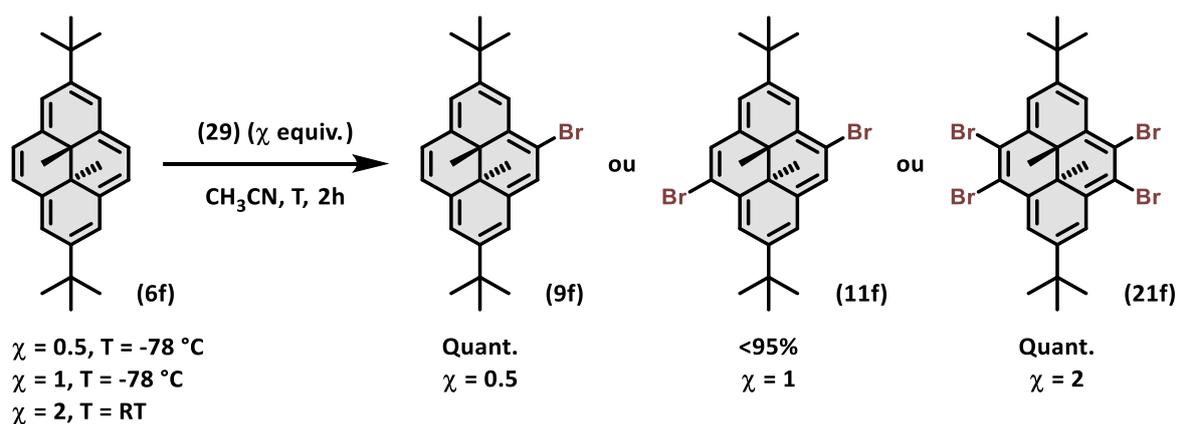


Figure 135 : Nouvelle voie de bromation en solution proposée par notre équipe pour la préparation des composés **9f**, **11f** et **21f**.

De façon remarquable, nous avons également montré que la tétrabromation peut être effectuée en phase solide (**Figure 136**). Pour cela, les composés **6f** et **29** (2 equiv.) ont été broyés soit manuellement dans un mortier soit dans un broyeur à boules haute vitesse (HSBM,  $f = 30\text{ Hz}$ ). La molécule **21f** a été isolée avec un rendement de 85% grâce à la méthode HSBM. Néanmoins, les synthèses en phase solide des dérivés **9f** et **11f** se sont révélées peu sélectives, et des mélanges complexes issus de la bromation ont été obtenus.

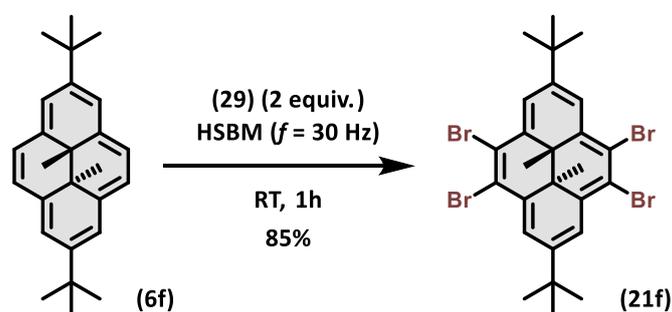


Figure 136 : Nouvelle voie de bromation en phase solide (HSBM) proposée par notre équipe pour la préparation du composé **21f**.

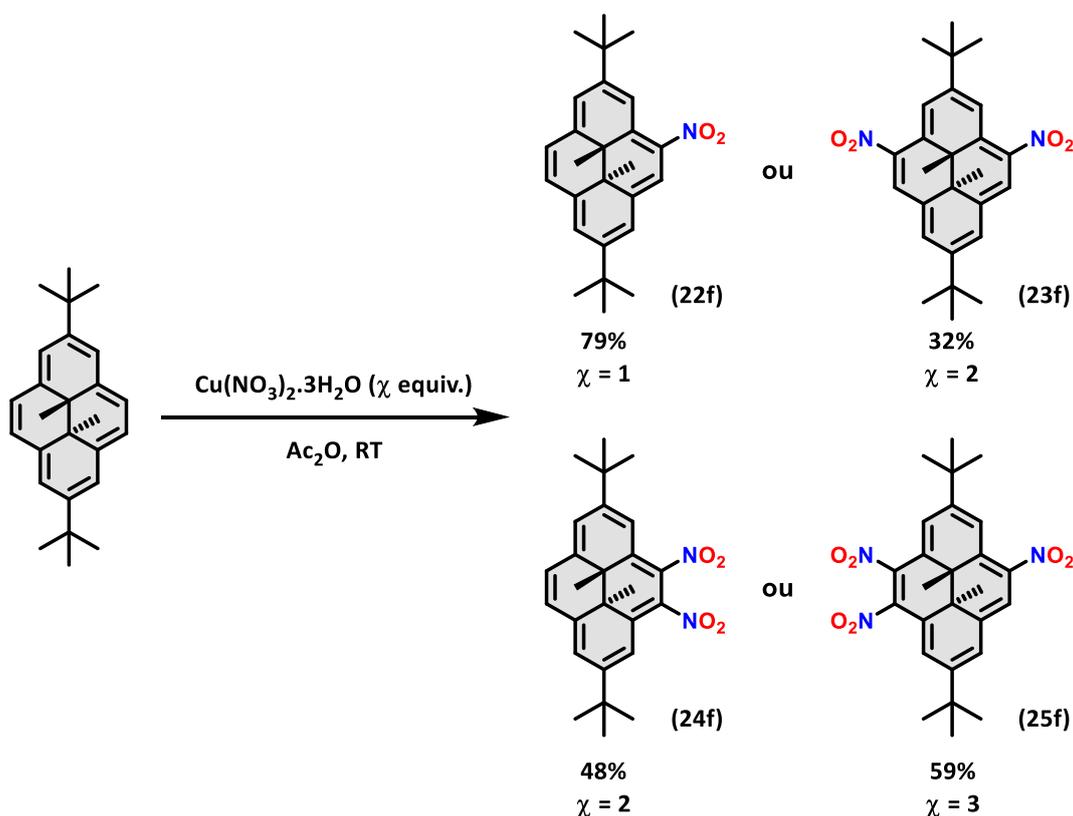
Ces nouvelles méthodes de bromation du **DHP** permettent d'avoir de meilleurs rendements comparés à ceux obtenus par la méthode de Mitchell tout en étant expérimentalement simples.

## 2) Synthèse des dérivés nitrés (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**)

Dans cette partie nous montrerons la synthèse des composés nitrés **22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f** par la méthode décrite par l'équipe de Tashiro.<sup>251</sup> Nous proposerons également une nouvelle voie de préparation alternative que nous avons développée.

### A) Synthèse via la méthode décrite par l'équipe de Tashiro

En 1995, l'équipe de Tashiro a montré que la nitration de **6f** peut être réalisée par le biais d'une substitution électrophile (**Figure 137**).<sup>251</sup> Les composés nitrés **22f**, **23f**, **24f** et **25f** ont été obtenus en faisant réagir le dérivé **6f** en présence de nitrate de cuivre(II) trihydraté (1, 2 ou 3 equiv.) dans de l'anhydride acétique. Les molécules **22f**, **23f**, **24f** et **25f** ont été isolées avec des rendements variant de 32 à 79%.



**Figure 137** : Voie de synthèse proposée par l'équipe de Tashiro pour la préparation des composés **22f**, **23f**, **24f** et **25f**.<sup>251</sup>

Les structures des composés **24f**, et **25f** ont été confirmées par diffraction des rayons X sur des monocristaux (**Figure 138**). Ces dérivés cristallisent selon un système monoclinique dans des groupes d'espace  $C2/c$  (**24f**) et  $P-1$  (**25f**). Les atomes de carbone  $\text{sp}^2$  du cœur **DHP** sont sur un même plan et les deux atomes de carbone internes  $\text{sp}^3$  sont distants de  $\sim 1,54$  Å, ce qui est similaire aux valeurs trouvées dans d'autres dérivés du **DHP**.<sup>195</sup> Les distances entre le groupement nitro et le cœur **DHP** sont de  $\sim 1,48$  Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz estimant des distances C-C de  $\sim 1,55$  Å et C-N de  $\sim 1,47$  Å. Les groupements nitro connectés au cœur photochrome adoptent des angles dièdres compris entre  $35$  et  $45^\circ$  par rapport au plan de

l'unité **DHP**, ce qui est en accord avec la structure optimisée qui donne des valeurs d'angle dièdre entre 35 et 41°.

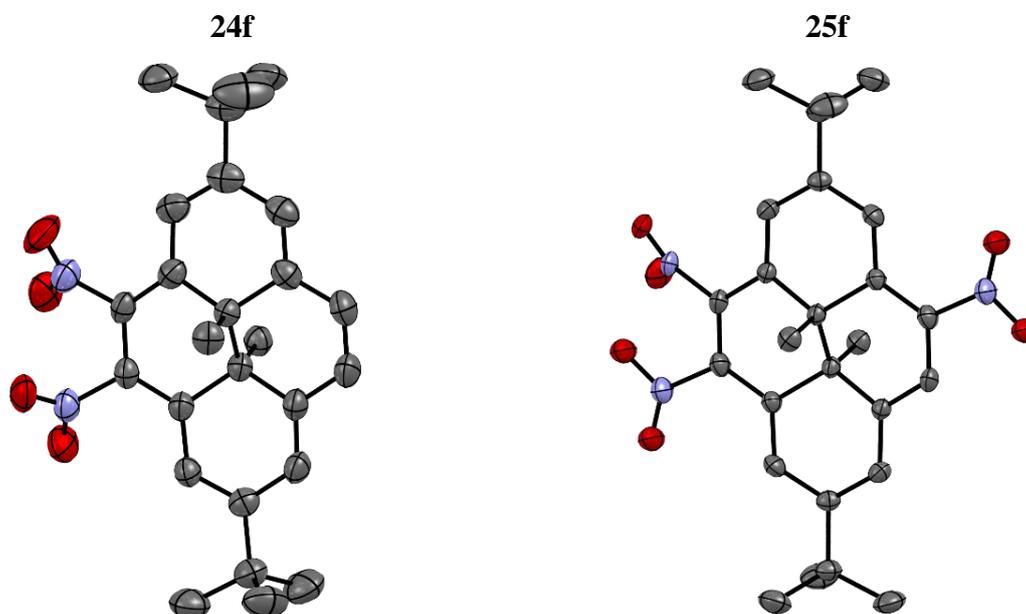


Figure 138 : Structure moléculaire des composés **24f** et **25f** déterminées par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Toutefois, cette méthode de synthèse pose un problème lorsque l'on souhaite utiliser ces molécules dans le domaine biologique, du fait de l'utilisation de cuivre cytotoxique.

### B) Nouvelle voie de préparation

Nous proposons une nouvelle méthode de nitration du photochrome **DHP** sans utilisation de métaux et de façon douce. En effet, l'utilisation de tétrafluoroborate de nitrosyle dans l'acétonitrile permet la nitration de **6f** pour obtenir les composés **22f**, **23f**, **24f** et **25f** avec des rendements compris entre 26 et 81% (**Figure 139**). De façon inédite, nous sommes parvenus à isoler le composé tétranitré **26f** avec un rendement de 30%. Nous supposons que la nitration implique une étape de substitution électrophile par  $\text{NO}^+$  suivie d'une oxydation à l'air. Toutefois, le mécanisme réactionnel précis doit être étudié plus amplement.

Par ailleurs, cette méthode présente un autre avantage : la préparation du composé **25f** peut aussi être effectuée par mécano-chimie. En effet, le broyage de la molécule **6f** en présence de 3 équivalents de  $\text{NOBF}_4$  conduit au dérivé trinitré **25f** en 10 minutes avec un rendement de 68% (**Figure 140**). Cependant, la synthèse mécano-chimique des dérivés **22f**, **23f** et **24f** s'est avérée peu sélective et conduit majoritairement au composé **25f**.

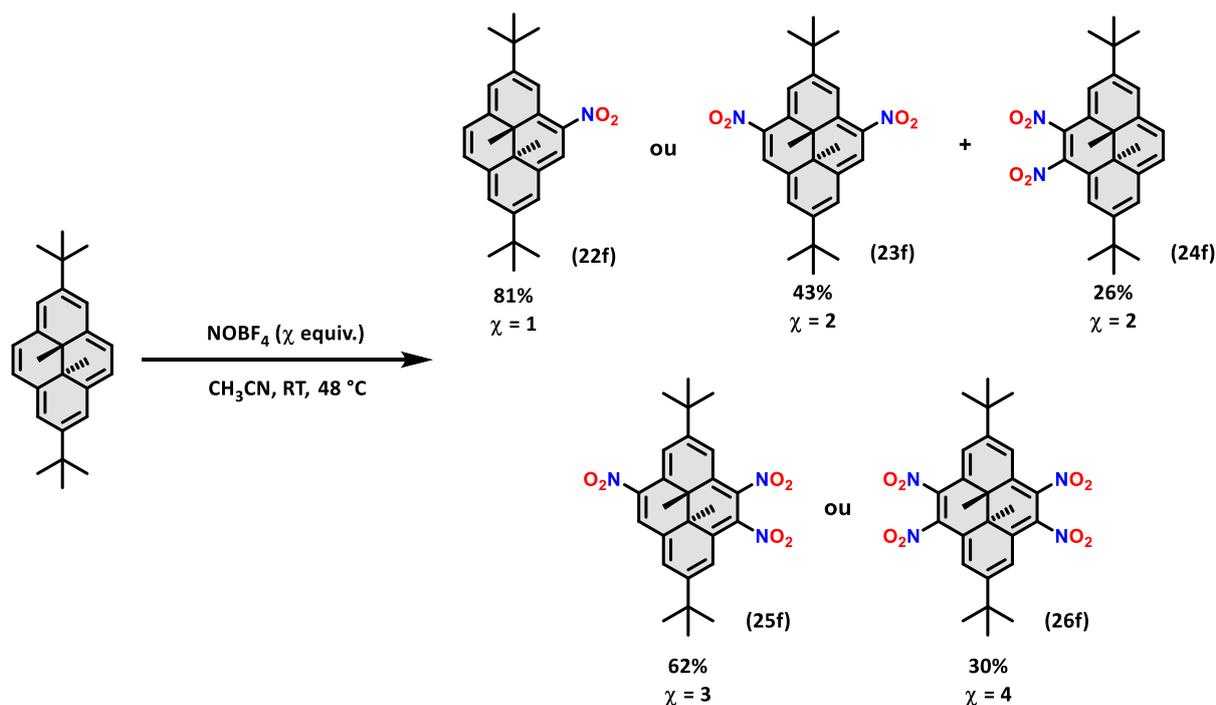


Figure 139 : Nouvelle voie de préparation des composés 22f, 23f, 24f, 25f et 26f utilisant le  $\text{NOBF}_4$  en solution.

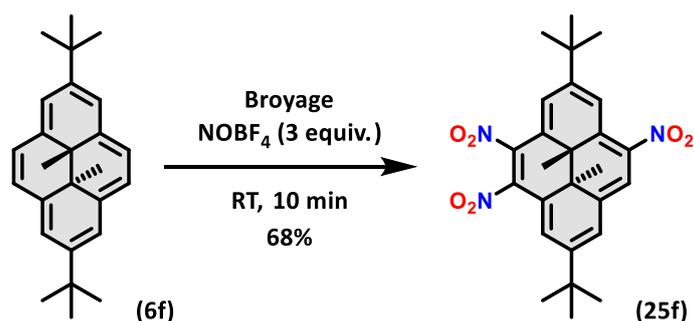


Figure 140 : Nouvelle voie de préparation de 25f par mécano-chimie.

La structure du composé **26f** a été confirmée par diffraction des rayons X (**Figure 141**). Cette molécule cristallise selon un système monoclinique dans un groupe d'espace  $P-1$ . Les atomes de carbone  $\text{sp}^2$  du cœur **DHP** sont sur un même plan et les deux atomes de carbone internes  $\text{sp}^3$  sont distants de 1,53 Å. Les distances entre le groupement nitro et le cœur **DHP** sont de ~1,47 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz estimant des distances C-C de 1,55 Å et C-N de 1,47 Å. Les groupements nitro connectés au cœur photochrome adoptent des angles dièdres importants de 44,2 et 62,5° par rapport au plan de l'unité **DHP**, ce qui est en accord avec la structure optimisée qui donne des valeurs d'angle dièdre de 43,1 et 45,4°.

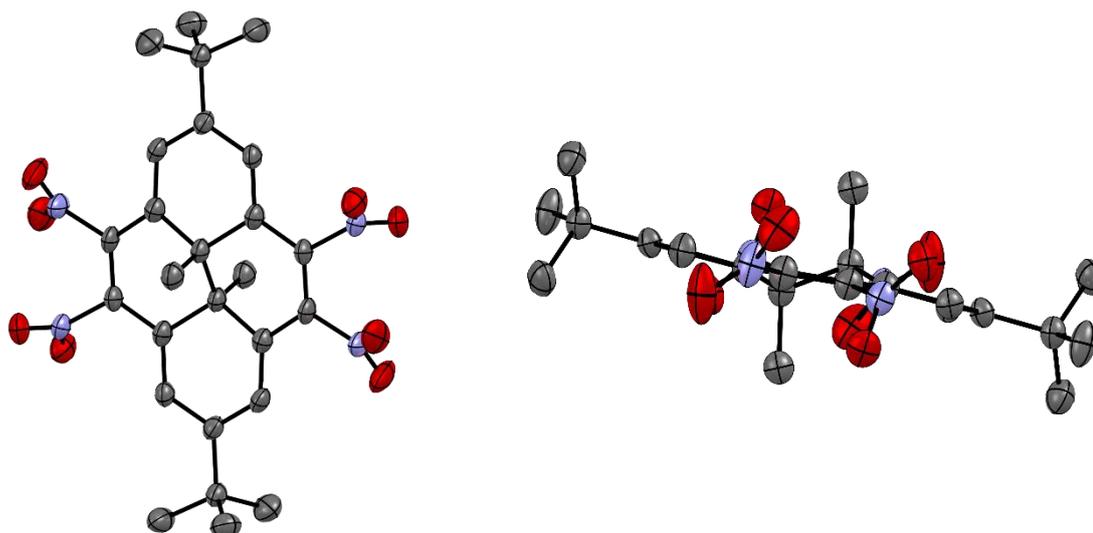


Figure 141 : Structure moléculaire de **26f** déterminée par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

### III) Etudes et caractérisations sous atmosphère inerte

#### 1) Caractérisation par RMN $^1\text{H}$

Les composés bromés et nitrés ont été caractérisés par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et par spectrométrie de masse à haute résolution (*cf.* partie expérimentale). Les spectres RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré affichent plusieurs signaux à bas champs (7-10) attribués aux hydrogènes aromatiques du cœur **DHP**. Les singulets vers  $\sim 1,7$  ppm sont assignés aux groupements tertibutyles (*t*Bu). Comme à l'accoutumée, les protons internes méthyléniques sont observables dans la zone négative (-2 à -4 ppm). De façon assez intéressante, des signaux à très bas champs sont retrouvés à 9,71 et à 9,62 ppm respectivement pour les molécules nitrées **22f** et **23f**. Ces hauts déplacements sont le résultat d'effets inductifs et mésomères liés à l'ajout de groupements nitro, qui sont moins prononcés dans le cas des composés **24f**, **25f** et **26f**. Cette différence s'explique par le fait que les groupements nitro s'encombrent mutuellement. Les déplacements chimiques des composés bromés **9f**, **11f** et **21f** sont similaires à ceux retrouvés pour la molécule non substituée **6f**. Néanmoins, on observe un léger déblindage des signaux des groupes méthyles internes des molécules **9f**, **11f** et **21f** par rapport au composé non substitué **6f**. Ces observations indiquent que l'effet électronique majoritaire dans le cas des dérivés bromés du **DHP** est inductif plutôt que mésomère.

Enfin, les ions moléculaires trouvés par spectrométrie de masse haute résolution sont en accord avec les masses théoriques calculées. Ces données confirment les structures des composés bromés (**9f**, **11f** et **21f**) et nitrés (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**).

## 2) Caractérisation par spectroscopie UV-Visible et calculs TD-DFT

Les différents dérivés ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-Vis en association avec des calculs théoriques. Les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) ou dans l'acétonitrile (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**). Les spectres d'absorption UV-Vis expérimentaux des différents composés ont été collectés puis superposés (**Figure 142**) et les données associées ont été résumées ci-dessous (**Tableau 20**).

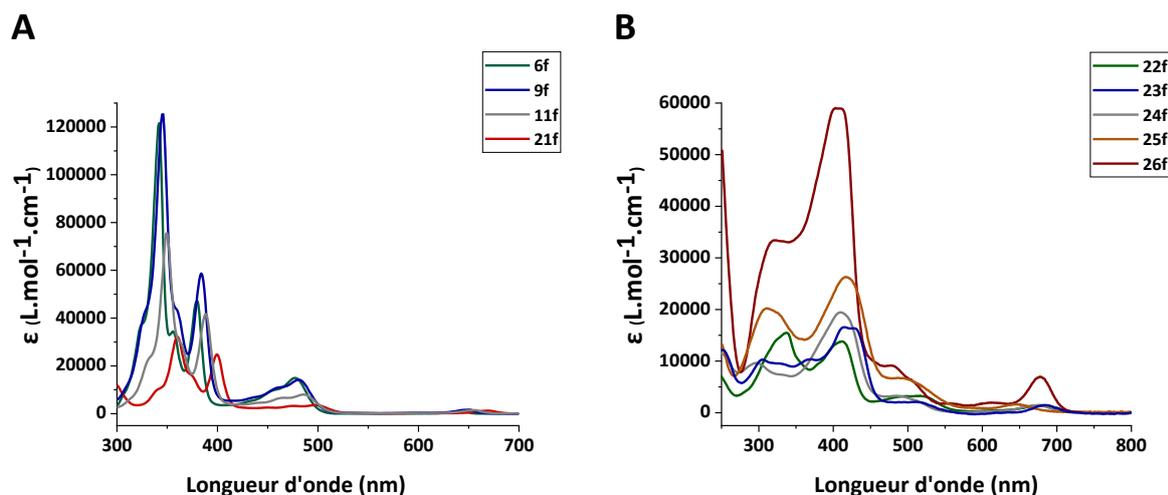


Figure 142 : Spectres d'absorption UV-Vis des composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f** (A, dans le cyclohexane) et des molécules **22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f** (B, dans l'acétonitrile).

Tableau 20 : Récapitulatif des différents maxima d'absorption ainsi que les différents coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  correspondants pour les composés **6f**, **9f**, **11f**, **21f**, **22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**.<sup>[a]</sup>

	$\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $10^4$ L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ])
<b>6f</b>	<b>641</b> (0.09), <b>477</b> (1.1), <b>379</b> (3.9), <b>341</b> (10.3)
<b>9f</b>	<b>650</b> (0.16), <b>481</b> (1.0), <b>384</b> (4.5), <b>343</b> (9.6), <b>206</b> (2.3)
<b>11f</b>	<b>654</b> (0.14), <b>486</b> (0.7), <b>389</b> (0.4), <b>350</b> (7.7)
<b>21f</b>	<b>669</b> (0.12), <b>498</b> (0.4), <b>475</b> (0.3), <b>450</b> (0.3), <b>400</b> (2.5), <b>360</b> (3.2), <b>274</b> (2.6)
<b>22f</b>	<b>680</b> (0.15), <b>520</b> (0.3), <b>494</b> (0.3), <b>412</b> (1.4), <b>337</b> (1.6), <b>324</b> (1.4)
<b>23f</b>	<b>685</b> (0.15), <b>513</b> (0.2), <b>430</b> (1.6), <b>415</b> (1.7), <b>368</b> (1.0), <b>330</b> (1.0), <b>305</b> (1.0)
<b>24f</b>	<b>646</b> (0.17), <b>494</b> (0.7), <b>416</b> (2.6), <b>326</b> (1.9), <b>312</b> (2.0)
<b>25f</b>	<b>673</b> (0.14), <b>514</b> (0.2), <b>490</b> (0.3), <b>410</b> (2.0), <b>333</b> (0.7), <b>297</b> (1.0)
<b>26f</b>	<b>677</b> (0.70), <b>611</b> (0.2), <b>508</b> (0.6), <b>478</b> (0.9), <b>410</b> (5.9), <b>403</b> (5.9), <b>321</b> (3.3)

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) ou dans l'acétonitrile (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**).

Les énergies de transition, ainsi que les orbitales de transition naturelle (NTO), ont été calculées par TD-DFT. Les longueurs d'onde des transitions verticales (pour  $\lambda > 300$  nm) ainsi que les facteurs d'oscillations correspondants sont regroupés dans le Tableau 21 pour

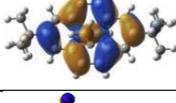
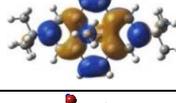
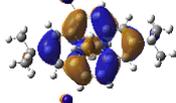
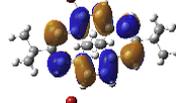
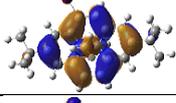
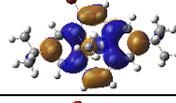
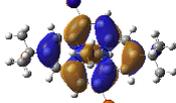
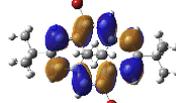
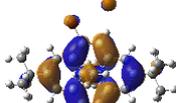
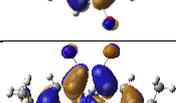
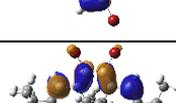
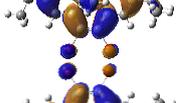
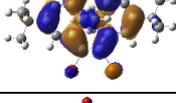
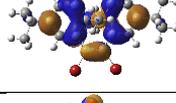
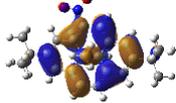
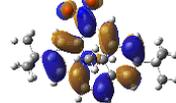
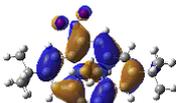
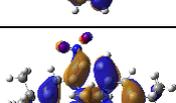
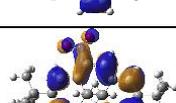
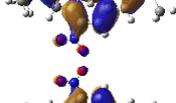
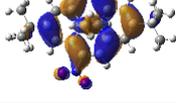
comparaison. Les principales paires de NTO (avec  $\kappa > 0,5$ ) des deux premières transitions pour les différents composés sont rassemblées dans le Tableau 22.

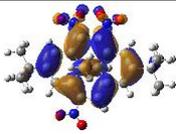
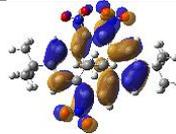
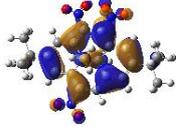
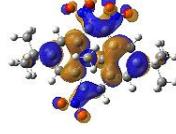
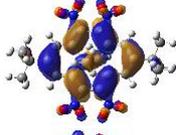
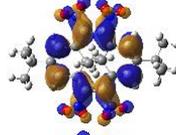
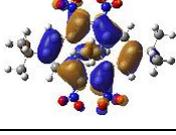
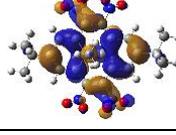
Tableau 21 : Transitions verticales calculées en TD-DFT pour les composés <b>6f</b> , <b>9f</b> , <b>11f</b> , <b>21f</b> , <b>22f</b> , <b>23f</b> , <b>24f</b> , <b>25f</b> et <b>26f</b> au niveau de théorie $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p).	
Transitions verticales <sup>[a]</sup> $\lambda$ [nm] ( $f^{[b]}$ )	
<b>6f</b>	<b>589</b> (0.009), <b>503</b> (0.090), <b>378</b> (0.333), <b>340</b> (1.419)
<b>9f</b>	<b>594</b> (0.012), <b>504</b> (0.079), <b>383</b> (0.380), <b>344</b> (1.382)
<b>11f</b>	<b>601</b> (0.017), <b>507</b> (0.071), <b>388</b> (0.446), <b>348</b> (1.344)
<b>21f</b>	<b>619</b> (0.031), <b>521</b> (0.052), <b>398</b> (0.561), <b>358</b> (1.210)
<b>22f</b>	<b>620</b> (0.058), <b>516</b> (0.043), <b>398</b> (0.521), <b>366</b> (0.508), <b>324</b> (0.033), <b>314</b> (0.415)
<b>23f</b>	<b>628</b> (0.042), <b>527</b> (0.038), <b>412</b> (0.531), <b>385</b> (0.653), <b>325</b> (0.031), <b>322</b> (0.003), <b>306</b> (0.245), <b>302</b> (0.014)
<b>24f</b>	<b>535</b> (0.037), <b>514</b> (0.010), <b>403</b> (0.467), <b>385</b> (0.569), <b>345</b> (0.068), <b>327</b> (0.006), <b>313</b> (0.006), <b>306</b> (0.158)
<b>25f</b>	<b>587</b> (0.072), <b>512</b> (0.006), <b>406</b> (0.598), <b>380</b> (0.579), <b>346</b> (0.015), <b>331</b> (0.024), <b>315</b> (0.007), <b>304</b> (0.077)
<b>26f</b>	<b>637</b> (0.073), <b>524</b> (0.006), <b>403</b> (0.525), <b>394</b> (0.759), <b>325</b> (0.017), <b>317</b> (0.001)

[a] Seules les transitions au-dessus de 300 nm sont rapportées. [b] Force d'oscillation.

Les composés bromés et nitrés affichent différentes bandes d'absorption (250 – 800 nm) associées à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$  impliquant des états singulets du chromophore.<sup>252</sup> L'addition de groupements bromo et nitro induit un effet bathochrome par rapport au composé non substitué **6f** suggérant un rapprochement des orbitales frontières HOMO et LUMO. Ce déplacement bathochrome est associé à un effet hypochrome lors de l'ajout de groupements bromo, tandis que l'ajout de groupements nitro induit un effet hyperchrome. Par exemple, la bande d'absorption de plus faible énergie (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ) de la molécule tétranitrée **26f** (677 nm) présente un décalage notable vers le rouge de -0.103 eV (+36 nm) par rapport au dérivé **6f**. Dans le cas du composé tétranitré **26f** on constate une augmentation significative d'un facteur  $\sim 8$  du coefficient d'absorption molaire pour la bande de plus basse énergie par rapport à la molécule non substituée **6f**. Ces observations sont appuyées par des calculs TD-DFT (**Tableau 21**). De plus, les spectres UV-Vis des composés bromés sont relativement structurés tandis que ceux des dérivés nitrés sont élargis. Cela laisse entendre un transfert de charge plus important dans le cas des molécules nitrées. Ces observations sont supportées par les paires de NTO des deux premières transitions électroniques indiquant un transfert de charge plus intense pour les composés nitrés que bromés. Nous avons montré dans les chapitres précédents que la présence de transfert de charge de l'unité **DHP** vers un groupement accepteur permet d'augmenter l'efficacité du processus de photochromisme. Cela signifie que les composés nitrés devraient *a priori* être plus performants que les composés bromés. Cette hypothèse sera vérifiée dans la partie suivante.

Tableau 22 : Les deux premières transitions électroniques dans les composés 6f, 9f, 11f, 21f, 22f, 23f, 24f, 25f et 26f.<sup>[a]</sup>

	Etat	Energie d'excitation [eV]	NTO <sup>[a]</sup>		$\kappa$ <sup>[b]</sup>
<b>6f</b>	S <sub>1</sub>	2.103			0.68
	S <sub>2</sub>	2.467			0.84
<b>9f</b>	S <sub>1</sub>	2.088			0.68
	S <sub>2</sub>	2.458			0.83
<b>11f</b>	S <sub>1</sub>	2.065			0.69
	S <sub>2</sub>	2.446			0.82
<b>21f</b>	S <sub>1</sub>	2.004			0.71
	S <sub>2</sub>	2.382			0.82
<b>22f</b>	S <sub>1</sub>	2.001			0.81
	S <sub>2</sub>	2.403			0.76
<b>23f</b>	S <sub>1</sub>	1.975			0.74
	S <sub>2</sub>	2.354			0.84
<b>24f</b>	S <sub>1</sub>	2.319			0.70
	S <sub>2</sub>	2.410			0.68

<b>25f</b>	<b>S<sub>1</sub></b>	2.111			0.81
	<b>S<sub>2</sub></b>	2.421			0.64
<b>26f</b>	<b>S<sub>1</sub></b>	1.948			0.75
	<b>S<sub>2</sub></b>	2.367			0.65
[a] Paires principales d'orbitales de transition naturelle (avec $\kappa > 0,5$ ) reflétant le caractère dominant d'excitation particule-trou obtenu par TD-DFT au niveau de théorie $\omega$ B97X-D/6-311G(d,p). [b] Plus grande valeur propre d'orbitale de transition naturelle ( $\kappa$ ) pour chaque état.					

### 3) Caractérisation des processus d'isomérisation

La conversion entre les formes **DHP** et **CPD** a été effectuée par irradiation sous atmosphère inerte avec de la lumière visible et a été suivie par différentes techniques de spectroscopie. Pour ces expériences des solutions des différents composés (à  $\sim 10^{-3}$  et  $10^{-6}$  M respectivement pour les spectroscopies RMN  $^1\text{H}$  et UV-Vis) ont été refroidies à 4 °C durant toute la période d'irradiation afin de limiter le processus de retour thermique.

Dans le cas des composés nitrés, l'isomérisation s'est avérée relativement efficace et quantitative lors de l'irradiation sur leurs bandes de plus basse énergie ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) avec de la lumière rouge monochromatique ( $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm). Cela se traduit par une diminution de l'intensité des bandes d'absorption dans le domaine du visible au profit de nouveaux signaux dans le domaine de l'UV lors de l'excitation de ces dérivés (**Figure 143**). En revanche, aucune conversion des molécules bromées (**9f**, **11f** et **21f**) dans les mêmes conditions ( $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm) n'a été observée, et seule une isomérisation très lente et incomplète (PSS < 50%) des composés **9f** et **11f** a été constatée quand ces dérivés sont illuminés à plus haute énergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 470$  nm). Aucun processus de photochromisme n'a lieu pour la molécule tétrabromée **21f**.

De façon similaire, lorsque les composés nitrés **22f**, **23f**, **24f** et **25f** sont irradiés par un faisceau monochromatique ( $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm), une isomérisation rapide vers leurs formes ouvertes (**22o**, **23o**, **24o** et **25o**) est observée par RMN  $^1\text{H}$ . Toutefois, une isomérisation extrêmement lente du dérivé tétranitré **26f** a été notée dans les conditions de concentration de RMN  $^1\text{H}$ . A l'issue de l'excitation, les pics de résonance attribués aux formes **22f**, **23f**, **24f** et **25f** ne sont

plus détectés montrant une photoconversion quantitative à l'échelle de la RMN  $^1\text{H}$  (PSS  $\geq 95\%$ ).

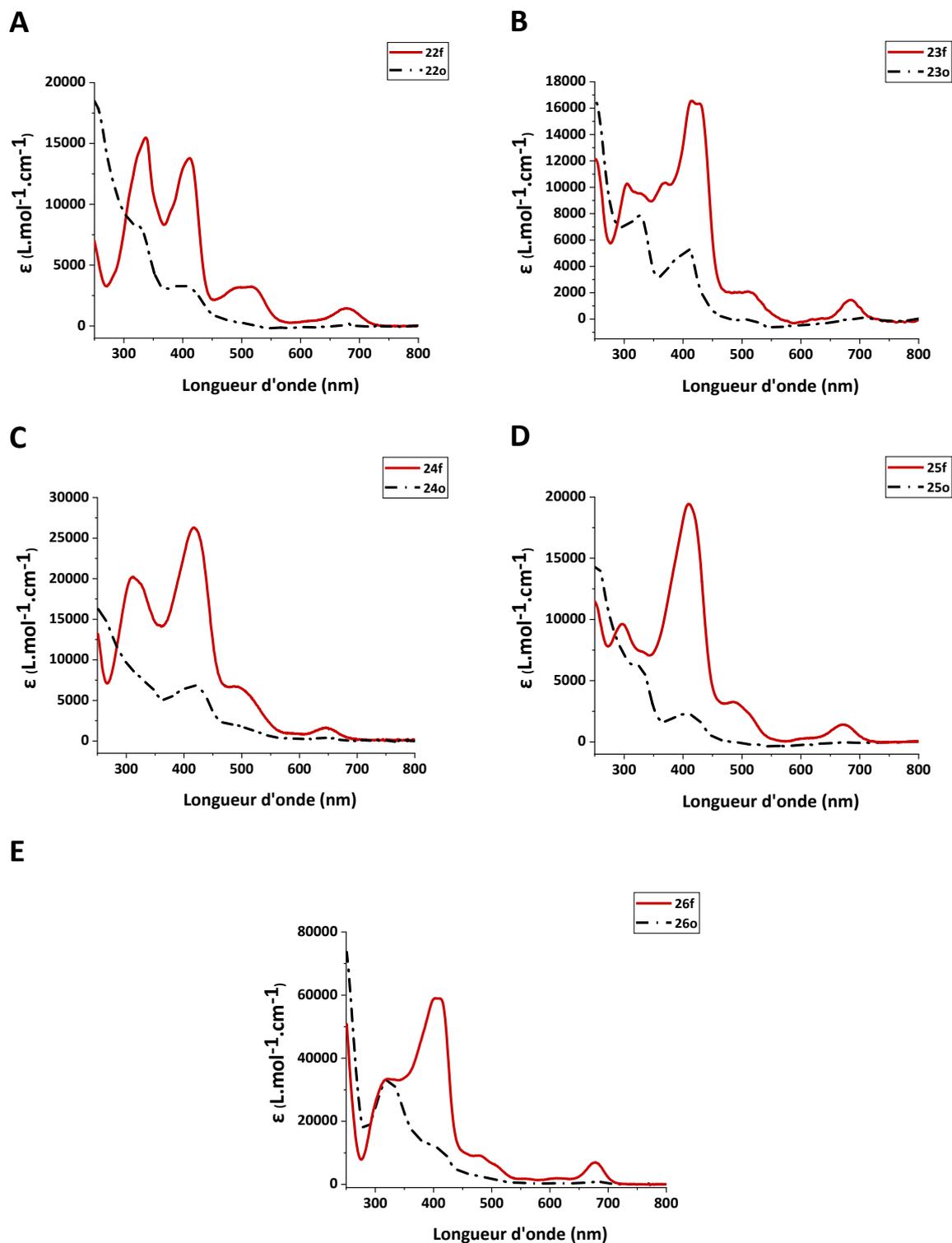
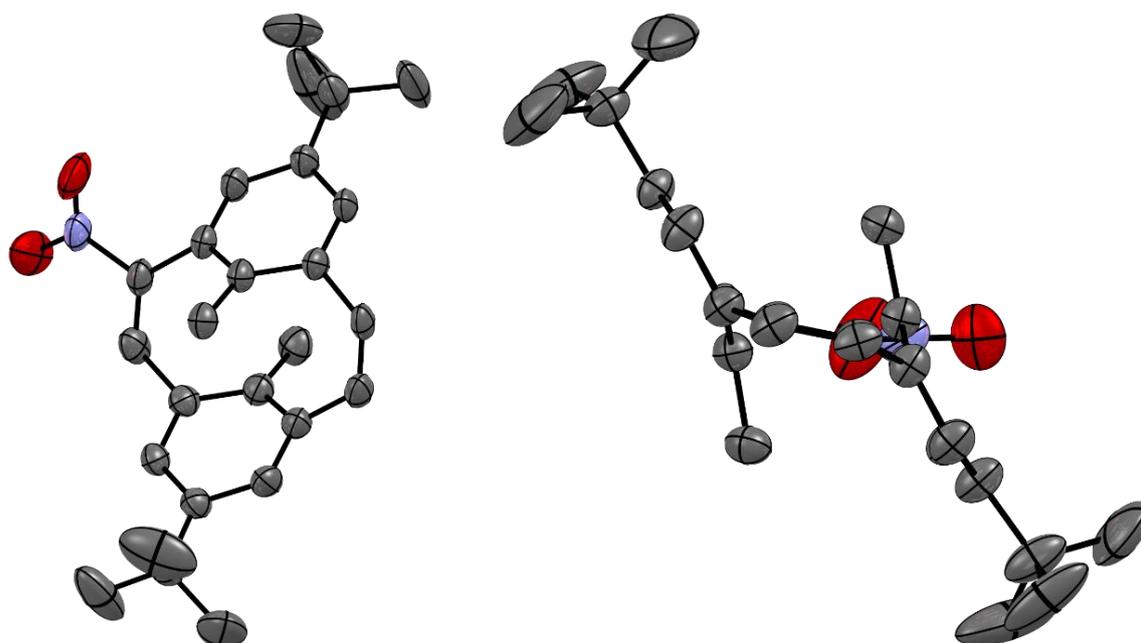


Figure 143 : Spectres d'absorption UV-Vis dans l'acétonitrile des formes fermées 22f, 23f, 24f, 25f et 26f et de leurs isomères ouverts correspondants 22o, 23o, 24o, 25o et 26o, obtenus après irradiation à  $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm (spectres A, B, C, D et E respectivement).

De façon intéressante, nous sommes parvenus à cristalliser l'isomère mono-nitré ouvert **22o** confirmant le processus de photochromisme. La structure de **22o** a été confirmée par diffraction des rayons X (**Figure 144**). Ce dérivé cristallise selon un système monoclinique dans un groupe d'espace *Cc*. L'isomère **22o** affiche deux cycles benzyliques non-coplanaires liés par deux ponts oléfiniques. Les deux carbones  $sp^2$  de l'unité **CPD** impliqués dans les processus d'isomérisation sont distants de 2,70 Å, et le groupement nitro est éloigné de 1,47 Å par rapport au carbone du pont oléfinique adjacent. Ces valeurs sont en bon accord avec la géométrie optimisée de l'état fondamental par calculs DFT (B3LYP/6-311G(d,p)) en phase gaz estimant des distances C-C de 2,74 Å et C-N de 1,49 Å. Enfin, le groupement nitro adopte un angle dièdre de 13,8° par rapport au plan du pont oléfinique, ce qui est en accord avec la structure optimisée qui donne une valeur d'angle dièdre de 9,1°.



**Figure 144** : Structure moléculaire de **22o** déterminée par diffraction des rayons X. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

L'efficacité des processus de photoisomérisation a été quantifiée par la détermination des rendements quantiques d'isomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ). Pour cela, des solutions des composés bromés (**9f**, **11f** et **21f**) et nitrés (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**) ayant des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M ont été irradiées à des longueurs d'onde spécifiques et la conversion a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Les valeurs des différents  $\Phi_{c-o}$  ont été représentées en fonction de la longueur d'onde d'excitation (**Figure 145**) et ont été récapitulées dans le Tableau 23.

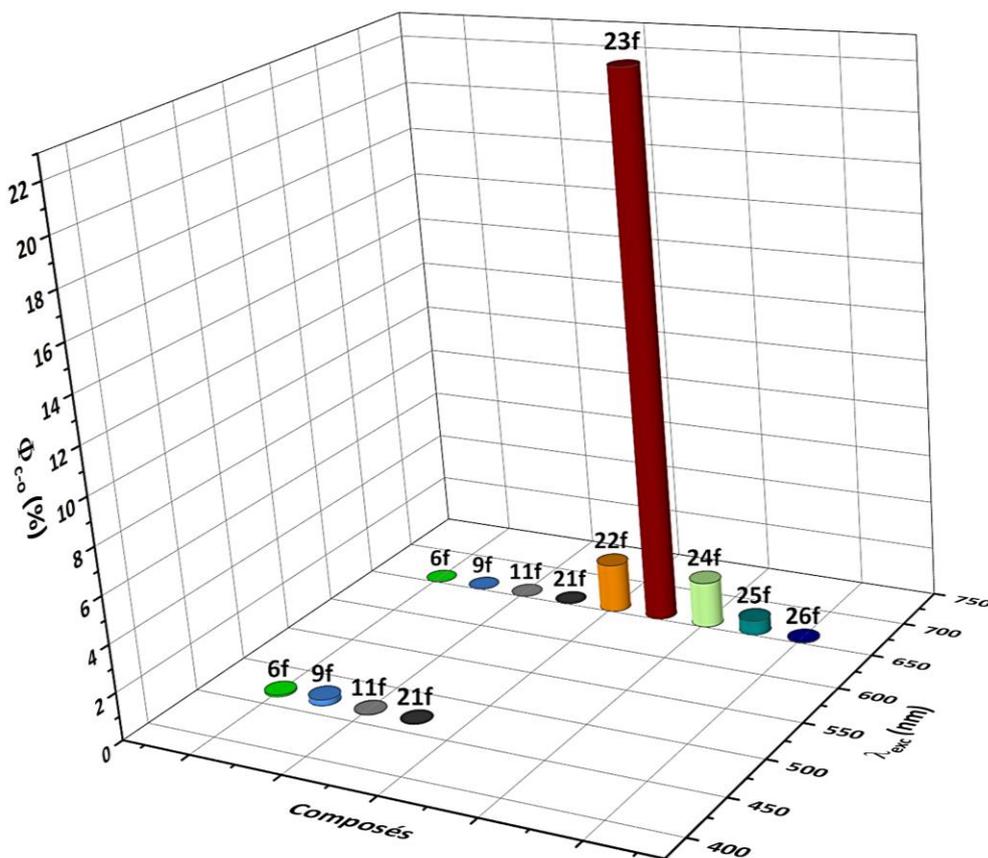


Figure 145 : Représentation des rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) pour les composés 6f, 9f, 11f, 21f, 22f, 23f, 24f, 25f et 26f.

Tableau 23 : Rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) pour les composés 6f, 9f, 11f, 21f, 22f, 23f, 24f, 25f et 26f.<sup>[a]</sup>

	$\Phi_{c-o}$ (%)	$\lambda_{exc}/nm^{[b]}$	PSS <sup>[c]</sup>		$\Phi_{c-o}$ (%)	$\lambda_{exc}/nm^{[b]}$	PSS <sup>[c]</sup>
<b>6f</b>	0.0 ± 0.0	<b>660</b>	0%	<b>22f</b>	2.02 ± 0.03	<b>660</b>	100%
	0.082 ± 0.001	<b>470</b>	92%		<b>23f</b>	23 ± 1.000	<b>660</b>
<b>9f</b>	0.0 ± 0.0	<b>660</b>	0%	<b>24f</b>		1.90 ± 0.03	<b>660</b>
	0.25 ± 0.01	<b>470</b>	53%		<b>25f</b>	0.59 ± 0.02	<b>660</b>
<b>11f</b>	0.0 ± 0.0	<b>660</b>	0%	<b>26f</b>		0.039 ± 0.001	<b>660</b>
	0.017 ± 0.001	<b>470</b>	38%				
<b>21f</b>	0.0 ± 0.0	<b>660</b>	0%				
	0.0 ± 0.0	<b>470</b>	0%				

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) ou dans l'acétonitrile (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**). [b] Longueurs d'onde d'excitation et de détection pendant la mesure des rendements quantiques. [c] Conversion maximale à l'état photostationnaire.

