



HAL
open science

Elaboration de matériaux moléculaires photo et électrocommutables intégrant l'unité photochrome dithiényléthène pour des applications en optoélectronique

Elarbi Chatir

► **To cite this version:**

Elarbi Chatir. Elaboration de matériaux moléculaires photo et électrocommutables intégrant l'unité photochrome dithiényléthène pour des applications en optoélectronique. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALV002 . tel-04122622

HAL Id: tel-04122622

<https://theses.hal.science/tel-04122622v1>

Submitted on 8 Jun 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

Elaboration de matériaux moléculaires photo et électrocommutables intégrant l'unité photochrome dithiényléthène pour des applications en optoélectronique

Design of photo and electro switchable molecular materials integrating the dithienylethene photochromic unit for optoelectronic applications

Présenté par :

Elarbi CHATIR

Direction de thèse :

Saïoa COBO
Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Rapporteurs :

Corinne LAGROST
Directrice de recherche, CNRS-Délégation Bretagne et Pays de la Loire

Rémi METIVIER
Directeur de recherche, CNRS-Délégation Île-de-France Gif-sur-Yvette

Thèse soutenue publiquement le **26 janvier 2023**, devant le jury composé de :

Saïoa COBO
Maître de conférences, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Chantal GONDRAN
Professeure des universités, Université Grenoble Alpes

Présidente

Jean-Christophe LACROIX
Professeur des universités, Université Paris Cité

Examineur

Gabor MOLNAR
Directeur de recherche, CNRS-Délégation Occitanie Ouest

Examineur

Corinne LAGROST
Directrice de recherche, CNRS-Délégation Bretagne et Pays de la Loire

Rapporteuse

Rémi METIVIER
Directeur de recherche, CNRS-Délégation Île-de-France Gif-sur-Yvette

Rapporteur



Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma directrice de thèse Saioa Cobo. Ton expertise, ta patience, et ton soutien constant ont été essentiels pour mener à bien cette recherche. Merci de m'avoir accueilli et de me donner la chance de travailler sur ce projet passionnant. Ton engagement et ta disponibilité envers le projet m'ont inspiré et motivé tout au long de cette aventure. Je tiens à te remercier pour ton aide, tes conseils, et la confiance que tu m'as accordée au cours de ces dernières années. Tout cela m'a permis d'acquérir une plus grande autonomie et une plus grande maturité dans mon travail. Je suis tellement reconnaissant de t'avoir eu comme encadrant. Merci encore une fois pour tout.

Je remercie également les membres de mon jury de thèse. Les Dr. Corinne Lagrost et Dr. Rémi Métivier, mes rapporteurs, le prof. Jean-Christophe Lacroix et le Dr. Gabor Molnar mes examinateurs, ainsi que la présidente du jury la prof. Chantal Gondran. Merci pour avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Vos commentaires constructifs, vos critiques éclairés ont permis de mener une excellente discussion autour du projet.

Ensuite, je tiens à remercier les membres de mon comité de suivi individuel. Les Dr. Renaud Demadrille, Helene Jamet, Nedjma Bendiab et Benjamin Darses. Grâce à vos conseils et à vos retours, j'ai été en mesure d'ajuster mon travail de recherche pour le rendre plus solide et plus cohérent.

Dans la suite, je tiens à remercier les personnes qui ont participé à ce projet de recherche que j'ai mené et qui ont contribué à son avancement. D'abord, Guy Royal, merci pour ton aide en électrochimie ainsi que toutes les discussions scientifiques et autres que nous avons eu. Merci également de m'avoir fait découvrir "le Paddle". Ensuite Frédérique Loiseau, pour ta patience à répondre à mes nombreuses questions et pour m'avoir formé sur les appareillages d'analyses photophysiques. Damien Jouvenot, merci pour tous les échanges scientifiques qui m'ont enrichi, et pour tous les conseils de présentation que tu m'as donnés. Votre aide était précieux pour moi.

Un spécial merci à tous les personnels du département de chimie moléculaire avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger et de travailler. Merci à Gisele, Sélim, Neven et Florian pour vos aides, grâce à vous, le laboratoire peut continuer à tourner. Merci à Jérôme pour ton bon humour, Jenn pour ta gentillesse et ta disponibilité (et surtout pour les corrections de mon CV et ma lettre de motivations en anglais), à Aurore pour ta gentillesse et ton bon délire, à Amaury pour les discussions de culture

de générale, à Catherine, Fabrice et Olivier pour vos échanges quotidiens autour d'une tasse de café (un chocolat chaud pour toi Olivier !). Merci également à Nico, pour tes conseils et les discussions qu'on a eus. Un grand merci à Eder et David, pour les échanges et les bons moments passés au labo et dehors le labo, et à toute l'équipe du premier étage, Marcello, Noémie, Pierre-Henry et Carole. Merci également aux gestionnaires, Caro et Nath sans elles on peut rien faire, merci pour vos aides et vos échanges quotidiens.