La substitution par des groupements bromo s'est avérée préjudiciable pour les propriétés de photochromisme de l'unité **DHP**. Ces dérivés affichent des rendements quantiques

d'isomérisation dérisoires lorsqu'ils sont irradiés à 470 nm et ne peuvent pas être isomérisés à 660 nm. L'introduction de 4 groupements bromo (**21f**) conduit à l'annihilation totale du processus de photochromisme à haute et basse énergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 470$  et 660 nm). La conversion photochimique des molécules **9f** et **11f** n'est pas quantitative et s'effectue avec des efficacités similaires au composé non substitué **6f**. A l'inverse, l'incorporation d'unités nitro est bénéfique pour les propriétés de photochromisme. L'isomérisation de ces molécules peut s'effectuer à basse énergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm) ce qui peut s'expliquer par une inversion des caractères électroniques des états excités  $S_1$  et  $S_2$ . Ce phénomène est attribué au transfert de charge du cœur **DHP** vers les groupements électroaccepteurs  $\text{NO}_2$ . La commutation photochimique des dérivés nitrés est quantitative et s'effectue avec de bonnes performances à l'exception du dérivé **26f** ( $\Phi_{\text{c-o}} = 0,039\%$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm). Une valeur record de  $\Phi_{\text{c-o}}$  lors de l'excitation à faible énergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm) a été déterminée pour le photochrome **23f** ( $\Phi_{\text{c-o}} = 23\%$ ). Les isomères **23f** et **24f** possèdent des  $\Phi_{\text{c-o}}$  très différents montrant l'importance des positions de substitution.

#### 4) Etude théorique du mécanisme réactionnel de photoisomérisation de **22f** par SF-TD-DFT

Le mécanisme réactionnel de l'isomérisation photochimique de **22f** a été rationalisé par des calculs théoriques SF-TD-DFT (BHLYP/6-311G(d,p)) effectués au sein de notre laboratoire (**Figure 146**). La relaxation de l'état excité de la région Franck-Condon mène à un minimum énergétique **22f\*** sur la surface d'énergie potentielle  $S_1$ . Ce dernier peut évoluer vers l'intersection d'énergie minimale  $S_0/S_1$  (MECI) responsable de la désactivation non-radiative vers l'état fondamental ( $S_0$ ) du photo-produit **22o**. La barrière énergétique entre le premier état excité **22f\*** et l'intersection conique ( $S_0/S_1$  MECI) a été estimée à  $9,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,407 \text{ eV}$ ). L'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI est énergétiquement accessible, se situant à  $3,9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,171 \text{ eV}$ ) en dessous de l'état excité **22f\*** et à  $11,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ( $0,487 \text{ eV}$ ) en dessous de la région Franck-Condon. La barrière énergétique sur la surface d'énergie potentielle  $S_1$  est 1,5 et 31 fois plus haute que celles estimées respectivement pour les composés **5f** et **17f** étudiés dans les chapitres précédents. Ces observations expliquent pourquoi un plus faible rendement quantique d'ouverture est mesuré pour le dérivé **22f** ( $\Phi_{\text{c-o}} = 2,02\%$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm) par rapport aux molécules **5f** et **17f** ( $\Phi_{\text{c-o}} = 13,2\%$  et  $\Phi_{\text{c-o}} = 16,5\%$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm respectivement). Le processus le plus performant déterminé pour la molécule di-nitrée **23f** ( $\Phi_{\text{c-o}} = 23\%$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660$  nm) indique probablement une barrière énergétique sur la surface d'énergie potentielle  $S_1$  plus faible par rapport à celle du composé **22f**. Cette hypothèse est en cours de vérification au sein de notre laboratoire.

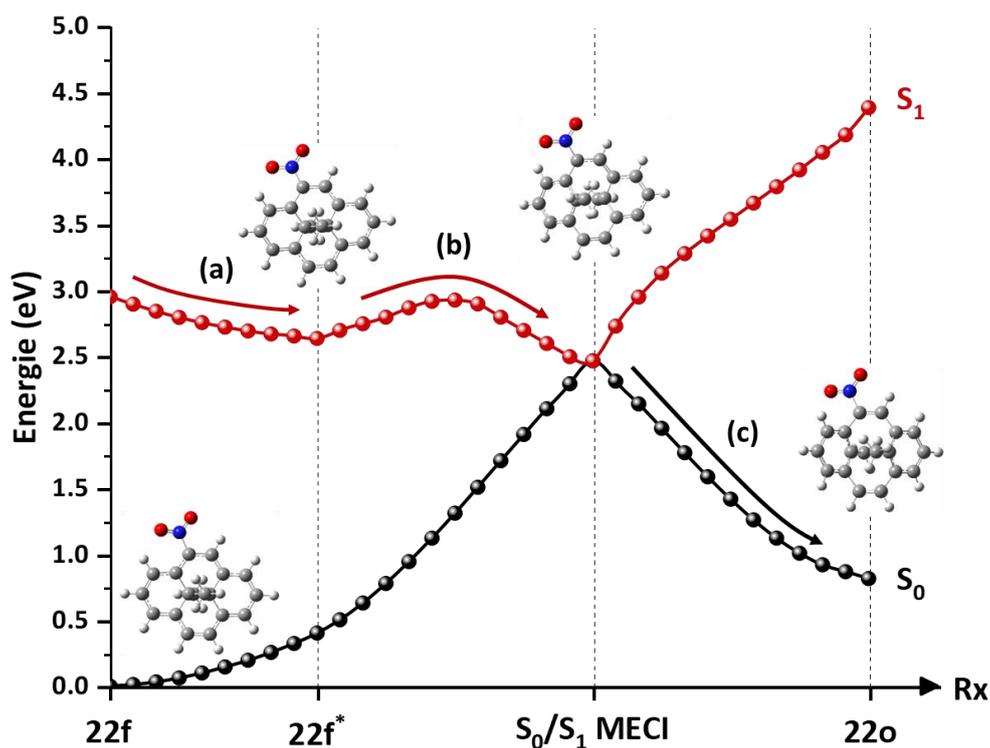


Figure 146 : Chemin de photoisomérisation à partir de l'état fondamental  $S_0$  de **22f** vers **22o**. (a) Relaxation de l'état excité sur  $S_1$  de la région Franck-Condon vers  $22f^*$ . (b) Processus activé pour atteindre l'intersection conique ( $S_0/S_1$  MECI). (c) Désactivation non-radiative vers  $S_0$  et relaxation sur l'état fondamental de **22o**.

### 5) Caractérisation par spectroscopie d'émission

Les propriétés de fluorescence des différents composés ont été étudiées en solution dans le cyclohexane (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) ou dans l'acétonitrile (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**). Les données d'émission ( $\Phi_f$ ,  $\tau$  et  $\Delta S$ ) ainsi que les valeurs des constantes de vitesses des processus radiatifs ( $k_r$ ) et non-radiatifs ( $k_{nr}$ ) sont récapitulées dans le Tableau 24.

Tous les composés affichent des bandes de fluorescence entre 640 et 715 nm, attribuées à la désactivation du premier état excité singulet ( $S_1$ ) vers l'état fondamental ( $S_0$ ). Les désactivations radiatives s'effectuent de manière mono-exponentielle avec des durées de vie entre 0,5 et 5,5 ns. L'addition de groupements bromo et nitro induit une diminution de ces durées de vie par rapport au composé non substitué **6f**. Les valeurs des rendements quantiques de fluorescence ( $\Phi_f$ ) sont du même ordre de grandeur pour tous les composés. Cependant, on observe une diminution notable de  $\Phi_f$  dans la série des dérivés bromés (**9f**, **11f** et **21f**), suggérant le dépeuplement de l'état excité  $S_1$  au profit d'un état électronique triplet. Par exemple, le composé tétrabromé **21f** possède un rendement quantique d'émission particulièrement faible

( $\Phi_f = 6.10^{-5}$ ). Les déplacements de Stokes sont sensiblement plus élevés pour les dérivés nitrés indiquant un réarrangement de la géométrie plus important dans l'état excité comparé aux molécules bromées. Cette observation est en accord avec la présence de transfert de charge au sein des composés nitrés. Les molécules bromées et nitrées montrent des valeurs de  $k_{nr}$  plus élevées que celles du dérivé **6f**, indiquant des processus non-radiatifs plus rapides dans les états excités. A titre d'exemple, le composé **23f** affiche la plus grande valeur de  $k_{nr}$  dans les séries étudiées, ce qui est en accord avec le bon rendement quantique d'isomérisation ( $\Phi_{c-o} = 23\%$  à  $\lambda_{exc} = 660$  nm) déterminé précédemment.

Tableau 24 : Données photophysiques des dérivés **6f**, **9f**, **11f**, **21f**, **22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**.<sup>[a]</sup>

	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_f$ ( $10^{-4}$ )	$\Delta S$ (eV) <sup>[b]</sup>	$\tau$ (ns)	$k_{nr}$ ( $10^8$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>	$k_r$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[d]</sup>
<b>6f</b>	641	30	0.0000	5.4	1.85	5.56
<b>9f</b>	654	3.2	0.0117	1.7	5.88	1.88
<b>11f</b>	662	1.4	0.0229	3.3	3.03	0.41
<b>21f</b>	678	0.6	0.0246	2.2	4.55	0.27
<b>22f</b>	714	14	0.0896	1.2	8.32	11.7
<b>23f</b>	705	7.7	0.0488	0.6	17.8	13.8
<b>24f</b>	704	66	0.1583	1.2	8.28	55.0
<b>25f</b>	702	28	0.0789	1.2	8.31	23.3
<b>26f</b>	694	22	0.0422	1.1	9.07	20.0

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) ou dans l'acétonitrile (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**). [b] Déplacement de Stokes. [c] Constante de vitesse de désactivation non-radiative avec  $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis} + k_{iso} = \frac{1-\Phi_f}{\tau}$ . [d] Constante de vitesse de désactivation radiative avec  $k_r = \frac{\Phi_f}{\tau}$ .

## IV) Etudes sous atmosphère aérobie

Nous avons exposé précédemment les propriétés des composés bromés et nitrés sous atmosphère inerte. Dans cette partie, nous nous intéresserons à leurs caractéristiques sous atmosphère aérobie.

### 1) Caractérisation du processus de photosensibilisation

Nous avons montré dans le chapitre 2 qu'une substitution particulière permet de conférer une réactivité remarquable vis-à-vis de l'oxygène. Lorsque l'isomère **DHP** est irradié par de la lumière visible en condition aérobie, il s'isomérisé en **CPD** et peut aussi jouer le rôle de photosensibilisateur permettant la production de dioxygène singulet ( $^1O_2$ ).

La performance du processus de photosensibilisation a été quantifiée par la détermination des rendements quantiques de production de  $^1\text{O}_2$  ( $\Phi_\Delta$ ). Ce dernier est défini par la relation suivante :

$$\Phi_\Delta = \frac{n_{^1\text{O}_2}}{n_{\text{DHP}^*}}$$

avec  $n_{^1\text{O}_2}$  la quantité de dioxygène singulet formée en fonction de la quantité de **DHP** dans son état excité ( $n_{\text{DHP}^*}$ ).

Actuellement, il existe différentes méthodes pour la détection et la quantification de la production de dioxygène singulet : irradiation en régime permanent, calorimétrie photoacoustique, spectroscopie de phosphorescence résolue en temps.<sup>296-298</sup> Néanmoins, ces techniques sont souvent très lourdes à mettre en place et nécessitent des appareillages bien spécifiques.

Bien que la phosphorescence de  $^1\text{O}_2$  ( $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ ) soit interdite par les règles de sélection, il est possible d'observer cette émission dans la région infrarouge. Les rendements quantiques  $\Phi_\Delta$  ont été mesurés par actinométrie. Connaissant le rendement quantique pour une référence donnée ( $\Phi_\Delta^r$ ) et par la détection de l'intensité de phosphorescence de  $^1\text{O}_2$  à 1270 nm, il est possible de déterminer le rendement  $\Phi_\Delta$  d'un composé inconnu. Ce dernier est défini par l'équation suivante :

$$\Phi_\Delta^x = \Phi_\Delta^r \frac{I^x A^r(\lambda_{exc}) n_x^2}{I^r A^x(\lambda_{exc}) n_r^2}$$

avec  $\Phi_\Delta^r$  le rendement quantique de photosensibilisation pour la référence et  $\Phi_\Delta^x$  celui pour le composé étudié.  $A^r(\lambda_{exc})$  et  $A^x(\lambda_{exc})$  correspondent aux absorbances respectives à la longueur d'excitation.  $n_r^2$  et  $n_x^2$  correspondent aux indices de réfractions des solvants utilisés respectivement pour la référence et pour le composé étudié.  $I^r$  et  $I^x$  équivalent aux intégrales de l'émission pour la référence et le composé étudié.  $S_r(\lambda_{exc})$  et  $S_x(\lambda_{exc})$  sont définis par les rapports des intégrales d'émission sur les absorbances. Les différents composés et la référence sont étudiés dans les mêmes solvants pour éviter toute déviation liée à la durée de vie de  $^1\text{O}_2$  selon le milieu. L'équation précédente peut donc être simplifiée telle que :

$$\Phi_\Delta^x = \Phi_\Delta^r \frac{I^x A^r(\lambda_{exc})}{I^r A^x(\lambda_{exc})} = \Phi_\Delta^r \frac{S_x(\lambda_{exc})}{S_r(\lambda_{exc})}$$

La phénalénone a été utilisée en tant que référence car elle possède de très bons rendements quantiques de photosensibilisation ( $0,94 \leq \Phi_{\Delta}^r \leq 1,00$ ) et est soluble dans une large diversité de solvants (**Figure 147**). Les mesures de  $\Phi_{\Delta}$  ont été effectuées dans le chloroforme. Le rendement quantique  $\Phi_{\Delta}$  de la référence dans ce solvant est de 0,98.

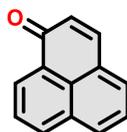


Figure 147 : Structure de la phénalénone utilisée en tant que référence.

Les différents composés ont été excités dans le domaine de l'UV ( $\lambda_{exc} \approx 300 - 400$  nm) afin de limiter l'ouverture des photochromes lors de la mesure. En effet, nous avons montré dans le chapitre 2 que seule la forme **DHP** peut photosensibiliser le dioxygène. Les valeurs de  $\Phi_{\Delta}$  ont été récapitulées dans le Tableau 25 et représentées sous forme d'histogramme (**Figure 148**).

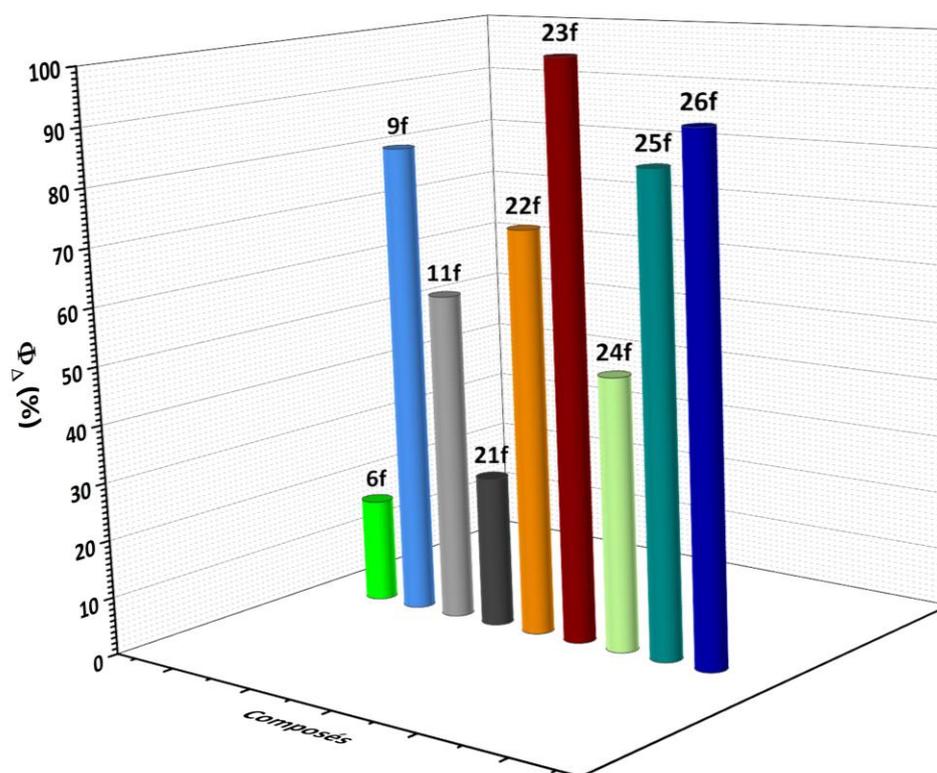


Figure 148 : Représentation des rendements quantiques de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) obtenus en solution pour les composés 6f, 9f, 11f, 21f, 22f, 23f, 24f, 25f et 26f.

Tableau 25 : Rendements quantiques de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) pour les composés **6f**, **9f**, **11f**, **21f**, **22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**.<sup>[a]</sup>

	$\Phi_{\Delta}$ (%) <sup>[b]</sup>	$\lambda_{exc}$ (nm) <sup>[c]</sup>
<b>6f</b>	18 ± 3	389
<b>9f</b>	82 ± 6	302
<b>11f</b>	57 ± 5	302
<b>21f</b>	26 ± 1	339
<b>22f</b>	70 ± 4	300
<b>23f</b>	99 ± 8	300
<b>24f</b>	47 ± 5	300
<b>25f</b>	82 ± 3	300
<b>26f</b>	89 ± 3	300

[a] L'émission de  $^1O_2$  a été mesurée en solution dans le chloroforme pour les différentes molécules. [b] Rendement quantique de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}^x = \Phi_{\Delta}^r \frac{S_x(\lambda_{exc})}{S_r(\lambda_{exc})}$ . Les intensités de phosphorescence de  $^1O_2$  ont été mesurées à plusieurs concentrations à  $\lambda = 1270$  nm. [c] Longueurs d'onde d'excitation.

L'ajout de groupements bromo ou nitro améliore de façon significative les propriétés de photosensibilisation du cœur **DHP**. En effet, la molécule non substituée **6f** affiche un rendement quantique  $\Phi_{\Delta} = 18 \pm 3\%$  tandis que les dérivés bromés et nitrés ont des efficacités de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}$  comprises entre 25 et 100%.

Le composé mono-bromé **9f** a un  $\Phi_{\Delta} \sim 4$  fois supérieur à celui de la molécule **6f**, suggérant un croisement intersystème plus performant, expliqué par l'augmentation du couplage spin-orbite. Cette affirmation est supportée par la diminution notable de  $\Phi_f$  dans la série des dérivés bromés, indiquant le dépeuplement de l'état excité  $S_1$  au profit d'un autre état excité triplet. Toutefois, l'augmentation du nombre d'unité bromo sur le cœur **DHP** affaiblit les propriétés de photosensibilisation. Le composé tétrabromé montre un rendement quantique modeste de  $\Phi_{\Delta} = 26 \pm 1\%$ . Cette diminution de  $\Phi_{\Delta}$  peut être expliquée par une modification de l'énergie des états excités triplets impliqués dans le processus de photosensibilisation.

L'ajout de groupements nitro sur l'unité **DHP** renforce les propriétés de photosensibilisation. Ces molécules affichent des performances de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}$  comprises entre 70 et 100%. De façon remarquable, le composé dinitré **23f** montre un rendement quantique de  $\Phi_{\Delta} = 99 \pm 8\%$ . L'augmentation du rendement quantique  $\Phi_{\Delta}$  lors de l'ajout de groupement nitro suggère un accroissement des constantes de vitesse de croisement intersystème ( $k_{cis}$ ). Cette hausse peut être expliquée par un changement de la nature des orbitales mises en jeu. Ainsi, le croisement intersystème est plus rapide dans le cas de transitions  $^1\pi, \pi^* \rightarrow ^3n, \pi^*$  et  $^1n, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$  par rapport aux transitions  $^1\pi, \pi^* \rightarrow ^3\pi, \pi^*$  et

$^1n, \pi^* \rightarrow ^3n, \pi^*$  conformément aux règles d'El Sayed.<sup>299,300</sup> Dans le cas du composé non substitué **6f**, aucune orbitale non liante (n) n'est présente, limitant par conséquent le processus de conversion intersystème. Des études complémentaires par spectroscopie d'absorption transitoire sont nécessaires afin de rationaliser plus amplement ces résultats.

De façon intéressante, les évolutions des rendements quantiques de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) affichent des tendances linéaires en fonction du nombre de substituants (**Figure 149**). L'addition de groupement nitro sur **22f** augmente  $\Phi_{\Delta}$  de +6,8%, tandis que l'ajout d'unité bromo sur **9f** diminue  $\Phi_{\Delta}$  de -18,2%. Le composé **23f** montre une valeur de  $\Phi_{\Delta}$  nettement plus faible que celle de **24f** montrant de nouveau l'importance des positions de substitution.

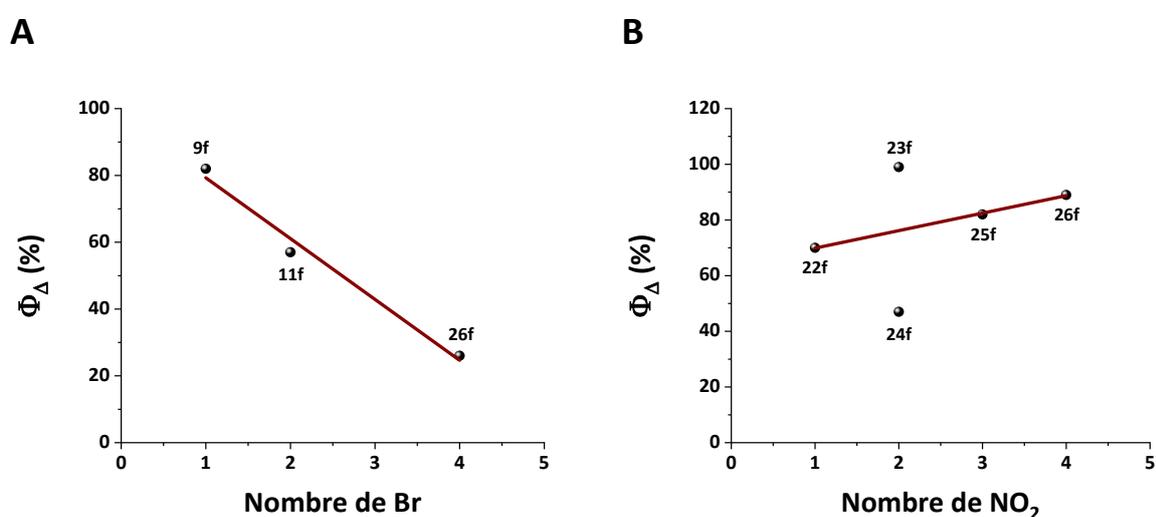
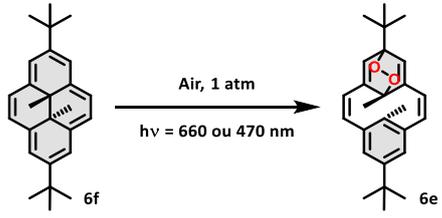
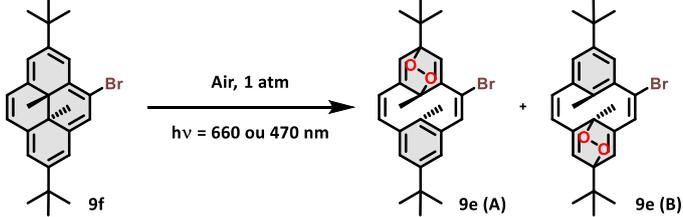
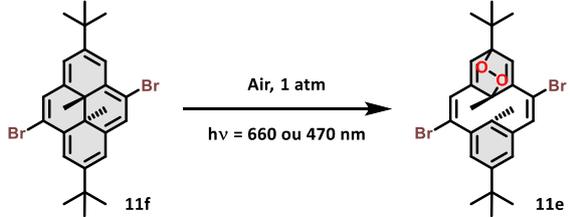
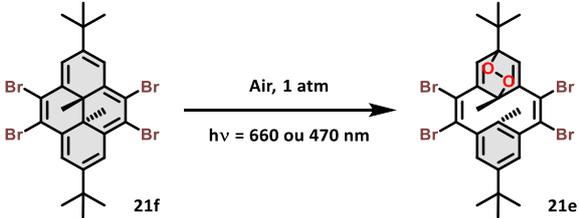
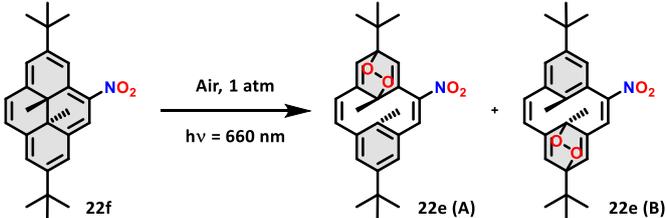
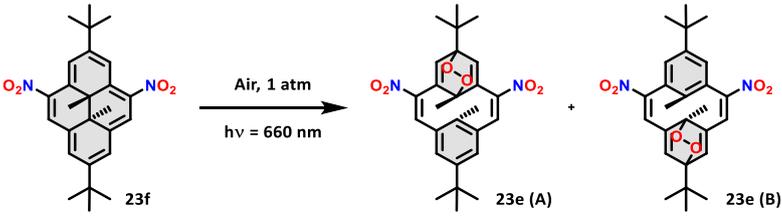


Figure 149 : A) Evolution de  $\Phi_{\Delta}$  en fonction du nombre de groupement bromo. B) Evolution de  $\Phi_{\Delta}$  en fonction du nombre d'unité nitro.

## 2) Caractérisation du processus de stockage de $^1O_2$ par RMN $^1H$

Les propriétés de photosensibilisateur, de stockage et de libération du dioxygène singulet ont été étudiées pour les composés bromés et nitrés. Les conversions entre les formes fermées et endoperoxydes ont été effectuées grâce à de la lumière visible ( $\lambda_{exc} = 660$  ou  $470$  nm) et ont été suivies par spectroscopie RMN  $^1H$ . Pour ces expériences, des solutions à  $\sim 10^{-3}$  M ont été irradiées soit dans le chloroforme deutéré (pour les composés **6f**, **9f**, **11f** et **21f**) soit dans l'acétonitrile deutéré (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**), dans des conditions aérobies à pression atmosphérique (air,  $P = 1$  atm). Les solutions ont été refroidies à  $4$  °C durant toute la période de l'illumination afin de limiter le processus de retour thermique. Les conversions et les proportions entre les différents endoperoxydes déterminées par spectroscopie RMN  $^1H$  sont résumées Tableau 26.

Tableau 26 : Récapitulatif des conversions et des proportions entre les différents endoperoxydes déterminés par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  obtenus lors de l'irradiation aérobie des composés 6f, 9f, 11f, 21f, 22f, 23f, 24f, 25f et 26f.<sup>[a]</sup>

	Réaction	Conversion (%)	Ratio endo (%) <sup>[b]</sup>
6f		0	_[c]
9f		0	_[c]
11f		0	_[c]
21f		0	_[c]
22f		99	60 : 40
23f		100	70 : 30

24f		100	_[d]
25f		98	60 : 40
26f		0	_[c]

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution dans le cyclohexane (pour les composés 6f, 9f, 11f et 21f) ou dans l'acétonitrile (22f, 23f, 24f, 25f et 26f). [b] L'isomère majoritaire n'a pas pu être déterminé sans ambiguïté. [c] Endoperoxydes non détectés même après plusieurs heures d'irradiation. [d] Molécule symétrique, un seul endoperoxyde est obtenu à l'issue de l'irradiation.

Au cours de l'irradiation, on observe une décoloration rapide des solutions de **22f**, **23f**, **24f** et **25f** (quelques minutes) tandis qu'aucune évolution n'a été constatée pour les solutions des composés **6f**, **9f**, **11f**, **21f** et **26f**. Les signaux vers 0 ppm sont caractéristiques des groupes méthyles internes à proximité du pont endoperoxyde et permettent ainsi d'évaluer la conversion ainsi que les proportions entre les différents endoperoxydes. Le stockage de dioxygène s'effectue avec des rendements quasi-quantitatifs (98 - 100% à l'échelle de la RMN  $^1\text{H}$ ) pour les composés **22f**, **23f**, **24f** et **25f**. L'irradiation de **24f** en milieu aérobie conduit à la formation d'un seul endoperoxyde **24e**. Cela est expliqué par le fait que la molécule **24f** possède un axe de symétrie  $\text{C}_2$  passant entre les deux groupements nitro. Toutefois, l'illumination des molécules **22f**, **23f** et **25f** mène à la formation de deux endoperoxydes (**A**) et (**B**). Ces endoperoxydes ont été obtenus avec des proportions molaires égales à  $\sim 2:1$ , ce qui est similaire à ce qui a été trouvé dans le chapitre 2 lors de l'irradiation de **5f** en condition aérobie.

Aucun processus de stockage n'a été mis en évidence pour les composés **6f**, **9f**, **11f**, **21f** et **26f**. Nous avons montré dans le chapitre 2 que l'obtention de la forme ouverte **CPD** est une condition *sine qua non* pour la formation d'endoperoxydes.

Si les dérivés **6f**, **9f**, **11f**, **21f** et **26f** peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur avec des rendements quantiques de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}$  variant de 18 à 89%, ils sont de très mauvais photochromes avec des rendements quantiques d'ouvertures  $\Phi_{c-o}$  compris entre 0 et 0,25%. L'ouverture des composés **6f**, **9f**, **11f**, **21f** et **26f** est donc limitée expliquant pourquoi ils ne sont pas capables de stocker efficacement le dioxygène singulet.

Le retour thermique entre les formes endoperoxydes et leurs formes fermées a été évalué par spectroscopie UV-Vis et RMN  $^1\text{H}$ . La coloration graduelle des solutions des endoperoxydes **22e**, **23e**, **24e** et **25e** dans l'acétonitrile au cours du chauffage à 37 °C et la récupération des spectres d'absorption des formes fermées sont en accord avec le clivage des unités peroxydes, et avec l'isomérisation retour de la forme **CPD** vers **DHP**. Ces résultats ont été soutenus par la récupération des spectres RMN  $^1\text{H}$  lors du chauffage ( $T = 37\text{ °C}$ ) confirmant le processus retour entre les formes endoperoxyde et **DHP**.

## V) Conclusions et perspectives

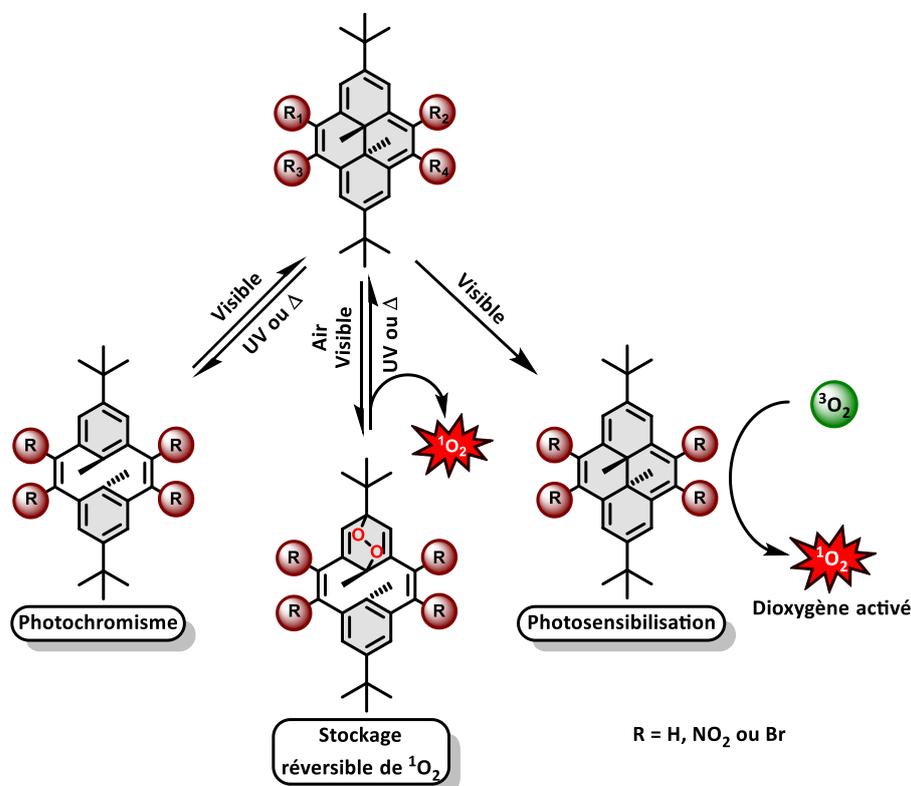
Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des processus de photochromisme et de photosensibilisation de dérivés bromés et nitrés du **DHP**. Ces composés ont été synthétisés par les méthodes précédemment reportées et par deux nouvelles techniques que nous avons développées. La première utilise des ions tribromures en tant qu'agent de bromation. Cette technique a permis la synthèse des dérivés bromés en solution (**9f**, **11f** et **21f**) et par voie mécano-chimique (**21f**). Par ailleurs, le sous-produit de la réaction peut être recyclé. La seconde met en jeu le tétrafluoroborate de nitrosyle en tant qu'intermédiaire de nitration. Cette méthode nous a permis ainsi de synthétiser les dérivés nitrés en solution (**22f**, **23f**, **24f**, **25f** et **26f**) et par voie mécano-chimique (**25f**).

La fonctionnalisation par ces deux types de groupements confère des propriétés physico-chimiques très variées. La substitution du cœur **DHP** par un ou plusieurs groupements électroaccepteurs nitro permet une diminution significative des énergies de photocommutation ainsi qu'une amélioration des rendements quantiques de photoisomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ). De façon intéressante, le rendement quantique du composé dinitré **23f** ( $\Phi_{c-o} = 23\%$  à  $\lambda = 660\text{ nm}$ ) a été amélioré d'un facteur  $\sim 300$  par rapport au composé parent non substitué **6f** ( $\Phi_{c-o} = 0,082\%$  à  $\lambda = 470\text{ nm}$ ). Toutefois, l'addition de groupements électrodonneurs bromés sur le cœur photochrome est délétère pour les propriétés de photochromisme. Aucune conversion de ces molécules n'a été observée à basse énergie ( $\lambda_{exc} = 660\text{ nm}$ ), et seule une isomérisation très lente

et incomplète a été constatée à plus haute énergie ( $\lambda_{exc} = 470 \text{ nm}$ ). L'ajout de 4 groupements bromo sur l'unité **DHP** (**21f**) mène à la perte complète des propriétés de photo-commutation.

L'ajout de groupements bromo ou nitro améliore de façon significative les propriétés de photosensibilisation du cœur **DHP**. En effet, la molécule non substituée **6f** affiche un rendement quantique  $\Phi_{\Delta} = 18\%$  tandis que les dérivés bromés et nitrés exhibent des efficacités de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}$  comprises entre 25 et 100%. Un rendement quantique de photosensibilisation record a été mesuré pour la molécule **23f** de  $\Phi_{\Delta} = 99\%$ . L'augmentation du nombre de groupements nitro se traduit par un accroissement du rendement quantique  $\Phi_{\Delta}$  tandis que l'ajout de bromo diminue ce dernier. Les composés nitrés (sauf la molécule **26f**) possèdent l'aptitude de stocker réversiblement le dioxygène singlet ( $^1\text{O}_2$ ) contrairement aux dérivés bromés.

Nous avons donc montré qu'une substitution particulière du cœur **DHP** par des groupements nitro et bromo permet de moduler ses propriétés (**Figure 150**). Ainsi, il est possible d'obtenir de bons photochromes, photosensibilisateurs et stockeurs de dioxygène ou une combinaison de ces trois propriétés. En perspective, des études complémentaires par spectroscopie d'absorption transitoire permettront de rationaliser plus amplement ces résultats.



**Figure 150** : Représentation des trois réactivités possibles lors de la substitution du cœur **DHP** par des groupements bromo ou nitro.



# Chapitre 5 : Relations photostructurales de photochromes à base de diméthylidihydropyrène

## I) Objectifs

Au cours de cette thèse, nous avons synthétisé et caractérisé une large diversité de composés photochromes fondés sur le système **DHP/CPD**. Dans la continuité du chapitre précédent, nous nous intéressons dans cette partie à mieux comprendre les relations structures/propriétés de dérivés **DHP**. Il est important de noter que nous nous sommes focalisés sur l'influence de la substitution de **6f** en positions 4, 5, 9 et 10. Pour cela, les propriétés photophysiques, photochimiques et de photosensibilisation d'une vaste gamme de molécules à base de **DHP** ont été étudiées. Les données ont été déterminées grâce à la combinaison de plusieurs méthodes spectroscopiques (UV-Vis, émission).

Ce chapitre rassemble les propriétés photophysiques, de photoconversion et de photosensibilisation, des composés mis en œuvre dans les parties précédentes ainsi que celles de nouvelles molécules (**30f**, **31f**, **32f**, **33f** et **34f**) (**Figure 151**). Ces dernières ont été préparées selon les procédures précédemment reportées par notre équipe.<sup>195,216,249</sup>

## II) Rappels sur la réactivité du couple photochrome DHP/CPD

La compréhension des effets des substituants sur les propriétés de photoisomérisation et de photosensibilisation est essentielle pour la conception d'architectures moléculaires photo-activables. Malgré les efforts considérables dans la synthèse de dérivés **DHP**, peu d'études sur les mécanismes photophysiques et photochimiques ont été entreprises.<sup>161,262,269</sup> Les premières investigations s'intéressaient plutôt à comprendre la stabilité thermique de l'isomère **CPD** et moins aux propriétés photochimiques.<sup>158,159</sup> Les études spectroscopiques menées par l'équipe de Sheepwash et Bohne ont montré que l'isomérisation s'effectue via un état excité singulet, même si un état triplet est généré.<sup>161,269</sup> Les états excités singulets du **DHP** peuvent évoluer de différentes façons comme indiqué dans les Equations 16-22 et la Figure 152. Les réactivités vis-à-vis du dioxygène sont également décrites dans les Equations 23-26 et dans la Figure 152.

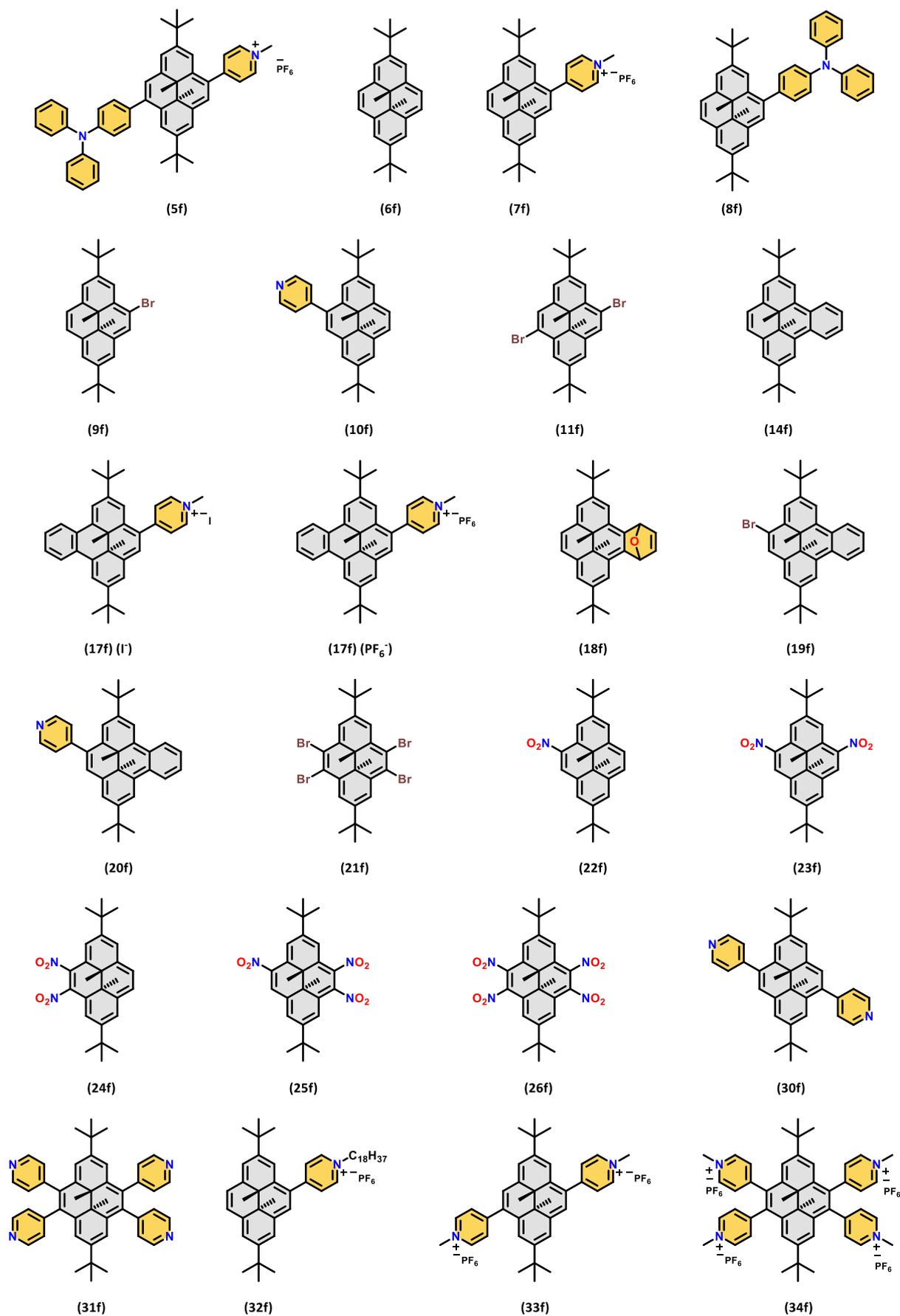


Figure 151 : Structures des composés étudiés dans ce chapitre.

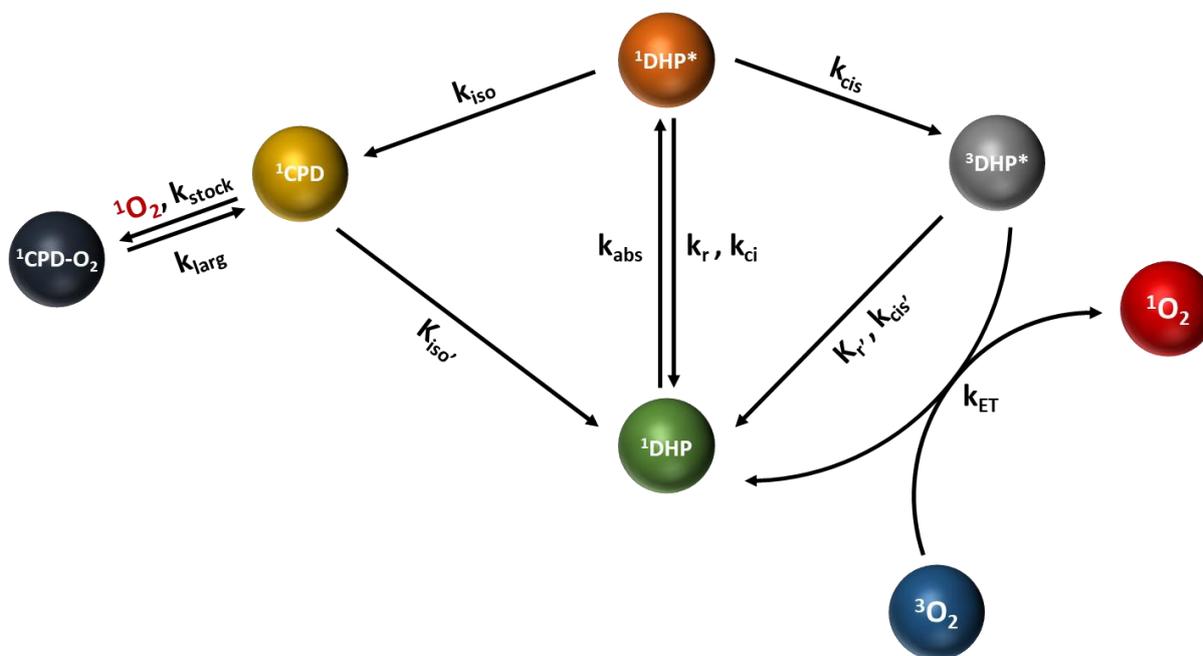


Figure 152 : Représentation schématique des processus photophysiques et photochimiques observables dans le système DHP.

Lorsque la forme **DHP** absorbe un photon, un état singulet excité est généré (Equation 16). Cet état peut par la suite évoluer soit de façon radiative (fluorescence, Equation 17) soit de manière non-radiative (conversion interne, croisement intersystème, isomérisation, Equations 18, 19, 22). L'état excité triplet généré lors du croisement intersystème peut se désactiver de façon radiative ou de manière non-radiative (Equations 20 et 21) ou photosensibiliser le dioxygène (Equation 23). En présence de  ${}^1\text{O}_2$ , le composé **CPD**

peut alors être converti en endoperoxyde **CPD-O<sub>2</sub>** (Equation 24). Enfin, le traitement thermique de **CPD-O<sub>2</sub>** conduit à la libération de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> (Equation 25) puis à la régénération de l'isomère **DHP** (Equation 26).

La caractérisation des propriétés photophysiques et de photochromisme est nécessaire pour établir ce qui entraîne des augmentations ou des diminutions des rendements quantiques, c'est-à-dire ce qui améliore ou réduit les vitesses des constantes cinétiques des différents processus en compétition dans les états excités. La durée de vie  $\tau$  de <sup>1</sup>**DHP**\* est définie comme l'inverse de la somme des processus de désactivation d'un état excité tel que :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

avec  $k_{nr}$  la constante de vitesse de désactivation non-radiative définie telle que :

$$k_{nr} = k_{ci} + k_{cis} + k_{iso}$$

avec  $k_{ci}$ ,  $k_{cis}$  et  $k_{iso}$  les constantes de vitesse des processus de conversion interne, de croisement intersystème et d'isomérisation respectivement. Les rendements quantiques de fluorescence, d'isomérisation et de photosensibilisation du dioxygène sont reliés aux constantes de vitesses  $k$  associées aux différents processus tels que :

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_r + k_{nr}} = k_f \tau$$

$$\Phi_{iso} = \frac{k_{iso}}{k_r + k_{nr}} = k_{iso} \tau$$

$$\Phi_{\Delta} = \Phi_{isc} \Phi_{ET} = \frac{k_{ET} k_{cis} [^3O_2]}{k_{ET} [^3O_2] + k_{r'} + k_{cis'}} \times \frac{1}{k_r + k_{nr}} = k_{\Delta} \tau$$

avec  $k_{ET}$ ,  $k_{r'}$ ,  $k_{cis'}$  et  $k_{\Delta}$  les constantes de vitesse des processus de transfert d'énergie, de désactivation radiative et non-radiative de <sup>1</sup>**DHP**\* et de photosensibilisation. Le rendement quantique de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}$  est le produit des rendements quantiques de croisement intersystème ( $\Phi_{cis}$ ) et de transfert d'énergie ( $\Phi_{ET}$ ) entre le photosensibilisateur et l'accepteur <sup>3</sup>O<sub>2</sub>. Le rendement quantique  $\Phi_{\Delta}$  peut être très faible, même si la probabilité de peuplement des états triplets est proche de l'unité ( $\Phi_{cis} \sim 1$ ). Ainsi il est très important de prendre en compte le rendement quantique de transfert d'énergie  $\Phi_{ET}$ .<sup>301,302,225,224</sup> La probabilité  $\Phi_{ET}$  est définie par :

$$\Phi_{ET} = \frac{k_{ET} [^3O_2]}{k_{ET} [^3O_2] + k_{r'} + k_{cis'}}$$

### III) Propriétés photophysiques

Les propriétés d'absorption et de fluorescence des différents composés ont été étudiées en solution, soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Les bandes de plus faible énergie ( $\lambda_{S0-S1}$ ), les propriétés d'émission ( $\Phi_f$ ,  $\tau$  et  $\Delta S$ ) ainsi que les valeurs des constantes de vitesses des processus radiatifs ( $k_r$ ) et non-radiatifs ( $k_{nr}$ ) ont été déterminées et sont récapitulées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Données photophysiques pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>							
	$\lambda_{S0-S1}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	$\Phi_f$ ( $10^{-4}$ )	$\Delta S$ (eV) <sup>[b]</sup>	$\tau$ (ns)	$k_{nr}$ ( $10^8$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[c]</sup>	$k_r$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> ) <sup>[d]</sup>
<b>5f</b>	676	687	26	0.0294	4.0	2.49	6.50
<b>6f</b>	641	641	30	0.0000	5.4	1.85	5.56
<b>7f</b>	666	723	9.6	0.1469	0.5	20.0	19.2
<b>8f</b>	652	663	48	0.0316	4.8	2.07	10.0
<b>9f</b>	650	654	3.2	0.0117	1.7	5.88	1.88
<b>10f</b>	650	658	31	0.0232	5.2	1.92	5.96
<b>11f</b>	654	662	1.4	0.0229	3.3	3.03	0.41
<b>14f</b>	504	620	9	0.4608	2.4	4.16	3.75
<b>17f (I)<sup>[e]</sup></b>	650	-	-	-	-	-	-
<b>17f (PF<sub>6</sub>)</b>	661	713	30	0.1370	0.4	24.9	75.0
<b>18f</b>	465	661	36	0.7915	5.2	1.92	6.92
<b>19f</b>	538	667	3.8	0.4462	2.1	4.76	1.79
<b>20f</b>	543	687	2.6	0.4791	4.3	2.32	0.61
<b>21f</b>	669	678	0.6	0.0246	2.2	4.55	0.27
<b>22f</b>	679	714	14	0.0896	1.2	8.32	11.7
<b>23f</b>	686	705	7.7	0.0488	0.6	17.8	13.8
<b>24f</b>	646	704	66	0.1583	1.2	8.28	55.0
<b>25f</b>	672	702	28	0.0789	1.2	8.31	23.3
<b>26f</b>	678	694	22	0.0422	1.1	9.07	20.0
<b>30f</b>	656	668	39	0.0340	5.0	1.99	7.80
<b>31f</b>	657	673	87	0.0449	5.7	1.74	15.2
<b>32f</b>	667	733	18	0.1676	0.5	20.0	36.0
<b>33f</b>	680	731	37	0.1274	1.4	7.12	26.4
<b>34f</b>	672	701	271	0.0764	5.7	1.71	47.5

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Le composé **17f (I)** a été étudié dans l'eau.

[b] Déplacement de Stokes. [c] Constante de vitesse de désactivation non-radiative avec  $k_{nr} = k_{ci} + k_{cis} + k_{iso} = \frac{1-\Phi_f}{\tau}$ .

[d] Constante de vitesse de désactivation radiative avec  $k_r = \frac{\Phi_f}{\tau}$ . [e] Pas d'émission détectée.

Tous les dérivés **DHP** affichent plusieurs bandes d'absorption dans le domaine du visible associées essentiellement à des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les bandes de plus faible énergie (transition  $S_0 \rightarrow S_1$ ) sont localisées entre 465 et 690 nm. L'écart d'énergie entre les états  $S_0$  et  $S_1$  est sensiblement plus élevé pour les dérivés de type benzo **14f**, **18f**, **19f** et **20f** à l'exception du composé **17f**. Par exemple, pour le composé **18f**, on observe un effet hypsochrome de +0.734 eV de la bande d'absorption de plus faible énergie comparé au composé non substitué **6f**, ce qui suggère un éloignement des orbitales frontières HOMO et LUMO. L'addition de groupement électrodonneur ou électroaccepteur sur l'unité **DHP** conduit à une diminution de l'écart énergétique entre les états  $S_0$  et  $S_1$ . Toutefois, cet effet est plus prononcé lors de l'ajout de groupement électroaccepteur. De façon intéressante, le composé dinitré **23f** affiche une bande  $S_0 \rightarrow S_1$  ayant l'énergie la plus faible ( $\lambda_{S_0-S_1} = 686$  nm).

Tous les composés étudiés présentent une fluorescence indiquant que leur premier état excité ( $S_1$ ) est émissif dans une certaine mesure. Les spectres d'émission de ces composés sont indépendants de la longueur d'excitation. Cela indique que la formation d'états excités singulets de haute énergie mène à la formation de  $S_1$  via une conversion interne et que seul l'état  $S_1$  est émissif. Les molécules étudiées affichent de relativement fines bandes d'émissions comprises entre 640 et 735 nm. Bien que la structure des dérivés **DHP** soit plane et totalement aromatique, les rendements quantiques d'émission sont faibles et sont peu sensibles à la nature des substituants. Ces rendements sont inférieurs à 3%, indiquant que les processus radiatifs sont peu compétitifs face aux autres processus non-radiatifs ( $k_r \ll k_{nr}$ ). A titre de comparaison, les composés poly-aromatiques naphthalène, anthracène et pyrène possèdent des rendements quantiques d'émission de respectivement 23%, 36% et 32%.<sup>303</sup> Même si le processus de fluorescence est en compétition avec les processus de photochromisme et de croisement intersystème (pour la photosensibilisation du dioxygène), il n'est pas désirable d'éliminer complètement la fluorescence des composés **DHP**. En effet, ce processus est utile pour déterminer la durée de vie  $\tau$  de l'état excité qui est utilisé pour déterminer certaines constantes de vitesses ( $k_r$ ,  $k_{nr}$ ,  $k_{iso}$ ,  $k_{\Delta}$ ). Par ailleurs, certaines applications dans le domaine médical ou dans l'imagerie nécessitent une fluorescence non nulle.

Les déplacements de Stokes varient de façon notable selon la substitution du cœur **DHP**. Des déplacements importants sont observés dans le cas des composés de type benzo **14f**, **17f**, **18f**, **19f** et **20f**, ce qui suggère un réarrangement important de la géométrie pour ces molécules entre leurs états fondamentaux ( $S_0$ ) et excités ( $S_1$ ). Aucun déplacement de Stokes n'a été

observé pour le composé **6f** indiquant qu'aucune relaxation vibrationnelle n'a lieu après l'excitation de ce dérivé.

Les désactivations par fluorescence apparaissent mono-exponentielles pour tous les composés. Les durées de vie  $\tau$  des états excités varient entre 0,4 ns et 6 ns. Sous atmosphère aérobie, ces durées de vies sont généralement plus courtes indiquant un processus d'inhibition par le dioxygène de l'air. L'addition de groupements électroaccepteurs sur le cœur **DHP** induit une diminution notable de la durée de vie  $\tau$ . Par exemple le composé **17f** possède une durée de vie de 0,4 ns ce qui est 13,5 fois plus faible que celle du composé non substitué **6f** ( $\tau = 5,4$  ns). Toutefois, toutes les durées de vie mesurées restent notablement plus longues par rapport à d'autres système photochromes. A titre d'exemple, la durée de vie du (*Z*)-stilbène est inférieure à 300 fs,<sup>304</sup> et les spirooxazines,<sup>305,306</sup> les fulgides<sup>307</sup> et les DTE<sup>308,309</sup> ont des durées de vie de quelques picosecondes. Les valeurs de durée de vie relativement hautes des états excités  $S_1$  retrouvées dans ces dérivés **DHP** suggèrent que le processus de photo-ouverture est relativement lent à cause de barrières énergétiques dans l'état  $S_1$ . Ceci a notamment été montré dans les chapitres précédents par des calculs théoriques de type SF-TD-DFT pour les dérivés **5f**, **17f** et **22f**.

#### IV) Rendements quantiques d'isomérisation ( $\Phi_{c-o}$ )

Les rendements quantiques des processus de photoisomérisation entre les formes **DHP** et **CPD** ( $\Phi_{c-o}$ ) ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Pour cela des solutions des différentes molécules ayant des concentrations comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-6}$  M ont été irradiées à des longueurs d'onde spécifiques et la conversion a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Les valeurs de  $\Phi_{c-o}$  sont récapitulées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 28**).

Tableau 28 : Rendements quantiques de photo-ouverture ( $\Phi_{c-o}$ ) pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>			
	$\Phi_{c-o}$ (660 nm) <sup>[b]</sup>	$\Phi_{c-o}$ (505 nm) <sup>[b]</sup>	$\Phi_{c-o}$ (470 nm) <sup>[b]</sup>
<b>5f</b>	13.2 ± 0.2%	-	-
<b>6f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.082 ± 0.001%
<b>7f</b>	9.3 ± 0.1%	-	-
<b>8f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.013 ± 0.001%
<b>9f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.25 ± 0.01%
<b>10f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.005 ± 0.001%
<b>11f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.017 ± 0.001%
<b>14f</b>	0.0 ± 0.0%	2.38 ± 0.08%	-

<b>17f (I)</b> <sup>[e]</sup>	15.4 ± 0.1%	39.9 ± 0.2%	_ <sup>[c]</sup>
<b>17f (PF<sub>6</sub>)</b>	16.5 ± 0.2%	28 ± 1%	25 ± 4%
<b>18f</b>	_ <sup>[d]</sup>	_ <sup>[d]</sup>	_ <sup>[d]</sup>
<b>19f</b>	0.0 ± 0.0%	2.64 ± 0.07%	-
<b>20f</b>	0.0 ± 0.0%	39 ± 1%	-
<b>21f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.0 ± 0.0%
<b>22f</b>	2.02 ± 0.03%	-	-
<b>23f</b>	23 ± 1%	-	-
<b>24f</b>	1.90 ± 0.03%	-	-
<b>25f</b>	0.59 ± 0.02%	-	-
<b>26f</b>	0.039 ± 0.001%	-	-
<b>30f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.007 ± 0.001%
<b>31f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.012 ± 0.001%
<b>32f</b>	9.9 ± 0.3%	-	-
<b>33f</b>	6.7 ± 0.2%	-	-
<b>34f</b>	0.0 ± 0.0%	-	0.014 ± 0.001%

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été tracés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Le composé **17f (I)** a été étudié dans l'eau. [b] Les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent aux longueurs d'onde d'excitation et de détection pendant la mesure des rendements quantiques. [c] Forte incertitude sur la mesure. [d] Dégradation du composé en solution.

Les constantes de vitesse des processus d'isomérisation ( $k_{iso}$ ) ont été calculées à partir du rapport des rendements quantiques d'isomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ) et des durées de vie des état excités  $\tau$ . Les constantes  $k_{iso}$  ont été compilées dans le tableau ci-dessous (**Tableau 29**).

Tableau 29 : Constantes de vitesse d'isomérisation de photo-ouverture ( $k_{iso}$ ) pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>			
	$k_{iso}$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> , 660 nm) <sup>[b]</sup>	$k_{iso}$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> , 505 nm) <sup>[b]</sup>	$k_{iso}$ ( $10^5$ s <sup>-1</sup> , 470 nm) <sup>[b]</sup>
<b>5f</b>	331 ± 5	-	-
<b>6f</b>	0	-	1.52 ± 0.02
<b>7f</b>	1860 ± 30	-	-
<b>8f</b>	0	-	0.27 ± 0.02
<b>9f</b>	0	-	14.9 ± 0.7
<b>10f</b>	0	-	0.10 ± 0.02
<b>11f</b>	0	-	0.52 ± 0.03
<b>14f</b>	0	99 ± 3	-
<b>17f (I)</b> <sup>[e]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	_ <sup>[c]</sup>
<b>17f (PF<sub>6</sub>)</b>	4130 ± 50	7050 ± 30	6200 ± 1000
<b>18f</b>	_ <sup>[d]</sup>	_ <sup>[d]</sup>	_ <sup>[d]</sup>
<b>19f</b>	0	126 ± 3	-
<b>20f</b>	0	900 ± 30	-

<b>21f</b>	0	-	0
<b>22f</b>	169 ± 2	-	-
<b>23f</b>	3800 ± 200	-	-
<b>24f</b>	158 ± 3	-	-
<b>25f</b>	49 ± 2	-	-
<b>26f</b>	3.55 ± 0.09	-	-
<b>30f</b>	0	-	0.14 ± 0.02
<b>31f</b>	0	-	0.21 ± 0.02
<b>32f</b>	1980 ± 60	-	-
<b>33f</b>	480 ± 10	-	-
<b>34f</b>	0	-	0.25 ± 0.02

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Le composé **17f** (**I**) a été étudié dans l'eau.

[b] Constante de vitesse d'isomérisation ( $k_{iso}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation.  $k_{iso} = \frac{\Phi_{c-o}}{\tau}$ . [c] Pas de fluorescence,  $k_{iso}$  ne peut pas être calculé. [d] Dégradation du composé en solution.

La substitution du composé **6f** induit une modification importante de l'efficacité des processus d'isomérisation. En effet, l'introduction de substituants sur le cœur **DHP** induit soit une augmentation soit une diminution du rendement quantique de photoconversion ( $\Phi_{c-o}$ ). L'addition de groupement électroattracteur ou la fusion sur la face [e] de l'unité **DHP** augmente drastiquement l'efficacité de photo-ouverture et diminue les énergies nécessaires à la photocommutation. Nous avons expliqué précédemment que cet effet est lié à une inversion des caractères électroniques des états  $S_1$  et  $S_2$ . De façon remarquable, les composés **5f**, **17f**, et **23f** atteignent des performances record lors de leur excitation à faible énergie ( $\lambda_{exc} = 660$  nm). L'augmentation du nombre de groupements électroaccepteurs n'améliore pas le processus d'interconversion entre les formes **DHP** et **CPD**, probablement en raison d'une dispersion du transfert de charge dans ces molécules. Ces observations sont confirmées par la diminution des vitesses d'isomérisations  $k_{iso}$  (**Tableau 29**) dans les séries des composés nitrés (**22f**, **23f**, **24f**, **25f**, **26f**) et pyridinium (**7f**, **33f** et **34f**). Par exemple, les molécules **7f** et **22f** s'isomérisent de manière efficace à  $\lambda_{exc} = 660$  nm tandis que leurs analogues tétrasubstitués **34f** et **26f** possèdent des rendements de photo-ouverture médiocres (respectivement  $\Phi_{c-o} = 0$  et 0,039% à  $\lambda_{exc} = 660$  nm). La modification du groupement méthyle dans le composé **7f** par une chaîne octadécane dans le dérivé **32f** ne change pas significativement  $\Phi_{c-o}$ , ce qui est intéressant pour la conception de futures architectures supramoléculaires contenant le motif photochrome **DHP**.

L'addition de groupement faiblement électrodonneur ou n'induisant pas de phénomène de transfert de charge apparaît dommageable pour les propriétés d'isomérisation. Ces dérivés

affichent des rendements quantiques d'isomérisation dérisoires lorsqu'ils sont irradiés à 470 nm et ne peuvent pas être isomérisés à basse énergie ( $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ).

Des calculs *ab initio* CASSCF/CASPT2 menés par les équipes de Beapark et Robb ont montré qu'une espèce biradicalaire est impliquée dans les processus d'isomérisation du système photochrome **DHP/CPD** (Figure 153).<sup>162</sup> Des résultats expérimentaux ont permis de confirmer ces considérations théoriques.<sup>163</sup>

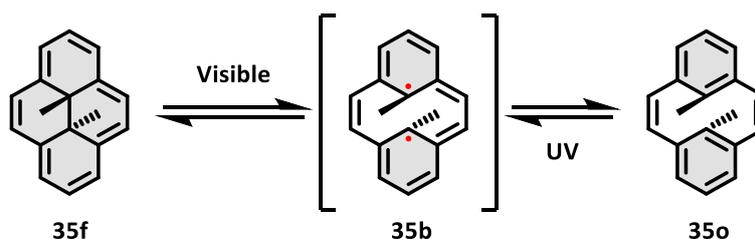


Figure 153 : Processus d'isomérisation du couple photochrome 35f/35o impliquant l'intermédiaire 35b. L'irradiation par de la lumière visible de la forme fermée 35f conduit à la formation du biradical 35b pouvant évoluer vers la formation du photo-produit 35o. La réaction retour s'effectue par irradiation de l'isomère 35o par de la lumière UV.

L'évolution du rendement quantique d'isomérisation est dépendante des effets électroniques des substituants. Cette évolution est reliée à la topologie de la surface d'énergie potentielle dans les états excités et à l'accessibilité de l'intermédiaire biradicalaire conduisant à la formation du photo-produit. Ainsi, l'addition de groupements électroaccepteurs tend à faciliter la formation de l'intermédiaire biradicalaire contrairement à la substitution par des groupements électrodonneurs. Les valeurs des constantes de vitesse d'isomérisation de photo-ouverture ( $k_{\text{iso}}$ ) sont un bon indicateur de la faisabilité de l'isomérisation. Le composé **17f** ( $\text{PF}_6^-$ ) affiche une constante de vitesse d'isomérisation élevée ( $k_{\text{iso}} = 4,13 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ), en accord avec les calculs SF-TD-DFT montrant une relaxation très favorable vers l'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI. Par ailleurs, le dérivé **23f** possède aussi une constante de vitesse d'isomérisation relativement importante ( $k_{\text{iso}} = 3,80 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  à  $\lambda_{\text{exc}} = 660 \text{ nm}$ ), ce qui laisse sous-entendre une topologie dans le premier état excité favorable et une bonne accessibilité de l'intersection conique  $S_0/S_1$  MECI. Cette hypothèse doit être vérifiée via des calculs théoriques SF-TD-DFT du mécanisme réactionnel d'ouverture du composé **23f**.

## V) Rendements quantiques de photosensibilisation du dioxygène ( $\Phi_{\Delta}$ )

Les rendements quantiques de photosensibilisation pour les différents composés ( $\Phi_{\Delta}$ ) ont été déterminés (Tableau 30). Les rendements quantiques ( $\Phi_{\Delta}$ ) ont été mesurés en solution

soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums), soit dans le chloroforme (pour les autres composés). La phénalénone a été utilisée en tant que référence.

Tableau 30 : Rendements quantiques de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>		
	$\Phi_{\Delta}$ (%) <sup>[b]</sup>	$\lambda_{exc}$ (nm) <sup>[c]</sup>
<b>5f</b>	..[d]	317
<b>6f</b>	18 ± 3	389
<b>7f</b>	..[d]	317
<b>8f</b>	14 ± 1	339
<b>9f</b>	82 ± 6	302
<b>10f</b>	16 ± 1	407
<b>11f</b>	57 ± 5	302
<b>14f</b>	0 ± 0	410
<b>17f (I)<sup>[e]</sup></b>	0 ± 0	410
<b>17f (PF<sub>6</sub>)</b>	0 ± 0	410
<b>18f</b>	..[e]	-
<b>19f</b>	0 ± 0	410
<b>20f</b>	0 ± 0	410
<b>21f</b>	26 ± 1	339
<b>22f</b>	70 ± 4	300
<b>23f</b>	99 ± 8	300
<b>24f</b>	47 ± 5	300
<b>25f</b>	82 ± 3	300
<b>26f</b>	89 ± 3	300
<b>30f</b>	12 ± 1	407
<b>31f</b>	..[d]	407
<b>32f</b>	..[d]	317
<b>33f</b>	..[d]	317
<b>34f</b>	..[d]	317

[a] L'émission de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> a été mesurée en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums), soit dans le chloroforme (pour les autres composés). [b] Rendement quantique de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}^x = \Phi_{\Delta}^r \frac{S_x(\lambda_{exc})}{S_r(\lambda_{exc})}$ . Les intensités de phosphorescence de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> ont été mesurées à plusieurs concentrations à  $\lambda = 1270$  nm. [c] Longueurs d'onde d'excitation. [d] Inférieur à la limite de détection. LD = 10%. [e] Non mesuré car le composé se dégrade rapidement en solution.

La mesure de  $\Phi_{\Delta}$  a révélé que le processus de photosensibilisation est très sensible aux substituants présents sur le cœur **DHP**. Les composés bromés et nitrés possèdent de très bons rendements quantiques  $\Phi_{\Delta}$ . Ces valeurs notables de  $\Phi_{\Delta}$  s'expliquent respectivement grâce à une augmentation du couplage spin-orbite et à l'accroissement de la constante de vitesse de croisement intersystème ( $k_{cis}$ , voir chapitre IV).

Nous avons montré dans le chapitre III que les composés **17f** (**PF<sub>6</sub><sup>-</sup>**) et **17f** (**I<sup>-</sup>**) ne photosensibilisent pas le dioxygène à cause d'un transfert d'énergie ( $\Delta E_{ET}$ ) non favorable. Cette réactivité particulière a été confirmée pour tous les composés benzo-[e]-fusionnés (**14f**, **17f**, **19f**, **20f**). Les valeurs des énergies des différents états électroniques impliqués lors du processus de photosensibilisation ainsi que les valeurs de  $\Delta E_{ET}$  calculées par DFT sont récapitulées ci-dessous (**Tableau 31**). Pour rappel, l'énergie de transfert lors du processus de photosensibilisation ( $\Delta E_{ET}$ ) est définie tel que :

$$\Delta E_{ET} = E_{S_0}(\text{DHP}) + E_{S_1}(\text{O}_2) - E_{T_1}(\text{DHP}) + E_{T_0}(\text{O}_2)$$

Tableau 31 : Données théoriques d'énergie de transfert ( $\Delta E_{ET}$ ) et énergies des différents états électroniques impliqués lors du processus de photosensibilisation calculés par DFT pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>						
	$E_{S_0}(\text{DHP})$ (Ha)	$E_{T_1}(\text{DHP})$ (Ha)	$E_{T_0}(\text{O}_2)$ (Ha)	$E_{S_1}(\text{O}_2)$ (Ha)	$\Delta E_{S-T}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Solvant <sup>[b]</sup>
<b>5f</b>	-2045.86416	-2045.82275	-150.36497	-150.33204	-5.33	Acétonitrile
<b>6f</b>	-1010.26489	-1010.21876	-150.36486	-150.33193	-8.29	Cyclohexane
<b>7f</b>	-1297.18562	-1297.14433	-150.36497	-150.33204	-5.25	Acétonitrile
<b>8f</b>	-1758.93794	-1758.89141	-150.36486	-150.33193	-8.54	Cyclohexane
<b>9f</b>	-3583.80487	-3583.75877	-150.36486	-150.33193	-8.26	Cyclohexane
<b>10f</b>	-1257.40912	-1257.36419	-150.36486	-150.33193	-7.53	Cyclohexane
<b>11f</b>	-6157.34714	-6157.30117	-150.36486	-150.33193	-8.19	Cyclohexane
<b>14f</b>	-1163.93193	-1163.89946	-150.36486	-150.33193	0.29	Cyclohexane
<b>17f (I<sup>-</sup>)<sup>[e]</sup></b>	-1450.85643	-1450.82756	-150.36497	-150.33204	2.54	Acétonitrile
<b>17f (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)</b>	-1450.85757	-1450.82861	-150.36497	-150.33205	2.49	Eau
<b>18f</b>	-1239.10035	-1239.05001	-150.36486	-150.33193	-10.93	Cyclohexane
<b>19f</b>	-3737.47477	-3737.44212	-150.36497	-150.33205	0.18	Cyclohexane
<b>20f</b>	-1411.04314	-1411.04778	-150.36497	-150.33205	23.57	Cyclohexane
<b>21f</b>	-11304.4133	-11304.3697	-150.36497	-150.33205	-6.71	Cyclohexane
<b>22f</b>	-1214.82487	-1214.78161	-150.36497	-150.33204	-6.49	Acétonitrile
<b>23f</b>	-1419.38085	-1419.33790	-150.36497	-150.33204	-6.29	Acétonitrile
<b>24f</b>	-1419.37049	-1419.32263	-150.36497	-150.33204	-9.37	Acétonitrile
<b>25f</b>	-1623.92175	-1623.87994	-150.36497	-150.33204	-5.57	Acétonitrile
<b>26f</b>	-1828.45845	-1828.41359	-150.36497	-150.33204	-7.49	Acétonitrile
<b>30f</b>	-1504.55512	-1504.50974	-150.36497	-150.33205	-7.81	Cyclohexane
<b>31f</b>	-1998.83687	-1998.79408	-150.36497	-150.33205	-6.19	Cyclohexane
<b>32f</b>	-1965.70157	-1965.66020	-150.36497	-150.33204	-5.30	Acétonitrile
<b>33f</b>	-1584.10127	-1584.06055	-150.36497	-150.33204	-4.89	Acétonitrile
<b>34f</b>	-2157.90835	-2157.86856	-150.36497	-150.33204	-4.31	Acétonitrile

[a] Les optimisations de géométrie ont été menées par DFT au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d,p). [b] Les calculs ont été effectués en considérant les solvants utilisés expérimentalement.

Les calculs théoriques montrent des valeurs négatives de  $\Delta E_{ET}$  pour tous les composés à l'exception des composés de type benzo (**14f**, **17f**, **19f**, **20f**). Cela suggère que le processus de transfert d'énergie n'est pas favorable dans le cas des composés benzo-[e]-fusionnés. Des expériences de piégeage de  $^1O_2$  avec le 2,3-diméthylbut-2-ène (TME) sont en accord avec les résultats obtenus par DFT.

Les molécules de type pyridinium (**5f**, **7f**, **32f**, **33f** et **34f**), sont capables de photosensibiliser le dioxygène mais présentent des rendements quantiques de photosensibilisation modérées ( $\Phi_{\Delta} < 10\%$ ). Dans le cas de ces composés, aucune orbitale non liante (n) n'est présente. Par conséquent, la constante de vitesse du processus de conversion intersystème ( $k_{cis}$ ) est lente conformément aux règles d'El Sayed. Comme expliqué en introduction, le rendement quantique de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) est relié à la performance du peuplement des états triplets ( $\Phi_{cis}$ ). Ainsi quand la probabilité  $\Phi_{cis}$  diminue, la valeur de  $\Phi_{\Delta}$  décroît ( $\Phi_{\Delta} = \Phi_{cis} \Phi_{ET}$ ).

Ces résultats sont très importants pour le développement de futures architectures moléculaires à base de l'unité **DHP** permettant une photosensibilisation efficace du dioxygène. Premièrement, il ne convient pas de fusionner une unité benzo sur la face [e]. L'ajout d'atomes lourds permet d'augmenter de façon significative  $\Phi_{\Delta}$  grâce à un accroissement du couplage spin-orbite. Enfin, l'ajout d'orbitales non-liantes (n) permet d'augmenter la constante de vitesse du processus de conversion intersystème ( $k_{cis}$ ) et ainsi d'améliorer le processus de photosensibilisation.

## VI) Performances des processus de photoconversion et de photosensibilisation

Les rendements quantiques sont souvent associés à la performance d'une transformation. Toutefois, cette probabilité ne tient pas compte de la facilité à générer l'état excité qui peut évoluer vers un processus donné (**Figure 154**). La probabilité de former un état excité est directement reliée au coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ).



Figure 154 : Processus de formation  $A \rightarrow B$ . Lorsque A absorbe un photon il se convertit en  $A^*$  proportionnellement à  $\epsilon$ .  $A^*$  peut ensuite évoluer vers B avec une probabilité  $\Phi$ .

A la façon du paramètre de brillance qui permet de définir la performance de fluorescence d'un fluorophore,<sup>310</sup> nous proposons de décrire les efficacités de photoconversion ( $\zeta_{c-o}$ ) et de photosensibilisation ( $\zeta_{\Delta}$ ). Ces derniers sont définis comme les produits des coefficients d'absorption molaire et des rendements quantiques ( $\zeta_{c-o} = \Phi_{c-o}\epsilon$  et  $\zeta_{\Delta} = \Phi_{\Delta}\epsilon$ ). Les efficacités  $\zeta_{c-o}$  et  $\zeta_{\Delta}$  pour les différents composés ont été calculées et récapitulées ci-dessous (Tableau 32 et Tableau 33).

Tableau 32 : Récapitulatif des valeurs d'efficacité de photoconversion ( $\zeta_{c-o}$ ) pour les différents dérivés. <sup>[a]</sup>				
	$\lambda_{exc}$ (nm) <sup>[b]</sup>	$\Phi_{c-o}$ <sup>[c]</sup>	$\epsilon_{exc}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>[d]</sup>	$\zeta_{c-o}$ (M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> ) <sup>[e]</sup>
<b>5f</b>	660	13.2%	1630	216
<b>6f</b>	470	0.082%	12810	11
<b>7f</b>	660	9.3%	1940	180
<b>8f</b>	470	0.013%	8080	1
<b>9f</b>	470	0.25%	11740	30
<b>10f</b>	470	0.005%	6055	0.3
<b>11f</b>	470	0.017%	6590	1
<b>14f</b>	505	2.38%	6960	166
<b>17f (I<sup>-</sup>)<sup>[e]</sup></b>	660	15.4%	890	137
<b>17f (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)</b>	660	16.5%	805	133
<b>18f</b>	-	- <sup>[f]</sup>	-	-
<b>19f</b>	505	2.64%	4180	111
<b>20f</b>	505	39%	4110	1590
<b>21f</b>	470	0%	3040	0
<b>22f</b>	660	2.02%	1060	21
<b>23f</b>	660	23%	440	100
<b>24f</b>	660	1.90%	1200	23
<b>25f</b>	660	0.59%	1300	8
<b>26f</b>	660	0.039%	4090	2
<b>30f</b>	470	0.007%	5510	0.4
<b>31f</b>	470	0.012%	9230	1
<b>32f</b>	660	9.9%	1782	177
<b>33f</b>	660	6.7%	2090	141
<b>34f</b>	470	0.014%	12200	2

[a] Pour des raisons de solubilité, les spectres ont été mesurés en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums et nitrés), soit dans le cyclohexane (pour les autres composés). Le composé **17f (I)** a été étudié dans l'eau. [b] Longueurs d'onde d'excitation. [c] Rendement quantique de photo-ouverture. [d] Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation. [e] Efficacité de photoconversion à la longueur d'onde d'excitation. [f] Dégradation du composé en solution.

Les calculs des efficacités de photoconversion ( $\zeta_{c-o}$ ) donnent des valeurs comprises entre 0 et 1600  $M^{-1}.cm^{-1}$ . Les composés **6f**, **8f**, **10f**, **11f**, **21f**, **25f**, **26f**, **31f** et **34f** affichent des efficacités d'isomérisation médiocres ( $\zeta_{c-o} < 15 M^{-1}.cm^{-1}$ ) ce qui est en accord avec les vitesses d'isomérisation observées expérimentalement. Des différences sont à noter entre les composés les plus performants **5f**, **7f**, **14f** et **17f**. Bien que le composé **17f** montre le rendement quantique  $\Phi_{c-o}$  le plus élevé de cette série, il apparaît comme le moins efficace car il possède un faible coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon = 800-900 M^{-1}.cm^{-1}$ ). Le composé **5f** apparaît comme le plus efficace dans la série car il possède une bonne combinaison entre les paramètres  $\Phi_{c-o}$  et  $\epsilon$ . Afin d'aller vers des systèmes de plus en plus performants, il conviendra d'améliorer d'une part les rendements quantiques  $\Phi_{c-o}$  et surtout les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon$ .

Tableau 33 : Récapitulatif des valeurs d'efficacité de photosensibilisation ( $\zeta_{\Delta}$ ) pour les différents dérivés.<sup>[a]</sup>

	$\lambda_{exc}$ (nm) <sup>[b]</sup>	$\Phi_{\Delta}$ <sup>[c]</sup>	$\epsilon_{exc}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[d]</sup>	$\zeta_{\Delta}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ ) <sup>[e]</sup>
<b>5f</b>	317	– <sup>[f]</sup>	24860	–
<b>6f</b>	389	18%	10990	1978
<b>7f</b>	317	– <sup>[f]</sup>	22770	–
<b>8f</b>	339	14%	38890	5445
<b>9f</b>	302	82%	6450	5289
<b>10f</b>	407	16%	3850	616
<b>11f</b>	302	57%	2850	1625
<b>14f</b>	410	0%	5410	0
<b>17f (I)</b> <sup>[e]</sup>	410	0%	7890	0
<b>17f (PF<sub>6</sub>)</b>	410	0%	13810	0
<b>18f</b>	–	– <sup>[g]</sup>	–	–
<b>19f</b>	410	0%	3610	0
<b>20f</b>	410	0%	7500	0
<b>21f</b>	339	26%	10900	2834
<b>22f</b>	300	70%	7740	5418
<b>23f</b>	300	99%	9820	9722
<b>24f</b>	300	47%	9550	4488
<b>25f</b>	300	82%	10380	8512
<b>26f</b>	300	89%	25080	22321
<b>30f</b>	407	12%	43500	5220

<b>31f</b>	407	_[f]	37740	-
<b>32f</b>	317	_[f]	16330	-
<b>33f</b>	317	_[f]	13220	-
<b>34f</b>	317	_[f]	12620	-

[a] L'émission de  $^1\text{O}_2$  a été mesurée en solution soit dans l'acétonitrile (pour les dérivés pyridiniums), soit dans le chloroforme (pour les autres composés). [b] Longueurs d'onde d'excitation. [c] Rendement quantique de photosensibilisation  $\Phi_{\Delta}^x = \Phi_{\Delta}^r \frac{S_x(\lambda_{exc})}{S_r(\lambda_{exc})}$ . Les intensités de phosphorescence de  $^1\text{O}_2$  ont été mesurées à plusieurs concentrations à  $\lambda = 1270$  nm. [d] Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'excitation. [e] Efficacité de photosensibilisation à la longueur d'onde d'excitation. [f] Inférieur à la limite de détection. LD = 10%. [g] Non mesuré car le composé se dégrade rapidement en solution.

Les efficacités de photosensibilisation  $\zeta_{\Delta}$  des différents composés sont comprises entre 0 et  $23000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Les valeurs de  $\zeta_{\Delta}$  des dérivés de type benzo **14f**, **17f**, **19f** et **20f** sont égales à zéro car leurs rendements quantiques  $\Phi_{\Delta}$  sont nuls. Nous avons montré précédemment que la molécule dinitrée **23f** possède un rendement quantique de photosensibilisation record proche de l'unité. Toutefois, le composé tétranitré **26f** possède une efficacité de photosensibilisation du dioxygène 2,3 fois supérieure par rapport à celle du composé **23f** ( $\zeta_{\Delta} = \sim 22300$  et  $\sim 9700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  respectivement). Cette différence s'explique par le fait que le composé **26f** absorbe plus de photons que le dérivé **23f** à  $\lambda_{exc} = 300$  nm ( $\epsilon_{26f} > \epsilon_{23f}$ ). De plus, bien que les molécules **22f** et **24f** possèdent des rendements quantiques  $\Phi_{\Delta}$  radicalement différents, elles possèdent des efficacités  $\zeta_{\Delta}$  similaires. De la même façon, cette observation s'explique par le fait que le composé **24f** absorbe plus que le composé **22f** à  $\lambda_{exc} = 300$  nm ( $\epsilon_{24f} > \epsilon_{22f}$ ).

## VII) Conclusion et perspectives

Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés aux relations structures/propriétés de dérivés **DHP**. Les différents rendements quantiques ( $\Phi_{c-o}$  et  $\Phi_{\Delta}$ ) ont été représentés dans la figure ci-dessous (**Figure 155**).

Dans une première partie, nous avons caractérisé les propriétés photophysiques de plusieurs systèmes et nous avons montré que le rendement de fluorescence ( $\Phi_f$ ) est très peu dépendant de la substitution du cœur **DHP**.

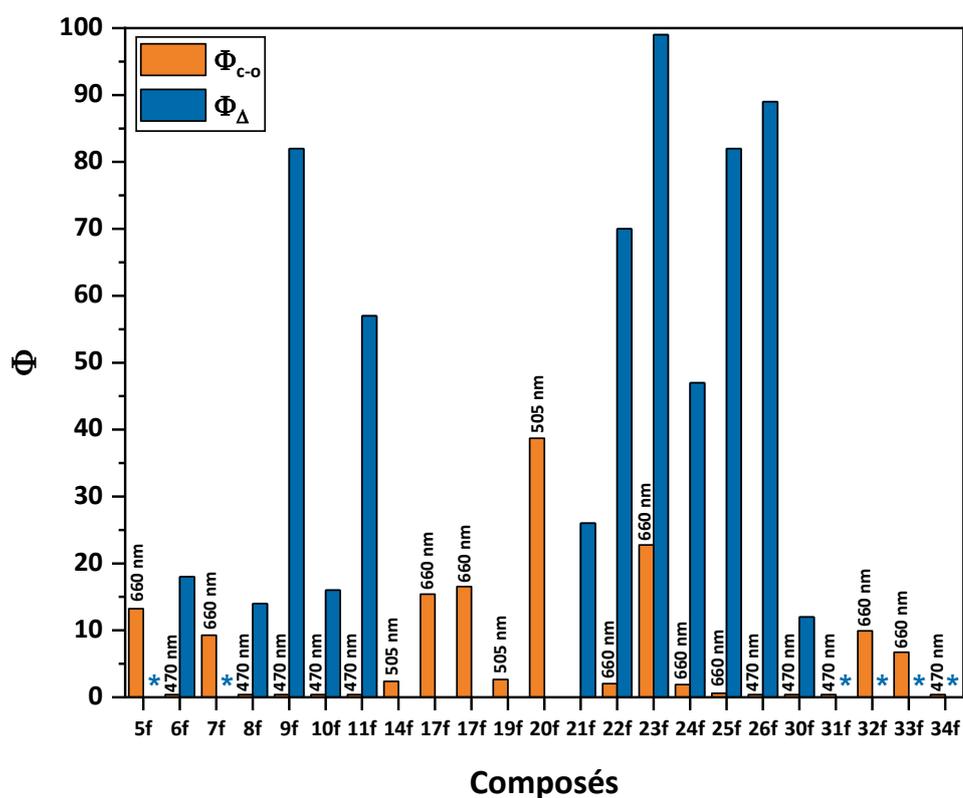


Figure 155 : Histogramme représentant les rendements quantiques de photoconversion ( $\Phi_{c-o}$ ) et de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) pour les différents composés. \* = Inférieur à la limite de détection. LD = 10%.

Nous avons montré par la suite que les rendements quantiques de photoisomérisation ( $\Phi_{c-o}$ ) sont quant à eux très sensibles à la substitution du cœur dihydropyrène. L'addition de groupements électroaccepteurs permet d'améliorer de façon significative  $\Phi_{c-o}$  tandis que l'addition de groupements électrodonneurs n'est pas bénéfique pour la photocommutation. Toutefois, l'augmentation du nombre de groupements électroaccepteurs n'améliore pas le processus d'interconversion entre les formes **DHP** et **CPD**. Ainsi, les dérivés **5f**, **17f**, **20f** et **23f** se révèlent être les meilleurs photochromes (**Figure 155**).

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés à la relation entre la structure et l'efficacité de photosensibilisation. Plusieurs facteurs influent sur le rendement quantique de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ). La fusion sur la face [e] de l'unité **DHP** annihile complètement les propriétés de photosensibilisation. L'ajout d'atomes lourds (Br) permet d'améliorer de façon notable  $\Phi_{\Delta}$ . De plus l'ajout d'atomes ou de groupements introduisant des orbitales non-liantes (n) dans le système permet d'accroître  $\Phi_{\Delta}$ . Plusieurs structures moléculaires répondant à ces

critères peuvent être imaginées (**Figure 156**). Ainsi, les dérivés **9f**, **23f**, **25f** et **26f** se révèlent être les meilleurs photosensibilisateurs (**Figure 155**).

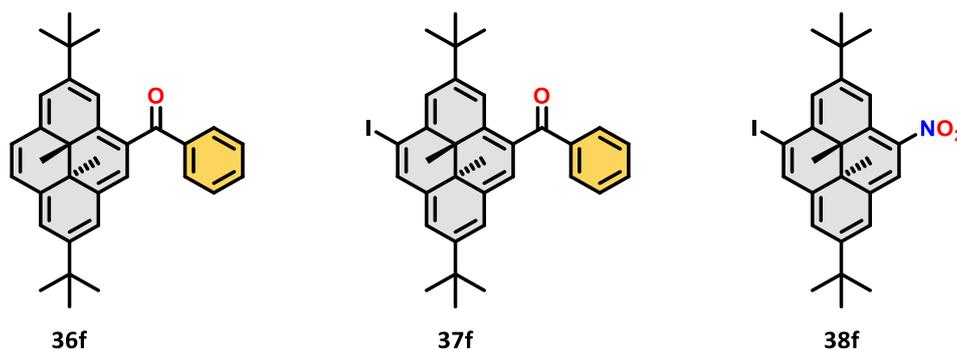


Figure 156 : Structures moléculaires de dérivés de DHP potentiellement efficaces pour la production de  $^1\text{O}_2$ .

Les résultats obtenus au cours de ce chapitre sont très importants pour le développement de nouvelles molécules pouvant être soit de bons photochromes soit de bons photosensibilisateurs du dioxygène. En perspective, d'autres caractérisations, notamment par spectroscopie d'absorption transitoire, permettront de rationaliser plus amplement ces résultats.

## Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à optimiser, évaluer et valoriser les propriétés du système photochrome **DHP/CPD**. Les différents chapitres ont décrit le développement de nouvelles architectures photochromes performantes à base du motif **DHP**, d'étudier leur réactivité vis-à-vis du dioxygène et de déterminer des corrélations structure/réactivité.

Le chapitre 2, montre que l'utilisation d'édifices moléculaires de type donneur-accepteur constitue une stratégie de choix pour : abaisser les énergies de photocommutation et améliorer de façon significative les rendements quantiques de photoisomérisation. Par ailleurs, la substitution du cœur **DHP** par des groupements triphénylamine et pyridinium permet à la molécule de présenter une réactivité remarquable vis-à-vis du dioxygène. En effet, ce composé substitué peut photosensibiliser le dioxygène et le stocker réversiblement et quantitativement sous forme de deux endoperoxydes.

La fusion sur la face [e] d'une unité benzo et la substitution par un groupement méthylpyridinium sur le centre **DHP** a été étudiée dans le chapitre 3. Cette fonctionnalisation particulière a permis à ce composé photochrome d'opérer complètement dans le domaine du visible avec des équilibres photostationnaires quasi-quantitatifs associés à d'excellents rendements quantiques. Par ailleurs, la modulation de la nature du contre-anion a permis de faire fonctionner cet interrupteur en solvant organique et aqueux, avec une haute résistance à la fatigue et dans des conditions aérobies. Nous avons aussi montré que ce composé est capable de s'isomériser efficacement en phase solide, dans un monocristal ou au sein d'une matrice polymère.

Au cours du chapitre 4, nous nous sommes intéressés à l'influence des effets électroniques sur les propriétés de photochromisme, de production et de stockage du dioxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) sur l'unité **DHP**. Deux nouvelles méthodes ont été développées pour la préparation de dérivés bromés et nitrés. Nous avons ensuite montré que ce type de substitution sur le cœur **DHP** permet de moduler les propriétés afin d'obtenir de bons photochromes, photosensibilisateurs et stockeurs de dioxygène, ou une combinaison de ces trois propriétés.

Le dernier chapitre s'est focalisé sur la compréhension des relations structures/activités de dérivés **DHP** substitués en positions 4, 5 9 et 10. Nous avons montré que les propriétés de fluorescence sont peu perturbées lors de la substitution du cœur dihydropyrène. Toutefois les

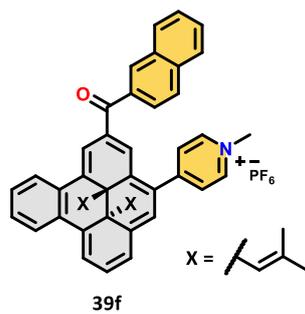
rendements quantiques de photoconversion ( $\Phi_{c-o}$ ) et de photosensibilisation ( $\Phi_{\Delta}$ ) sont quant à eux très dépendants des effets électroniques. Dans le futur, il conviendra de s'intéresser aux influences de la substitution sur les autres positions du **DHP**.

Les résultats exposés présentent un réel intérêt pour la fabrication de composés et de matériaux à base de **DHP** utilisables dans divers champs d'applications. Ainsi, le développement de dérivés photochromes performants et solubles dans l'eau est attirant pour des applications en photopharmacologie. Les propriétés de photo-isomérisation en phase solide (monocristal et polymère) sont des atouts pour la création de dispositifs en électronique moléculaire : mémoires, transistors, portes-logiques... La capacité à s'isomériser complètement dans le domaine du visible est un atout considérable sachant que ces types d'applications sont généralement peu adaptées aux rayonnements UV. La réactivité particulière de production et de stockage réversible de  $^1\text{O}_2$  fait de certains dérivés du **DHP** des candidats de choix dans plusieurs secteurs comme la photothérapie dynamique (PDT), les matériaux antibactériens, la lithographie, la catalyse, ou la dépollution.

Suite aux travaux présentés dans ce mémoire, on peut rationnellement imaginer une structure (**39f**) pour laquelle les propriétés de photochromisme peuvent probablement être améliorées (**Figure 157, A**). Toutefois, afin d'obtenir des systèmes de plus en plus performants il serait nécessaire d'augmenter les coefficients d'extinctions molaires du photochrome **DHP**. En perspective, on pourrait concevoir des architectures supramoléculaires permettant le multi-stockage de  $^1\text{O}_2$  (**Figure 157, B**). Ainsi, les molécules **40f** et **41f** pourraient potentiellement stocker 6 et 3 molécules de dioxygène singulet.

Finalement, nous avons montré tout au long de ce travail que les diverses techniques de chimie théorique ont permis d'expliquer plusieurs phénomènes (photo)chimiques. En vue du futur développement de nouveaux systèmes performants, ces outils peuvent être utiles pour prédire quels seront les meilleurs photochromes à base de **DHP**.

A



B

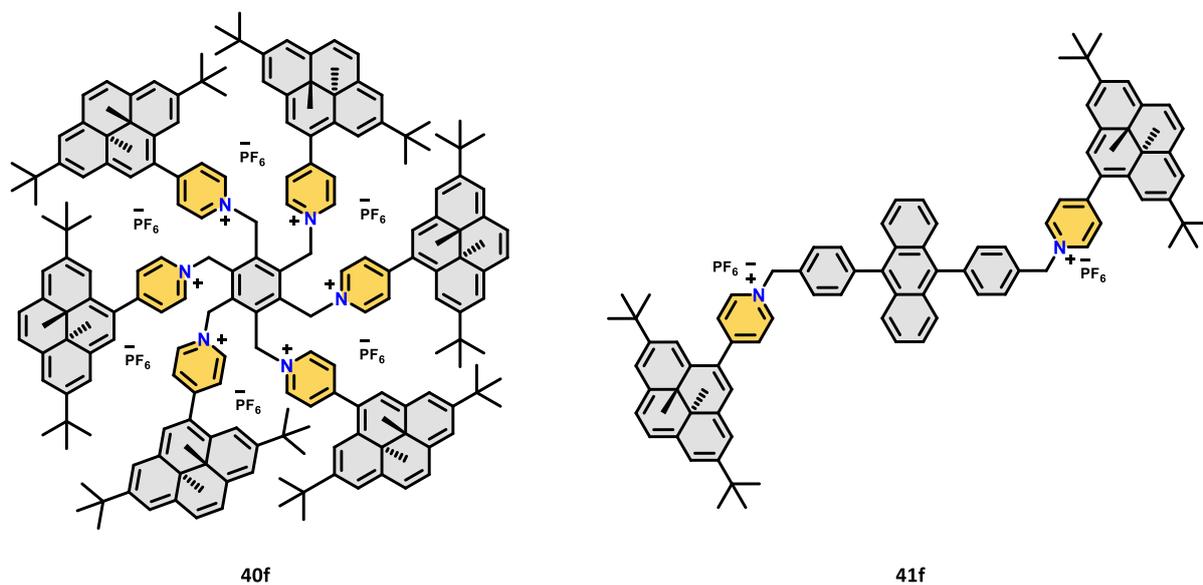


Figure 157 : A) Structure moléculaire d'un dérivé du DHP potentiellement performant en photochromisme. B) Structures moléculaires de composés potentiellement intéressants pour le multi-stockage de  $^1\text{O}_2$ .