En outre, ces années de thèse ont été rendues encore plus agréables grâce à des rencontres et des retrouvailles amicales merveilleuses. Merci aux akhys Zak et Valentin (bon courage pour la rédaction) pour les rigolades et les moments drôles qu'on a passés, et également pour les échanges scientifiques que nous avons eus. Merci aussi à la chef Clarisse, pour ton humour et ta gentillesse. Merci aux collègues de Fuelsea, Baptiste 'pour les piluliers' Damien et Richard 'je vous souhaite bon courage pour la suite'. Merci également à Phoulinh, Romain et Vianney. Merci aux prochains doctorant de l'équipe, Lorna, Kabibi, Guanqi, Ludivine, Mélanie et Guillaume 'courage à vous tous pour la suite'. Je remercie aussi les personnes avec qui j'ai partagé la recherche et paillasse, Lambert ainsi que les stagiaires (Pierrick, Vincent et Amirlan).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma famille, mes porches et mes amis pour leur soutien et leur encouragement tout au long de cette aventure académique. Votre patience, votre compréhension et vos sacrifices ont été essentiels pour que je puisse atteindre ce jalon important de ma vie. Merci de m'avoir encouragé à poursuivre mon chemin.

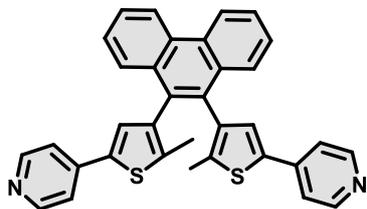
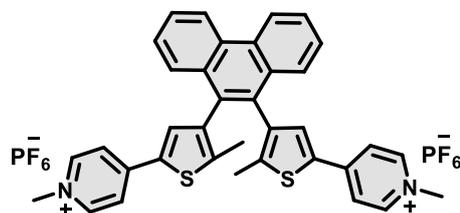
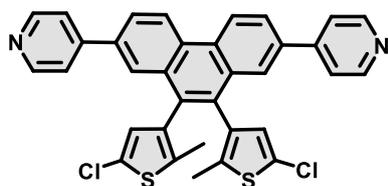
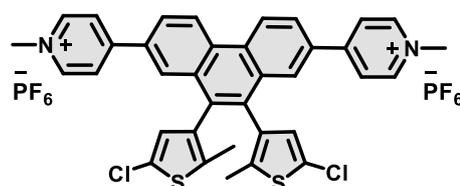
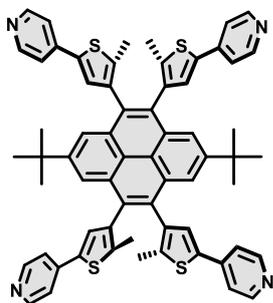
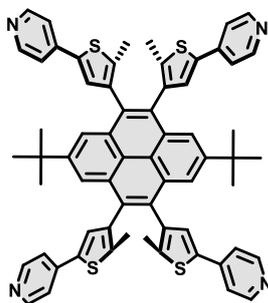
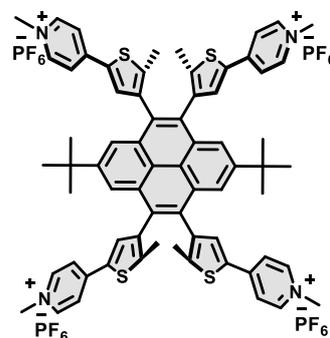
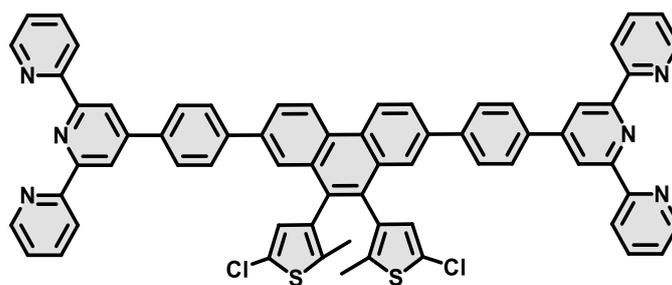
Index des composés	5
Abréviations	7
Introduction générale	11
Contexte bibliographique et définitions	14
I. Matériaux moléculaires commutables	15
I.1 Matériaux moléculaires thermochromes	16
I.2 Matériaux moléculaires électrochromes.....	17
I.3 Matériaux moléculaires photochromes.....	18
I.3.1 Histoire	18
I.3.2 Photochromisme	20
a) Définition.....	20
b) L'état photostationnaire	21
c) Le rendement quantique d'isomérisation.....	21
d) Notion de fatigue	22
e) Paramètres cinétiques et thermodynamiques.....	22
I.3.3 Exemple de systèmes photochromes	23
a) Photochromes naturels.....	23
b) Isomérisation (E)/(Z)	24
c) Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire.....	26
d) Isomérisation par rupture de liaison	26
e) Isomérisation par réaction péricyclique.....	27
f) Les azobenzènes	28
g) Les spiropyranes	30
h) Le couple diméthylidihydropyrène / cyclophandiène (DHP/CPD).	33
II. Le système photochrome dithiényléthène	35
II.1 Les dithiényléthènes	36
II.2 Ingénierie moléculaire.....	37
II.3 Mécanisme de la réaction de cyclisation et rétrocyclisation des dithiényléthènes	39
II.3.1 Aspect théorique du mécanisme	39
II.3.2 Cyclisation via l'état triplet	43
III. Propriétés des dithiényléthènes	46
III.1 Stabilité thermique	46
III.2 Photorésistance.....	48
III.3 Photocommutation à l'état cristallin.....	50
III.4 Photoisomérisation dans le visible	52
III.5 Propriétés électrochimiques	54
III.5.1 Réaction d'ouverture oxydante.....	54
III.5.2 Réaction de cyclisation électrochimique.....	56
III.5.3 Réaction de cyclisation et cycloréversion électrochimique.....	57
III.6 Rendement quantique d'isomérisation	60