# Chapitre 6 : Partie expérimentale

## 1) Experimental conditions and instrumentation

### A) Solvents and reagents

Organic and inorganic reagents used in the procedures described below were purchased on Aldrich, Acros, Fluorochem or TCI Europe and were used without further purifications except furan that was distilled over potassium hydroxide, freeze-pumped and stored under argon and darkness. Tetrahydrofuran was distilled over sodium and benzophenone under argon and toluene was distilled over CaH<sub>2</sub> under argon atmosphere. Reagents were weighed on Mettler Toledo ML204 or Mettler Toledo XP26 scales. Reactions were generally performed under dry argon atmosphere in flame dried glassware using conventional Schlenk techniques. Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) carried out on silica gel plates Merck (Kieselgel 60 - F<sub>254</sub>). TLC spots were visualized under UV light ( $\lambda = 254$  or  $366$  nm) and revealed in a chamber saturated by iodine vapors. Upscaled reactions were carried out at the DCM facility Plateau Technique de Synthèse following the reported procedures described in the literature. All evaporations were carried out under reduced pressure with a Buchi V700 pump and with an IKA HB10 and IKA RV8 rotatory evaporator setup. Isocratic chromatographic columns were executed using Flash chromatography and Gradient chromatographic columns were realized using Dried Vacuum Column Chromatography (DCVC).<sup>311</sup> Flash column chromatography refers to Merck Kieselgel silica gel, 40-63  $\mu\text{m}$  and DCVC Kieselgel refers to Merck 14-40  $\mu\text{m}$ .

### B) Melting points

Melting points were measured thanks to capillary tubes using a Büchi B-545 equipment and were uncorrected.

### C) Infrared spectroscopy

Infrared spectra (FTIR) were recorded on a Perkin Elmer Spectrum Two Fourier transform infrared spectrometer using ATR (Attenuated Total Reflexion) modes.

### D) Nuclear magnetic resonance spectroscopy

<sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Bruker Avanced 400 or 500 MHz spectrometer in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CD<sub>3</sub>CN or THF-*d*8 at 298 K. Free Induction Decays (FID) were processed by a Fourier transform function and analyzed on MestReNova 12.0.0 Software.<sup>312</sup> Chemical shifts are referenced to residual solvent peaks. Coupling constant values

(*J*) are given in hertz and chemical shifts ( $\delta$ ) in ppm. The following abbreviations were used to describe the multiplicities: **s**: singlet, **d**: doublet, **t**: triplet, **m**: multiplet, **bs**: broad singlet.

### E) Mass spectrometry

Mass spectrometry analyses were carried out at the DCM mass spectrometry facility with a Finnigan Polaris Q (ThermoQuest) or an Esquire 3000 plus (Brucker Daltonics). The techniques used were electrospray ionization (ESI) or chemical ionization (CI). High-resolution mass spectrometry analyses (HRMS) were conducted using a Bruker maXis mass spectrometer and were performed in positive Electrospray Ionisation (ESI<sup>+</sup>) at the DCM mass facility.

### F) Crystallography

Crystallizations were carried out using slow evaporation or vapor diffusion techniques. Crystals were observed with a Carl Zeiss Stemi 2000 optical microscope (W-PI 10x/23). Polarization experiments were achieved on a Leica S8AP0 optical microscope (16x/14 B) equipped with a Leica polarizer and analyzer and coupled with a Leica DFC320 CCD camera. Color intensity of the crystals was evaluated using a Java based software ImageJ (Z-projection method).<sup>313</sup> X-ray diffraction analyses were performed by Dr. Christian Philouze at the DCM crystallography facility. Single crystals were coated with a paraffin mixture, picked up with nylon loops and mounted in the nitrogen cold stream ( $T = 200$  K) of a Bruker AXS Enraf-Nonius equipped with an APEX II detector. Mo-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.7107$  Å) from a Mo target high brilliance micro X-ray source equipped with INCOATEC Montel optics was used. Final cell constants were obtained from refinement using the whole data. Intensity data were collected for Lorentz and polarization effects with EVAL 14<sup>314</sup> and for absorption using SADABS. Data were merged using XPREP software.<sup>315</sup> Structures solutions and refinements were performed with the SHELX software<sup>316</sup> implemented by Olex2.<sup>317</sup> All non-hydrogen were refined by full matrix least-squares with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were introduced at calculated positions as riding atoms. Crystallographic structures were drawn with the Mercury 2020.3.0 software.<sup>318</sup> A summary of the data collection and structure refinements is provided in the X-ray structures part. Published structures are provided in the Cambridge Crystallographic Data Centre and Fachinformationszentrum Karlsruhe Access Structures service.<sup>319–321</sup>

### G) Electrochemistry

Electrochemical experiments and electrolysis experiments were performed with a CH Instrument potentiostat (CHI 660B), using a standard one-compartment, three-electrodes

electrochemical cell. Experiments were conducted at 293 K in *N,N*-dimethylformamide (DMF)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , or  $\text{CH}_3\text{CN}$  containing tetra-*n*-butylammonium hexafluorophosphate ( $\text{TBAPF}_6$ , 0.1 M) as supporting electrolyte. Typically, millimolar solutions of the compounds were used for the electrochemical studies. Cyclic Voltammetry (CV) and Differential Pulse voltammetry (DPV) experiments were done using either a 3 mm diameter vitreous carbon disk or a 2 mm diameter Pt disk as working electrode. The working electrodes were polished with 1  $\mu\text{m}$  diamond paste (Mecaprex Presi) before each recording. The counter electrode was a platinum wire and an ALS Co. Ltd.  $\text{Ag}^+|\text{Ag}$  electrode ( $[\text{Ag}^+] = 10^{-2}$  M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) was used as reference. This reference electrode was separated from the solution by a bridge compartment and was calibrated by addition of ferrocene ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  redox couple) in the solution after each experiment. An automatic ohmic drop compensation procedure was systematically implemented prior to recording CV data. All measurements were taken under inert atmosphere, by bubbling argon before experiments or using a Jacomex glove box. Electrolyses were performed at controlled potential using a platinum plate ( $\approx 2 \text{ cm}^2$ ), in a deoxygenated electrochemical solution. UV-visible spectroelectrochemical measurements were recorded with Varian Cary 50 Scan spectrophotometer coupled to a Hellma SMA quartz optical fibers (210-1100 nm wavelength range) and an additional Hellma Analytics Falcata 1 mm quartz immersion probe. All the experiments were carried out at room temperature.

## H) Computations

Computations were carried out in collaboration with Dr. Martial Boggio-Pasqua. Density functional theory (DFT) and its time-dependent version (TD-DFT) were used to perform calculations on the ground and excited states. Ground-state geometry optimizations were carried out with the hybrid B3LYP functional,<sup>322</sup> while excited states were computed and optimized with the long-range corrected hybrid  $\omega\text{B97X-D}$  functional<sup>323</sup> within linear-response TD-DFT. Pople's 6-311G(d,p) basis set was used throughout.<sup>324</sup> All calculations were performed with the corresponding solvent used in the experiment (*i.e.* cyclohexane, acetonitrile, water...) within the integral equation formalism polarizable continuum model (IEFPCM).<sup>325</sup> Vertical absorption transition energies were computed using linear-response non-equilibrium solvation. Note that within the crude vertical approximation, deviations of about 0.25 eV are rather common for valence excited states of organic molecules computed with TD-DFT.<sup>326</sup> Calculation of the emission wavelength was carried out using the more accurate external iteration state-specific non-equilibrium approach.<sup>327</sup> Natural transition orbitals (NTOs)<sup>328</sup> for

relevant electronic transitions were generated in order to compare the nature of the excited states involved between the various studied **DHPs**.

Transition state for the thermal **CPD** to **DHP** conversion was located using broken-symmetry DFT due to the biradical (open-shell singlet) nature of this species.<sup>160–163</sup> To account for the spin contamination, spin-projected energies were computed with the approximate spin-correction procedure proposed by Yamaguchi and co-workers.<sup>329,330</sup> The associated activation energy was estimated from the spin-projected energy at the transition state taking also into account thermochemical corrections. The cycloaddition of  $^1\text{O}_2$  with **CPD** was also investigated with broken-symmetry DFT. For this mechanism, the two *tert*-butyl groups were replaced by hydrogen atoms to reduce the computational cost. All DFT and TD-DFT calculations were performed with Gaussian 16.<sup>331</sup>

The photoisomerization pathways were computed with spin-flip TD-DFT (SF-TD-DFT)<sup>332</sup> in the gas phase. This quantum chemical method allows the correct physical description of  $S_0/S_1$  conical intersection, unlike TD-DFT.<sup>255,256,258,259</sup> It uses a triplet reference state to generate the singlet ground state and electronic excited states applying one-electron spin-flip excitations. Thus, ground and excited states are described on an equal footing, in contrast to TD-DFT. SF-TD-DFT calculations were performed within the Tamm-Dancoff approximation using a spin-restricted triplet reference. For these calculations, the recommended half-and-half BHHLYP functional<sup>333</sup> was used and the *tert*-butyl groups were also replaced by hydrogen atoms. GAMESS<sup>334</sup> was used to carry out the SF-TD-DFT calculations. Note that because analytic hessian is not implemented at the SF-TD-DFT in GAMESS, the excited-state transition state was optimized with TD-DFT to evaluate the excited state barrier on  $S_1$  along the **DHP** to **CPD** photoisomerization.

Triplet excited states were also computed along the  $S_1$  initial photoisomerization pathway at the TD-DFT level using  $\omega\text{B97X-D/6-311G(d,p)}$ . The Tamm-Dancoff approximation was used for a more reliable description of the singlet/triplet energy gaps.<sup>335</sup> Calculations of spin-orbit couplings and optimization of the minimum energy crossing point between singlet and triplet state were performed using Q-Chem 5.4.<sup>336</sup>

Energy transfer of photosensitization ( $\Delta E_{\text{ET}}$ ) was computed using the density functional theory. Geometry optimizations were carried out with the hybrid B3LYP functional.<sup>322</sup> Pople's 6-311G(d,p) basis set was used throughout.<sup>324</sup> All calculations were performed with the corresponding solvent used in the experiment (*i.e.* chloroform, acetonitrile, ...) within the

integral equation formalism polarizable continuum model (IEFPCM).<sup>325</sup> Open-shell singlet biradical and triplet structures were computed at the broken-symmetry unrestricted B3LYP level. To account for the spin contamination, spin-projected energies were computed with the approximate spin-correction procedure proposed by Yamaguchi and co-workers.<sup>329,330</sup>

### I) UV-Visible spectroscopy

UV-Visible absorption spectra were recorded using a Varian Cary 60 spectrophotometer equipped with a Peltier temperature controller. The measurements over the spectral range from 250 to 800 nm were carried out in Hellma quartz cells (QS) having an optical path length of 1 cm. All spectra were corrected using solvent absorption as a blank. Molar extinction coefficients were determined using the Beer-Lambert law as follows:

$$\varepsilon = \frac{A}{lC_s} \quad \text{Eq. 27}$$

where  $\varepsilon$  is the molar extinction coefficient, A the absorbance of the solution, l the optical path length and  $C_s$  the concentration of the sample.

Typically, dilute solutions between  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  M in acetonitrile or cyclohexane of **DHP** derivatives were prepared to consider that molecules are independent and do not interact in order to stay in the linear domain of the Beer-Lambert law.

### J) Emission spectroscopy and emission lifetimes

Emission spectra were recorded in solution at room temperature on a Horiba Fluoromax 4 or on an Edinburgh Instruments FLS1000 fluorescence spectrophotometer. Samples were placed in 1 cm optical path length Hellma quartz cells (QS). Luminescence lifetimes measurements were performed using a 405 nm pulsed diode laser associated to a PDL 800-D diode driver from Picoquant at 1 MHz repetition rate. Fluotime 200 from AMS technologies was used for the decay acquisition. It is a GaAs microchannel plate photo-multiplier tube (Hamamatsu model R3809U-50) followed by a time-correlated single-photon counting system from Picoquant (PicoHarp300). Luminescence decays were analyzed with Fluofit software available from Picoquant.

### K) Irradiation procedures

Irradiation experiments were realized in solution under inert atmosphere for isomerization process studies and under air atmosphere ( $P = 1$  atm) for the investigation of the dioxygen reactivity. Degassed samples were prepared in a Jacomex glove box with carefully

dearated deuterated and non-deuterated solvents. Samples were irradiated in different cells: UV-vis quartz cells, NMR tubes or electrochemical cells. Concentration orders were typically  $10^{-5}$  M for UV-Visible and emission spectroscopies,  $10^{-3}$  M for electrochemistry and  $10^{-3}$  M for NMR studies. The samples were stirred and kept at 277 K or at 281 K during irradiation in order to limit the thermal back isomerization.

Polychromatic irradiations were performed with a Newport 67001 Xe-Hg lamp (500 W) connected to a Newport 69911 power supply equipped with various specified Jenger Glaswerk Schott cut-off filters. Samples were placed at 15 cm from the irradiation source.

Monochromatic irradiations were performed with various mounted led: 365 nm (Thorlab, M365L3, FWHM = 9 nm, 880-1290 mW), 415 nm (Thorlab, M415L4, FWHM = 14 nm, 1310-1550 mW), 450 nm (Thorlab, M450LP1, FWHM = 18 nm, 1850-2100 mW), 470 nm (Thorlab, M470L5, FWHM = 28 nm, 809-1162 mW), 505 nm (Thorlab, M505L4, FWHM = 37 nm, 400-520 mW), 530 nm (Thorlab, M530L4, FWHM = 35 nm, 370-480 mW), 590 nm (Thorlab, M590L4, FWHM = 15 nm, 230-300 mW), 617 nm (Thorlab, M617L3, FWHM = 18 nm, 600-650 mW), 660 nm (Thorlab, M660L4, FWHM = 20 nm, 940-1050 mW), 680 nm (Thorlab, M680L4, FWHM = 22 nm, 180-210 mW), 700 nm (Thorlab, M700L4, FWHM = 20 nm, 80-125 mW) in combination of a Thorlab DC2200 led driver and an adjustable collimation adapter (SM2F32-A). Samples were placed at 4 cm from the irradiation source. UV irradiation for back isomerization was investigated by irradiation at  $\lambda = 254$  or 366 nm using a hand-held chromatography lamp (7W). Samples were placed at 4 cm from the UV source. Irradiation power  $P^{\lambda_{\text{irr}}}$  was measured using a Newport 818-SL photodetector.

The isomerization process was monitored either by UV-Visible or by  $^1\text{H}$  NMR and it was considered that the photo-stationary state (PSS) was reached when no evolution was observed in three consecutive intermediate spectra or after a long period of irradiation. Amounts of residual closed isomer were determined without ambiguities in the negative region by the integration of their characteristic resonance peaks of the internal methyl groups by  $^1\text{H}$  NMR and using the Beer-Lambert law above 600 nm ( $S_0 \rightarrow S_1$  transition) where only the **DHP** form absorbs. Following this consideration, the PSS<sup>337</sup> is defined by this relation:

$$PSS_{c-o}(\lambda) = \frac{[CPD]_{\lambda}}{[DHP]_{\lambda} + [CPD]_{\lambda}} \quad \text{Eq. 28}$$

$$PSS_{o-c}(\lambda) = \frac{[DHP]_{\lambda}}{[DHP]_{\lambda} + [CPD]_{\lambda}} \quad \text{Eq. 29}$$

### L) Fluorescence quantum yields ( $\Phi_f$ )

Fluorescence quantum yields  $\Phi_f$  were determined at room temperature in acetonitrile or cyclohexane solutions. The  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$  complex in aqueous solution was used as quantum yield standard ( $\Phi_f = 0.028$ ) according to the following equation:

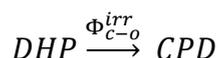
$$\Phi_f^s = \Phi_f^{\text{ref}} \times \frac{I_s}{I_{\text{ref}}} \times \frac{Abs_{\text{ref}}}{Abs_s} \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_{\text{ref}}}\right)^2 \quad \text{Eq. 30}$$

where s and ref denote the sample and the reference respectively. I is the integrated emission intensity, Abs the absorbance at the excitation wavelength and  $\eta$  the refractive index of the solvents.

Typically, solutions at  $\approx 10^{-5}$  M in acetonitrile or cyclohexane of **DHP** derivatives were prepared. Reference and sample were excited at a wavelength where both have an optical density lower than 0.1. Excitation wavelength has to be preferentially in a zone where reference and sample have the same absorbance tendency in order to reduce measurement uncertainties.

### M) Isomerization quantum yields ( $\Phi_{c-o} - \Phi_{o-c}$ )

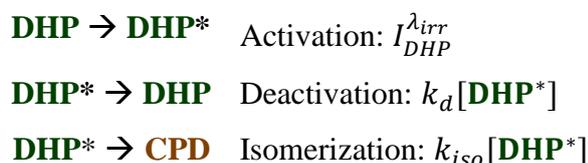
Isomerization quantum yields were determined using a photokinetic model  $A \rightarrow B$  ( $1\Phi$ ).<sup>338</sup> The quantum yield  $\Phi_{c-o}^{\text{irr}}$  is associated to the following transformation:



The samples were stirred and kept at 277 K or at 281 K during irradiation in order to limit the thermal back reaction. The total absorbance of the solution at the irradiation wavelength is:

$$Abs_{\text{tot}}^{\lambda_{\text{irr}}}(t) = Abs_{DHP}^{\lambda_{\text{irr}}} + Abs_{CPD}^{\lambda_{\text{irr}}} = \left(\varepsilon_{DHP}^{\lambda_{\text{irr}}}[DHP] + \varepsilon_{CPD}^{\lambda_{\text{irr}}}[CPD]\right)l \quad \text{Eq. 31}$$

The detailed mechanism of this reaction involves one excited state of **DHP**, namely, **DHP\***. Under these conditions, the overall reaction  $A \rightarrow B$  ( $1\Phi$ ) comprises at least three elementary reactions:



The first process is the activation step where, for each photon absorbed by **DHP**, one excited molecule of **DHP\*** is formed following the second law of photochemistry, namely the Stark-Einstein law. The rate of this step is  $I_{DHP}^{\lambda_{irr}}$  and has the dimension of a first order chemical rate and is proportional to the amount of light absorbed  $I_a^{\lambda_{irr}}$ .

$$I_{DHP}^{\lambda_{irr}} = \left( \frac{Abs_{DHP}^{\lambda_{irr}}}{Abs^{\lambda_{irr}}} \right) I_a^{\lambda_{irr}} = \left( \frac{Abs_{DHP}^{\lambda_{irr}}}{Abs_{tot}^{\lambda_{irr}}(t)} \right) I_0 (1 - 10^{-Abs_{tot}^{\lambda_{irr}}(t)}) \quad \text{Eq. 32}$$

The excited state **DHP\*** can then undergo several competitive radiative or non-radiative processes with a fast rate where one of which may lead to the photoisomerization. Under low-power continuous irradiation, the concentration of the excited state [**DHP\***], which is a species of short lifetime ( $\tau = 10^{-10} - 10^{-8}$  s) remains low and does not change significantly. This is thus compatible with Bodenstein's assumption (Quasi-Stationary State Approximation):

$$\frac{d[DHP^*]}{dt} = I_{DHP}^{\lambda_{irr}} - (k_d + k_{iso})[DHP^*] \approx 0 \quad \text{Eq. 33}$$

The matter conservation is:

$$\frac{d[DHP]}{dt} + \frac{d[CPD]}{dt} + \frac{d[DHP^*]}{dt} = 0 \quad \text{Eq. 34}$$

Can be simplified as:

$$\frac{d[DHP]}{dt} + \frac{d[CPD]}{dt} = 0 \quad \text{Eq. 35}$$

Combining with previous **Eq. 33**, we have:

$$-\frac{d[DHP]}{dt} = \frac{d[CPD]}{dt} = k_{iso}[DHP^*] = I_{DHP}^{\lambda_{irr}} \frac{k_{iso}}{k_{iso} + k_d} = I_{DHP}^{\lambda_{irr}} \Phi_{c-o}^{\lambda_{irr}} \quad \text{Eq. 36}$$

Considering the equation **Eq. 32**, we have:

$$-\frac{d[DHP]}{dt} = \frac{d[CPD]}{dt} = \frac{\Phi_{c-o}^{\lambda_{irr}} I_0 \epsilon_{DHP} l^{\lambda_{irr}} [DHP] (1 - 10^{-Abs_{tot}^{\lambda_{irr}}(t)})}{Abs_{tot}^{\lambda_{irr}}(t)} \quad \text{Eq. 37}$$

In 2007, Maafi and Brown<sup>253</sup> have found a solution to this differential equation giving an analytical formula for the efficiency of  $A \rightarrow B$  ( $1\Phi$ ) photoreactions:

$$Abs_{DHP}^{\lambda_{irr}}(t) = \log[1 + (10^{Abs_{DHP}^{\lambda_{irr}}(0)} - 1) e^{-(\Phi_{c-o}^{\lambda_{irr}} \epsilon_{DHP}^{\lambda_{irr}} l_{irr} I_0^{\lambda_{irr}} \ln(10))t}] \quad \text{Eq. 38}$$

A more general equation that allows the monitoring of both species via the total absorbance of the system at a wavelength other than  $\lambda_{irr}$ , and which imposes no constraint on the extinction coefficients of the species or the optical path length for irradiation and observation can be found:

$$Abs_{tot}^{\lambda_{obs}}(t) = \epsilon_{CPD}^{\lambda_{obs}} C_0 l_{probe} + \frac{\epsilon_{DHP}^{\lambda_{obs}} - \epsilon_{CPD}^{\lambda_{obs}}}{\epsilon_{DHP}^{\lambda_{irr}}} \left( \frac{l_{probe}}{l_{irr}} \right) \times \log[1 + (10^{\epsilon_{DHP}^{\lambda_{irr}} l_{irr} C_{DHP}(0)} - 1) \times e^{-(\Phi_{c-o}^{\lambda_{irr}} \epsilon_{DHP}^{\lambda_{irr}} l_{irr} I_0^{\lambda_{irr}} \ln(10))t}] \quad \text{Eq. 39}$$

where in this formula:

- $\mathbf{Abs}_{tot}^{\lambda_{obs}}(t)$ : Total absorbance of the system at observation wavelength
- $\mathbf{C}_0$ : Concentration of the sample at  $t = 0$
- $\mathbf{C}_{DHP}(0)$ : Concentration of **DHP** form at  $t = 0$
- $\mathbf{l}_{probe}$ : Observation optical path length
- $\mathbf{l}_{irr}$ : Irradiation optical path length
- $\mathbf{\Phi}_{c-o}^{\lambda_{irr}}$ : Isomerization from **DHP** to **CPD** quantum yield
- $\mathbf{\epsilon}_{DHP}^{\lambda_{obs}}$ : Molar extinction coefficients of **DHP** at observation wavelength
- $\mathbf{\epsilon}_{CPD}^{\lambda_{obs}}$ : Molar extinction coefficients of **CPD** at observation wavelength
- $\mathbf{\epsilon}_{DHP}^{\lambda_{irr}}$ : Molar extinction coefficients of **DHP** at irradiation wavelength
- $\mathbf{I}_0^{\lambda_{irr}}$ : Irradiation power received by the sample

### Experimental mesurments:

Typically, 2.5 to 3.0 mL solutions at  $10^{-5}$  M in acetonitrile or cyclohexane of **DHP** derivatives were irradiated under stirring with a monochromatic light and kept at 277 K or at 281 K during irradiation in order to limit the thermal back isomerization.

The evolution of the absorption was monitored by UV-Visible spectroscopy over time and the absorbance was plotted as a function of time. From the recorded absorption profiles, a Levenberg-Marquardt iterative program within the Origin 9.5.0 software package<sup>339</sup> was used

for the determination of the best fit curves and the extraction of the fitting coefficient  $p_{c-o}^{\lambda_{irr}}$  defined by:

$$p_{c-o}^{\lambda_{irr}} = \Phi_{c-o}^{\lambda_{irr}} \varepsilon_{DHP}^{\lambda_{irr}} I_0^{\lambda_{irr}} \ln(10) \quad \text{Eq. 40}$$

Light power  $P^{\lambda_{irr}}$  was measured using a Newport 818-SL photodetector and converted to its irradiation power  $I_0^{\lambda_{irr}}$  in  $\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$  using the following equation:

$$I_0^{\lambda_{irr}} = \frac{P^{\lambda_{irr}}}{E(\lambda) \times N_A \times V_s} \quad \text{Eq. 41}$$

where  $P^{\lambda_{irr}}$  (W) is the irradiation power,  $N_A$  the Avogadro constant,  $V_s$  is the volume of the sample and  $E(\lambda)$  is the one photon energy (J) at the irradiation wavelength  $\lambda$  given by the Planck-Einstein relation:

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 42}$$

where  $h$  is the Planck constant,  $c$  the celerity of light and  $\lambda$  denotes for the irradiation wavelength.

#### N) Singlet Oxygen production quantum yield ( $\Phi_{\Delta}$ )

Singlet oxygen production quantum yields  $\Phi_{\Delta}$  were determined by the measurement of the phosphorescence<sup>302</sup> of singlet oxygen at  $\lambda = 1270$  nm with an Edinburgh Instruments FLS1000 fluorescence spectrophotometer equipped with an InGaAs detector. Experimentations were achieved at room temperature, with an oxygen non-saturated ( $P = 1$  atm) Hellma quartz cuvette (QS) (preferentially in chlorinated solvents due to higher singlet oxygen lifetimes).<sup>340,341</sup> Typically, solutions at  $10^{-5}$  M in chloroform or in acetonitrile were prepared. Note that the reference and the sample have to be prepared in the same solvents in order to avoid singlet oxygen lifetimes deviation. Reference and sample were excited at a wavelength where they both have an optical density lower than 0.1. Excitation wavelength has to be preferentially in a zone where reference and sample have same absorbance tendency in order to reduce measurements uncertainty. Phenalenone photosensitizer was used as reference<sup>342</sup> since it has high quantum yields near to the unity ( $\Phi_{\Delta} \geq 0.94$ ) and it is soluble in a wide variety of solvents.  $\Phi_{\Delta}$ 's were determined according to the following equation:

$$\Phi_{\Delta}^s = \Phi_{\Delta}^{ref} \times \frac{I_{\lambda^{ex}}^s A_{\lambda^{ex}}^{ref} \eta_s^2}{I_{\lambda^{ex}}^{ref} A_{\lambda^{ex}}^s \eta_{ref}^2} = \Phi_{\Delta}^{ref} \times \frac{I_{\lambda^{ex}}^s A_{\lambda^{ex}}^{ref}}{I_{\lambda^{ex}}^{ref} A_{\lambda^{ex}}^s} = \Phi_{\Delta}^{ref} \times \frac{S_{\lambda^{ex}}^s}{S_{\lambda^{ex}}^{ref}} \quad \text{Eq. 43}$$

Where  $\Phi_{\Delta}^s$  and  $\Phi_{\Delta}^{ref}$  are singlet oxygen production quantum yields for sample and reference respectively. Reported singlet oxygen production quantum yields for phenalenone in chloroform is  $\Phi_{\Delta_{CHCl_3}}^{ref} = 0.98 \pm 0.08$  and in acetonitrile is  $\Phi_{\Delta_{CH_3CN}}^{ref} = 0.98 \pm 0.07$ .  $\eta_s$  and  $\eta_{ref}$  are the refractive index of the solvents.  $\eta_s = \eta_{ref}$  as we work with the same solvents.  $I_{\lambda^{ex}}^s$  and  $I_{\lambda^{ex}}^{ref}$  are the integrated near-infrared phosphorescence of  $^1O_2$  at  $\lambda = 1270$  nm for the sample and the reference. This emission is characteristic of the deexcitation of the metastable singlet oxygen to its triplet ground state. The integrals were computed using an absolute integration by mathematical trapezoid sum algorithm implemented in Origin 9.5.0 software package.<sup>339</sup>  $A_{\lambda^{ex}}^s$  and  $A_{\lambda^{ex}}^{ref}$  denote for the absorbance of the sample and of the reference at the excitation wavelength  $\lambda^{ex}$ .  $S_{\lambda^{ex}}^s$  and  $S_{\lambda^{ex}}^{ref}$  stand for the slope of the line of the function  $f(A_{\lambda^{ex}}) = I_{\lambda^{ex}}$  for the sample and the reference respectively meaning that  $S_{\lambda^{ex}}^s = I_{\lambda^{ex}}^s / A_{\lambda^{ex}}^s$  and  $S_{\lambda^{ex}}^{ref} = I_{\lambda^{ex}}^{ref} / A_{\lambda^{ex}}^{ref}$ . By plotting the function  $f(A_{\lambda^{ex}}) = I_{\lambda^{ex}}$  for at least 5 different concentrations,  $S_{\lambda^{ex}}^s$  and  $S_{\lambda^{ex}}^{ref}$  can be determined as the slopes of the lines. Measurements uncertainties were determined by the propagation law method meaning that singlet oxygen production quantum yields uncertainties  $\Delta\Phi_{\Delta}^s$  were described as functions of variables uncertainties. Singlet oxygen production quantum yields uncertainties  $\Delta\Phi_{\Delta}^s$  can be computed using the following equation:

$$\Delta\Phi_{\Delta}^s = \frac{S_{\lambda^{ex}}^s}{S_{\lambda^{ex}}^{ref}} \Delta\Phi_{\Delta}^{ref} + \frac{\Phi_{\Delta}^{ref}}{S_{\lambda^{ex}}^{ref}} \Delta S_{\lambda^{ex}}^s - \frac{\Phi_{\Delta}^{ref} \times S_{\lambda^{ex}}^s}{(S_{\lambda^{ex}}^{ref})^2} \Delta S_{\lambda^{ex}}^{ref} \quad \text{Eq. 44}$$

where  $\Delta\Phi_{\Delta}^{ref}$ ,  $\Delta S_{\lambda^{ex}}^s$  and  $\Delta S_{\lambda^{ex}}^{ref}$  correspond respectively to the absolute uncertainty of the reference quantum yield and the absolute uncertainty of the slope of the line of the function  $f(A_{\lambda^{ex}}) = I_{\lambda^{ex}}$  for the sample and the reference.  $\Delta S_{\lambda^{ex}}^s$  and  $\Delta S_{\lambda^{ex}}^{ref}$  absolute uncertainties were determined with the Origin 9.5.0 software package.<sup>339</sup>

### O) Thermal isomerization process

In order to evaluate the thermal return reaction and the corresponding kinetic and thermodynamic parameters of the thermal isomerization between **CPD** and **DHP**, solutions of opened form were heated under dark conditions. The ratio between each isomer was determined by UV-Visible spectroscopy measurements conducted at least at 3 different temperatures:

310 K, 318 K, 328 K. Commonly,  $10^{-5}$  M solutions of **DHP** were irradiated to generate the corresponding **CPD** form quantitatively. The evolution of the absorption was measured on the first transition  $S_0 \rightarrow S_1$  of **DHP** since **CPD** form does not absorb in this region ( $\epsilon_{\text{CPD}} = 0$ ).

Concentration of **DHP** was determined with the Beer-Lambert law (**Eq. 27**). Assuming that the thermal isomerization process is a first order chemical process,<sup>343,344</sup> the reaction rate is:

$$v = -\frac{d[\text{CPD}]}{[\text{CPD}]} = k_{o-c}^T dt \quad \text{Eq. 45}$$

Integration of this latter, gave:

$$\ln\left(\frac{[\text{CPD}]}{[\text{CPD}]_0}\right) = -k_{o-c}^T t \quad \text{Eq. 46}$$

By plotting  $f(t) = \ln([\text{CPD}]/[\text{CPD}]_0)$ , the rate constant  $k_{o-c}^T$  can be obtained from the slope of the line. Reaction half-times ( $t_{1/2}^T$ ) can be computed using the following equation:

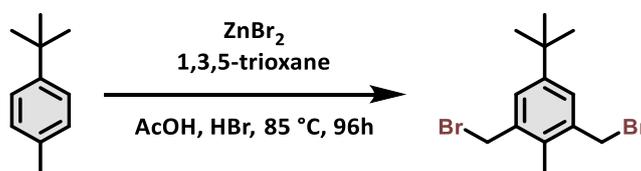
$$t_{1/2}^T = \frac{\text{Ln}(2)}{k_{o-c}^T} \quad \text{Eq. 47}$$

The energy of the activation process ( $E_a^{o-c}$ ) can be calculated using the Arrhenius law (**Equation 6.1.22**) using the experimental rate constants  $k$ .<sup>345,346</sup> By plotting  $f(1/T) = \ln(k_{o-c}^T)$ , the slope of the line is  $E_a^{o-c}/R$  :

$$\ln(k_{o-c}^T) = \ln(A) - \frac{E_a^{o-c}}{RT} \quad \text{Eq. 48}$$

Where A is the pre-exponential factor or frequency factor and R is the universal ideal gas constant ( $R = 1.987 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

## 2) Syntheses

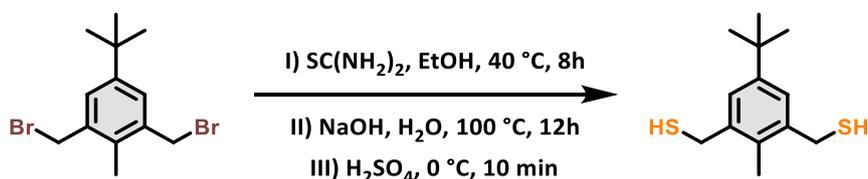
Synthesis of 2,6-bis(bromomethyl)-4-*tert*-butyltoluene:<sup>171,173,174,347,348</sup>

A mixture of 4-*tert*-butyltoluene (55.5 g, 65 mL, 0.374 mol), 1,3,5-trioxane (30 g, 0.330 mol),  $\text{ZnBr}_2$  (8.5 g, 33.5 mmol) and 33% HBr in glacial acetic acid (300 mL, to which 5 mL of acetic anhydride had been added) were mechanically stirred at 85 °C for 4 days. The mixture was then cooled to room temperature and poured onto 1 L of crushed ice/water. An orange product precipitated. The precipitate was extracted with dichloromethane (4x100 mL), the organic phase was washed with brine (1x150 mL), dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The slightly orange powder was recrystallized from ethanol to yield 2,6-bis(bromomethyl)-4-*tert*-butyltoluene as a colorless product. Yield 44% (55.1 g, 0.165 mmol). **⚠ WARNING:** This product is extremely lachrymatory!

**m.p** (°C): 91-93

**$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 7.28 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 4.52 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ), 2.39 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ ), 1.29 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{tBu}}$ )

**$^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 149.2, 136.3, 133.6, 127.9, 34.2, 32.9, 31.1, 13.8

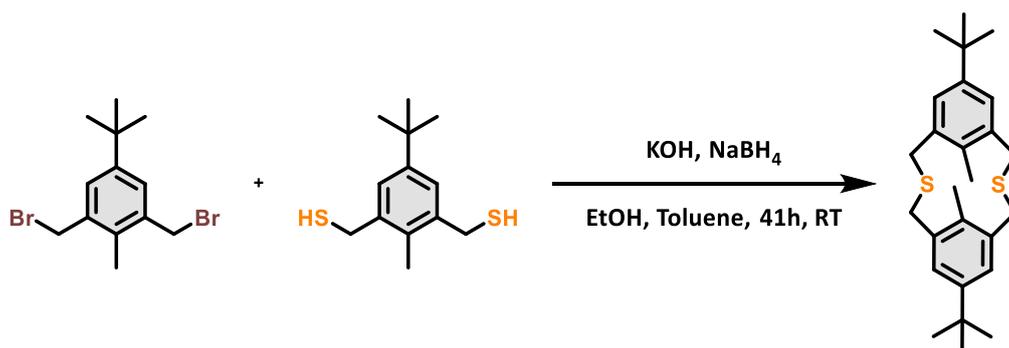
Synthesis of 2,6-bis(mercaptomethyl)-4-*tert*-butyltoluene:<sup>171,173,174,347,348</sup>

The 2,6-bis(bromomethyl)-4-*tert*-butyltoluene (16.8 g, 0.05 mol) was added to a stirred solution of thiourea (7.5 g, 0.098 mol) in 95% aq. ethanol (63.5 mL) at 40 °C. The mixture was then refluxed for 8 hours. The reaction mixture was then cooled to room temperature and degassed by bubbling argon. A deaerated solution of NaOH (13.5 g) in water (225 mL) was then added under an inert atmosphere. The resulting solution was refluxed for 12 hours. The reaction mixture was then cooled with an ice/water bath. A solution prepared from sulphuric acid (17.5 g) and ice (25 g) was slowly added to the vigorously stirred reaction mixture and the precipitation of a white solid was observed. The cooled mixture was then extracted 3 times with ether (400 mL total). The organic extracts were combined and washed with brine (1x100 mL), dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The crude product was recrystallized in ethanol to yield 9.31 g (yield 77%) of 2,6-bis(mercaptomethyl)-4-*tert*-butyltoluene as colorless and highly hygroscopic crystals.

**m.p** (°C): 89-90

**$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 7.16 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 3.75 (d,  $J = 7$  Hz, 4H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ), 2.37 (s, 3H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ ), 1.67 (t,  $J = 7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{SH}}$ ), 1.29 (s, 9H,  $\text{H}_{\text{tBu}}$ )

**$^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):** 149.3, 139.6, 130.8, 125.2, 34.4, 31.3, 27.8, 14.1

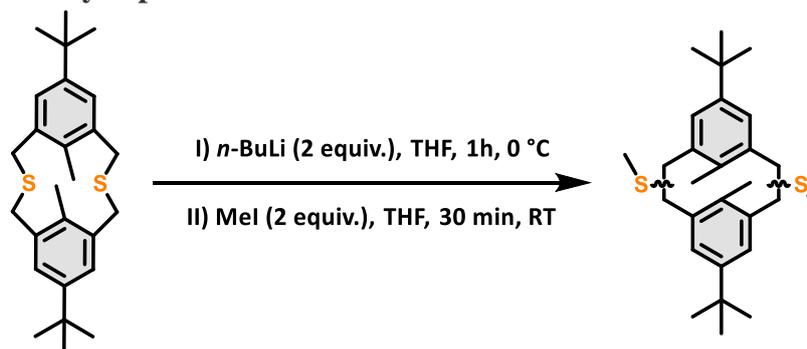
**Synthesis of 6,15-di-*tert*-butyl-*anti*-9,18-dimethyl-2,11dithia[3.3]metacyclophane:**<sup>171,173,174,347,348</sup>


To a deaerated solution of KOH (10.75 g, 0.192 mol) in water (200 mL) under inert atmosphere were then added deaerated ethanol (2 L) and NaBH<sub>4</sub> (1.2 g, 0.031 mol). To this solution, a mixture of 2,6-bis(bromomethyl)-4-*tert*-butyltoluene (10.77 g, 32.23 mmol) and 2,6-bis(mercaptomethyl)-4-*tert*-butyltoluene (7.75 g, 32.23 mmol) in 800 mL of deaerated toluene was then added dropwise using a peristaltic pump under an argon atmosphere with vigorous stirring. The addition was complete in 40 h and the resulting solution was then stirred for 1 hour. The resulting white solid was filtered under vacuum and dissolved in toluene (300 mL). The solution was refluxed for 2h before to be filtered under vacuum. The filtrate was evaporated under reduced pressure to obtain the desired product as a white powder (7.66 g, 0.019 mmol) with 58% yield.

**m.p** (°C): 254-256

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.28 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 3.67 (s, 8H, H<sub>CH2</sub>), 1.33 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), 1.24 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 147.6, 135.9, 135.1, 127.4, 34.5, 31.9, 31.4, 14.4

**Synthesis of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di-*tert*-butyl-*anti*-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane:**<sup>171,173,174,347,348</sup>


*n*-butyllithium (28 mL, 0.07 mol, 2.5 M in hexane) was slowly added through a syringe over a few minutes to a cooled (ice-bath) stirred solution of the 6,15-di-*tert*-butyl-*anti*-9,18-dimethyl-2,11-dithia[3.3]metacyclophane (7.46 g, 18.06 mmol) in distilled THF (200 mL) under argon. After stirring for 1 h, CH<sub>3</sub>I (37 mL, 0.26 mol) was then added. The solution was kept under stirring for 30 min. The mixture was then poured into an ice-water bath and the solution was then extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x50 mL). The combined organic extracts were washed with brine, dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure to give the desired 1,1-di-thiomethyl-5,13-di-*tert*-butyl-*anti*-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane

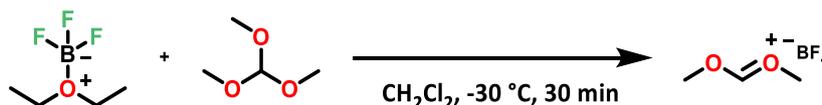
(7.96 g, 18.06 mmol, quantitative) as a yellow oil consisting of a mixture of several isomers suitable for direct use in the next step.

**m.p (°C):** 259-263

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 7.8-7.6 (m), 7.2-7.0 (m), 4.1-3.9 (m), 3.2-3.1 (m), 2.7-2.0 (m), 2.0 (s), 1.3-1.2 (s), 0.7-0.5 (s)

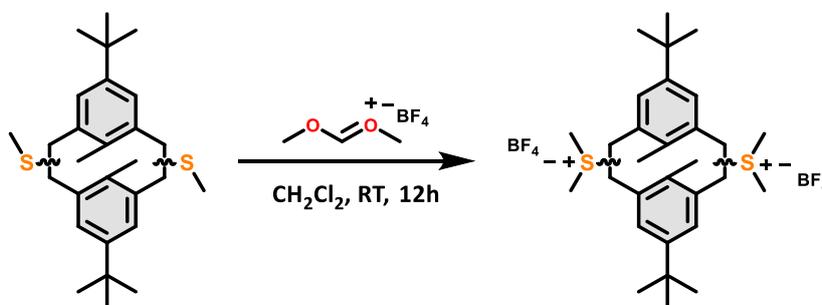
**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** <sup>13</sup>C NMR signal was not collected because the product was obtained as an isomer mixture.

**Synthesis of dimethoxycarbonium tetrafluoroborate or Borch reagent:**<sup>177,178</sup>



BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O (15 mL, 11.79 mmol) was added dropwise to a vigorously stirred solution of trimethyl orthoformate (12.9 mL, 11.79 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) at -30 °C, under argon. When the addition was finished, the mixture was warmed up to 0 °C and was stirred for an additional period of 30 min at 0 °C. Upon cooling down to -30 °C, the product solidifies and the supernatant was removed with a canula. The white solid was washed with aliquots of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 20 mL) at -30 °C. Dimethoxycarbonium tetrafluoroborate was obtained with a quantitative yield (1.91 g, 11.79 mmol). Due to its thermal instability, no analyses were performed. The product was stored at -40 °C until its use.

**Synthesis of tetrafluoroborate of 1,1-di-thio-di-methyl-5,13-di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane isomers:**<sup>171,173,174,347,348</sup>



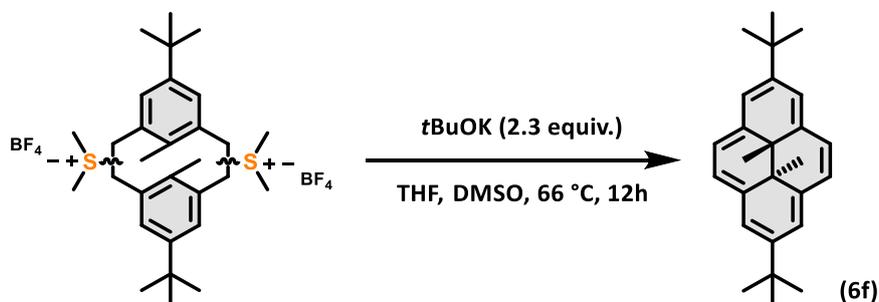
A solution of isomer mixture of 1,1-di-thiomethyl-5,13-Di-tert-butyl-anti-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophane (7.80 g, 17.7 mmol) in 24 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was added dropwise to a suspension of dimethoxycarbonium tetrafluoroborate (0.92 g, 5.66 mmol, 3.7 equiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) at -30 °C under argon with stirring. The mixture was then stirred at room temperature for 12 hours under an argon atmosphere. Ethyl acetate (100 mL) was added and the resulting solution was stirred for another hour. A white powder precipitated. The solid was collected by filtration and dried under vacuum to afford an isomer mixture of the desired product (8.80 g, 17.7 mmol, quantitative) as a white solid.

**m.p (°C):** 245-248

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ (ppm):** 7.6-7.3 (m), 4.7-4.6 (m), 4.1-3.9 (m), 3.6-2.6 (m), 3.4 (s), 3.0-2.9 (s), 1.4-1.3 (s), 0.8-0.7 (s)

$^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm):  $^{13}\text{C}$  NMR signal was not collected because the product was obtained as an isomer mixture.

Synthesis of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**):<sup>171,173,174,347,348</sup>



*t*-BuOK (4.2 g, 35.6 mmol) was added to a stirred solution of dimethyl sulfonium isomer mixture (8.00 g, 16.0 mmol) in distilled THF (60 mL) and DMSO (5 mL) at 40 °C under an argon atmosphere. The mixture was then stirred under reflux for 12 h. After cooling,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) and water (100 mL) were added. The mixture was carefully acidified with diluted aqueous HCl (0.1 M) until the aqueous phase reached a value of  $\text{pH} \approx 2$ . The aqueous layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  until it became colorless. The combined green organic extracts were washed with brine, dried over anhydrous  $\text{MgSO}_4$  and evaporated under reduced pressure. The green crude solid was purified by recrystallization in acetonitrile to afford 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (3.50 g, 13.6 mmol) as green crystals with 85% yield. **WARNING:** This step liberates dimethylsulfide which reeks!

**m.p** (°C): 203-204

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3037, 2969, 2955, 2945, 2925, 2897, 2865, 1448, 1436, 1389, 1379, 1356, 1342, 1224, 1198, 872, 667

**UV-Vis** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm]  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]): **DHP**: 641 (900), 477 (11000), 379 (39000), 341 (13000)

**UV-Vis** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm]  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]): **CPD**: 266 (19144)

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.55 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.45 (s, 4H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 1.7 (s, 18H,  $\text{H}_{\text{tBu}}$ ), -4.03 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 145.5, 136.6, 122.7, 120.6, 35.95, 31.98, 14.33

**HRMS** ( $m/z$ ): Calcd. for  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}$  344.2499. Found. 344.2494.

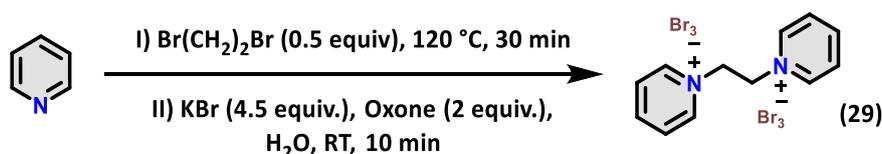
$\lambda_{\text{em}}$  (nm): 641

$\tau$  (ns): 5.4

$\Phi_{\text{f}}$ :  $3 \cdot 10^{-3}$  (470 nm)

$\Phi_{\Delta}$ :  $18 \pm 3\%$  (389 nm)

$\Phi_{\text{c-o}}$ :  $0 \pm 0\%$  (660 nm) **PSS**:  $0\%$  (660 nm) /  $0.082 \pm 0.001\%$  (470 nm) **PSS**: 92%

Synthesis of 1,2-dipyridiniumditribromide-ethane (29):<sup>295</sup>

Pyridine (9 mL, 100 mmol) and 1,2-dibromoethane (4.3 mL, 50 mmol) were refluxed for 0.5 h. The resultant solid, 1,2-dipyridiniumdibromide-ethane (**DPDBE**), was washed with ether (2 x 20 mL) and dissolved in water (80 mL). To this was added KBr (26.7 g, 225 mmol) followed by an aqueous solution of Oxone (15.22 g, 100 mmol) dissolved in 70 mL of water over a period of 10 min. The orange precipitate was filtered and washed with water then dried in a vacuum desiccator. The product was recrystallized with acetonitrile to give 1,2-dipyridiniumditribromide-ethane (**DPTBE**) (33.95 g, 25,5 mmol) with 51% yield.

**m.p** (°C): 137-138

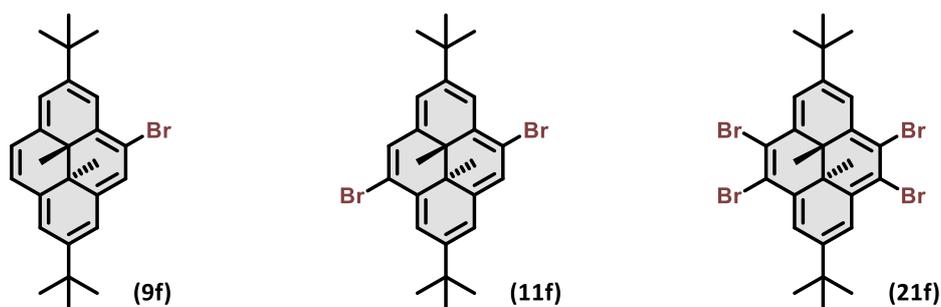
**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3129, 3083, 3053, 3027, 2966, 2853, 1634, 1491, 1189, 958, 779, 677

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.81 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 8.65 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.15 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 5.20 (s, 4H, H<sub>CH2</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 147.3, 145.1, 129.1, 59.6

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> 186.1151 [M]<sup>2+</sup> and 93.0576 [M]<sup>+</sup>. Found. 185.9912 [M]<sup>2+</sup> and 93.0569 [M]<sup>+</sup>

**General procedures for the synthesis of 4-bromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (9f), 4,9-dibromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (11f) and 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (21f):**



**Method A:**<sup>156,349</sup> To a stirred solution of 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (20 mg, 0.058 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 mL) at -78 °C was slowly added for 2 h under argon a solution of *N*-bromosuccinimide (1, 2 or 4 molar equiv.) in dry DMF (2mL). After addition, the solution was kept under stirring 1 hour at -78 °C and another hour at room temperature. Cyclohexane (20 mL) was added and the solution was poured into water (30 mL). The organic phase was collected, washed with brine (30 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude products were purified by flash column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent to afford the desired compounds as green powders.

**Method B:** To a stirred solution of 2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (20 mg, 0.058 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) at -78 °C was slowly added for

2 h under argon a solution of 1,2-dipyridiniumditribromide-ethane (**DPTBE**) (0.5, 1 or 2 molar equiv.) in dry CH<sub>3</sub>CN (2 mL). After addition, the solution was kept under stirring for 1 hour at -78 °C and another hour at room temperature. The mixture was filtered under vacuum and the green solution was evaporated under vacuum. The desired compounds were obtained as green powders with no further purifications needed.

**Method C (Solid state / Only for tetrabromination):** A mixture of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (50 mg, 0.145 mmol) and 1,2-dipyridiniumditribromide-ethane (**DPTBE**) (212 mg, 0.319 mmol) was ground using a high-speed ball milling (HSBM) apparatus with a frequency of 30 Hz at room temperature for 1 h. The reaction mixture was dissolved in ethyl acetate (30 mL). The mixture was washed several times with water (3 x 20 mL), brine (30 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated *in-vacuo*. The product was obtained as a dark green solid with 79% yield (76 mg, 0.115 mmol) with no further purifications needed.

**4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (9f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP compound (20 mg, 0.058 mmol), **NBS** (10.3 mg, 0.058 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP compound (20 mg, 0.058 mmol), **DPTBE** (19.3 mg, 0.029 mmol)

**Yield:** Method A (59%) / Method B (Quantitative)

**m.p** (°C): 174–175

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3035, 2965, 2953, 2922, 2903, 2862, 1587, 1231, 880, 794, 785, 669

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP:** 650 (1600), 481 (10200), 384 (44600), 343 (96400), 206 (23300)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.81 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.64 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.54 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.49-8.47 (s, 3H, H<sub>ar</sub>), 1.71 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.68 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.91 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.92 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 146.9, 137.3, 137.0, 131.6, 126.0, 123.6, 123.5, 122.7, 121.8, 121.3, 121.1, 120.3, 115.6, 36.3, 36.0, 32.1, 31.95, 31.87, 29.7, 14.7, 13.9

**ESI-MS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>Br 422.16. Found. 422.29.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 654

**τ** (ns): 1.7

**Φ<sub>f</sub>**: 3.2.10<sup>-4</sup> (445 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>**: 82 ± 6% (302 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>**: 0 ± 0% (660 nm) **PSS:** 0% (660 nm) / 0.25 ± 0.01% (470 nm) **PSS:** 53% (470 nm)

**4,9-dibromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (11f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP compound (20 mg, 0.058 mmol), **NBS** (20.7 mg, 0.116 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP compound (20 mg, 0.058 mmol), **DPTBE** (38.6 mg, 0.058 mmol)

**Yield:** Method A (64%) / Method B (Quantitative)

**m.p** (°C): 209–211

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2961, 2921, 2863, 1585, 1329, 884, 871, 776, 672, 649

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP:** 654 (1400), 486 (7000), 389 (40000), 350 (77000)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.83 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.66 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.49 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.70 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -3.79 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 148.2, 137.2, 132.4, 126.9, 121.5, 116.5, 36.3, 32.2, 31.9, 14.3

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub> 500.0714. Found. 500.0715.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 662

**τ** (ns): 3.3

$\Phi_f$ :  $1.4 \cdot 10^{-4}$  (445 nm)

$\Phi_\Delta$ :  $57 \pm 5\%$  (302 nm)

$\Phi_{c-o}$ :  $0 \pm 0\%$  (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) /  $0.017 \pm 0.001\%$  (470 nm) **PSS**: 38% (470 nm)

**4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (21f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), **NBS** (41.3 mg, 0.232 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), **DPTBE** (77.2 mg, 0.116 mmol)

**Method C:** di-*t*Bu-DHP (50 mg, 0.145 mmol), **DPTBE** (212 mg, 0.319 mmol)

**Yield:** Method A (79%) / Method B (Quantitative) / Method C (85%)

**m.p** (°C): 241-242

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2960, 2951, 2923, 2903, 2865, 1577, 1364, 1331, 1247, 1204, 1124, 970, 902, 869, 671, 574

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 669 (1230), 498 (3550), 475 (3230), 450 (2540), 400 (24740), 375 (15830), 360 (32230), 340 (9940), 274 (25690)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.02 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 1.71 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -3.52 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 148.2, 137.2, 132.4, 126.9, 121.5, 116.5, 36.3, 32.2, 31.9, 14.3

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>4</sub> 655.8925. Found. 655.8942.

$\lambda_{em}$  (nm): 678

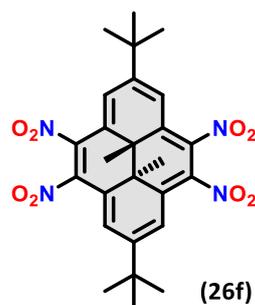
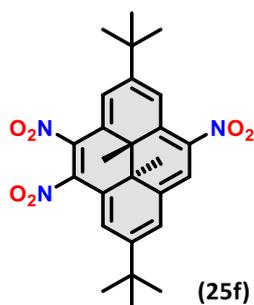
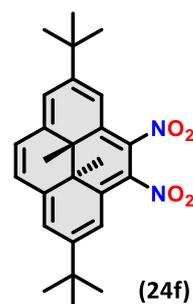
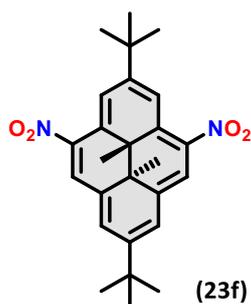
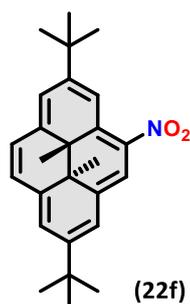
$\tau$  (ns): 2.2

$\Phi_f$ :  $6.10 \cdot 10^{-5}$  (445 nm)

$\Phi_\Delta$ :  $26 \pm 1\%$  (339 nm)

$\Phi_{c-o}$ :  $0 \pm 0\%$  (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) /  $0 \pm 0\%$  (470 nm) **PSS**: 0% (470 nm)

**General procedures for the synthesis of 4-nitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (22f), 4,10-dinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (23f), 4,5-dinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (24f), 4,5,9-trinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (25f) and 4,5,9,10-tetranitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (26f):**



**Method A (Not suitable for tetranitration):**<sup>175</sup> To a solution of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (20 mg, 0.058 mmol) in acetic anhydride (5 mL) held at 0 °C was slowly added powdered Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (1.03, 2.06 or 3.09 molar equiv.). In few minutes, the color of the solution had changed from deep green to deep brown. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h before adding ice (20 g) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL). When the reaction of acetic anhydride with water was complete, the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> layer was separated, washed with water (3 x 30 mL), brine (30 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated under vacuum. The crude products were purified by DCVC chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and toluene (1:0 to 0:1) as eluent to afford the desired compounds as crystalline green powders.

**Method B:** To a stirred suspension of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (20 mg, 0.058 mmol) in dry CH<sub>3</sub>CN (5 mL) held at -78 °C was slowly added over a period of 1 h a solution of nitrosonium tetrafluoroborate (1, 2 or 3 or 10 molar equiv.) in dry CH<sub>3</sub>CN (2 mL). After the addition the mixture was warmed up to room temperature and was allowed to stir for an additional 48 h before adding water (30 mL) and dichloromethane (30 mL) in the reaction mixture. The organic layer was washed with water (3 x 20 mL), brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated under vacuum. The crude products were purified by DCVC chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and toluene (1:0 to 0:1) as eluent to afford the desired compounds as crystalline green powders.

**Method C (Solid state / Only for trinitration):** A mixture of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**6f**) (50 mg, 0.145 mmol) and nitrosonium tetrafluoroborate (52.5 mg, 0.450 mmol, 3.1 molar equiv.) was ground with a mortar and pestle at room temperature for 10 minutes. The reaction mixture was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) and was washed with water (3 x 20 mL), brine (20 mL), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated under vacuum. The crude products were purified by DCVC chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and toluene (1:0 to 0:1) as eluent to afford the desired compound (47.3 mg, 0.099 mmol) as crystalline green powder with 68% yield.

**4-nitro-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (22f):**

**Method A: di-*t*Bu-DHP** (20 mg, 0.058 mmol), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (14.5 mg, 0.060 mmol)

**Method B: di-*t*Bu-DHP** (20 mg, 0.058 mmol), NOBF<sub>4</sub> (6.8 mg, 0.058 mmol)

**Yield:** Method A (79%) / Method B (81%)

**m.p** (°C): 211-212

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3040, 2960, 1590, 1450, 1385, 1335, 1300, 1260, 1230, 1180, 960, 850, 770

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP:** 680 (1450), 520 (3190), 494 (3170), 412 (13800), 337 (15480), 324 (14110)

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **CPD:** 401 (3290), 326 (8220), 251 (18480)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 9.71 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 9.19 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.69 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.61 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.60 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.51 (d, *J* = 8 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.72 (s, 9H, H<sub>*t*Bu</sub>), 1.68 (s, 9H, H<sub>*t*Bu</sub>), -3.74 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.75 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 153.50, 147.63, 140.49, 138.31, 137.17, 134.43, 130.59, 126.96, 124.70, 124.58, 124.51, 122.05, 118.19, 118.08, 36.94, 35.99, 32.10, 31.75, 31.96, 29.40, 15.19, 14.96

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>NO<sub>2</sub> 390.2428. Found. 390.2423.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 714

**τ** (ns): 1.2

$\Phi_f$ :  $1.4 \cdot 10^{-3}$  (479 nm)  
 $\Phi_\Delta$ :  $70 \pm 4\%$  (300 nm)  
 $\Phi_{c-o}$ :  $2.02 \pm 0.03\%$  (660 nm) **PSS**: 100% (660 nm)

**4,10-dinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (23f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (28.9 mg, 0.119 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), NOBF<sub>4</sub> (13.6 mg, 0.116 mmol)

**Yield:** Method A (32%) / Method B (43%)

**m.p** (°C): 222-224

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3040, 2950, 1600, 1525, 1390, 1290, 1260, 875, 840, 790, 760, 750, 670

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 685 (1490), 513 (2060), 430 (16370), 415 (16610), 368 (10320), 330 (9520), 305 (10280), 253 (12590)

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): **CPD**: 411 (5360), 327 (7880), 253 (16570)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 9.62 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 9.28 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.81 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.67 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.62 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.68 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.67 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 157.90, 149.39, 140.14, 134.30, 131.28, 129.61, 122.55, 119.86, 37.89, 36.27, 33.22, 31.77, 31.75, 29.21, 15.37, 15.23

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 435.2278. Found. 435.2273.

$\lambda_{em}$  (nm): 705

$\tau$  (ns): 0.6

$\Phi_f$ :  $7.7 \cdot 10^{-4}$  (450 nm)

$\Phi_\Delta$ :  $99 \pm 8\%$  (300 nm)

$\Phi_{c-o}$ :  $23 \pm 1\%$  (660 nm) **PSS**: 100% (660 nm)

**4,5-dinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (24f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (28.9 mg, 0.119 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), NOBF<sub>4</sub> (13.6 mg, 0.116 mmol)

**Yield:** Method A (48%) / Method B (26%)

**m.p** (°C): 222-224

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3040, 2950, 1600, 1525, 1390, 1320, 1290, 1260, 875, 840, 790, 760, 750, 670

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 646 (1670), 494 (6680), 416 (26300), 326 (19300), 312 (20200)

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]): **CPD**: 492 (1960), 419 (6830), 341 (6900), 263 (15000)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.91 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.41 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.40 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.64 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -2.94 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 155.59, 140.50, 134.32, 130.34, 127.66, 124.38, 116.43, 36.88, 32.81, 31.08, 16.44

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 435.2278. Found. 435.2273.

$\lambda_{em}$  (nm): 704

$\tau$  (ns): 1.2

$\Phi_f$ :  $6.6 \cdot 10^{-3}$  (462 nm)

$\Phi_\Delta$ :  $47 \pm 5\%$  (300 nm)

$\Phi_{c-o}$ :  $1.90 \pm 0.03\%$  (660 nm) **PSS**: 100% (660 nm)

**4,5,9-trinitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (25f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (43.3 mg, 0.179 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), NOBF<sub>4</sub> (20.4 mg, 0.174 mmol)

**Method C:** di-*t*Bu-DHP (50 mg, 0.145 mmol), NOBF<sub>4</sub> (52.5 mg, 0.450 mmol)

**Yield:** Method A (59%) / Method B (62%) / Method C (68%)

**m.p** (°C): 253-254

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2965, 2869, 1600, 1530, 1477, 1397, 1315, 1251, 1170, 884, 843, 827, 769, 681, 664

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** **DHP:** 673 (1400), 514 (2200), 490 (3210), 410 (19450), 333 (7320), 297 (9630)

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** **CPD:** 408 (2290), 322 (6280), 252 (14518)

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 9.43 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 9.30 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 9.02 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 9.00 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.83 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.68 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -2.98 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 157.74, 155.16, 142.34, 136.35, 136.02, 135.46, 130.67, 130.19, 128.93, 128.15, 124.52, 123.26, 120.85, 118.46, 37.56, 36.95, 33.14, 31.69, 31.09, 15.88, 15.79

**HRMS (m/z):** Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> 480.2129. Found. 480.2119.

**λ<sub>em</sub> (nm):** 702

**τ (ns):** 1.2

**Φ<sub>f</sub>:** 2.8.10<sup>-3</sup> (490 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>:** 82 ± 3% (300 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>:** 0.59 ± 0.02% (660 nm) **PSS:** 100% (660 nm)

**4,5,9,10-tetranitro-2,7-di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (26f):**

**Method A:** di-*t*Bu-DHP (20 mg, 0.058 mmol), Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (140.1 mg, 0.58 mmol)

**Method B:** di-*t*Bu-DHP (200 mg, 0.58 mmol), NOBF<sub>4</sub> (677.5 mg, 5.8 mmol)

**Yield:** Method A (0%) / Method B (30%)

**m.p (°C):** 290-292

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2966, 2871, 1591, 1537, 1461, 1399, 1385, 1320, 1252, 1211, 880, 831, 771, 738, 655, 607

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** **DHP:** 677 (6950), 611 (1950), 508 (5970), 478 (9150), 410 (58920), 403 (59040), 321 (33410)

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** **CPD:** 412 (11140), 321 (33410)

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 9.15 (s, 4H, H<sub>ar</sub>), 1.69 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -3.17 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 157.68, 137.41, 127.23, 124.11, 37.79, 31.35, 31.19, 15.29

**HRMS (m/z):** Calcd. For C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> 524.1913. Found. 524.1929.

**λ<sub>em</sub> (nm):** 694

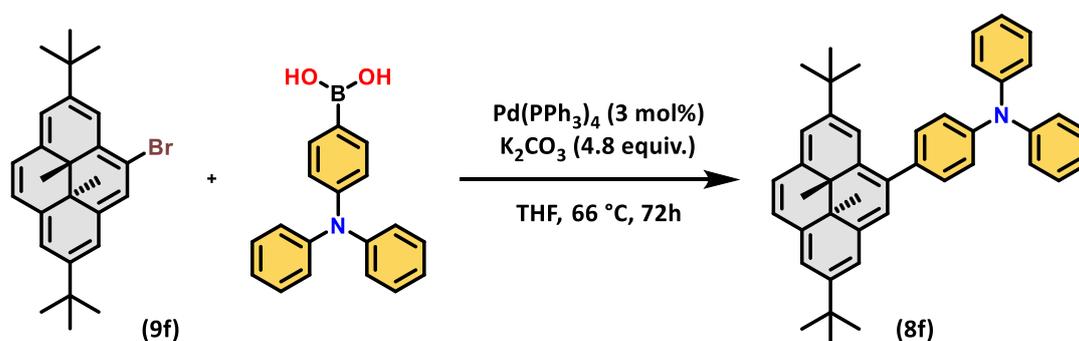
**τ (ns):** 1.1

**Φ<sub>f</sub>:** 2.2.10<sup>-3</sup> (477 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>:** 89 ± 3% (300 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>:** 0.039 ± 0.001% (660 nm) **PSS:** 100% (660 nm)

**Synthesis of 4-(2,7-Di-tert-butyl-trans-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-N,N-diphenylaniline (8f):**



A round bottom flask was filled with 4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**9f**) (50 mg, 0.10 mmol), 4-diphenylamino)phenylboronic acid (38 mg, 0.13 mmol, 1.3 equiv.), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (21 mg, 0.022 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (3 mL) of potassium carbonate (65 mg, 0.48 mmol, 4.8 equiv.) was added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution was filtered over celite. The resulting solution was washed with water (3 x 50 mL), brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography on silica gel using cyclohexane as eluent. The desired product was obtained as a dark green solid (25 mg, 0.042 mmol) with 42% yield.

**m.p** (°C): 208-210

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3034, 2959, 2953, 2924, 2903, 2865, 1589, 1486, 1270, 882, 751, 696, 666, 624, 508

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>): **DHP**: 652 (1000), 484 (8000), 470 (8000), 395 (45000), 348 (48000)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): 8.78 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.57 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.56 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.53 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.46 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.80-7.72 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.37-7.30 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 7.29-7.21 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 1.71 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.64 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.84 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.87 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ (ppm): <sup>13</sup>C NMR signal could not be collected due to the low solubility of the compound.

**HRMS** (m/z): Calc. for C<sub>44</sub>H<sub>45</sub>N 587.3532. Found. 587.3536.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 663

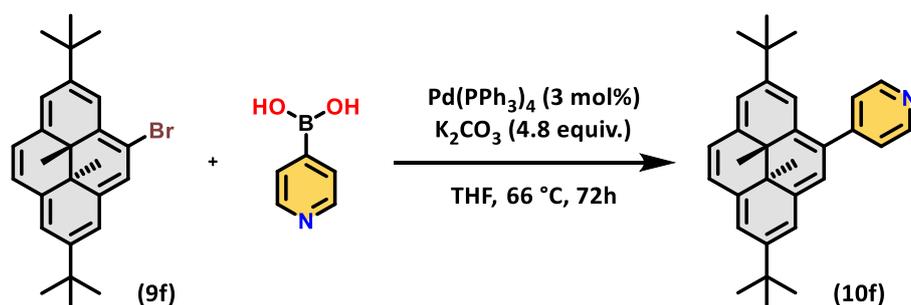
**τ** (ns): 4.8

**Φ<sub>f</sub>**: 4.8.10<sup>-3</sup> (474 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>**: 14 ± 1% (339 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>**: 0 ± 0% (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) / 0.0133 ± 0.0004% (470 nm) **PSS**: -% (470 nm)

**Synthesis of 4-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**10f**):**<sup>195</sup>



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**9f**) (251 mg, 0.593 mmol), 4-pyridineboronic acid (87 mg, 0.707 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (24 mg, 0.02 mmol) and freshly distilled THF (60 mL). A degassed aqueous solution (20 mL) of potassium carbonate (328 mg, 2.37 mmol) was added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved

in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution was filtered over celite. The resulting solution was washed with water (3 x 50 mL), brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduce pressure. The crude product was purified by DCVC chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and ethyl acetate (100:0 to 95:5) (v:v). The desired product is obtained as an orange solid (221 mg, 0.522 mmol) with 88% yield.

**m.p** (°C): 204-205

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3061, 3043, 3026, 2921, 2947, 2925, 2901, 2863, 1594, 1382, 1358, 1344, 1229, 885, 668

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 650 (1000), 482 (8000), 386 (39000), 346 (65000)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.83 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.62 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.58 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.56 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.48 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.46 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.77 (d, *J* = 4 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.72 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.64 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.83 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.84 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 150.71, 149.62, 146.44, 146.29, 137.36, 136.83, 136.16, 132.89, 131.50, 125.99, 123.97, 123.29, 121.57, 121.35, 121.20, 119.13, 36.17, 35.99, 31.90, 31.79, 30.10, 29.61, 26.91, 14.79, 14.37

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>N 421.2768. Found. 421.2769.

λ<sub>em</sub> (nm): 658

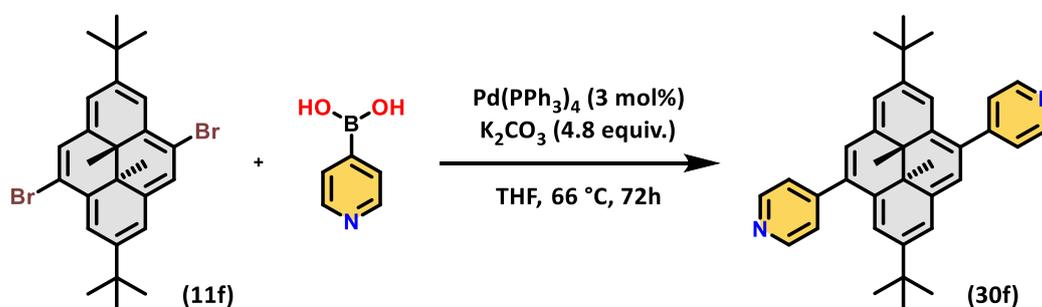
τ (ns): 5.2

Φ<sub>f</sub>: 3.1.10<sup>-3</sup> (436 nm)

Φ<sub>Δ</sub>: 16 ± 1% (407 nm)

Φ<sub>c-o</sub>: 0 ± 0% (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) / 0.0050 ± 0.0006% (470 nm) **PSS**: 100% (470 nm)

#### Synthesis of 4,9-di-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (30f):<sup>195</sup>



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,9-di-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11f**) (100 mg, 0.199 mmol), 4-pyridine boronic acid (49 mg, 0.398 mmol), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (7 mg, 0.006 mmol) and freshly distilled THF (60 mL). A degassed aqueous solution (20 mL) of potassium carbonate (132.7 mg, 0.96 mmol) was added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution was filtered over celite. The resulting solution was washed with water (3 x 50 mL), brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by DCVC chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and ethyl acetate (100:1 to 95:5) (v:v). The desired product is obtained as an orange solid (91 mg, 0.183 mmol) with 92% yield.

**m.p** (°C): 292-294

**IR (cm<sup>-1</sup>):** 2961, 2865, 1593, 1541, 1477, 1462, 1406, 1379, 1356, 1346, 1231, 1213, 912, 801, 674, 667

**UV-Vis (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** **DHP:** 656 (1000), 489 (7000), 392 (41000), 352 (48000)

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.80 (d, 4H, *J* = 5 Hz, H<sub>ar</sub>), 8.59 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.57 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.45 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.86 (d, *J* = 5 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 1.55 (18H, s, H<sub>tBu</sub>), -3.73 (6H, s, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 150.71, 149.62, 146.44, 146.29, 137.36, 136.83, 136.16, 132.89, 131.50, 125.99, 123.97, 123.29, 121.57, 121.35, 121.20, 119.13, 36.17, 35.99, 31.90, 31.79, 30.10, 29.61, 26.91, 14.79, 14.37

**HRMS (m/z):** Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>39</sub>N<sub>2</sub> 499.3108. Found. 499.3093.

**λ<sub>em</sub> (nm):** 668

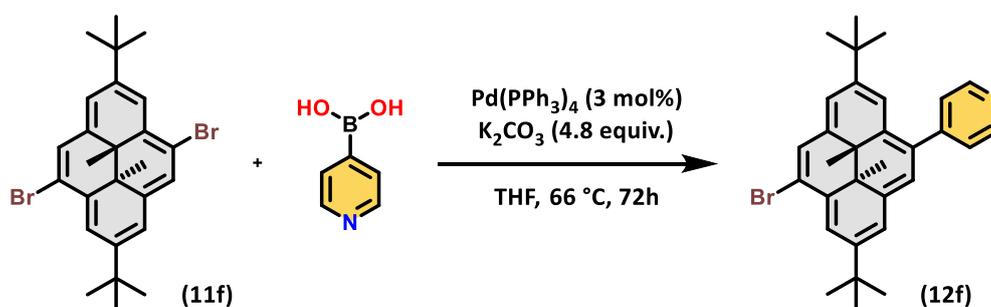
**τ (ns):** 5.0

**Φ<sub>f</sub>:** 3.9.10<sup>-3</sup> (436 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>:** 12 ± 1% (407 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>:** 0 ± 0% (660 nm) **PSS:** 0% (660 nm) / 0.0068 ± 0.0005% (470 nm) **PSS:** 80% (470 nm)

**Synthesis of 4-(9-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene-4-yl)pyridine (12f):**



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4,9-di-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**11f**) (50 mg, 0.1 mmol), 4-pyridinylboronic acid (13 mg, 0.1 mmol, 1 equiv.), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (6 mg, 0.005 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A deaerated aqueous solution (3 mL) of potassium carbonate (67 mg, 0.48 mmol, 4.8 equiv.) was added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution was filtered over celite. The resulting solution was washed with water (3 x 50 mL), brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by DCVC chromatography over silica gel using a cyclohexane and ethyl acetate gradient (100:0 to 93:7) (v:v). Desired compound was obtained as a dark green solid (27 mg, 0.054 mmol) with 54% yield.

**m.p (°C):** 221-223

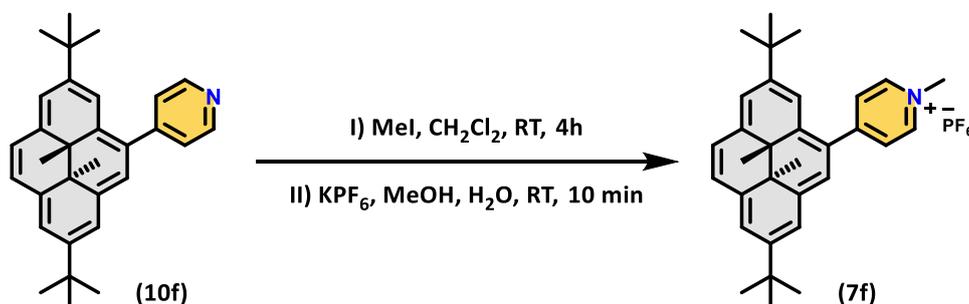
**IR (cm<sup>-1</sup>):** 3059, 3019, 2960, 2952, 2962, 2904, 2865, 1592, 1238, 904, 897, 800, 671, 533

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 8.88-8.83 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 8.69 (d, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.62 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.52 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.48 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.80 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.75-1.72 (m, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.61 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.69 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.73 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):** 150.57, 150.20, 148.49, 148.30, 138.32, 137.13, 134.19, 133.15, 132.40, 127.00, 126.38, 125.58, 123.43, 122.19, 121.59, 120.69, 116.61, 36.76, 36.69, 32.80, 32.16, 31.95, 30.86, 15.01, 14.60

**HRMS (m/z):** Calcd. for  $C_{31}H_{35}Br^+$  500.1953. Found. 500.1957.

**Synthesis of 4-(2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium hexafluorophosphate (7f):**<sup>195</sup>



A solution of 4-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**10f**) (66.4 mg, 0.157 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (5 mL) was degassed under inert atmosphere. Methyl iodide (1 mL, excess) was added to the previous solution and the resulting mixture was allowed to stir for 4 h under inert atmosphere. After the required time, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was then dissolved in MeOH (1 mL). The product was subjected to an anion exchange using a saturated aqueous solution of  $KPF_6$  (2 mL). The solid was filtered under vacuum and washed several times with water and diethyl ether. The solid was then dried under reduced pressure to give the targeted product as a red powder (93 mg, 0.161 mmol) in 98% yield. If needed, the compound can be further purified either by column chromatography over silica gel using a mixture of acetonitrile/MeOH/ $H_2O$ /NaBr (4:1:1:1) ( $v:v:v:v$ ) followed by an anion exchange using a saturated aqueous solution of  $KPF_6$  (2 mL) in methanol (1 mL) or by a recrystallization in methanol.

**m.p** ( $^{\circ}C$ ): 276-278

**IR** ( $cm^{-1}$ ): 3037, 2959, 2949, 2926, 2903, 2865, 1638, 1517, 1198, 826, 672, 554, 540

**UV-Vis** ( $CH_3CN$ ) ( $\lambda_{max}$  [nm]  $\epsilon$  [ $M^{-1}.cm^{-1}$ ]): **DHP**: 666 (2000), 510 (7000), 416 (24000), 337 (52000), 251 (13000)

**$^1H$  RMN (500 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm):** 8.80 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 8.78 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 8.77 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 8.73 (d,  $J = 7$  Hz, 2H,  $H_{ar}$ ), 8.71 (s, 1H,  $H_{ar}$ ), 8.68 – 8.60 (m, 3H,  $H_{ar}$ ), 8.44 (d,  $J = 7$  Hz, 2H,  $H_{ar}$ ), 4.39 (s, 3H,  $H_{NMe}$ ), 1.70 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), 1.65 (s, 9H,  $H_{tBu}$ ), -3.84 (s, 3H,  $H_{Me}$ ), -3.88 (s, 3H,  $H_{Me}$ )

**$^{13}C$  RMN (125 MHz,  $CD_3CN$ )  $\delta$  (ppm):** 158.55, 148.62, 147.01, 144.13, 143.49, 138.79, 138.42, 136.75, 135.81, 133.26, 128.89, 126.81, 124.61, 123.73, 123.20, 122.79, 121.65, 47.14, 35.80, 35.42, 30.72, 30.47, 30.09, 28.97, 14.08, 13.67

**HRMS (m/z):** Calcd. for  $C_{32}H_{38}N^+$  436.2999. Found. 436.2998.

**$\lambda_{em}$  (nm):** 723

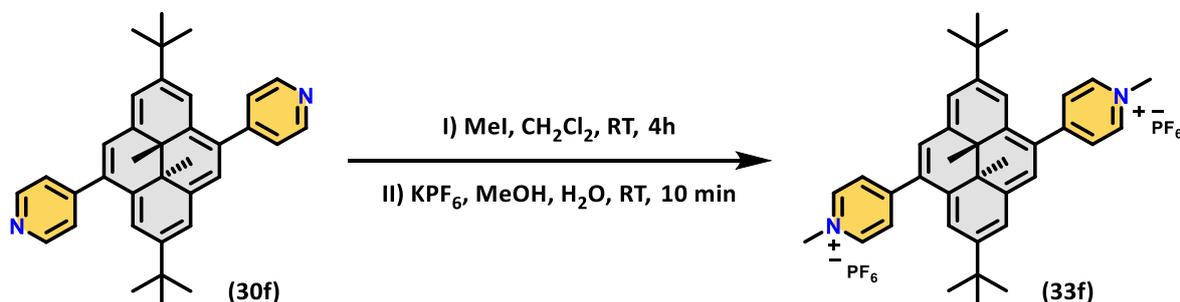
**$\tau$  (ns):** 0.5

**$\Phi_f$ :**  $9.6 \cdot 10^{-4}$  (436 nm)

**$\Phi_{\Delta}$ :** <LD (317 nm)

**$\Phi_{c-o}$ :**  $9.3 \pm 0.1\%$  (660 nm) **PSS:** 100% (660 nm)

**Synthesis of 4,9-(2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-di-(1-methylpyridin-1-ium) hexafluorophosphate (33f):**<sup>195</sup>



A solution of 4,9-di-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (**30f**) (350 mg, 0.702 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was degassed under inert atmosphere. Methyl iodide (2 mL, excess) was added to the previous solution and the resulting mixture was allowed to stir for 4 h under inert atmosphere. After the required time, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was then dissolved in MeOH (1 mL). The product was subjected to an anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL). The solid was filtered under vacuum and washed several times with water and diethyl ether. The solid was then dried under reduced pressure to give the targeted product as a red powder (325.6 mg, 0.653 mmol) in 93% yield. If needed, the compound can be further purified either by column chromatography over silica gel using a mixture of acetonitrile/MeOH/H<sub>2</sub>O/NaBr (4:1:1:1) (v:v:v:v) followed by an anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL) in methanol (1 mL) or by a recrystallization in methanol.

**m.p** (°C): 267-269

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2950, 2905, 2865, 1641, 1590, 1567, 1523, 1478, 1379, 1361, 1350, 1334, 1238, 1218, 1199, 910, 826, 672

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 680 (2000), 528 (8000), 421 (31000), 332 (21000), 259 (14000)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.90 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.79 (d, *J* = 6 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 8.74 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.71 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.44 (d, *J* = 6 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 4.43 (s, 6H, H<sub>NMe</sub>), 1.65 (s, 18H, H<sub>tBu</sub>), -3.62 (s, 6H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 157.94, 149.50, 144.44, 137.43, 133.35, 128.97, 128.87, 124.45, 123.94, 119.94, 47.34, 35.87, 30.40, 30.01, 14.04

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub><sup>2+</sup> 264.1747. Found. 264.1746.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 731

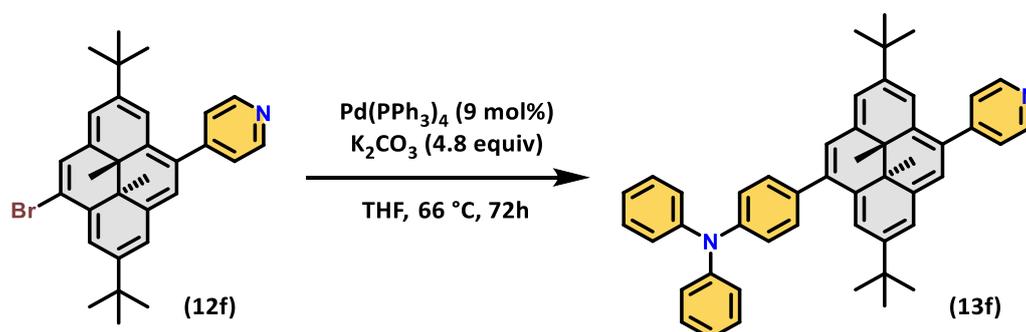
**τ** (ns): 1.4

**Φ<sub>f</sub>**: 3.7.10<sup>-3</sup> (436 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>**: <LD (317 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>**: 6.7 ± 0.2% (660 nm) **PSS**: 100% (660 nm)

Synthesis of 4-(2,7-Di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-9-(pyridine-4-yl)-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-*N,N*-diphenylaniline (13f):



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4-(9-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)pyridine (**12f**) (27 mg, 0.054 mmol), (4-(diphenylamino)phenyl)boronic acid (20.2 mg, 0.07 mmol, 1.3 equiv.), tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (6 mg, 0.005 mmol) and freshly distilled THF (6 mL). A degassed aqueous solution (2 mL) of potassium carbonate (36 mg, 0.26 mmol, 4.8 equiv.) was added into the flask and the resulting mixture was heated to reflux under stirring for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the solvent was evaporated under reduced pressure until dryness. The solid residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the solution was filtered over celite. The resulting solution was washed with water (3 x 50 mL), brine (50 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by DCVC chromatography over silica gel using a gradient of cyclohexane and ethyl acetate (100:0 to 95:5) (*v:v*). The desired product was obtained as an orange solid (28 mg, 0.042 mmol) with 78% yield.

**m.p** (°C): 93-96 (Degradation)

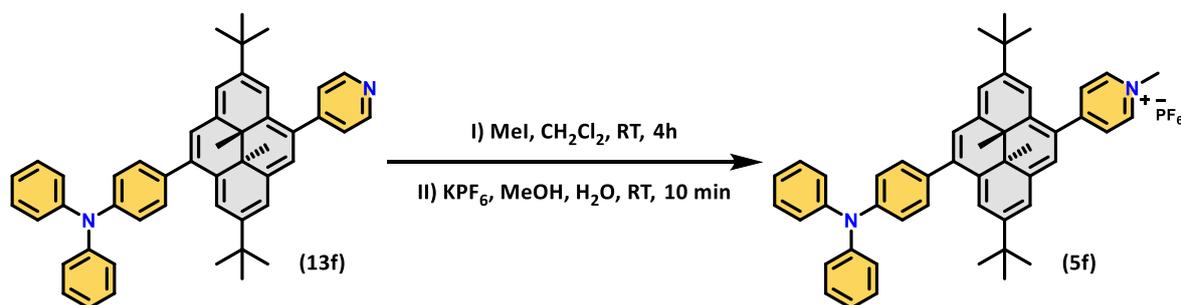
**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3057, 3029, 2957, 2924, 2867, 1590, 1491, 1266, 893, 832, 750, 692, 667

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) **δ** (ppm): 8.81 (m, 3H, H<sub>ar</sub>), 8.64 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.60 (d, *J* = 8 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.54 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.47 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.77 (dd, *J*<sub>1</sub> = 18 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.34 (m, 6H, H<sub>ar</sub>), 7.26 (d, *J* = 8 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.09 (t, *J* = 7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 1.63 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.61 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.68 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.69 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) **δ** (ppm): 151.19, 150.00, 148.49, 147.52, 147.47, 146.87, 137.78, 137.18, 137.16, 135.73, 133.93, 132.33, 131.86, 129.91, 126.57, 126.53, 125.82, 125.03, 124.83, 124.07, 123.52, 122.52, 121.93, 121.33, 119.47, 36.64, 36.59, 32.11, 32.08, 30.91, 30.75, 15.19, 15.18

**HRMS** (*m/z*): Calcd. for C<sub>49</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 665.3897. Found. 665.3887.

**Synthesis of 4-(2,7-Di-*tert*-butyl-9-(4-(diphenylamino)phenyl)-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium hexafluorophosphate (5f):**



A solution of 4-(2,7-Di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-9-(pyridine-4-yl)-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-*N,N*-diphenylaniline (**13f**) (28 mg, 0.042 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was degassed. Methyl iodide (1 mL) was added to the previous solution and the resulting mixture was allowed to stir for 4 h under inert atmosphere. After the required time, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was then dissolved in MeOH (1 mL). The product was subjected to an anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL). The solid was filtered under vacuum and washed several times with water and diethyl ether. The solid was then dried under reduced pressure to give the targeted product as a red powder (32 mg, 0.039 mmol) in 93% yield. If needed, the compound can be further purified either by column chromatography over silica gel using a mixture of Acetonitrile:MeOH:H<sub>2</sub>O:NaBr (4:1:1:1) (*v:v:v:v*) followed by a anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL) in methanol (1 mL) or by a recrystallization in methanol.

**m.p** (°C): 241-243

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 3032, 2959, 2923, 2906, 2867, 1634, 1588, 1503, 1489, 831, 751, 695, 556

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 676 (2000), 535 (6000), 422 (18000), 341 (27000), 304 (22000)

**UV-Vis** (CH<sub>3</sub>CN) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **CPD**: 348 (20300), 298 (28200)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 8.84 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.78 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.77 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.74 (d, *J* = 7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.70 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.62 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.63 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.44 (d, *J* = 7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.76 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.38 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.32 (d, *J* = 9 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.23 (dd, *J*<sub>1</sub> = 8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1 Hz, 4H, H<sub>ar</sub>), 7.13 (tt, *J*<sub>1</sub> = 8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 4.40 (s, 3H, H<sub>NMe</sub>), 1.65 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.62 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.65 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.67 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CD<sub>3</sub>CN) δ (ppm): 159.73, 150.48, 148.78, 148.40, 148.11, 145.47, 139.70, 137.80, 137.47, 136.69, 134.81, 134.59, 132.80, 130.55, 130.07, 127.88, 126.56, 125.56, 125.52, 124.75, 124.40, 124.38, 124.11, 123.22, 123.10, 48.44, 37.13, 36.83, 31.90, 31.81, 31.67, 30.94, 15.48, 15.44

**HRMS** (m/z): **DHP**: Calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 679.4047. Found. 679.4042.

**ESI-MS** (ESI) (m/z): **CPD**: Calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> 679.41. Found. 679.35.

**ESI-MS** (ESI) (m/z): **CPD-O<sub>2</sub>**: Calcd. for C<sub>50</sub>H<sub>51</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> 711.39. Found. 711.34.

λ<sub>em</sub> (nm): 687

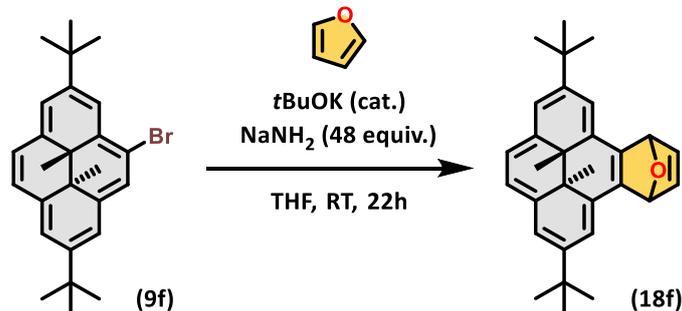
τ (ns): 4.3

Φ<sub>f</sub>: 2.6.10<sup>-3</sup> (470 nm)

Φ<sub>Δ</sub>: <LD (317 nm)

Φ<sub>c-o</sub>: 13.2 ± 0.2% (660 nm) **PSS**: 100% (660 nm)

Synthesis of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydro-9,12-tetrahydro-9,12-epoxybenzo[*e*]pyrene (18f):<sup>275</sup>



Sodium amide (2.23 g, 57.16 mmol, 48 equiv.) and *t*BuOK (~ 15 mg, *cat.*) were added under argon to a solution of **9f** (500 mg, 1.18 mmol) and furan (7.2 mL, 102.01 mmol, 86.5 equiv.) in dry THF (20 mL) in an oven dried schlenk with good magnetic stirring. After 22 hours, cyclohexane was added and after few minutes of stirring, the mixture was allowed to settle. The dark green solution was decanted carefully on celite (5 cm) and silica (2 cm). The reaction mixture solids were further rinsed with tetrahydrofuran and cyclohexane mixture (1:1) (*v:v*) and decanted until no color remains. The filtrate was evaporated and was purified by DCVC chromatography over silica gel using a gradient of cyclohexane and ethyl acetate from (100:0 to 90:10) (*v:v*) as eluent. The product was obtained as dark green crystals (392.5 mg, 0.96 mmol) with 81% yield. **WARNING:** Note that product slowly decomposes in solid phase and rapidly in halogenated solutions!

**m.p** (°C): 190-192

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2959, 2924, 2864, 1618, 1447, 1361, 1342, 1282, 1261, 1210, 860, 834, 801, 671, 649

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 465 (1500), 380 (8580), 361 (18600), 268 (2930)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ (ppm): 8.25 – 8.15 (m, 4H, H<sub>ar</sub>), 8.11 (s, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.11 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6, *J*<sub>2</sub> = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 6.99 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 6.48 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 6.45 (dd, *J*<sub>1</sub> = 2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.62 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.61 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -3.18 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -3.43 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>) δ (ppm): 145.86, 145.59, 141.10, 140.81, 138.25, 138.06, 137.94, 137.51, 128.39, 128.02, 125.30, 125.26, 122.17, 122.13, 115.81, 115.50, 81.71, 81.37, 36.45, 33.96, 33.05, 31.83, 17.06, 14.63

**HRMS** (*m/z*): **DHP**: Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O 410.2604. Found. 410.2600.

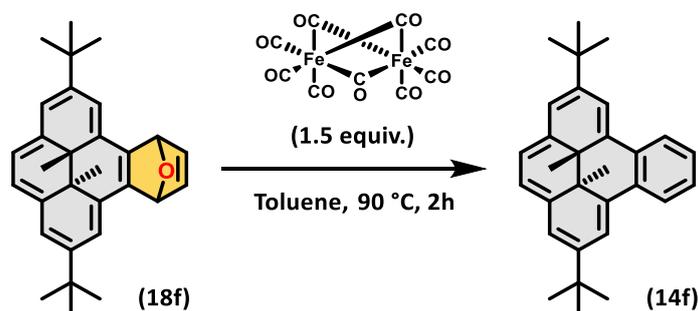
**λ<sub>em</sub>** (nm): 661

**τ** (ns): 5.2

**Φ<sub>f</sub>**: 3.6.10<sup>-3</sup> (480 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>**: - (Degradation in halogenated solvants)

Synthesis of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (**14f**):<sup>275</sup>



A solution of furan adduct **18f** (219 mg, 0.53 mmol) and  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (280 mg, 0.77 mmol, 1.5 equiv.) in dry toluene (20 mL) was stirred at 90 °C in the dark, under argon atmosphere for 2h. After cooling, the mixture was filtered through a silica plug (5 cm) using toluene as eluent. The intense red solution was evaporated in the dark. The crude solid was dissolved in a minimum of cyclohexane and was filtered again on a silica plug to remove the unreacted furan adduct. The product was obtained as red crystals (185.5 mg, 0.47 mmol) with 88% yield.

**m.p** (°C): 171-173

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2961, 2923, 2864, 1618, 1603, 1474, 1459, 1445, 1361, 1335, 1264, 883, 872, 752  
**UV-Vis** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm]  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]): **DHP**: 504 (7000), 388 (35000), 369 (26400), 338 (27800), 321 (25500), 308 (24900)

**UV-Vis** ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) ( $\lambda_{\text{max}}$  [nm]  $\epsilon$  [ $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ]): **CPD**: 346 (9260), 267 (29300)

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.77 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.28 (d,  $J = 1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.61 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.35 (d,  $J = 1$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 1.49 (s, 18H,  $\text{H}_{\text{tBu}}$ ), -1.58 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{Me}}$ )

**$^{13}\text{C}$  RMN** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 144.55, 138.53, 134.88, 129.45, 125.80, 124.63, 121.13, 119.87, 117.12, 35.56, 35.39, 30.84, 17.55

**HRMS** ( $m/z$ ): **DHP**: Calcd. for  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}$  394.2655. Found. 394.2653.

$\lambda_{\text{em}}$  (nm): 620

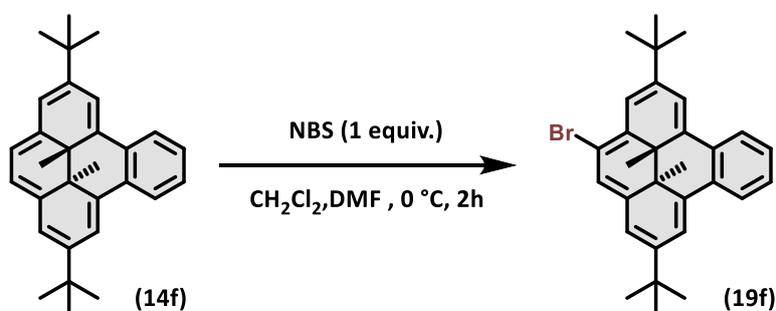
$\tau$  (ns): 2.4

$\Phi_{\text{f}}$ :  $9 \cdot 10^{-4}$  (450 nm)

$\Phi_{\Delta}$ :  $0 \pm 0\%$  (410 nm)

$\Phi_{\text{c-o}}$ :  $0 \pm 0\%$  (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) /  $2.38 \pm 0.08\%$  (505 nm) **PSS**: 100% (505 nm)

Synthesis of 4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (**19f**):<sup>269</sup>



A solution of NBS (55 mg, 0.31 mmol) in dry DMF (12 mL) was added slowly in the dark to a solution of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (**14f**) (122 mg, 0.31 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) under argon at 0 °C. The cooling bath was

then removed, and the reaction mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h. The reaction mixture was poured into cyclohexane (100 mL) and the organic layer was washed with water (3 x 30 mL), brine (30 mL), dried over MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The red residue was dissolved in cyclohexane and was filtered through a plug of silica gel (5 cm). Evaporation of the filtrate gave the desired compound (69 mg, 0.23 mmol) as a red powder with 74% yield. If needed, the sample can be purified further by a recrystallization in cyclohexane.

**m.p** (°C): 178-179

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2954, 2910, 2861, 1604, 1552, 1464, 1444, 1357, 1335, 1255, 1237, 1201, 887, 750

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 538 (3500), 505 (4180), 472 (3090), 392 (24300), 373 (18000), 339 (17800), 324 (15700), 309 (14200), 293 (10700), 280 (7380), 268 (8580)

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **CPD**: 335 (3790), 321 (3980), 290 (9900), 279 (10300), 261 (17800), 255 (21800)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.76 – 8.70 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.27 (d, *J* = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.25 (d, *J* = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.67 – 7.62 (m, 3H), 7.28 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.25 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.52 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.49 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -1.41 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -1.42 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 148.5, 146.8, 146.3, 139.6, 135.5, 135.3, 133.1, 129.2, 126.2, 124.7, 124.5, 118.7, 118.5, 117.3, 117.1, 114.1, 38.8, 35.8, 35.7, 35.5, 30.5, 17.8, 17.0

**HRMS** (m/z): **DHP**: Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>Br 472.1760. Found. 472.1752.

λ<sub>em</sub> (nm): 667

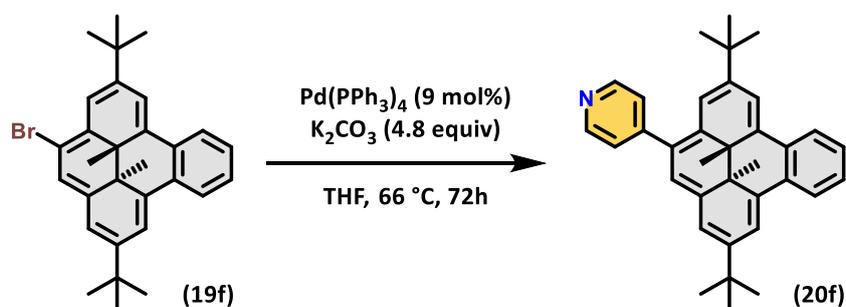
τ (ns): 2.1

Φ<sub>f</sub>: 3.8.10<sup>-4</sup> (470 nm)

Φ<sub>Δ</sub>: 0 ± 0% (410 nm)

Φ<sub>c-o</sub>: 0 ± 0% (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) / 2.64 ± 0.07% (505 nm) **PSS**: 100% (505 nm)

**Synthesis of 4-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (20f):**



A round bottom flask was filled under an argon atmosphere with 4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (**19f**) (100 mg, 0.21 mmol), 4-pyridinylboronic acid (34 mg, 0.28 mmol), potassium carbonate (139.59 mg, 1.01 mmol), tetrakis(triphenyl)phosphinepalladium(0) (24.3 mg, 0.021 mmol). Freshly distilled tetrahydrofuran (10 mL) and water (3 mL) were added to the previous flushed powder. The mixture was refluxed for 72 h. After cooling down the mixture to room temperature, the mixture was filtered over celite and the resulting organic layer was diluted in dichloromethane (30 mL). The solution was washed with water (3 x 30 mL), brine (30 mL), dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by DCVC column chromatography on silica gel using a gradient of cyclohexane and ethyl acetate from (100:0 to 90:10) (v:v) as eluent. The desired product was obtained (81.7 mg, 0.17 mmol) as a pink solid with 82% yield.

**m.p** (°C): 182-184

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2963, 2928, 2865, 1593, 1472, 1408, 1366, 1345, 1258, 1240, 886, 817, 758

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **DHP**: 543 (3520), 507 (4130), 475 (3030), 394 (26600), 377 (20120), 341 (18050), 324 (16550), 309 (16160), 269 (20490)

**UV-Vis** (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) (λ<sub>max</sub> [nm] ε [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>]): **CPD**: 359 (3340), 314 (5570), 266 (25670)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): **DHP**: 8.80 – 8.75 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.75 – 8.70 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.33 (dd, J<sub>1</sub> = 7 Hz, J<sub>2</sub> = 1 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.66 – 7.63 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.55 (d, J = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.53 – 7.49 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.40 – 7.38 (m, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.17 (d, J = 1 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.53 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.44 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -1.37 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -1.38 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): **CPD**: 8.63 – 8.60 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.71 – 7.67 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.54 – 7.52 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.45 – 7.40 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.94 – 6.91 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.91 – 6.89 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 6.64 (d, J = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 1.32 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 1.29 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 1.27 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.21 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 150.21, 149.86, 146.57, 145.81, 138.73, 136.05, 135.37, 134.94, 130.17, 129.71, 129.66, 126.27, 126.21, 125.13, 124.86, 124.65, 123.00, 119.98, 117.42, 117.16, 116.81, 36.36, 35.95, 35.64, 35.62, 30.82, 30.80, 18.03, 17.82 ppm

**HRMS** (m/z): Calcd. for C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>N 471.2999. Found. 471.2993.

**λ<sub>em</sub>** (nm): 687

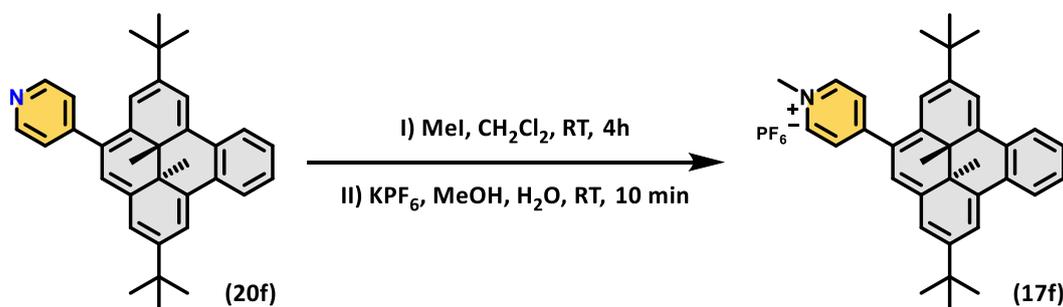
**τ** (ns): 4.3

**Φ<sub>f</sub>**: 2.6.10<sup>-4</sup> (413 nm)

**Φ<sub>Δ</sub>**: 0 ± 0% (410 nm)

**Φ<sub>c-o</sub>**: 0 ± 0% (660 nm) **PSS**: 0% (660 nm) / 39 ± 1% (505 nm) **PSS**: 100% (505 nm)

**Synthesis of 4-(2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium (17f):**



A solution of 4-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[*e*]pyrene (**20f**) (20 mg, 0.042 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was degassed. Methyl iodide (1 mL, excess) was added to the previous solution and the resulting mixture was allowed to stir for 4 h under inert atmosphere. After the required time, the solvent was evaporated under reduced pressure and the residue was then dissolved in MeOH (1 mL). The product was subjected to an anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL). The solid was filtered under vacuum and washed several times with water and diethyl ether. The solid was then dried under reduced pressure to give the targeted product as a brown powder (24 mg, 0.039 mmol) in 93% yield. If needed, the compound can be further purified either by column chromatography over silica gel using a mixture of Acetonitrile:MeOH:H<sub>2</sub>O:NaBr (4:1:1:1) (v:v:v:v) followed by an anion exchange using a saturated aqueous solution of KPF<sub>6</sub> (2 mL) in methanol (1 mL) or by a recrystallization in methanol.

**m.p** (°C): 250-252

**IR** (cm<sup>-1</sup>): 2995, 2956, 2902, 2862, 1635, 1558, 1514, 1462, 1368, 1345, 1258, 873, 842, 752

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{\max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** DHP: 661 (800), 556 (3000), 405 (14000), 335 (11000), 307 (13000)

**UV-Vis (CH<sub>3</sub>CN) ( $\lambda_{\max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** CPD: 455 (3000), 392 (6000), 321 (7000), 284 (13000)

**UV-Vis (Water) ( $\lambda_{\max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** DHP: 660 (1100), 557 (2600), 403 (8100), 336 (5400), 309 (6100), 259 (4400)

**UV-Vis (Water) ( $\lambda_{\max}$  [nm]  $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>):** CPD: 456 (1800), 392 (4400), 327 (4500), 286 (7100)

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm):** DHP: 8.95 – 8.91 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.62 (d,  $J$  = 6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.49 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.44 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 8.18 (d,  $J$  = 6 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.75 – 7.69 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.65 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.52 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.31 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 4.32 (s, 3H, H<sub>NMe</sub>), 1.51 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.47 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), -1.39 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), -1.44 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  (ppm):** CPD: 8.47 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 8.10 (d,  $J$  = 7 Hz, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.81 – 7.68 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.48 – 7.45 (m, 2H, H<sub>ar</sub>), 7.42 (s, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.09 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.02 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 7.01 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 6.69 (d,  $J$  = 2 Hz, 1H, H<sub>ar</sub>), 4.25 (s, 3H, H<sub>NMe</sub>), 1.28 (s, 3H, H<sub>Me</sub>), 1.27 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.22 (s, 9H, H<sub>tBu</sub>), 1.21 (s, 3H, H<sub>Me</sub>)

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):** DHP: 159.05, 151.36, 147.86, 145.53, 139.92, 139.31, 138.61, 136.06, 130.40, 129.99, 129.22, 128.08, 127.69, 127.37, 126.16, 125.76, 121.93, 120.68, 118.97, 115.92, 48.41, 37.74, 36.89, 36.27, 36.11, 30.65, 30.57, 18.27, 18.21

**<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):** CPD: 159.71, 153.13, 151.64, 145.55, 144.34, 144.29, 142.66, 141.66, 141.33, 140.57, 140.56, 140.40, 137.22, 137.11, 131.44, 130.94, 129.88, 129.82, 129.76, 125.74, 125.35, 48.25, 35.00, 34.86, 31.42, 31.34, 19.83, 18.85

**HRMS (m/z):** Calcd. for C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>N<sup>+</sup> 486.3155. Found. 486.3142.

**$\lambda_{\text{em}}$  (nm):** CH<sub>3</sub>CN: 713 / H<sub>2</sub>O: no emission

**$\tau$  (ns):** CH<sub>3</sub>CN: 0.4 / H<sub>2</sub>O: -

**$\Phi_f$ :** CH<sub>3</sub>CN: 3.10<sup>-3</sup> (470 nm) H<sub>2</sub>O: -

**$\Phi_{\Delta}$ :** 0 ± 0% (410 nm)

**$\Phi_{c-o}$  (CH<sub>3</sub>CN):** 20.0 ± 0.5% (680 nm) **PSS:** 100% (680 nm) / 16.5 ± 0.2% (660 nm)

**PSS:** 100% (660 nm) / 15.8 ± 0.2% (617 nm) **PSS:** 100% (617 nm) / 13.2 ± 0.2% (590 nm)

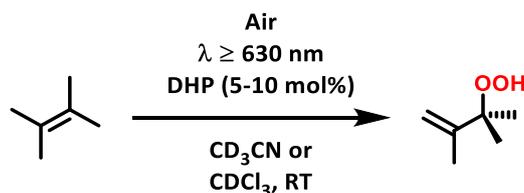
**PSS:** 100% (590 nm) / 13.0 ± 0.3% (530 nm) **PSS:** 100% (530 nm) / 28 ± 1% (505 nm)

**PSS:** 26% (505 nm) / 25 ± 4% (470 nm) **PSS:** 5% (470 nm) / 42 ± 11% (450 nm) **PSS:** 5% (450 nm) / 19.1 ± 0.4% (415 nm) **PSS:** 18% (415 nm)

**$\Phi_{o-c}$  (CH<sub>3</sub>CN):** 0 ± 0% (700 nm) **PSS:** 0% (700 nm) / 0 ± 0% (680 nm) **PSS:** 0% (680 nm) / 0 ± 0% (660 nm) **PSS:** 0% (660 nm) / 0 ± 0% (617 nm) **PSS:** 0% (617 nm) / 0 ± 0% (590 nm) **PSS:** 0% (590 nm) / 0 ± 0% (530 nm) **PSS:** 0% (530 nm) / 29.7 ± 0.3% (505 nm) **PSS:** 74% (505 nm) / 81 ± 2% (470 nm) **PSS:** 95% (470 nm) / 94 ± 3% (450 nm) **PSS:** 95% (450 nm) / 86 ± 5% (415 nm) **PSS:** 18% (415 nm) / 92 ± 2% (365 nm) **PSS:** 95% (365 nm)

**$\Phi_{c-o}$  (H<sub>2</sub>O):** 14.5 ± 0.5% (680 nm) **PSS:** 100% (680 nm) / 15.4 ± 0.1% (660 nm) **PSS:** 100% (660 nm) / 13.5 ± 0.6% (617 nm) **PSS:** 100% (617 nm) / 11.0 ± 0.4% (590 nm) **PSS:** 100% (590 nm) / 17.5 ± 0.4% (530 nm) **PSS:** 100% (530 nm) / 39.9 ± 0.2% (505 nm) **PSS:** 44% (505 nm) / ≈ 100% (470 nm) **PSS:** 5% (470 nm) / ≈ 100% (450 nm) **PSS:** 5% (470 nm) / ≈ 100% (415 nm) **PSS:** 8% (415 nm)

**$\Phi_{o-c}$  (H<sub>2</sub>O):** 0 ± 0% (700 nm) **PSS:** 0% (700 nm) / 0 ± 0% (680 nm) **PSS:** 0% (680 nm) / 0 ± 0% (660 nm) **PSS:** 0% (660 nm) / 0 ± 0% (617 nm) **PSS:** 0% (617 nm) / 0 ± 0% (590 nm) **PSS:** 0% (590 nm) / 0 ± 0% (530 nm) **PSS:** 0% (530 nm) / ≈ 100% (505 nm) **PSS:** 56% (505 nm) / ≈ 100% (470 nm) **PSS:** 95% (470 nm) / ≈ 100% (450 nm) **PSS:** 95% (450 nm) / ≈ 100% (415 nm) **PSS:** 92% (415 nm) / ≈ 100% (365 nm) **PSS:** 97% (365 nm)

**Procedure for the photo-oxidation of 2,3-dimethylbut-2-ene for the synthesis of 3-hydroperoxy-2,3-dimethylbut-1-ene:**

A solution of chosen DHP derivative (1 mM) in  $\text{CDCl}_3$  or in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (600  $\mu\text{L}$ ) was irradiated ( $\lambda \geq 630 \text{ nm}$ ) in the presence of 10 to 15 molar equivalents of 2,3-dimethylbut-2-ene at RT.  $^1\text{H}$  NMR spectra were acquired at different intervals. The two-olefin proton signals for trapped hydroperoxide (HPX) appear at  $\sim 5 \text{ ppm}$ , which allows the quantification of photo-oxidized product.

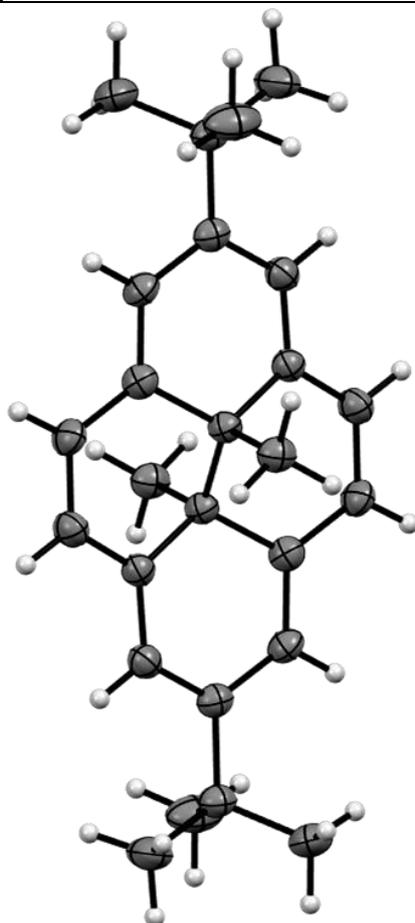
$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.54 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{OH}}$ ), 5.01 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ), 4.97 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{CH}_2}$ ), 1.82 (m, 3H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ ), 1.37 (s, 6H,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$ )

$^{13}\text{C}$  RMN (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 148.24, 111.78, 84.17, 23.33, 18.51

## 3) X-Ray structures and crystallographic data

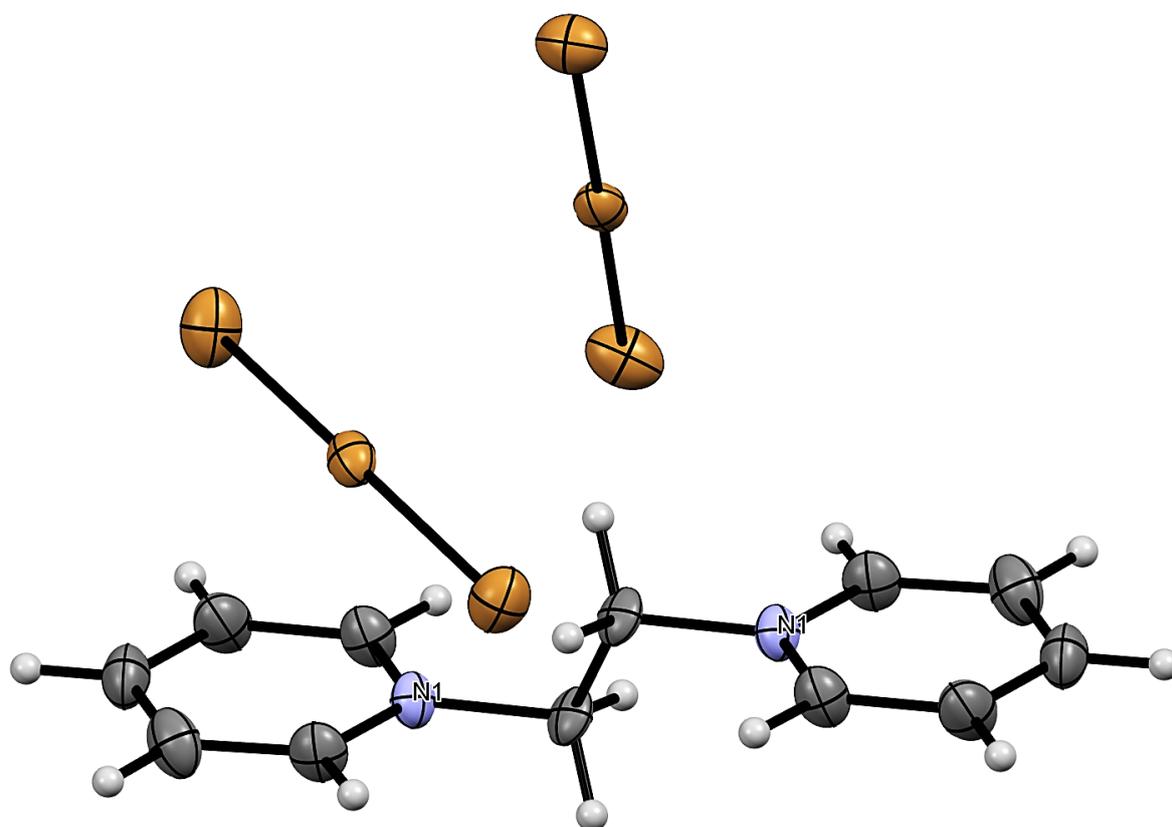
2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-  
10b,10c-dihydropyrene (6f)

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	344.52
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	C2/c
<b><i>a</i> (Å)</b>	14.3791(11)
<b><i>b</i> (Å)</b>	11.7604(9)
<b><i>c</i> (Å)</b>	11.7230(9)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	90.00
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	91.02(2)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	90.00
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	1982.1(3) / 4
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.155
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.064
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.26x0.10x0.06
<b><i>T</i> (K)</b>	203(2)
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	2.23 – 27.76
<b>nb. of rflns. coll</b>	7290
<b>Data/restraints/parameters</b>	1738 / 0 / 122
<b><i>R</i> (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/<i>R</i>[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.0637 / 0.0419
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.016
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.162 / 0.205



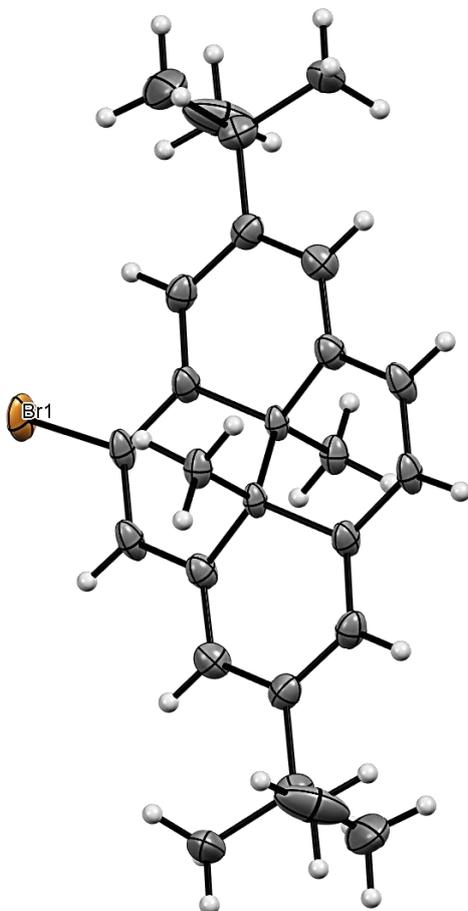
**1,2-dipyridiniumditribromide-ethane (29)**

<b>Formula</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	665.72
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b>a (Å)</b>	8.2799(17)
<b>b (Å)</b>	13.546(3)
<b>c (Å)</b>	8.5516(17)
<b>α (deg.)</b>	90
<b>β (deg.)</b>	107.10(3)
<b>γ (deg.)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>) / Z</b>	916.8(3) / 4
<b>D<sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	2.412
<b>μ (cm<sup>-1</sup>)</b>	13.130
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.29x0.2x0.18
<b>T (K)</b>	200
<b>θ range for coll. (deg.)</b>	2.574 - 27.499
<b>nb. of rflns. coll</b>	8200
<b>Data/restraints/parameters</b>	2077 / 0 / 91
<b>R (I) <sup>a</sup>all/R[I&gt;2σ(I)]</b>	0.0758 / 0.0560
<b>Goodness of fit S</b>	1.175
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-2.187 / 1.468



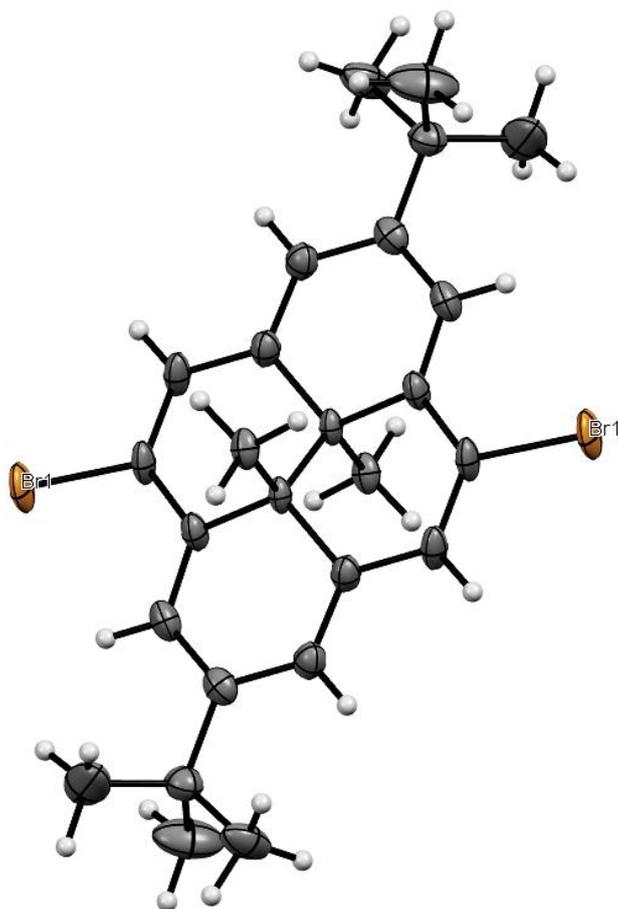
**4-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (9f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> Br
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	423.44
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b><i>a</i> (Å)</b>	10.176(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	12.662(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	9.0939(18)
<b><i>α</i> (deg.)</b>	90
<b><i>β</i> (deg.)</b>	100.60(3)
<b><i>γ</i> (deg.)</b>	90
<b>V (Å<sup>3</sup>) / Z</b>	1151.7(4) / 4
<b>D<sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.449
<b><i>μ</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3.528
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.32 x 0.27 x 0.06
<b>T (K)</b>	200
<b>θ range for coll. (deg.)</b>	2.595 - 27.500
<b>nb. of rflns. coll</b>	12448
<b>Data/restraints/parameters</b>	2610 / 87 / 192
<b>R (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/R[<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0825 / 0.0575
<b>Goodness of fit S</b>	1.159
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-1.342 / 1.066



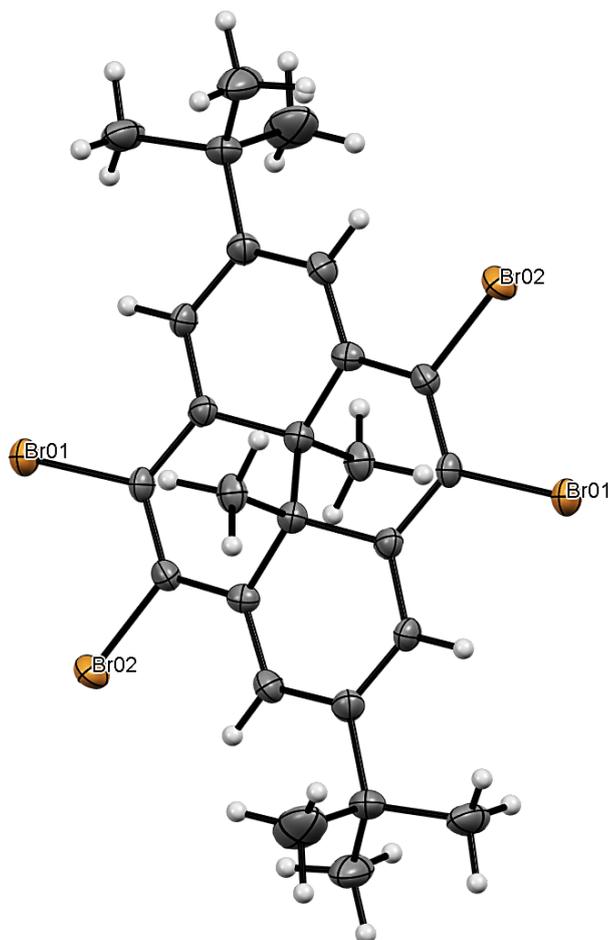
**4,9-di-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (11f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Br <sub>2</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	502.32
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	P2 <sub>1</sub> /c
<b><i>a</i> (Å)</b>	10.176(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	12.662(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	9.0939(18)
<b><i>α</i> (deg.)</b>	90
<b><i>β</i> (deg.)</b>	100.60(3)
<b><i>γ</i> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	1151.7(4) / 4
<b><i>D</i><sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.449
<b><i>μ</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	3.528
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.32 x 0.27 x 0.06
<b><i>T</i> (K)</b>	200
<b><i>θ</i> range for coll. (deg.)</b>	2.595 - 27.500
<b>nb. of rflns. coll</b>	12448
<b>Data/restraints/parameters</b>	2610 / 87 / 192
<b><i>R</i> (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/<i>R</i>[<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0825 / 0.0575
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.159
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-1.342 / 1.066



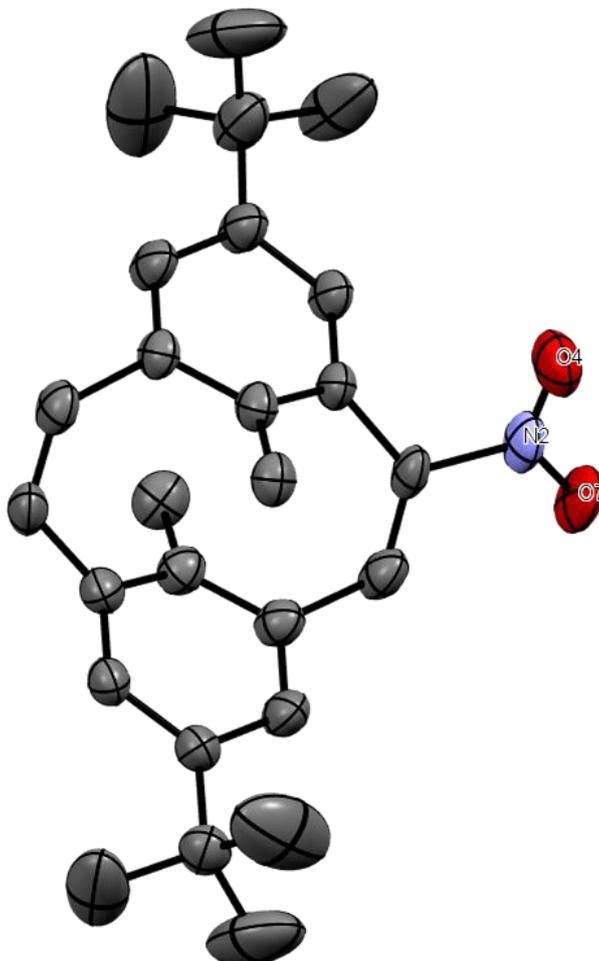
**4,5,9,10-tetra-bromo-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-  
10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene (21f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>4</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	660.12
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	C2/c
<b><i>a</i> (Å)</b>	23.893(5)
<b><i>b</i> (Å)</b>	6.4909(13)
<b><i>c</i> (Å)</b>	16.021(3)
<b><i>α</i> (deg.)</b>	90
<b><i>β</i> (deg.)</b>	95.98(3)
<b><i>γ</i> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	2471.2(9) / 4
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.774
<b><i>μ</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	8.021
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.41x0.4x0.1
<b><i>T</i> (K)</b>	200
<b><i>θ</i> range for coll. (deg.)</b>	3.720 – 67.684
<b>nb. of rflns. coll</b>	12388
<b>Data/restraints/parameters</b>	2204 / 87 / 168
<b><i>R</i> (<i>I</i>)<sup>a</sup>all / <i>R</i>[<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0476 / 0.0394
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.083
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.611 / 0.628



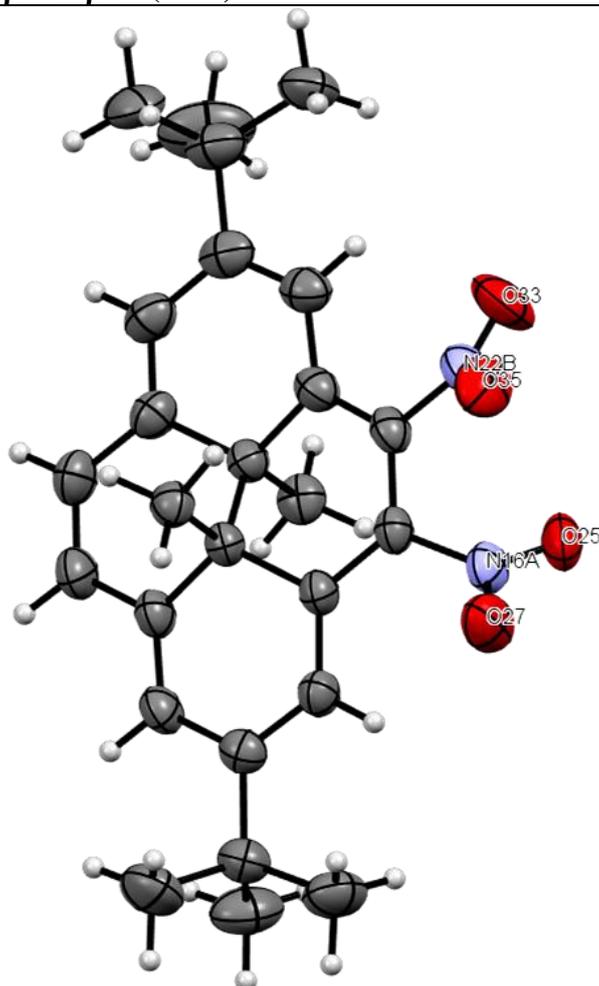
**2-nitro-*anti*-5,13-di-*tert*-butyl-8,16-dimethyl[2.2]metacyclophane-2,9-diene (22o)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	434.52
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	Cc
<b><i>a</i> (Å)</b>	13.244(3)
<b><i>b</i> (Å)</b>	14.263(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	12.685(3)
<b><i>α</i> (deg.)</b>	90
<b><i>β</i> (deg.)</b>	93.91(3)
<b><i>γ</i> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	2390.6(8) / 4
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.207
<b><i>μ</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.081
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.45x0.3x0.13
<b><i>T</i> (K)</b>	200
<b><i>θ</i> range for coll. (deg.)</b>	2.582 – 27.242
<b>nb. of rflns. coll</b>	21336
<b>Data/restraints/parameters</b>	5294 / 2 / 297
<b><i>R</i> (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/<i>R</i>[<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0928 / 0.0843
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.075
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.621 / 0.663



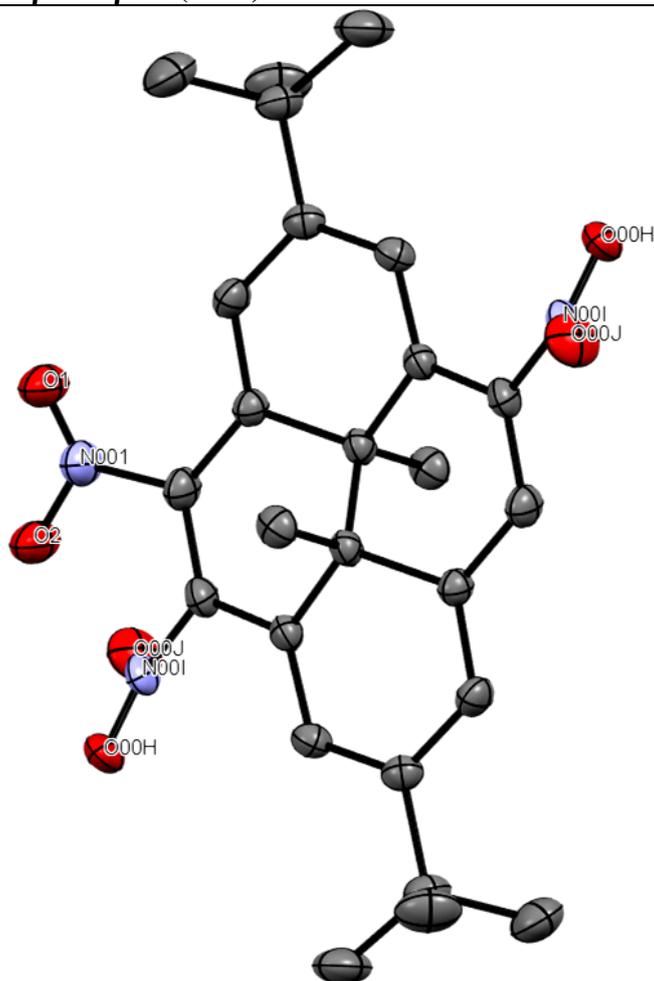
**4,5-di-nitro-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene (24f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	434.58
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	C2c
<b><i>a</i> (Å)</b>	41.433(8)
<b><i>b</i> (Å)</b>	10.622(2)
<b><i>c</i> (Å)</b>	20.017(4)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	90
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	116.88(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	7858(3) / 12
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.136
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.109
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.3x0.28x0.2
<b>T (K)</b>	200
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	2.171 - 24.998
<b>nb. of rflns. coll</b>	34436
<b>Data/restraints/parameters</b>	6866 / 1041 / 752
<b>R (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/R[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.2383 / 0.1025
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.054
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.253 / 0.592



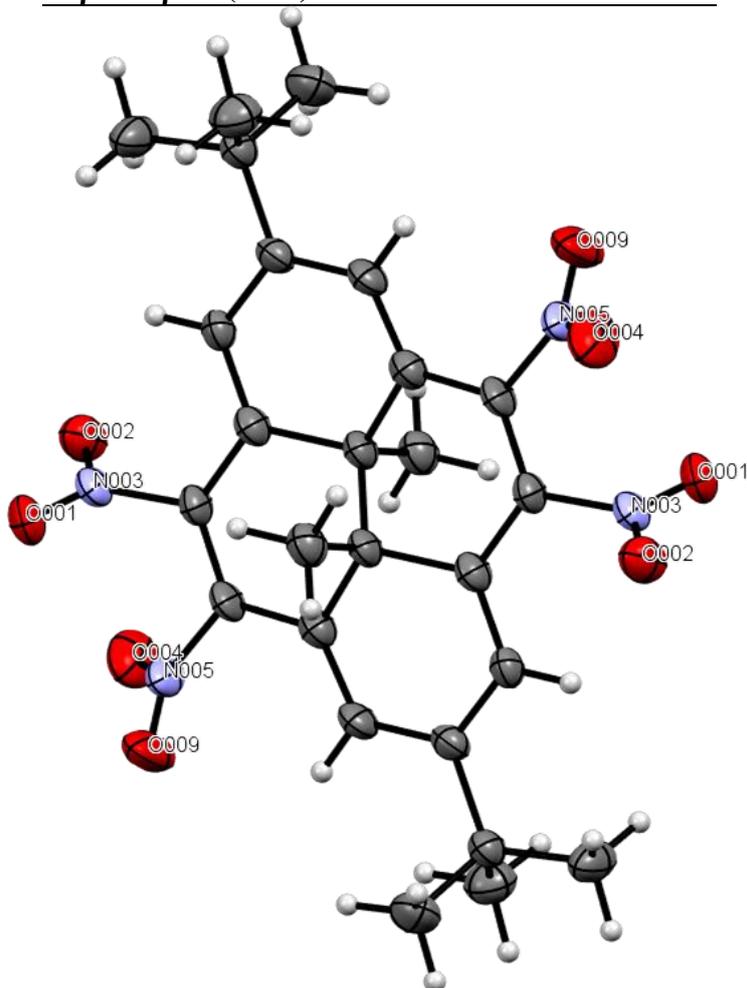
**4,5,9-tri-nitro-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene (25f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	479.52
<b>Crystal system</b>	Triclinic
<b>Space group</b>	P-1
<b><i>a</i> (Å)</b>	6.0633(12)
<b><i>b</i> (Å)</b>	8.1475(16)
<b><i>c</i> (Å)</b>	12.605(3)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	82.73(3)
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	81.03(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	89.66(3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	610.1(2) / 1
<b><i>D</i><sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.305
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.094
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.31x0.22x0.21
<b>T (K)</b>	200
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	2.520 - 27.493
<b>nb. of rflns. coll</b>	11771
<b>Data/restraints/parameters</b>	2791 / 50 / 189
<b>R (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/R[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.0963 / 0.0943
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.227
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.314 / 0.397



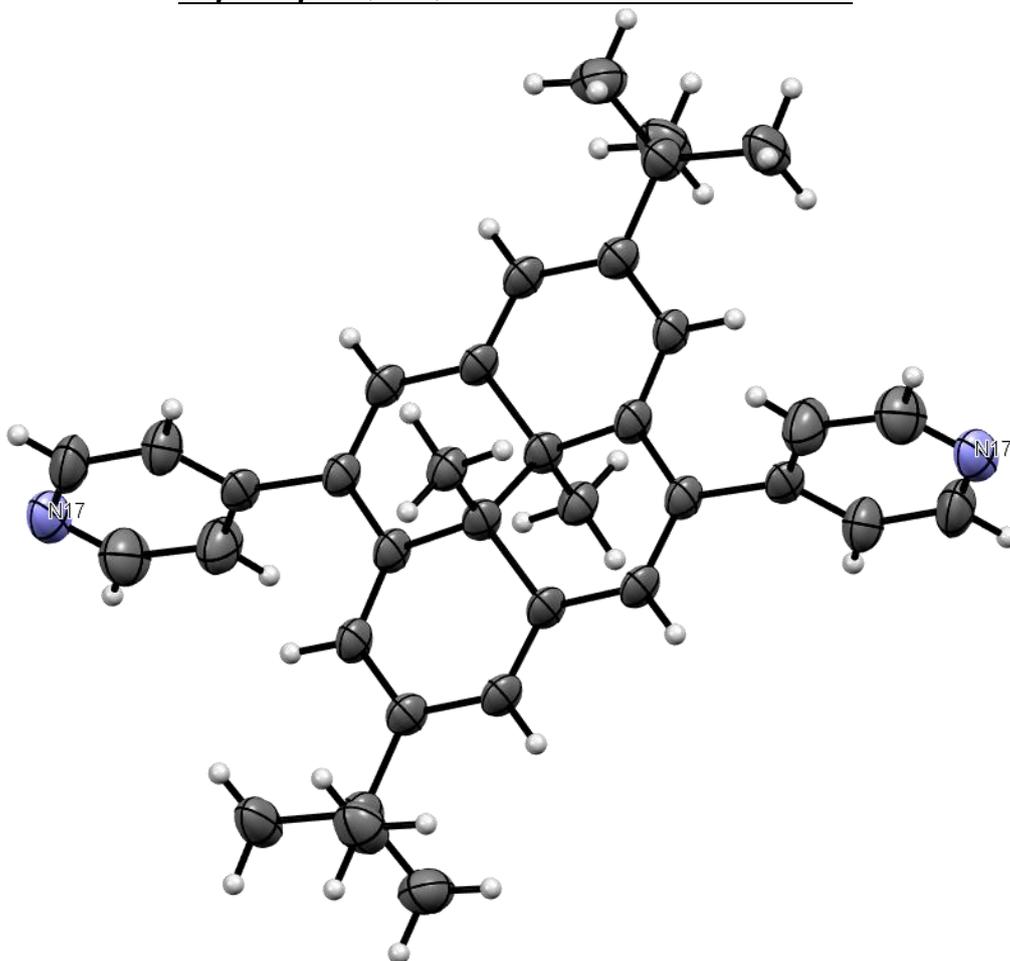
**4,5,9,10-tetra-nitro-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-  
10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene (26f)**

<b>Formula</b>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	524.52
<b>Crystal system</b>	Triclinic
<b>Space group</b>	P-1
<b><i>a</i> (Å)</b>	8.7625(18)
<b><i>b</i> (Å)</b>	8.9219(18)
<b><i>c</i> (Å)</b>	9.757(2)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	96.46(3)
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	108.95(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	116.66(3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	613.9(3) / 2
<b>D<sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.419
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.107
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.35x0.27x0.16
<b>T (K)</b>	200
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	2.318 - 25.134
<b>nb. of rflns. coll</b>	2124
<b>Data/restraints/parameters</b>	2124 / 68 / 191
<b>R (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/R[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.1067 / 0.0900
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.137
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.327 / 0.380



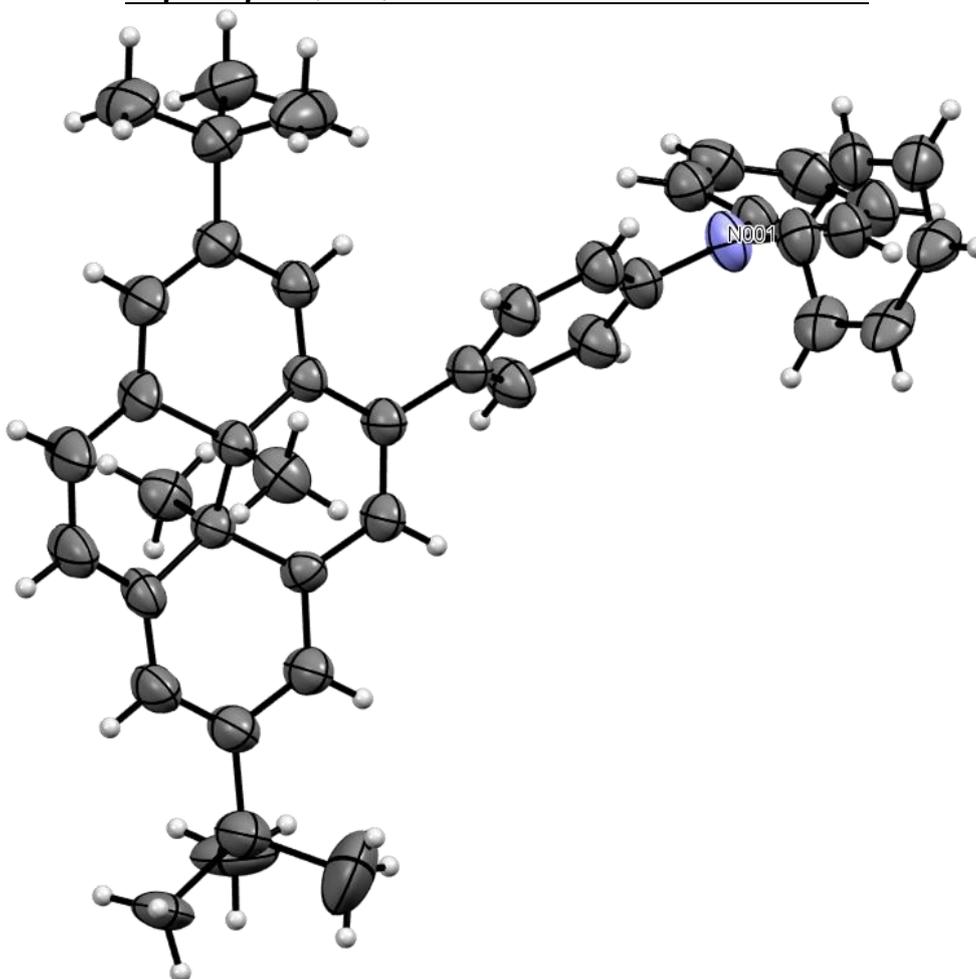
**4,9-di-(4-pyridyl)-2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-  
10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihdropyrene (30f)**

<b>Formula</b>	C <sub>36</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	498.68
<b>Crystal system</b>	Triclinic
<b>Space group</b>	P-1
<b><i>a</i> (Å)</b>	6.3162(13)
<b><i>b</i> (Å)</b>	8.9090(18)
<b><i>c</i> (Å)</b>	13.174(3)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	71.49(3)
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	87.80(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	88.88(3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	702.4(2) / 1
<b><i>D</i><sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.179
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.068
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.37x0.24x0.24
<b><i>T</i> (K)</b>	200
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	3.26 - 25.14
<b>nb. of rflns. coll</b>	6874
<b>Data/restraints/parameters</b>	2426 / 0 / 196
<b><i>R</i> (<i>I</i>) <sup>a</sup>all/<i>R</i>[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.0928 / 0.0735
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.088
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.416 / 0.232



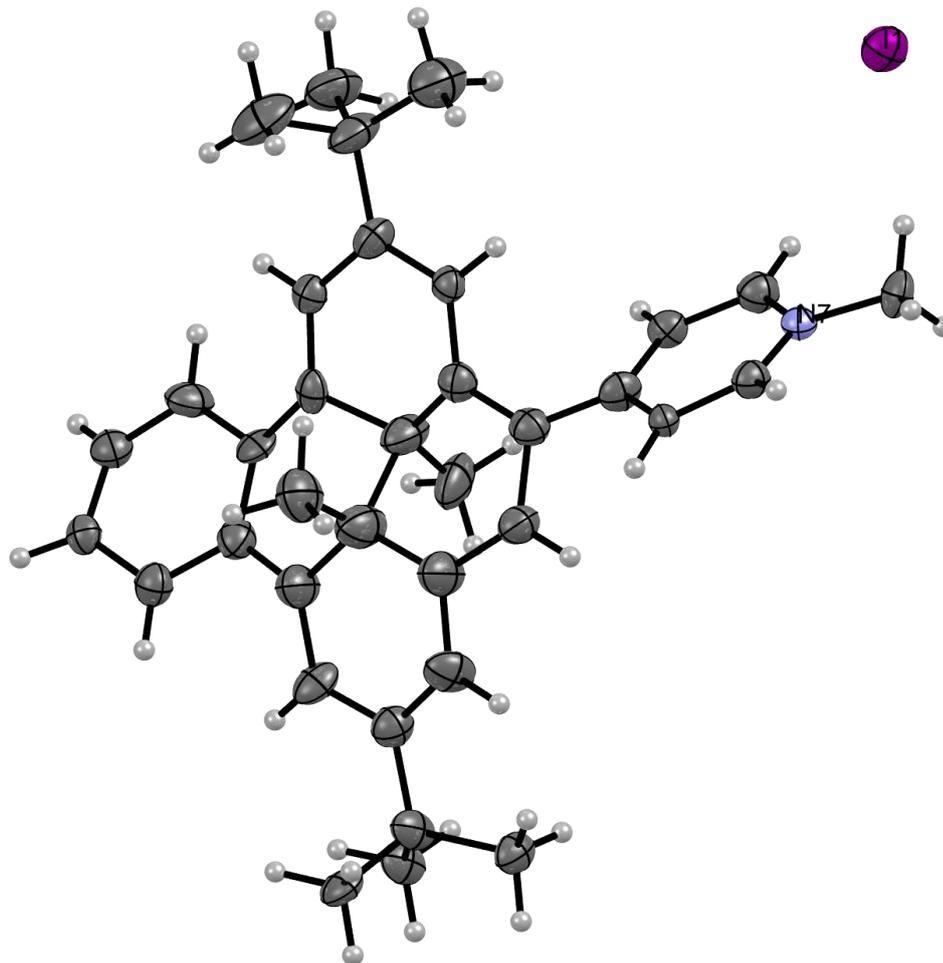
**4-(2,7-Di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyren-4-yl)-N,N-diphenylaniline (8f)**

<b>Formula</b>	C <sub>44</sub> H <sub>45</sub> N
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	587.81
<b>Crystal system</b>	Triclinic
<b>Space group</b>	P-1
<b><i>a</i> (Å)</b>	10.598(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	12.508(3)
<b><i>c</i> (Å)</b>	13.780(3)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	83.28(3)
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	80.79(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	73.82(3)
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	1726.6(7) / 2
<b><i>D</i><sub>x</sub> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.131
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	0.482
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.45x0.42x0.1
<b>T (K)</b>	298
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	3.258 - 67.979
<b>nb. of rflns. coll</b>	32702
<b>Data/restraints/parameters</b>	6142 / 612 / 579
<b>R (<i>I</i>)<sup>a</sup>/R[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.1176 / 0.0609
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.079
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.181 / 0.226



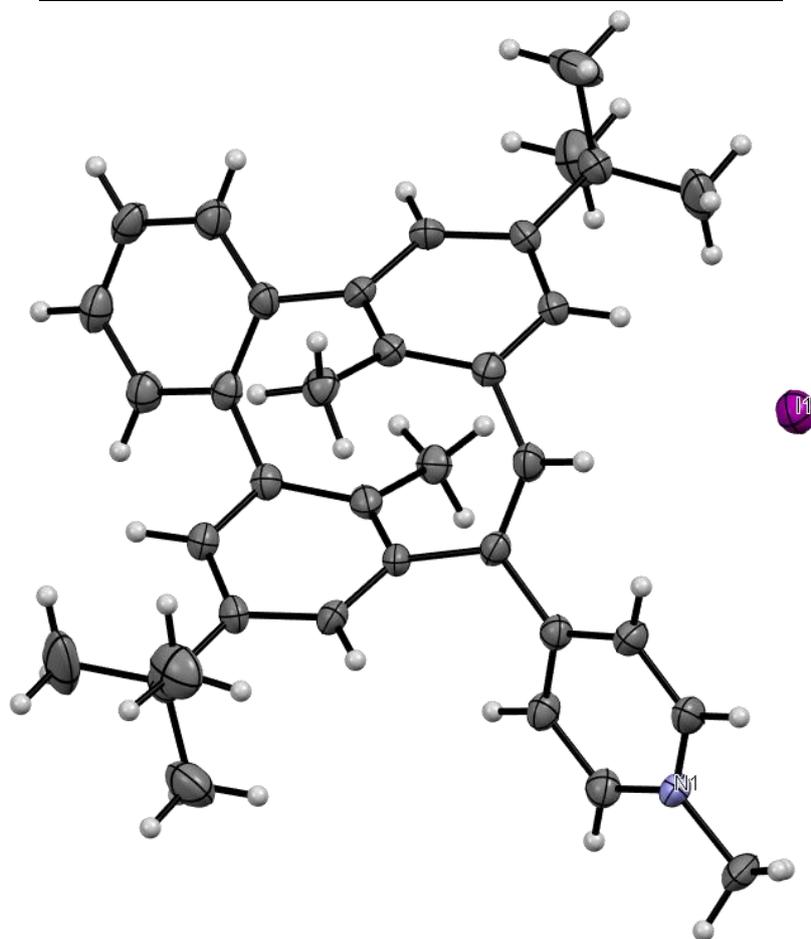
**4-(2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydrobenzo[e]pyren-4-yl)-1-methylpyridin-1-ium (17f I<sup>+</sup>)**

<b>Formula</b>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N <sup>+</sup> I <sup>-</sup>
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	613.59
<b>Crystal system</b>	Monoclinique
<b>Space group</b>	Cc
<b><i>a</i> (Å)</b>	10.136(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	40.566(8)
<b><i>c</i> (Å)</b>	7.7088(15)
<b><i>α</i> (deg.)</b>	90
<b><i>β</i> (deg.)</b>	100.37(3)
<b><i>γ</i> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	3117.91
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.307
<b><i>μ</i> (cm<sup>-1</sup>)</b>	1.051
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.22 x 0.22 x 0.06
<b>T (K)</b>	200
<b><i>θ</i> range for coll. (deg.)</b>	2.008 - 27.493
<b>nb. of rflns. coll</b>	6899
<b>Data/restraints/parameters</b>	6899 / 1648 / 693
<b><i>R</i> (<i>I</i>)<sup>a</sup>/<i>R</i>[<i>I</i>&gt;2σ(<i>I</i>)]</b>	0.0383 / 0.0351
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.073
<b>Δρ<sub>min</sub>/Δρ<sub>max</sub> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.358 / 1.185



(Z)-(4-(7,14-di-*tert*-butyl-17,18-dimethyl-5,9:12,16-di(metheno)benzo[14]annulen-10-yl)-1 $\lambda^4$ -pyridin-1-yl)methylum (17o I)

<b>Formula</b>	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> N1
<b>Fw (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	613.59
<b>Crystal system</b>	Monoclinic
<b>Space group</b>	Cc
<b><i>a</i> (Å)</b>	10.076(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	40.454(8)
<b><i>c</i> (Å)</b>	7.7215(15)
<b><math>\alpha</math> (deg.)</b>	90
<b><math>\beta</math> (deg.)</b>	100.38(3)
<b><math>\gamma</math> (deg.)</b>	90
<b><i>V</i> (Å<sup>3</sup>) / <i>Z</i></b>	3095.9(11) / 4
<b><i>D<sub>x</sub></i> (g.cm<sup>3</sup>)</b>	1.316
<b><math>\mu</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	1.058
<b>Crystal dim. (mm)</b>	0.22x0.22x0.06
<b>T (K)</b>	200
<b><math>\theta</math> range for coll. (deg.)</b>	2.550 - 27.496
<b>nb. of rflns. coll</b>	6706
<b>Data/restraints/parameters</b>	6706 / 2 / 352
<b>R (<i>I</i>)<sup>a</sup>all/R[<i>I</i>&gt;2<math>\sigma</math>(<i>I</i>)]</b>	0.0378 / 0.0332
<b>Goodness of fit <i>S</i></b>	1.089
<b><math>\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}</math> (e Å<sup>-3</sup>)</b>	-0.515 / 0.704



## Références

- (1) Birge, R. R. Nature of the Primary Photochemical Events in Rhodopsin and Bacteriorhodopsin. *Biochim. Biophys. Acta. Bioenerg.* **1990**, *1016* (3), 293–327.
- (2) Bray, D. Protein Molecules as Computational Elements in Living Cells. *Nature* **1995**, *376* (6538), 307–312.
- (3) Lipshtat, A.; Jayaraman, G.; He, J. C.; Iyengar, R. Design of Versatile Biochemical Switches That Respond to Amplitude, Duration, and Spatial Cues. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107* (3), 1247–1252.
- (4) Harris, J. D.; Moran, M. J.; Aprahamian, I. New Molecular Switch Architectures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115* (38), 9414–9422.
- (5) *Photochromism: Molecules and Systems*, Rev. ed.; Dürr, H., Bouas-Laurent, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2003.
- (6) Broman, S. L.; Petersen, M. Å.; Tortzen, C. G.; Kadziola, A.; Kilså, K.; Nielsen, M. B. Arylethynyl Derivatives of the Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Photo/Thermoswitch: Tuning the Switching Event. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (26), 9165–9174.
- (7) Gasnier, A.; Royal, G.; Terech, P. Metallo-Supramolecular Gels Based on a Multitopic Cyclam Bis-Terpyridine Platform. *Langmuir* **2009**, *25* (15), 8751–8762.
- (8) Kolthoff, I. M. *Acid-Base Indicators*; Macmillan Co: New York, 1937.
- (9) Kundu, A.; Karthikeyan, S.; Moon, D.; Anthony, S. P. Synthesis of Strongly Fluorescent Imidazole Derivatives: Structure Property Studies, Halochromism and Fluorescent Photoswitching. *J. Fluoresc.* **2019**, *29* (6), 1359–1369.
- (10) Bakkar, A.; Lajoie, F.; Roldan, D.; Puyoo, E.; Jouvenot, D.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Cobo, S. Bidirectional Light-Induced Conductance Switching in Molecular Wires Containing a Dimethyldihydropyrene Unit. *Nanoscale* **2018**, *10* (12), 5436–5441.
- (11) Mansø, M.; Petersen, A. U.; Wang, Z.; Erhart, P.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, K. Molecular Solar Thermal Energy Storage in Photoswitch Oligomers Increases Energy Densities and Storage Times. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 1945.
- (12) Szewczyk, M.; Sobczak, G.; Sashuk, V. Photoswitchable Catalysis by a Small Swinging Molecule Confined on the Surface of a Colloidal Particle. *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2810–2814.
- (13) Feringa, B. L.; Brown, W. R. *Molecular Switches*; Wiley: Weinheim ; Chichester, 2011; Vol. 2.
- (14) Liu, G.; Xu, X.; Chen, Y.; Wu, X.; Wu, H.; Liu, Y. A Highly Efficient Supramolecular Photoswitch for Singlet Oxygen Generation in Water. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (51), 7966–7969.

- 
- (15) Hammond, G. S.; Noyes, W. A., Pitts, James N. *Advances in Photochemistry*; Wiley-Interscience: New York, 1963; Vol. 1.
- (16) Wöhrle, D.; Tausch, M. W.; Stohrer, W.-D. *Photochemie: Konzepte, Methoden, Experimente*; Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- (17) *Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications*; Tian, H., Zhang, J., He, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2016.
- (18) Fritzsche, M. Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille. *C. R. Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035–1037.
- (19) ter Meer, Edm. Ueber Dinitroverbindungen der Fettreihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *181* (1), 1–22.
- (20) Marckwald, W. Ueber Phototropie. *Z. Phys. Chem.* **1899**, *30* (1).
- (21) Stobbe, H. Die Farbe Der “Fulgensäuren” Und “Fulgide”. (7. Abhandlung Über Butadienverbindungen.). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, *38* (3), 3673–3682.
- (22) Senior, A.; Shepherd, F. G. Studies in Phototropy and Thermotropy. Part I. Arylidene- and Naphthylidene-Amines. *J. Chem. Soc., Trans.* **1909**, *95* (0), 1943–1955.
- (23) Senior, A.; Shepherd, F. G.; Clarke, R. Studies in Phototropy and Thermotropy. Part III. Arylideneamines. *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, *101* (0), 1950–1958.
- (24) Stobbe, H.; Mallison, H. Phototropie-Erscheinungen Bei Stilben-Derivaten. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46* (2), 1226–1238.
- (25) Tschitschibabin, A. E.; Kuindshi, B. M.; Benewolenskaja, S. W. Über Nitrierungsprodukte Des A- Und Des  $\Gamma$ - Benzyl-pyridins. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1925**, *58* (8), 1580–1587.
- (26) Harris, L.; Kaminsky, J.; Simard, R. G. The Absorption Spectrum of Malachite Green Leucocyanide and the Mechanism of the Dark Reaction after Photolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57* (7), 1151–1154.
- (27) Gheorghiu, C. V.; Arwentiew, B. Condensation of Methyl Isobutyl Ketone with Anisaldehyde. II. Phototropy of Semicarbazones of Ethylenic Ketones. *Bull. Soc. Chim.* **1930**, *47*, 195–203.
- (28) Gheorghiu, C. V. The Phototropy of Semicarbazones of Ethylenic Ketones. III. Thiosemicarbazones and  $\delta$ -Phenylsemicarbazones. *Bull. Soc. Chim.* **1934**, *1*, 97–105.
- (29) Gheorghiu, C. V.; Matei, V. Phototropy of ethylenic ketone semicarbazones and phenylhydrazones. *Bull. Soc. Chim.* **1939**, *6*, 1324–1334.
- (30) Hirshberg, Y. Photochromie dans la série de la bianthrone. *C. R. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903–904.
- (31) Zhuang, Y.; Ren, X.; Che, X.; Liu, S.; Huang, W.; Zhao, Q. Organic Photoresponsive Materials for Information Storage: A Review. *Adv. Photon.* **2020**, *3* (01).
-

- (32) Ciamician, G. L.; Dennstedt, M. Ueber die Einwirkung des Chloroforms auf die Kaliumverbindung Pyrrols. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14* (1), 1153–1163.
- (33) Ciamician, G.; Silber, P. Ueber einige disubstituirte Derivate des Pyrrols und über ihre Constitution. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19* (2), 1956–1964.
- (34) Ciamician, G. The Photochemistry of the Future. *Science* **1912**, *36* (926), 385–394.
- (35) Ciamician, G.; Silber, P. Chemische Lichtwirkungen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41* (2), 1928–1935.
- (36) Okabe, H. *Photochemistry of Small Molecules*; John Wiley & Sons Inc, 1978.
- (37) Coyle, J. D. *Introduction To Organic Photochemistry*; Wiley, 1991.
- (38) Roldan, D.; Kaliginedi, V.; Cobo, S.; Kolivoska, V.; Bucher, C.; Hong, W.; Royal, G.; Wandlowski, T. Charge Transport in Photoswitchable Dimethyldihydropyrene-Type Single-Molecule Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 5974–5977.
- (39) Helmy, S.; Leibfarth, F. A.; Oh, S.; Poelma, J. E.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. Photoswitching Using Visible Light: A New Class of Organic Photochromic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (23), 8169–8172.
- (40) Pouliquen, G.; Amiel, C.; Tribet, C. Photoresponsive Viscosity and Host–Guest Association in Aqueous Mixtures of Poly-Cyclodextrin with Azobenzene-Modified Poly(Acrylic)Acid. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (20), 5587–5595.
- (41) Liu, G.; Zhang, H.; Xu, X.; Zhou, Q.; Dai, X.; Fan, L.; Mao, P.; Liu, Y. Supramolecular Photoswitch with White-Light Emission Based on Bridged Bis(Pillar[5]Arene)s. *Mater. Today Chem.* **2021**, *22*, 100628.
- (42) Fredy, J. W.; Méndez-Ardoy, A.; Kwangmettatam, S.; Bochicchio, D.; Matt, B.; Stuart, M. C. A.; Huskens, J.; Katsonis, N.; Pavan, G. M.; Kudernac, T. Molecular Photoswitches Mediating the Strain-Driven Disassembly of Supramolecular Tubules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**, *114* (45), 11850–11855.
- (43) Gromov, S. P.; Vedernikov, A. I.; Lobova, N. A.; Kuz'mina, L. G.; Dmitrieva, S. N.; Strelenko, Y. A.; Howard, J. A. K. Synthesis, Structure, and Properties of Supramolecular Photoswitches Based on Ammonioalkyl Derivatives of Crown Ether Styryl Dyes. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (23), 11416–11430.
- (44) Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. Photochromic Materials: More Than Meets The Eye. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 378–399.
- (45) Leydecker, T.; Herder, M.; Pavlica, E.; Bratina, G.; Hecht, S.; Orgiu, E.; Samorì, P. Flexible Non-Volatile Optical Memory Thin-Film Transistor Device with over 256 Distinct Levels Based on an Organic Bicomponent Blend. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11* (9), 769–775.
- (46) Russew, M.-M.; Hecht, S. Photoswitches: From Molecules to Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (31), 3348–3360.

- (47) Eaton, D. F. International Union of Pure and Applied Chemistry Organic Chemistry Division Commission on Photochemistry. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **1988**, 2 (4), 523–531.
- (48) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. Photodegradation of Organic Photochromes. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2002; Vol. 2, pp 65–166.
- (49) The Light Fantastic. *Nat. Chem. Biol.* **2014**, 10 (7), 483–483.
- (50) Hassib, A.; Beckman, O.; Annersten, H. Photochromic Properties of Natural Sodalite. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1977**, 10 (5), 771–777.
- (51) Armstrong, J. A.; Weller, M. T. Structural Observation of Photochromism. *Chem. Commun.* **2006**, No. 10, 1094.
- (52) Kondo, D.; Beaton, D. Hackmanite/Sodalite from Myanmar and Afghanistan. *Gems Gemol.* **2009**, 45 (1), 38–43.
- (53) Claffy, E. W. Composition, Tenebrescence, and Luminescence of Spodumene Minerals. *Am. Mineral.* **1953**, 38 (11–12), 919–931.
- (54) Warner, T. E.; Hutzen Andersen, J. The Effects of Sulfur Intercalation on the Optical Properties of Artificial ‘Hackmanite’,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_{1.8}\text{S}_{0.1}$ ; ‘Sulfosodalite’,  $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}$ ; and Natural Tugtupite,  $\text{Na}_8[\text{Be}_2\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}](\text{Cl},\text{S})_{2-\delta}$ . *Phys. Chem. Miner.* **2012**, 39 (2), 163–168.
- (55) Baylor, D. How Photons Start Vision. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1996**, 93 (2), 560–565.
- (56) Choe, H.-W.; Kim, Y. J.; Park, J. H.; Morizumi, T.; Pai, E. F.; Krauß, N.; Hofmann, K. P.; Scheerer, P.; Ernst, O. P. Crystal Structure of Metarhodopsin II. *Nature* **2011**, 471 (7340), 651–655.
- (57) Demselben. Ueber das Stickstoffbenzid. *Ann. Pharm.* **1834**, 12 (2–3), 311–314.
- (58) Mitscherlich, E. Ueber die Zusammensetzung des Nitrobenzids und Sulfobenzids; *Ann. Pharm.* **1834**, 12 (2–3), 305–311.
- (59) Hartley, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. *Nature* **1937**, 140 (3537), 281–281.
- (60) Merino, E. Synthesis of Azobenzenes: The Coloured Pieces of Molecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (7), 3835.
- (61) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (5), 1809–1825.
- (62) Dong, M.; Babalhavaeji, A.; Collins, C. V.; Jarrah, K.; Sadovski, O.; Dai, Q.; Woolley, G. A. Near-Infrared Photoswitching of Azobenzenes under Physiological Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (38), 13483–13486.

- (63) Dudek, M.; Tarnowicz-Staniak, N.; Deiana, M.; Pokładek, Z.; Samoć, M.; Matczyszyn, K. Two-Photon Absorption and Two-Photon-Induced Isomerization of Azobenzene Compounds. *RSC Adv.* **2020**, *10* (66), 40489–40507.
- (64) Cabré, G.; Garrido-Charles, A.; Moreno, M.; Bosch, M.; Porta-de-la-Riva, M.; Krieg, M.; Gascón-Moya, M.; Camarero, N.; Gelabert, R.; Lluch, J. M.; Busqué, F.; Hernando, J.; Gorostiza, P.; Alibés, R. Rationally Designed Azobenzene Photoswitches for Efficient Two-Photon Neuronal Excitation. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 907.
- (65) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. Directed Bending of a Polymer Film by Light. *Nature* **2003**, *425* (6954), 145–145.
- (66) Sun, R.; Xue, C.; Ma, X.; Gao, M.; Tian, H.; Li, Q. Light-Driven Linear Helical Supramolecular Polymer Formed by Molecular-Recognition-Directed Self-Assembly of Bis(*p*-Sulfonatocalix[4]Arene) and Pseudorotaxane. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (16), 5990–5993.
- (67) Baroncini, M.; Ragazzon, G.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. The Eternal Youth of Azobenzene: New Photoactive Molecular and Supramolecular Devices. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (6), 537–545.
- (68) Wani, O. M.; Zeng, H.; Priimagi, A. A Light-Driven Artificial Flytrap. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 15546.
- (69) Irie, M.; Mohri, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (4), 803–808.
- (70) Krayushkin, M. M. Synthesis of Photochromic Dihetarylenes. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, *37* (1), 15–36.
- (71) Herder, M.; Schmidt, B. M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. Improving the Fatigue Resistance of Diarylethene Switches. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2738–2747.
- (72) Irie, M. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B: Phys. Biol. Sci.* **2010**, *86* (5), 472–483.
- (73) Irie, M.; Uchida, K.; Eriguchi, T.; Tsuzuki, H. Photochromism of Single Crystalline Diarylenes. *Chem. Lett.* **1995**, *24* (10), 899–900.
- (74) Irie, M. Discovery and Development of Photochromic Diarylenes. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (7), 617–626.
- (75) Hania, P. R.; Telesca, R.; Lucas, L. N.; Pugzlys, A.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; Snijders, J. G.; Duppen, K. An Optical and Theoretical Investigation of the Ultrafast Dynamics of a Bisthiénylene-Based Photochromic Switch. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (37), 8498–8507.
- (76) Mallory, F. B.; Mallory, C. W. Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1984; pp 1–456.

- (77) Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1685–1716.
- (78) Hanazawa, M.; Sumiya, R.; Horikawa, Y.; Irie, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis (2-Methylbenzo[b]Thiophen-3-Yl)Perfluorocycloalkene Derivatives. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, No. 3, 206.
- (79) Nakamura, S.; Irie, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (26), 6136–6138.
- (80) Meng, L.; Xin, N.; Hu, C.; Sabea, H. A.; Zhang, M.; Jiang, H.; Ji, Y.; Jia, C.; Yan, Z.; Zhang, Q.; Gu, L.; He, X.; Selvanathan, P.; Norel, L.; Rigaut, S.; Guo, H.; Meng, S.; Guo, X. Dual-Gated Single-Molecule Field-Effect Transistors beyond Moore's Law. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 1410.
- (81) Yuan, S.-H.; Huang, D.-C.; Tao, Y.-T. Photochromic Dithienylethene Monolayer-Modified Gold Nanoparticles as a Tunable Floating Gate in the Fabrication of Nonvolatile Organic Memory. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (5), 7102–7108.
- (82) Mulas, A.; He, X.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Rigaut, S.; Lagrost, C. Dual-Responsive Molecular Switches Based on Dithienylethene-Ru<sup>II</sup> Organometallics in Self-Assembled Monolayers Operating at Low Voltage. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (42), 10205–10214.
- (83) Al Sabea, H.; Hamon, N.; Galangau, O.; Norel, L.; Maury, O.; Riobé, F.; Tripier, R.; Rigaut, S. Efficient Luminescence Control in Dithienylethene Functionalized Cyclen Macrocylic Lanthanide Complexes. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7* (16), 2979–2989.
- (84) Liu, G.; Xu, X.; Dai, X.; Jiang, C.; Zhou, Y.; Lu, L.; Liu, Y. Cucurbituril-Activated Photoreaction of Dithienylethene for Controllable Targeted Lysosomal Imaging and Anti-Counterfeiting. *Mater. Horiz.* **2021**, *8* (9), 2494–2502.
- (85) Hojorot, M.; Al Sabea, H.; Norel, L.; Bernot, K.; Roisnel, T.; Gendron, F.; Guennic, B. L.; Trzop, E.; Collet, E.; Long, J. R.; Rigaut, S. Hysteresis Photomodulation via Single-Crystal-to-Single-Crystal Isomerization of a Photochromic Chain of Dysprosium Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (2), 931–936.
- (86) Norel, L.; Bernot, K.; Gendron, F.; Gould, C. A.; Roisnel, T.; Delbaere, S.; Le Guennic, B.; Jacquemin, D.; Rigaut, S. Coordination-Enhanced Photochromism in Dysprosium Dinuclear Complexes with Photomodulated Single-Molecule Magnet Behavior. *Chem. Sq.* **2020**, *4*, 2.
- (87) Kong, M.; Feng, X.; Li, J.; Wang, J.; Zhang, Y.-Q.; Song, Y. Switchable Slow Relaxation of Magnetization in Photochromic Dysprosium(III) Complexes Manipulated by a Dithienylethene Ligand. *New J. Chem.* **2020**, *44* (46), 20129–20136.
- (88) Roke, D.; Stuckhardt, C.; Danowski, W.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. Light-Gated Rotation in a Molecular Motor Functionalized with a Dithienylethene Switch. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (33), 10515–10519.

- 
- (89) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Low-Temperature Photochromism and Its Relation to Thermochromism. *J. Chem. Soc.* **1952**, 629–636.
- (90) Lukyanov, B. S.; Lukyanova, M. B. Spiroprans: Synthesis, Properties, and Application. (Review). *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41* (3), 281–311.
- (91) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2002; Vol. 2.
- (92) Krysanov, S. A.; Alfimov, M. V. Ultrafast Formation of Transients in Spiropran Photochromism. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91* (1), 77–80.
- (93) Wojtyk, J. T. C.; Wasey, A.; Kazmaier, P. M.; Hoz, S.; Buncel, E. Thermal Reversion Mechanism of N-Functionalized Merocyanines to Spiroprans: A Solvatochromic, Solvatokinetic, and Semiempirical Study. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (39), 9046–9055.
- (94) Lenoble, C.; Becker, R. S. Photophysics, Photochemistry, Kinetics, and Mechanism of the Photochromism of 6'-Nitroindolinospiropran. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (1), 62–65.
- (95) George, M. C.; Mohraz, A.; Piech, M.; Bell, N. S.; Lewis, J. A.; Braun, P. V. Direct Laser Writing of Photoresponsive Colloids for Microscale Patterning of 3D Porous Structures. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (1), 66–70.
- (96) Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Feringa, B. L.; Rudolf, P.; Browne, W. R. UV/Vis and NIR Light-Responsive Spiropran Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2013**, *29* (13), 4290–4297.
- (97) Liu, C.; Zhang, Y.; Liu, M.; Chen, Z.; Lin, Y.; Li, W.; Cao, F.; Liu, Z.; Ren, J.; Qu, X. A NIR-Controlled Cage Mimicking System for Hydrophobic Drug Mediated Cancer Therapy. *Biomaterials* **2017**, *139*, 151–162.
- (98) Keyvan Rad, J.; Balzade, Z.; Mahdavian, A. R. Spiropran-Based Advanced Photoswitchable Materials: A Fascinating Pathway to the Future Stimuli-Responsive Devices. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2022**, *51*, 100487.
- (99) Lee, H.-Y.; Diehn, K. K.; Sun, K.; Chen, T.; Raghavan, S. R. Reversible Photorheological Fluids Based on Spiropran-Doped Reverse Micelles. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (22), 8461–8463.
- (100) Mutlutürk, E.; Caykara, T. Grafting Parameters and Surface Free Energy Components of Photosensitive Poly(Methacrylated Spiropran) Brushes. *J. Macromol. Sci. A* **2022**, 1–8.
- (101) Florea, L.; McKeon, A.; Diamond, D.; Benito-Lopez, F. Spiropran Polymeric Microcapillary Coatings for Photodetection of Solvent Polarity. *Langmuir* **2013**, *29* (8), 2790–2797.
- (102) Regehly, M.; Garmshausen, Y.; Reuter, M.; König, N. F.; Israel, E.; Kelly, D. P.; Chou, C.-Y.; Koch, K.; Asfari, B.; Hecht, S. Xolography for Linear Volumetric 3D Printing. *Nature* **2020**, *588* (7839), 620–624.
-

- (103) Heller, H. G.; Oliver, S. Photochromic Heterocyclic Fulgides. Part 1. Rearrangement Reactions of (E)- $\alpha$ -3-Furylethylidene(Isopropylidene)Succinic Anhydride. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, No. 0, 197–201.
- (104) Yokoyama, Y. Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1717–1740.
- (105) Rustler, K.; Maleeva, G.; Gomila, A. M. J.; Gorostiza, P.; Bregestovski, P.; König, B. Optical Control of GABA<sub>A</sub> Receptors with a Fulgimide-Based Potentiator. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (56), 12722–12727.
- (106) Wutz, D.; Gluhacevic, D.; Chakrabarti, A.; Schmidtkunz, K.; Robaa, D.; Erdmann, F.; Romier, C.; Sippl, W.; Jung, M.; König, B. Photochromic Histone Deacetylase Inhibitors Based on Dithienylethenes and Fulgimides. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (22), 4882–4896.
- (107) Simeth, N. A.; Altmann, L.-M.; Wössner, N.; Bauer, E.; Jung, M.; König, B. Photochromic Indolyl Fulgimides as Chromo-Pharmacophores Targeting Sirtuins. *J. Org. Chem.* **2018**, *83* (15), 7919–7927.
- (108) Jiao, Y.; Yang, R.; Luo, Y.; Liu, L.; Xu, B.; Tian, W. Fulgide Derivative-Based Solid-State Reversible Fluorescent Switches for Advanced Optical Memory. *CCS Chem.* **2022**, *4* (1), 132–140.
- (109) Andréasson, J.; Pischel, U.; Straight, S. D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. All-Photonic Multifunctional Molecular Logic Device. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (30), 11641–11648.
- (110) Bälter, M.; Li, S.; Nilsson, J. R.; Andréasson, J.; Pischel, U. An All-Photonic Molecule-Based Parity Generator/Checker for Error Detection in Data Transmission. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10230–10233.
- (111) Aliaga, M. E.; Pavez G, P.; De la Fuente, J. R.; Núñez, O.; Cañete, A. Spectroscopic, Photochromic and Kinetic Behavior of Photo Conversion of Aberchrome 540<sup>TM</sup> in an Ionic Liquid Media. *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *204*, 125–130.
- (112) Roibu, A.; Fransen, S.; Leblebici, M. E.; Meir, G.; Van Gerven, T.; Kuhn, S. An Accessible Visible-Light Actinometer for the Determination of Photon Flux and Optical Pathlength in Flow Photo Microreactors. *Sci. Rep.* **2018**, *8* (1), 5421.
- (113) Yuan, J.; Yuan, Y.; Tian, X.; Sun, J.; Ge, Y. Spirooxazine-Fulgide Biphotochromic Molecular Switches with Nonlinear Optical Responses across Four States. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (27), 14840–14853.
- (114) Kurosaki, Y.; Sagisaka, T.; Matsushima, T.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. Chiral, Thermally Irreversible and Quasi-Stealth Photochromic Dopant to Control Selective Reflection Wavelength of Cholesteric Liquid Crystal. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (13), 1375–1383.
- (115) Stenhouse, J. Ueber die Oele, die bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen. *Ann. Chem. Pharm.* **1850**, *74* (3), 278–297.

- (116) Helmy, S.; Oh, S.; Leibfarth, F. A.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. Design and Synthesis of Donor–Acceptor Stenhouse Adducts: A Visible Light Photoswitch Derived from Furfural. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (23), 11316–11329.
- (117) Lerch, M. M.; Di Donato, M.; Laurent, A. D.; Medved', M.; Iagatti, A.; Bussotti, L.; Lapini, A.; Buma, W. J.; Foggi, P.; Szymański, W.; Feringa, B. L. Solvent Effects on the Actinic Step of Donor–Acceptor Stenhouse Adduct Photoswitching. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (27), 8063–8068.
- (118) Hemmer, J. R.; Poelma, S. O.; Treat, N.; Page, Z. A.; Dolinski, N. D.; Diaz, Y. J.; Tomlinson, W.; Clark, K. D.; Hooper, J. P.; Hawker, C.; Read de Alaniz, J. Tunable Visible and Near Infrared Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (42), 13960–13966.
- (119) Berraud-Pache, R.; Santamaría-Aranda, E.; de Souza, B.; Bistoni, G.; Neese, F.; Sampedro, D.; Izsák, R. Redesigning Donor–Acceptor Stenhouse Adduct Photoswitches through a Joint Experimental and Computational Study. *Chem. Sci.* **2021**, *12* (8), 2916–2924.
- (120) Lerch, M. M.; Wezenberg, S. J.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. Unraveling the Photoswitching Mechanism in Donor–Acceptor Stenhouse Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (20), 6344–6347.
- (121) Lerch, M. M.; Szymański, W.; Feringa, B. L. The (Photo)Chemistry of Stenhouse Photoswitches: Guiding Principles and System Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (6), 1910–1937.
- (122) Piutti, C.; Quartieri, F. The Piancatelli Rearrangement: New Applications for an Intriguing Reaction. *Molecules* **2013**, *18* (10), 12290–12312.
- (123) Nieto Faza, O.; Silva López, C.; Álvarez, R.; de Lera, Á. R. Theoretical Study of the Electrocyclic Ring Closure of Hydroxypentadienyl Cations. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10* (17), 4324–4333.
- (124) Riveira, M. J.; Marsili, L. A.; Mischne, M. P. The Iso-Nazarov Reaction. *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15* (44), 9255–9274.
- (125) Singh, S.; Friedel, K.; Himmerlich, M.; Lei, Y.; Schlingloff, G.; Schober, A. Spatiotemporal Photopatterning on Polycarbonate Surface through Visible Light Responsive Polymer Bound DASA Compounds. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (11), 1273–1277.
- (126) Mason, B. P.; Whittaker, M.; Hemmer, J.; Arora, S.; Harper, A.; Alnemrat, S.; McEachen, A.; Helmy, S.; Read de Alaniz, J.; Hooper, J. P. A Temperature-Mapping Molecular Sensor for Polyurethane-Based Elastomers. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108* (4), 041906.
- (127) Mao, L.; Wang, Z.; Duan, Y.; Xiong, C.; He, C.; Deng, X.; Zheng, Y.; Wang, D. Designing of Rewritable Paper by Hydrochromic Donor–Acceptor Stenhouse Adducts. *ACS Nano* **2021**, *15* (6), 10384–10392.

- (128) Yang, S.; Liu, J.; Cao, Z.; Li, M.; Luo, Q.; Qu, D. Fluorescent Photochromic Donor-Acceptor Stenhouse Adduct Controlled by Visible Light. *Dyes Pigm.* **2018**, *148*, 341–347.
- (129) Diaz, Y. J.; Page, Z. A.; Knight, A. S.; Treat, N. J.; Hemmer, J. R.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. A Versatile and Highly Selective Colorimetric Sensor for the Detection of Amines. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (15), 3562–3566.
- (130) Balamurugan, A.; Lee, H. A Visible Light Responsive On–Off Polymeric Photoswitch for the Colorimetric Detection of Nerve Agent Mimics in Solution and in the Vapor Phase. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2568–2574.
- (131) Helmy, S.; Read de Alaniz, J. Photochromic and Thermochromic Heterocycles. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Elsevier, 2015; Vol. 117, pp 131–177.
- (132) Yap, J. E.; Zhang, L.; Lovegrove, J. T.; Beves, J. E.; Stenzel, M. H. Visible Light—Responsive Drug Delivery Nanoparticle via Donor–Acceptor Stenhouse Adducts (DASA). *Macromol. Rapid Commun.* **2020**, *41* (21), 2000236.
- (133) Senthilkumar, T.; Zhou, L.; Gu, Q.; Liu, L.; Lv, F.; Wang, S. Conjugated Polymer Nanoparticles with Appended Photo-Responsive Units for Controlled Drug Delivery, Release, and Imaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (40), 13114–13119.
- (134) Poelma, S. O.; Oh, S. S.; Helmy, S.; Knight, A. S.; Burnett, G. L.; Soh, H. T.; Hawker, C. J.; Read de Alaniz, J. Controlled Drug Release to Cancer Cells from Modular One-Photon Visible Light-Responsive Micellar System. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (69), 10525–10528.
- (135) Hayashi, T.; Maeda, K. Preparation of a New Phototropic Substance. *BCSJ* **1960**, *33* (4), 565–566.
- (136) White, D. M.; Sonnenberg, J. Oxidation of Triarylimidazoles. Structures of the Photochromic and Piezochromic Dimers of Triarylimidazolyl Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88* (16), 3825–3829.
- (137) Dessauer, R.; Booth, B. L. *Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles: All about HABIs*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam Boston, 2006.
- (138) Coraor, G. R.; Cescon, L. A.; Dessauer, R.; Silversmith, E. F.; Urban, E. J. Properties of Triarylimidazolyl Radicals and Their Dimers. *J. Org. Chem.* **1971**, *36* (16), 2262–2267.
- (139) Iwahori, F.; Hatano, S.; Abe, J. Rational Design of a New Class of Diffusion-Inhibited HABI with Fast Back-Reaction. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20* (11), 857–863.
- (140) Fujita, K.; Hatano, S.; Kato, D.; Abe, J. Photochromism of a Radical Diffusion-Inhibited Hexaarylbiimidazole Derivative with Intense Coloration and Fast Decoloration Performance. *Org. Lett.* **2008**, *10* (14), 3105–3108.
- (141) Kishimoto, Y.; Abe, J. A Fast Photochromic Molecule That Colors Only under UV Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (12), 4227–4229.

- (142) Harada, Y.; Hatano, S.; Kimoto, A.; Abe, J. Remarkable Acceleration for Back-Reaction of a Fast Photochromic Molecule. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (7), 1112–1115.
- (143) Gong, W.-L.; Xiong, Z.-J.; Li, C.; Zhu, M.-Q. Design, Synthesis and Photoswitching of Broad-Spectrum Fluorescent Hexaarylbiimidazoles. *RSC Adv.* **2014**, *4* (109), 64371–64378.
- (144) Ahn, D.; Zavada, S. R.; Scott, T. F. Rapid, Photomediated Healing of Hexaarylbiimidazole-Based Covalently Cross-Linked Gels. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 7023–7031.
- (145) Takasaki, M.; Iwamura, T. Synthesis of De-Crosslinkable Polyamide Having Hexaarylbiimidazolyl Moieties. *Polymer* **2018**, *158*, 270–278.
- (146) Honda, S.; Toyota, T. Photo-Triggered Solvent-Free Metamorphosis of Polymeric Materials. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 502.
- (147) Gong, W.-L.; Zhang, G.-F.; Li, C.; Aldred, Matthew. P.; Zhu, M.-Q. Design, Synthesis and Optical Properties of a Green Fluorescent Photoswitchable Hexaarylbiimidazole (HABI) with Non-Conjugated Design. *RSC Adv.* **2013**, *3* (24), 9167.
- (148) Gong, W.-L.; Yan, J.; Zhao, L.-X.; Li, C.; Huang, Z.-L.; Tang, B. Z.; Zhu, M.-Q. Single-Wavelength-Controlled in Situ Dynamic Super-Resolution Fluorescence Imaging for Block Copolymer Nanostructures via Blue-Light-Switchable FRAP. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2016**, *15* (11), 1433–1441.
- (149) Hua, Q.-X.; Xin, B.; Xiong, Z.-J.; Gong, W.-L.; Li, C.; Huang, Z.-L.; Zhu, M.-Q. Super-Resolution Imaging of Self-Assembly of Amphiphilic Photoswitchable Macrocycles. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (18), 2669–2672.
- (150) Lindsay, W. S.; Stokes, P.; Humber, L. G.; Boekelheide, V. Syntheses of 4,12-Dimethyl[2.2]Metacyclophane. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (4), 943–949.
- (151) Boekelheide, V.; Phillips, J. B. 2,7-diacetoxy-*trans*-15,16-dimethyl-15,16-dihydropyrene. A novel aromatic system with groups internal to the  $\pi$ -electron cloud. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (10), 1545–1546.
- (152) Boekelheide, V.; Phillips, J. B. *Trans*-15,16-Dimethyldihydropyrene: A new type of aromatic system having methyl groups within the cavity of the  $\pi$ -electron cloud. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1964**, *51* (4), 550–552.
- (153) Boekelheide, V.; Hylton, T. A. Aromatic Molecules Bearing Substituents within the Cavity of the  $\pi$ -Electron Cloud. General Method for the Synthesis of *Trans*-15,16-Dialkyldihydropyrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *92* (12), 3669–3675.
- (154) Mitchell, R. H.; Boekelheide, V. Transformation of Sulfide Linkages to Carbon-Carbon Double Bond. Syntheses of *Cis*- and *Trans*-15,16-Dimethyldihydropyrene and *Trans*-15,16-Dihydropyrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *96* (5), 1547–1557.

- (155) Mitchell, R. H.; Carruthers, R. J. The synthesis of the first benzannelated *trans*-15,16-dihydropyrene: An example of the reduction of the diatropicity of a 14 $\pi$ -electron system by benzannelation. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16 (49), 4331–4334.
- (156) Mitchell, R. H.; Lai, Y.-H.; Williams, R. V. N-Bromosuccinimide-Dimethylformamide: A Mild, Selective Nuclear Monobromination Reagent for Reactive Aromatic Compounds. *J. Org. Chem.* **1979**, 44 (25), 4733–4735.
- (157) Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Wang, Y.; Dibble, P. W. Pi-Switches: Synthesis of Three-Way Molecular Switches Based on the Dimethyldihydropyrene–Metacyclophanediene Valence Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (11), 2601–2602.
- (158) Blattmann, H.-R.; Meuche, D.; Heilbronner, E.; Molyneux, R. J.; Boekelheide, V. Photoisomerization of *Trans*-15,16-Dimethyldihydropyrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87 (1), 130–131.
- (159) Blattmann, H. R.; Schmidt, W. Über die phototropie des *trans*-15,16-dimethyldihydropyrens und seiner derivate. *Tetrahedron* **1970**, 26 (24), 5885–5899.
- (160) Williams, R. V.; Edwards, W. D.; Mitchell, R. H.; Robinson, S. G. A DFT Study of the Thermal, Orbital Symmetry Forbidden, Cyclophanediene to Dihydropyrene Electrocyclic Reaction. Predictions to Improve the Dimethyldihydropyrene Photoswitches. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (46), 16207–16214.
- (161) Sheepwash, M. A. L.; Mitchell, R. H.; Bohne, C. Mechanistic Insights into the Photochromism of *Trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-Dihydropyrene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (17), 4693–4700.
- (162) Boggio-Pasqua, M.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A. Toward a Mechanistic Understanding of the Photochromism of Dimethyldihydropyrenes. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (12), 4497–4503.
- (163) Ayub, K.; Zhang, R.; Robinson, S. G.; Twamley, B.; Williams, R. V.; Mitchell, R. H. Suppressing the Thermal Metacyclophanediene to Dihydropyrene Isomerization: Synthesis and Rearrangement of 8,16-Dicyano[2.2]Metacyclophane-1,9-Diene and Evidence Supporting the Proposed Biradicaloid Mechanism. *J. Org. Chem.* **2008**, 73 (2), 451–456.
- (164) Neunhoeffler, O.; Woggon, H.; Dähne, S. Die Addition von Alkalimetall an Pyren, II. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 612 (1), 98–102.
- (165) Neunhoeffler, O.; Woggon, H. Die Addition von Alkalimetall an Pyren, I. Mitteilung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 600 (1), 34–46.
- (166) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1964.
- (167) *PAHs and Related Compounds*; Neilson, A. H., Ed.; Hutzinger, O., Series Ed.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1998; Vol. 3 / 3I.

- (168) Hückel, W. Reduktion von Kohlenwasserstoffen durch Metalle in flüssigem Ammoniak. *Organische Chemie* **1965**, 6 (2), 197–250.
- (169) Kalyanaraman, V.; George, M. V. Alkali Metal Additions to Unsaturated Systems. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47 (2), 225–280.
- (170) Pellegrin, M. Contribution à l'étude de la réaction de Fittig. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1899**, 18 (12), 457–465.
- (171) Tashiro, M.; Yamoto, T. Halogenation of 2,7-di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dialkyl-10b,10c-dihydropyrenes. *Chem. Lett.* **1980**, 9 (9), 1127–1130.
- (172) Cerfontain, H.; Koeberg-Telder, A.; Mitchell, R. H.; Khalifa, N.; Tashiro, M. Sulfonation of *Trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-Dihydropyrene and Its 2,7-Di-*Tert*-Butyl Derivative with Sulfur Trioxide. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115 (5), 293–301.
- (173) Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Chen, Y.; Wang, Y.; Weerawarna, S. A.; Dibble, P. W.; Marsella, M. J.; Almutairi, A.; Wang, Z.-Q. Synthesis and Photochromic Properties of Molecules Containing [e]-Annelated Dihydropyrenes. Two and Three Way  $\pi$ -Switches Based on the Dimethyldihydropyrene–Metacyclophanediene Valence Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (10), 2974–2988.
- (174) Tashiro, M.; Yamato, T. Metacyclophanes and Related Compounds. 4. Halogenations of 8,16-Dialkyl-*Anti*-5,13-Di-*Tert*-Butyl[2.2]-Metacyclophan-1-Enes and 2,7-Di-*Tert*-Butyl-*Trans*-10b,10c-Dialkyl-10b,10c-Dihydropyrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (13), 3701–3707.
- (175) Yamoto, T.; Fujita, K.; Kamimura, H.; Tashiro, M.; Fry, A. J.; Simon, J.; Ocheterski, J. Nitration of 2,7-Di-*tert*-butyl-*trans*-10b,10c-dimethyl-10b,10c-dihydropyrene. Electrochemical inquiry into interaction between substituents in a Hückel  $4n+2$  system. *Tetrahedron* **1995**, 51 (36), 9851–9858.
- (176) Stevens, T. S.; Creighton, E. M.; Gordon, A. B.; MacNicol, M. CCCCXXIII.—Degradation of Quaternary Ammonium Salts. Part I. *J. Chem. Soc.* **1928**, 0, 3193–3197.
- (177) Borch, R. F. Alkoxy-carbonium Ions. The Structure of O-Alkylated Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (19), 5303–5305.
- (178) Borch, R. F. Nitrilium Salts. New Method for the Synthesis of Secondary Amines. *J. Org. Chem.* **1969**, 34 (3), 627–629.
- (179) Chifuku, K.; Sawada, T.; Kihara, T.; Shimojo, K.; Sonoda, H.; Kuwahara, Y.; Shosenji, H.; Ihara, H. Novel Synthetic Route to Dihydropyrenes. *Synlett* **2008**, 2008 (20), 3153–3156.
- (180) Sahade, D. A.; Tsukamoto, K.; Thiemann, T.; Sawada, T.; Mataka, S. Synthesis of 1,2,9,10-Tetrahydroxy[2.2]Metacyclophanes via Pinacol Coupling Reaction of 1,3-Benzenedicarboxyaldehydes. *Tetrahedron* **1999**, 55 (9), 2573–2580.

- (181) Khan, N.; Sheikh, N. S.; Khan, A. F.; Ludwig, R.; Mahmood, T.; Rehman, W.; Al-Faiyz, Y. S. S.; Ayub, K. Towards Thermally Stable Cyclophanediene-Dihydropyrene Photoswitches. *J. Mol. Model.* **2015**, *21* (6), 148.
- (182) Ayub, K.; Li, R.; Bohne, C.; Williams, R. V.; Mitchell, R. H. Calculation Driven Synthesis of an Excellent Dihydropyrene Negative Photochrome and Its Photochemical Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (11), 4040–4045.
- (183) Mitchell, R. H.; Vinod, T. K.; Bodwell, G. J.; Weerawarna, K. S.; Anker, W.; Williams, R. V.; Bushnell, G. W. A Fusion of Metals, Cyclophanes and Dihydropyrenes. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (1), 15–24.
- (184) Mitchell, R. H.; Bodwell, G. J.; Vinod, T. K.; Weerawarna, K. S. On the Relative Sizes of Hydrogen and Fluorine as Substituents. Two Pathways for the Isomerization of *Syn*- to *Anti*-[2.2]Metacyclophanes. The Synthesis of the First Dihydropyrene with Internal Fluorine Substituents. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29* (27), 3287–3290.
- (185) Boekelheide, V.; Lawson, J. A. Synthesis of [2,2](2,6)Pyridinophane-1,9-Diene. *J. Chem. Soc.* **1970**, No. 22, 1558.
- (186) Chifuku, K.; Sawada, T.; Kuwahara, Y.; Shosenji, H. The Synthesis and Property of Dihydropyrene Derivatives Containing a Nitrogen Atom. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, *470* (1), 369–381.
- (187) Boekelheide, V.; Sturm, E. Aromatic Molecules Bearing Substituents within the Cavity of the  $\pi$ -Electron Cloud. Optical Resolution and Thermal Rearrangement Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (4), 902–908.
- (188) Roemer, M.; Gillespie, A. A.; Turner, G. F.; Flematti, G. R.; Hobday, C. L.; Sobolev, A. N.; Wild, D. A.; Nealon, G. L.; Piggott, M. J.; Moggach, S. A.; Koutsantonis, G. A. A Merry Dance Across the  $\pi$ -Cloud: Tracking the Transformation of a 2,7-Substituted Dihydropyrene Through a Thermally Stimulated Single-Crystal-to-Single-Crystal Reaction. *Crystal Growth & Design* **2021**, *21* (11), 6558–6566.
- (189) Mitchell, R. H.; Iyer, V. S.; Mahadevan, R.; Venugopalan, S.; Zhou, P. Annelated Dimethyldihydropyrenes. Electrophilic Substitution and Valence Isomerization to Metacyclophanedienes. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (15), 5116–5120.
- (190) Mitchell, R. H.; Yan, J. S. H.; Dingle, T. W. Benzannelated Annulenes. Toward the Understanding of Benzannelated Annulenes: Synthesis and Properties of an [e]-Ring Monobenzannelated Dihydropyrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (9), 2551–2559.
- (191) Mitchell, R. H.; Brkic, Z.; Sauro, V. A.; Berg, D. J. A Photochromic, Electrochromic, Thermochromic Ru Complexed Benzannulene: An Organometallic Example of the Dimethyldihydropyrene–Metacyclophanediene Valence Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (25), 7581–7585.
- (192) Muratsugu, S.; Kume, S.; Nishihara, H. Redox-Assisted Ring Closing Reaction of the Photogenerated Cyclophanediene Form of Bis(Ferrocenyl)Dimethyldihydropyrene with Interferrocene Electronic Communication Switching. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7204–7205.

- (193) Muratsugu, S.; Kishida, M.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. Comparative Study of Photochromic Ferrocene-Conjugated Dimethyldihydropyrene Derivatives. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (51), 17314–17327.
- (194) Kishida, M.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. Photoelectric Signal Conversion by Combination of Electron-Transfer Chain Catalytic Isomerization and Photoisomerization on Benzodimethyldihydropyrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (13), 4809–4812.
- (195) Roldan, D.; Cobo, S.; Lafalet, F.; Vilà, N.; Bochot, C.; Bucher, C.; Saint-Aman, E.; Boggio-Pasqua, M.; Garavelli, M.; Royal, G. A Multi-Addressable Switch Based on the Dimethyldihydropyrene Photochrome with Remarkable Proton-Triggered Photo-Opening Efficiency. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (1), 455–467.
- (196) Bakkar, A.; Lafalet, F.; Boggio-Pasqua, M.; Jouvenot, D.; Saint-Aman, E.; Cobo, S. Electrochemical Control of the Switching Process of Photochromic Dimethyldihydropyrene Derivatives. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (67), 9360–9363.
- (197) Marsella, M. J.; Wang, Z.-Q.; Mitchell, R. H. Backbone Photochromic Polymers Containing the Dimethyldihydropyrene Moiety: Toward Optoelectronic Switches. *Org. Lett.* **2000**, *2* (19), 2979–2982.
- (198) Robinson, S. G.; Lonergan, M. C.; Mitchell, R. H. Oligothiophene Functionalized Dimethyldihydropyrenes II: Electrochemical and Conductive Properties. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (17), 6606–6614.
- (199) Tsuji, Y.; Hoffmann, R. Frontier Orbital Control of Molecular Conductance and Its Switching. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (16), 4093–4097.
- (200) Sakamoto, R.; Katagiri, S.; Maeda, H.; Nishihara, H. Bis(Terpyridine) Metal Complex Wires: Excellent Long-Range Electron Transfer Ability and Controllable Intra-wire Redox Conduction on Silicon Electrode. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257* (9–10), 1493–1506.
- (201) Wang, Q.; Ligorio, G.; Schlesinger, R.; Diez-Cabanes, V.; Cornil, D.; Garmshausen, Y.; Hecht, S.; Cornil, J.; List-Kratochvil, E. J. W.; Koch, N. Switching the Electronic Properties of ZnO Surfaces with Negative T-Type Photochromic Pyridyl-dihydropyrene Layers and Impact of Fermi Level Pinning. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, *6* (10), 1900211.
- (202) Ghosh, S.; Hossain, M. S.; Chatterjee, S.; Rahaman, Sk. A.; Bandyopadhyay, S. Light-Gated Modulation of Electronic Mobility of a Dihydropyrene-Based Photochromic Coordination Polymer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (47), 52983–52991.
- (203) Kautsky, H. Quenching of Luminescence by Oxygen. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 216.
- (204) Baillet, G.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. Comparative Photodegradation Study between Spiro[Indoline—Oxazine] and Spiro[Indoline—Pyran] Derivatives in Solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, *70* (2), 157–161.

- (205) Baillet, G.; Campredon, M.; Guglielmetti, R.; Giusti, G.; Aubert, C. Dealkylation of N-Substituted Indolinospironaphthoxazine Photochromic Compounds under UV Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *83* (2), 147–151.
- (206) Salemi, C.; Giusti, G.; Guglielmetti, R. DABCO Effect on the Photodegradation of Photochromic Compounds in Spiro[Indoline-Pyran] and Spiro[Indoline-Oxazine] Series. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, *86* (1–3), 247–252.
- (207) Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 148–184.
- (208) Irie, M.; Lifka, T.; Uchida, K.; Kobatake, S.; Shindo, Y. Fatigue Resistant Properties of Photochromic Dithienylethenes: By-Product Formation. *Chem. Commun.* **1999**, No. 8, 747–750.
- (209) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Yamada, T.; Kawai, T.; Irie, M. Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(3-Thienyl)Perfluorocyclopentene. *Chem. Lett.* **2000**, *29* (12), 1358–1359.
- (210) Erko, F. G.; Berthet, J.; Patra, A.; Guillot, R.; Nakatani, K.; Métivier, R.; Delbaere, S. Spectral, Conformational and Photochemical Analyses of Photochromic Dithienylethene: *Cis*-1,2-Dicyano-1,2-Bis(2,4,5-Trimethyl-3-Thienyl)Ethene Revisited. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013* (34), 7809–7814.
- (211) Taniguchi, H.; Shinpo, A.; Okazaki, T.; Matsui, F.; Irie, M. Photodegradation Mechanism of Photochromic Diarylethene Derivatives. *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, *1992* (10), 1138–1140.
- (212) Foote, C. S.; Wexler, Sol.; Ando, Wataru.; Higgins, Raymond. Chemistry of Singlet Oxygen. IV. Oxygenations with Hypochlorite-Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (4), 975–981.
- (213) Foote, C. S. Photosensitized Oxygenations and the Role of Singlet Oxygen. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (4), 104–110.
- (214) Klessinger, M.; Michl, J. *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*; Wiley-VCH: New York, 1995.
- (215) Wijsman, G. W.; van Es, D. S.; de Wolf, W. H.; Bickelhaupt, F. Synthesis of the Mono(Dewar Benzene) Isomer of [1.1]Metacyclophane. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32* (5), 726–728.
- (216) Cobo, S.; Lafalet, F.; Saint-Aman, E.; Philouze, C.; Bucher, C.; Silvi, S.; Credi, A.; Royal, G. Reactivity of a Pyridinium-Substituted Dimethyldihydropyrene Switch under Aerobic Conditions: Self-Sensitized Photo-Oxygenation and Thermal Release of Singlet Oxygen. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (73), 13886–13889.
- (217) Hoffmann, N. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (3), 1052–1103.

- (218) Villén, L.; Manjón, F.; García-Fresnadillo, D.; Orellana, G. Solar Water Disinfection by Photocatalytic Singlet Oxygen Production in Heterogeneous Medium. *Appl. Catal. B: Environ.* **2006**, *69* (1–2), 1–9.
- (219) García-Fresnadillo, D. Singlet Oxygen Photosensitizing Materials for Point-of-Use Water Disinfection with Solar Reactors. *ChemPhotoChem* **2018**, *2* (7), 512–534.
- (220) Kong, L.; Fang, G.; Xi, X.; Wen, Y.; Chen, Y.; Xie, M.; Zhu, F.; Zhou, D.; Zhan, J. A Novel Peroxymonosulfate Activation Process by Periclyase for Efficient Singlet Oxygen-Mediated Degradation of Organic Pollutants. *Chem. Eng. J.* **2021**, *403*, 126445.
- (221) Merchán, M.; Ouk, T. S.; Kubát, P.; Lang, K.; Coelho, C.; Verney, V.; Commereuc, S.; Leroux, F.; Sol, V.; Taviot-Guého, C. Photostability and Photobactericidal Properties of Porphyrin-Layered Double Hydroxide–Polyurethane Composite Films. *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1* (16), 2139.
- (222) Nzambe Ta keki, J. K.; Ouk, T.-S.; Zerrouki, R.; Faugeras, P.-A.; Sol, V.; Brouillette, F. Synthesis and Photobactericidal Properties of a Neutral Porphyrin Grafted onto Lignocellulosic Fibers. *Mater. Sci. Eng. C: Mater. Biol. Appl.* **2016**, *62*, 61–67.
- (223) Le Guern, F.; Sol, V.; Ouk, C.; Arnoux, P.; Frochot, C.; Ouk, T.-S. Enhanced Photobactericidal and Targeting Properties of a Cationic Porphyrin Following the Attachment of Polymyxin B. *Bioconjugate Chem.* **2017**, *28* (9), 2493–2506.
- (224) Callaghan, S.; Senge, M. O. The Good, the Bad, and the Ugly – Controlling Singlet Oxygen through Design of Photosensitizers and Delivery Systems for Photodynamic Therapy. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2018**, *17* (11), 1490–1514.
- (225) *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2015; Vol. 1.
- (226) Dougherty, T. J.; Marcus, S. L. Photodynamic Therapy. *Eur. J. Cancer* **1992**, *28* (10), 1734–1742.
- (227) Demoulin, C. F.; Lara, Y. J.; Cornet, L.; François, C.; Baurain, D.; Wilmotte, A.; Javaux, E. J. Cyanobacteria Evolution: Insight from the Fossil Record. *Free Radic. Biol. Med.* **2019**, *140*, 206–223.
- (228) Nisbet, E. G.; Sleep, N. H. The Habitat and Nature of Early Life. *Nature* **2001**, *409* (6823), 1083–1091.
- (229) *Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences*; Nonell, S., Flors, C., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2016; Vol. 2.
- (230) Dhillon, S. K.; Porter, S. L.; Rizk, N.; Sheng, Y.; McKaig, T.; Burnett, K.; White, B.; Nesbitt, H.; Matin, R. N.; McHale, A. P.; Callan, B.; Callan, J. F. Rose Bengal–Amphiphilic Peptide Conjugate for Enhanced Photodynamic Therapy of Malignant Melanoma. *J. Med. Chem.* **2020**, *63* (3), 1328–1336.
- (231) Ghogare, A. A.; Greer, A. Using Singlet Oxygen to Synthesize Natural Products and Drugs. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (17), 9994–10034.

- (232) DeRosa, M. Photosensitized Singlet Oxygen and Its Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 351–371.
- (233) Skourtis, S. S.; Liu, C.; Antoniou, P.; Virshup, A. M.; Beratan, D. N. Dexter Energy Transfer Pathways. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2016**, 113 (29), 8115–8120.
- (234) Changtong, C.; Carney, D. W.; Luo, L.; Zoto, C. A.; Lombardi, J. L.; Connors, R. E. A Porphyrin Molecule That Generates, Traps, Stores, and Releases Singlet Oxygen. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2013**, 260, 9–13.
- (235) Filatov, M. A.; Heinrich, E.; Busko, D.; Ilieva, I. Z.; Landfester, K.; Balushev, S. Reversible Oxygen Addition on a Triplet Sensitizer Molecule: Protection from Excited State Depopulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (9), 6501–6510.
- (236) Callaghan, S.; Flanagan, K. J.; O'Brien, J. E.; Senge, M. O. Short-Chained Anthracene Strapped Porphyrins and Their Endoperoxides. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020 (18), 2735–2744.
- (237) Bureš, F. Fundamental Aspects of Property Tuning in Push–Pull Molecules. *RSC Adv.* **2014**, 4 (102), 58826–58851.
- (238) Rattanopas, S.; Chansaenpak, K.; Siwawannapong, K.; Ngamchuea, K.; Wet-osot, S.; Treekoon, J.; Pewklang, T.; Jinaphon, T.; Sagarik, K.; Lai, R.; Cheng, L.; Kamkaew, A. Synthesis and Characterization of Push-Pull Aza-BODIPY Dyes Towards Application in NIR-II Photothermal Therapy. *ChemPhotoChem* **2020**, 4 (11), 5304–5311.
- (239) Rémond, M.; Hwang, J.; Kim, J.; Kim, S.; Kim, D.; Bucher, C.; Bretonnière, Y.; Andraud, C.; Kim, E. Push–Pull Dyes for Yellow to NIR Emitting Electrochemical Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30 (50), 2004831.
- (240) Carrascosa, E.; Bull, J. N.; Buntine, J. T.; da Silva, G.; Santos, P. F.; Bieske, E. J. Near-Infrared Reversible Photoswitching of an Isolated Azobenzene-Stilbene Dye. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, 741, 137065.
- (241) Chen, H.; Chen, W.; Lin, Y.; Xie, Y.; Liu, S. H.; Yin, J. Visible and Near-Infrared Light Activated Azo Dyes. *Chin. Chem. Lett.* **2021**, 32 (8), 2359–2368.
- (242) Garmshausen, Y.; Klaue, K.; Hecht, S. Dihydropyrene as an Aromaticity Probe for Partially Quinoid Push-Pull Systems. *ChemPlusChem* **2017**, 82 (7), 1025–1029.
- (243) Klaue, K.; Garmshausen, Y.; Hecht, S. Taking Photochromism beyond Visible: Direct One-Photon NIR Photoswitches Operating in the Biological Window. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (5), 1414–1417.
- (244) Klaue, K.; Han, W.; Liesfeld, P.; Berger, F.; Garmshausen, Y.; Hecht, S. Donor-Acceptor Dihydropyrenes Switchable with Near-Infrared Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, jacs.0c04219.
- (245) Mahmood, A. Triphenylamine Based Dyes for Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Sol. Energy* **2016**, 123, 127–144.

- (246) Agarwala, P.; Kabra, D. A Review on Triphenylamine (TPA) Based Organic Hole Transport Materials (HTMs) for Dye Sensitized Solar Cells (DSSCs) and Perovskite Solar Cells (PSCs): Evolution and Molecular Engineering. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (4), 1348–1373.
- (247) Dumat, B.; Bordeau, G.; Faurel-Paul, E.; Mahuteau-Betzer, F.; Saettel, N.; Metge, G.; Fiorini-Debuisschert, C.; Charra, F.; Teulade-Fichou, M.-P. DNA Switches on the Two-Photon Efficiency of an Ultrabright Triphenylamine Fluorescent Probe Specific of AT Regions. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (34), 12697–12706.
- (248) Bélières, M.; Sartor, V.; Fabre, P.-L.; Poteau, R.; Bordeau, G.; Chouini-Lalanne, N. Simple Electron Donor Molecules Based on Triphenylamine and Carbazole Derivatives. *Dyes Pigm.* **2018**, *153*, 275–283.
- (249) Lognon, E.; Heitz, M.-C.; Bakkar, A.; Cobo, S.; Loiseau, F.; Saint-Aman, E.; Royal, G.; Boggio-Pasqua, M. Dependency of the Dimethyldihydropyrene Photochromic Properties on the Number of Pyridinium Electron-Withdrawing Groups. *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1571–1577.
- (250) Bakkar, A.; Cobo, S.; Lafalet, F.; Saint-Aman, E.; Royal, G. A New Surface-Bound Molecular Switch Based on the Photochromic Dimethyldihydropyrene with Light-Driven Release of Singlet Oxygen Properties. *J. Mater. Chem. C: Mater. Opt. Electron. Devices* **2015**, *3* (46), 12014–12017.
- (251) Tashiro, M.; Yamato, T. Metacyclophanes and Related Compounds. 2. Nitration and Acetylation of 2,7-Di(*t*-Butyl)-*Trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-Dihydropyrene. *Org. Prep. Proced. Int.* **1982**, *14* (3), 216–219.
- (252) Sarkar, R.; Heitz, M.-C.; Royal, G.; Boggio-Pasqua, M. Electronic Excited States and UV–Vis Absorption Spectra of the Dihydropyrene/Cyclophanediene Photochromic Couple: A Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (8), 1567–1579.
- (253) Maafi, M.; Brown, R. G. The Kinetic Model for AB(1 $\phi$ ) Systems. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2007**, *187* (2–3), 319–324.
- (254) Maafi, M.; Brown, R. G. Kinetic Analysis and Elucidation Options for AB(1k,2 $\phi$ ) Systems. New Spectrokinetic Methods for Photochromes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7* (11), 1360–1372.
- (255) Levine, B. G.; Ko, C.; Quenneville, J.; Martínez, T. J. Conical Intersections and Double Excitations in Time-Dependent Density Functional Theory. *Mol. Phys.* **2006**, *104* (5–7), 1039–1051.
- (256) Winslow, M.; Cross, W. B.; Robinson, D. Comparison of Spin-Flip TDDFT-Based Conical Intersection Approaches with XMS-CASPT2. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (5), 3253–3263.
- (257) Yue, L.; Liu, Y.; Zhu, C. Performance of TDDFT with and without Spin-Flip in Trajectory Surface Hopping Dynamics: *Cis–Trans* Azobenzene Photoisomerization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (37), 24123–24139.

- (258) Nikiforov, A.; Gamez, J. A.; Thiel, W.; Huix-Rotllant, M.; Filatov, M. Assessment of Approximate Computational Methods for Conical Intersections and Branching Plane Vectors in Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (12), 124122.
- (259) Minezawa, N.; Gordon, M. S. Optimizing Conical Intersections by Spin-Flip Density Functional Theory: Application to Ethylene. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (46), 12749–12753.
- (260) Boggio-Pasqua, M.; López Vidal, M.; Garavelli, M. Theoretical Mechanistic Study of Self-Sensitized Photo-Oxygenation and Singlet Oxygen Thermal Release in a Dimethyldihydropyrene Derivative. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2017**, *333*, 156–164.
- (261) Boggio-Pasqua, M.; Heully, J.-L. Thermolysis Biradical Mechanisms in Endoperoxides: A Challenge for Density Functional Theory? *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135* (1), 9.
- (262) Bohne, C.; Mitchell, R. H. Characterization of the Photochromism of Dihydropyrenes with Photophysical Techniques. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2011**, *12* (2), 126–137.
- (263) Kou, J.; Dou, D.; Yang, L. Porphyrin Photosensitizers in Photodynamic Therapy and Its Applications. *Oncotarget* **2017**, *8* (46), 81591–81603.
- (264) Fudickar, W.; Linker, T. Release of Singlet Oxygen from Aromatic Endoperoxides by Chemical Triggers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (39), 12971–12975.
- (265) Fudickar, W.; Linker, T. Release of Singlet Oxygen from Organic Peroxides under Mild Conditions. *ChemPhotoChem* **2018**, *2* (7), 548–558.
- (266) Fudickar, W.; Linker, T. Photooxygenation of Naphthalene. *ChemPhotoChem* **2021**, *5* (11), 1004–1008.
- (267) Matsumoto, M.; Yamada, M.; Watanabe, N. Reversible 1,4-Cycloaddition of Singlet Oxygen to N-Substituted 2-Pyridones: 1,4-Endoperoxide as a Versatile Chemical Source of Singlet Oxygen. *Chem. Commun.* **2005**, No. 4, 483.
- (268) Roemer, M.; Gillespie, A.; Jago, D.; Costa-Milan, D.; Alqahtani, J.; Hurtado-Gallego, J.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Spackman, P. R.; Sobolev, A. N.; Skelton, B. W.; Grosjean, A.; Walkey, M.; Kampmann, S.; Vezzoli, A.; Simpson, P. V.; Massi, M.; Planje, I.; Rubio-Bollinger, G.; Agraït, N.; Higgins, S. J.; Sangtarash, S.; Piggott, M. J.; Nichols, R. J.; Koutsantonis, G. A. 2,7- and 4,9-Dialkynyldihydropyrene Molecular Switches: Syntheses, Properties, and Charge Transport in Single-Molecule Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (28), 12698–12714.
- (269) Sheepwash, M. A. L.; Ward, T. R.; Wang, Y.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Bohne, C. Mechanistic Studies on the Photochromism of [e]-Annulated Dimethyldihydropyrenes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2* (2), 104–112.
- (270) Boggio-Pasqua, M. Computational Mechanistic Photochemistry: The Central Role of Conical Intersections, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2015.

- (271) Volarić, J.; Szymanski, W.; Simeth, N. A.; Feringa, B. L. Molecular Photoswitches in Aqueous Environments. *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50* (22), 12377–12449.
- (272) Gilat, S. L.; Kawai, S. H.; Lehn, J.-M. Light-Triggered Molecular Devices: Photochemical Switching Of Optical and Electrochemical Properties in Molecular Wire Type Diarylethene Species. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1* (5), 275–284.
- (273) Gorodetsky, B.; Samachetty, H. D.; Donkers, R. L.; Workentin, M. S.; Branda, N. R. Reductive Electrochemical Cyclization of a Photochromic 1,2-Dithienylcyclopentene Dication. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (21), 2812–2815.
- (274) Khettabi, A.; Gremppka, A.; Lafalet, F.; Chatir, E.; Leconte, N.; Collomb, M.; Jouvenot, D.; Cobo, S. Catalytic Light-Triggered Reduction Promoted by a Dithienylethene Derivative. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (59), 13359–13362.
- (275) Mitchell, R. H.; Ward, T. R. The Synthesis of Benz-, Naphth-, and Anth-Annulated Dihydropyrenes as Aids to Measuring Aromaticity by NMR. *Tetrahedron* **2001**, *57* (17), 3689–3695.
- (276) Cerfontain, H.; Koeberg-Telder, A.; Bakker, B. H.; Mitchell, R. H.; Tashiro, M. Photoreactions of *Trans*-10b,10c-Dimethyl-10b,10c-Dihydropyrenes. *Liebigs Ann.* **1997**, *1997* (5), 873–878.
- (277) Gorodetsky, B.; Branda, N. R. Bidirectional Ring-Opening and Ring-Closing of Cationic 1,2-Dithienylcyclopentene Molecular Switches Triggered with Light or Electricity. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (5), 786–796.
- (278) Hadjoudis, E.; Vittorakis, M.; Moustakali-Mavridis, I. Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State and in Rigid Glasses. *Tetrahedron* **1987**, *43* (7), 1345–1360.
- (279) Maeda, K.; Hayashi, T. The Mechanism of Photochromism, Thermochromism and Piezochromism of Dimers of Triarylimidazolyl. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43* (2), 429–438.
- (280) Kobatake, S.; Yamada, M.; Yamada, T.; Irie, M. Photochromism of 1,2-Bis(2-Methyl-6-Nitro-1-Benzothiophen-3-Yl)Perfluorocyclopentene in a Single-Crystalline Phase: Dichroism of the Closed-Ring Form Isomer. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (37), 8450–8456.
- (281) Kobatake, S.; Yamada, T.; Uchida, K.; Kato, N.; Irie, M. Photochromism of 1,2-Bis(2,5-Dimethyl-3-Thienyl)Perfluoro-Cyclopentene in a Single Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (11), 2380–2386.
- (282) Irie, M.; Kobatake, S.; Horichi, M. Reversible Surface Morphology Changes of a Photochromic Diarylethene Single Crystal by Photoirradiation. *Science* **2001**, *291* (5509), 1769–1772.
- (283) Williams, R. V.; Armantrout, J. R.; Twamley, B.; Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Bandyopadhyay, S. A Theoretical and Experimental Scale of Aromaticity. The First Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) Study of the Dimethyldihydropyrene Nucleus. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13495–13505.

- (284) Tsujioka, T.; Irie, M. Electrical Functions of Photochromic Molecules. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2010**, *11* (1), 1–14.
- (285) Mitchell, R. H.; Iyer, V. S.; Khalifa, N.; Mahadevan, R.; Venugopalan, S.; Weerawarna, S. A.; Zhou, P. An Experimental Estimation of Aromaticity Relative to That of Benzene. The Synthesis and NMR Properties of a Series of Highly Annulated Dimethyldihydropyrenes: Bridged Benzannulenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (5), 1514–1532.
- (286) Mitchell, R. H. The Metacyclophanediene-Dihydropyrene Photochromic  $\pi$  Switch. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999* (11), 2695–2703.
- (287) Kimball, D. B.; Haley, M. M.; Mitchell, R. H.; Ward, T. R.; Bandyopadhyay, S.; Williams, R. V.; Armantrout, J. R. Dimethyldihydropyrene–Dehydrobenzoannulene Hybrids: Studies in Aromaticity and Photoisomerization. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (25), 8798–8811.
- (288) Mitchell, R. H.; Bandyopadhyay, S. Linked Photoswitches Where Both Photochromes Open and Close. *Org. Lett.* **2004**, *6* (11), 1729–1732.
- (289) Stille, J. K. Palladium Catalyzed Coupling of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57* (12), 1771–1780.
- (290) Miyaura, Norio.; Suzuki, Akira. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (7), 2457–2483.
- (291) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (8), 3009–3066.
- (292) Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (3), 874–922.
- (293) Ruiz-Castillo, P.; Buchwald, S. L. Applications of Palladium-Catalyzed C–N Cross-Coupling Reactions. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (19), 12564–12649.
- (294) Choudhuri, M. K.; Bora, U.; Dehury, S. K.; Dey, D.; Dhar, S. S.; Kharmawphlang, W. Process for preparing quaternary ammonium tribromides. US2004126308, July 1, 2004.
- (295) Kavala, V.; Naik, S.; Patel, B. K. A New Recyclable Ditribromide Reagent for Efficient Bromination under Solvent Free Condition. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (11), 4267–4271.
- (296) Poulet, P.; Chabrier, R.; Schunck, T. Calorimétrie photoacoustique des réactions de photosensibilisation induites par l'oxygène singulet The photoacoustic calorimetry of photosensitized reactions induced by singlet oxygen. *J. Opt.* **1997**, *28* (6), 252–259.
- (297) Wilkinson, F.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, *22* (1), 113–262.
- (298) Redmond, R. W.; Gamlin, J. N. A Compilation of Singlet Oxygen Yields from Biologically Relevant Molecules. *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70* (4), 391–475.

- (299) El-Sayed, M. A. Triplet State. Its Radiative and Nonradiative Properties. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1* (1), 8–16.
- (300) Baba, M. Intersystem Crossing in the  $^1 N\pi^*$  and  $^1 \Pi\pi^*$  States. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (34), 9514–9519.
- (301) Ossola, R.; Jönsson, O. M.; Moor, K.; McNeill, K. Singlet Oxygen Quantum Yields in Environmental Waters. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (7), 4100–4146.
- (302) Oliveros, E.; Bossmann, S. H.; Nonell, S.; Martí, C.; Heit, G.; Tröscher, G.; Neuner, A.; Martínez, C.; Braun, A. M. Photochemistry of the Singlet Oxygen [ $O_2(^1\Delta_g)$ ] Sensitizer Perinaphthenone (Phenalenone) in *N,N'*-Dimethylacetamide and 1,4-Dioxane. *New J. Chem.* **1999**, *23* (1), 85–93.
- (303) Taniguchi, M.; Lindsey, J. S. Database of Absorption and Fluorescence Spectra of >300 Common Compounds for Use in Photochem CAD. *Photochem Photobiol* **2018**, *94* (2), 290–327.
- (304) Sension, R. J.; Repinec, S. T.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M. Femtosecond Laser Studies of the *Cis*-stilbene Photoisomerization Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98* (8), 6291–6315.
- (305) Wilkinson, F.; Worrall, D. R.; Hobley, J.; Jansen, L.; Williams, S. L.; Langley, A. J.; Matousek, P. Picosecond Time-Resolved Spectroscopy of the Photocolouration Reaction of Photochromic Naphthoxazine-Spiro-Indolines. *Faraday Trans.* **1996**, *92* (8), 1331.
- (306) Tamai, N.; Masuhara, H. Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy of a Spirooxazine Photochromic Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191* (1–2), 189–194.
- (307) Martin, S. C.; Singh, N.; Wallace, S. C. Picosecond Dynamics of Bragg Grating Formation in the Fulgide E- $\alpha$ -(2,5-Dimethyl-3-Furyl)Ethylidene(Dicyclopropylmethylene)-2,5-Furandione. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *100* (20), 8066–8069.
- (308) Tamai, N.; Saika, T.; Shimidzu, T.; Irie, M. Femtosecond Dynamics of a Thiophene Oligomer with a Photoswitch by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (12), 4689–4692.
- (309) Miyasaka, H.; Araki, S.; Tabata, A.; Nobuto, T.; Malaga, N.; Irie, M. Picosecond Laser Photolysis Studies on Photochromic Reactions of 1,2-Bis(2,4,5-Trimethyl-3-Thienyl)Maleic Anhydride in Solutions. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230* (3), 249–254.
- (310) *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 4th ed.; Gold, V., Ed.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): Research Triangle Park, NC, 2019.
- (311) Pedersen, D.; Rosenbohm, C. Dry Column Vacuum Chromatography. *Synthesis* **2004**, *2001* (16), s-2001-18722.
- (312) Willcott, M. R. MestReNova. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 13180–13180.

- (313) Abramoff, M. D.; Magalhães, P. J.; Ram, S. J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* **2004**, *11* (7), 36–42.
- (314) Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg, L. M. J.; Schreurs, A. M. M. An Intensity Evaluation Method: *EVAL* -14. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36* (2), 220–229.
- (315) Sheldrick, G. M. *XPREP*; Bruker AXS Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2008.
- (316) Sheldrick, G. M. A Short History of *SHELX*. *Acta Crystallogr. A: Found. Adv.* **2008**, *64* (1), 112–122.
- (317) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *OLEX2*: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.
- (318) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *Mercury CSD 2.0* – New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41* (2), 466–470.
- (319) Allen, F. H.; Bellard, S.; Brice, M. D.; Cartwright, B. A.; Doubleday, A.; Higgs, H.; Hummelink, T.; Hummelink-Peters, B. G.; Kennard, O.; Motherwell, W. D. S.; Rodgers, J. R.; Watson, D. G. The Cambridge Crystallographic Data Centre: Computer-Based Search, Retrieval, Analysis and Display of Information. *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **1979**, *35* (10), 2331–2339.
- (320) Allen, F. H. The Development, Status and Scientific Impact of Crystallographic Databases. *Acta Crystallogr. A: Found. Adv.* **1998**, *54* (6), 758–771.
- (321) Allen, F. H.; Davies, J. E.; Galloy, J. J.; Johnson, O.; Kennard, O.; Macrae, C. F.; Mitchell, E. M.; Mitchell, G. F.; Smith, J. M.; Watson, D. G. The Development of Versions 3 and 4 of the Cambridge Structural Database System. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31* (2), 187–204.
- (322) Becke, A. D. Density-functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648–5652.
- (323) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (44), 6615.
- (324) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650–654.
- (325) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999–3094.
- (326) Laurent, A. D.; Jacquemin, D. TD-DFT Benchmarks: A Review. *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113* (17), 2019–2039.

- (327) Improta, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Barone, V. Toward Effective and Reliable Fluorescence Energies in Solution by a New State Specific Polarizable Continuum Model Time Dependent Density Functional Theory Approach. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127* (7), 074504.
- (328) Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (11), 4775–4777.
- (329) Yamaguchi, K.; Jensen, F.; Dorigo, A.; Houk, K. N. A Spin Correction Procedure for Unrestricted Hartree-Fock and Møller-Plesset Wavefunctions for Singlet Diradicals and Polyradicals. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *149* (5–6), 537–542.
- (330) Yamanaka, S.; Kawakami, T.; Nagao, H.; Yamaguchi, K. Effective Exchange Integrals for Open-Shell Species by Density Functional Methods. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231* (1), 25–33.
- (331) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. *Gaussian 16 Rev. B.01*; Wallingford CT, 2016.
- (332) Shao, Y.; Head-Gordon, M.; Krylov, A. I. The Spin-Flip Approach within Time-Dependent Density Functional Theory: Theory and Applications to Diradicals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (11), 4807–4818.
- (333) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-functional Theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372–1377.
- (334) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347–1363.
- (335) Peach, M. J. G.; Williamson, M. J.; Tozer, D. J. Influence of Triplet Instabilities in TDDFT. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7* (11), 3578–3585.
- (336) Shao, Y.; Gan, Z.; Epifanovsky, E.; Gilbert, A. T. B.; Wormit, M.; Kussmann, J.; Lange, A. W.; Behn, A.; Deng, J.; Feng, X.; Ghosh, D.; Goldey, M.; Horn, P. R.; Jacobson, L. D.; Kaliman, I.; Khaliullin, R. Z.; Kuś, T.; Landau, A.; Liu, J.; Proynov, E. I.; Rhee, Y. M.; Richard, R. M.; Rohrdanz, M. A.; Steele, R. P.; Sundstrom, E. J.; Woodcock, H. L.; Zimmerman, P. M.; Zuev, D.; Albrecht, B.; Alguire, E.; Austin, B.; Beran, G. J. O.; Bernard, Y. A.; Berquist, E.; Brandhorst, K.; Bravaya, K. B.; Brown, S. T.; Casanova, D.; Chang, C.-M.; Chen, Y.; Chien, S. H.; Closser, K. D.; Crittenden, D. L.;

- Diedenhofen, M.; DiStasio, R. A.; Do, H.; Dutoi, A. D.; Edgar, R. G.; Fatehi, S.; Fusti-Molnar, L.; Ghysels, A.; Golubeva-Zadorozhnaya, A.; Gomes, J.; Hanson-Heine, M. W. D.; Harbach, P. H. P.; Hauser, A. W.; Hohenstein, E. G.; Holden, Z. C.; Jagau, T.-C.; Ji, H.; Kaduk, B.; Khistyayev, K.; Kim, J.; Kim, J.; King, R. A.; Klunzinger, P.; Kosenkov, D.; Kowalczyk, T.; Krauter, C. M.; Lao, K. U.; Laurent, A. D.; Lawler, K. V.; Levchenko, S. V.; Lin, C. Y.; Liu, F.; Livshits, E.; Lochan, R. C.; Luenser, A.; Manohar, P.; Manzer, S. F.; Mao, S.-P.; Mardirossian, N.; Marenich, A. V.; Maurer, S. A.; Mayhall, N. J.; Neuscammann, E.; Oana, C. M.; Olivares-Amaya, R.; O'Neill, D. P.; Parkhill, J. A.; Perrine, T. M.; Peverati, R.; Prociuk, A.; Rehn, D. R.; Rosta, E.; Russ, N. J.; Sharada, S. M.; Sharma, S.; Small, D. W.; Sodt, A.; Stein, T.; Stück, D.; Su, Y.-C.; Thom, A. J. W.; Tsuchimochi, T.; Vanovschi, V.; Vogt, L.; Vydrov, O.; Wang, T.; Watson, M. A.; Wenzel, J.; White, A.; Williams, C. F.; Yang, J.; Yeganeh, S.; Yost, S. R.; You, Z.-Q.; Zhang, I. Y.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Brooks, B. R.; Chan, G. K. L.; Chipman, D. M.; Cramer, C. J.; Goddard, W. A.; Gordon, M. S.; Hehre, W. J.; Klamt, A.; Schaefer, H. F.; Schmidt, M. W.; Sherrill, C. D.; Truhlar, D. G.; Warshel, A.; Xu, X.; Aspuru-Guzik, A.; Baer, R.; Bell, A. T.; Besley, N. A.; Chai, J.-D.; Dreuw, A.; Dunietz, B. D.; Furlani, T. R.; Gwaltney, S. R.; Hsu, C.-P.; Jung, Y.; Kong, J.; Lambrecht, D. S.; Liang, W.; Ochsenfeld, C.; Rassolov, V. A.; Slipchenko, L. V.; Subotnik, J. E.; Van Voorhis, T.; Herbert, J. M.; Krylov, A. I.; Gill, P. M. W.; Head-Gordon, M. Advances in Molecular Quantum Chemistry Contained in the Q-Chem 4 Program Package. *Molecular Physics* **2015**, *113* (2), 184–215.
- (337) Fischer, E. Calculation of Photostationary States in Systems  $A \rightleftharpoons B$  When Only A Is Known. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (11), 3704–3706.
- (338) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. *Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2002.
- (339) Moberly, J. G.; Bernards, M. T.; Waynant, K. V. Key Features and Updates for Origin 2018. *J. Cheminformatics* **2018**, *10* (1), 5.
- (340) Bregnhøj, M.; Westberg, M.; Jensen, F.; Ogilby, P. R. Solvent-Dependent Singlet Oxygen Lifetimes: Temperature Effects Implicate Tunneling and Charge-Transfer Interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (33), 22946–22961.
- (341) Schweitzer, C.; Schmidt, R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1685–1758.
- (342) Schmidt, R.; Tanielian, C.; Dunsbach, R.; Wolff, C. Phenalenone, a Universal Reference Compound for the Determination of Quantum Yields of Singlet Oxygen  $O_2(^1\Delta_g)$  Sensitization. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, *79* (1–2), 11–17.
- (343) Wilhelmy, L. Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet. *Ann. Phys. Chem.* **1850**, *157* (12), 499–526.
- (344) Farber, E. Early Studies Concerning Time in Chemical Reactions. *Chymia* **1961**, *7*, 135–148.
- (345) Arrhenius, S. Über Die Reaktionsgeschwindigkeit Bei Der Inversion von Rohrzucker Durch Säuren. *Z. Phys. Chem.* **1889**, *4U* (1), 226–248.

- 
- (346) Logan, S. R. The Origin and Status of the Arrhenius Equation. *J. Chem. Educ.* **1982**, *59* (4), 279.
- (347) Tashiro, M.; Yamato, T. Selective Preparation. 30. A Convenient Preparation of 5,13-Di-*Tert*-Butyl-8,16-Disubstituted-[2.2]Metacyclophanes and Their *Trans-Tert*-Butylation and Halogenation Reactions. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (8), 1543–1552.
- (348) Tashiro, M.; Yamato, T. Selective Preparation 29. Preparation of 2,6-Bis(Chloromethyl)- and of 2,6-Bis(Mercaptomethyl) 4 Substituted-*Tert*-Butylbenzenes. *Org. Prep. Proced. Int.* **1981**, *13* (1), 1–7.
- (349) Mitchell, R. H. N-Bromosuccinimide–Dimethylformamide. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

## **Exploitation de la plateforme moléculaire diméthylidihydropyrène pour le photochromisme, la production et le stockage de dioxygène singulet. Corrélations photostructurales.**

Ce projet de thèse s'est intéressé à l'optimisation, l'évaluation et la valorisation du système photochrome diméthylidihydropyrène (**DHP**) / cyclophanediène (**CPD**). De nouvelles architectures moléculaires performantes pour le photochromisme et la production et le stockage du dioxygène singulet ont été synthétisées. Ces composés ont été étudiés par différentes techniques de spectroscopies (RMN, UV-Vis, fluorescence), de spectrométries et d'électrochimie et leurs propriétés ont été rationalisées par des calculs théoriques (DFT, TD-DFT, SF-TD-DFT). De nouveaux systèmes de type donneur-accepteur substitués par des groupements benzo ou triphénylamine et méthylpyridinium ont été obtenus et ont montré de hauts rendements quantiques d'isomérisation, opérant de surcroît à faible énergie. La modification du cœur pyrène par la fusion d'une unité benzo associée à l'ajout d'un groupement pyridinium a mené à la conception de molécules œuvrant complètement dans le domaine du visible et fonctionnant efficacement aussi bien en phase solide (cristalline ou polymère) qu'en solution (organique ou aqueuse). D'autre part, la substitution du motif **DHP** par des groupements bromo ou nitro a permis d'obtenir d'excellents photosensibilisateurs du dioxygène capable de stocker et de relarguer efficacement le dioxygène singulet. Finalement, nos études expérimentales et théoriques ont permis de faire progresser la compréhension des relations photostructurales de dérivés **DHP**.

---

**Mots-clés :** Photochromisme, Diméthylidihydropyrène, Synthèse organique, Spectroscopie, SF-TD-DFT, Dioxygène singulet

---

## **Exploration of the dimethylidihydropyrene molecular platform for photoswitching, singlet oxygen production and storage. Photostructural correlations.**

This thesis project focused on the optimization, evaluation and valorization of the photochromic system dimethylidihydropyrene (**DHP**) / cyclophanediene (**CPD**). New efficient molecular architectures for photochromism and singlet oxygen production and storage have been synthesized. Spectroscopic techniques (NMR, UV-Vis, fluorescence), spectrometries, and electrochemistry methods have been used to investigate these compounds, and their properties have been rationalized using theoretical calculations (DFT, TD-DFT, SF TD-DFT). Novel donor-acceptor derivatives substituted by benzo or triphenylamine and methylpyridinium groups have been obtained and exhibits high isomerization quantum yields, while operating at low energy. The modification of the pyrene core by the fusion of a benzo unit associated with the addition of a pyridinium group has led to the design of molecules operating completely in the visible range and working efficiently both in solid phase (crystalline or polymeric) and in solution (organic or aqueous). On the other hand, the substitution of the **DHP** unit by bromo or nitro groups has allowed us to obtain oxygen photosensitizers capable of storing and releasing efficiently singlet oxygen. Finally, our experimental and theoretical research has expanded our knowledge of the photostructural relationships of **DHP** derivatives.

---

**Keywords :** Photoswitching, Dimethylidihydropyrene, Organic synthesis, Spectroscopy, SF-TD-DFT, Singlet oxygen

---