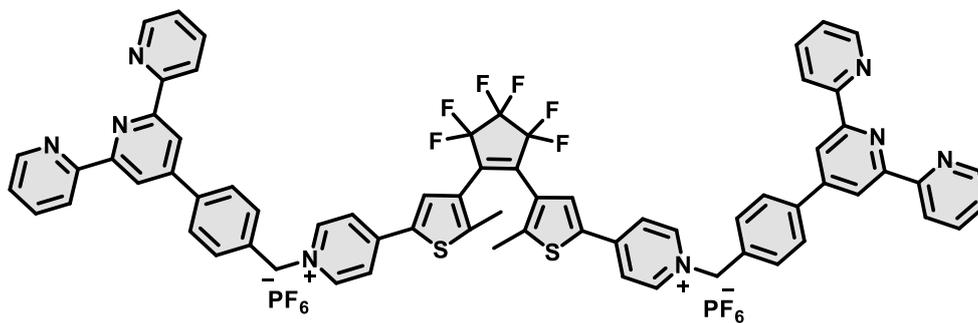
III.6.1	Rendement quantique de la photocyclisation	60
III.6.2	Rendement quantique de la photocycloréversion.....	62
IV.	Applications	64
IV.1	Application en imagerie	64
IV.2	Application en électronique moléculaire.....	65
V.	Objectifs et démarche du travail de thèse	67
Partie A: Synthèse et étude des dithiényléthènes basés sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques.....		70
Introduction		71
Chapitre 1 : Synthèse et étude des propriétés optiques, électrochimiques et électroniques des dérivés de dithiénylphénanthrène		79
I.	Synthèse et caractérisation des dérivés de dithiénylphénanthrène.....	79
II.	Etude des propriétés de photoisomérisation	82
II.1	Etude et caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Vis des systèmes $7_o/7_f$, $9_o/9_f$, $8_o^{2+}/8_f^{2+}$ et $10_o^{2+}/10_f^{2+}$	82
II.2	Détermination du rendement quantique de cyclisation et de rétrocyclisation.....	85
II.3	Etude de la stabilité thermique de la forme fermée	87
II.4	Etude de la photorésistance	88
II.5	Etude par spectroscopie de résonance magnétique du proton	89
III.	Etude des propriétés photophysiques	92
IV.	Etude des propriétés électrochimiques.....	94
V.	Etude des propriétés de conductance par la technique MCBJ	101
V.1	Mesures de conductance du système photochrome $7_o/7_f$	102
V.2	Vers un actionneur moléculaire photo-thermique	107
Conclusion.....		109
Chapitre 2 : Synthèse et étude des propriétés optiques, électrochimiques et électroniques des dérivés de dithiénylpyrène		111
I.	Synthèse et caractérisation de dérivés des dithiénylpyrènes	111
II.	Etude des propriétés de photoisomérisation	117
II.1	Etude et caractérisation par spectroscopie UV-Vis	117
II.2	Retour thermique de la forme fermée.....	119
II.3	Etude de la photorésistance	120
II.4	Etude par spectroscopie de résonance magnétique RMN 1H	121
III.	Etude des propriétés photophysiques	123
IV.	Etude des propriétés électrochimiques.....	124
Conclusion.....		127
Partie B : Synthèse et étude de polymères de coordination photochromes.....		130
Introduction		131
Chapitre 3 : Préparation de films minces intégrant l'unité photochrome dithiényléthène		139

I.	Synthèse et caractérisation du ligand 21_o	142
II.	Etude des propriétés de photoisomérisation	144
II.1	Etude et caractérisation des propriétés optiques et photophysiques du système 21 _o /21 _f ...	144
II.2	Etude de la stabilité thermique de la forme fermée 21 _f	147
II.3	Etude de la photorésistance du système photochrome 21 _o /21 _f	148
III.	Elaboration de polymères de coordination solubles	149
III.1	Synthèse et caractérisation de métallo-polymères à base du ligand 21 _o	150
a)	Dosage par spectroscopie UV-Vis du poly [21 _o M ²⁺].....	150
b)	Caractérisation des polymères [21 _o Fe ²⁺] et [21 _o Zn ²⁺] par résonance nucléaire du proton RMN ¹ H.....	152
c)	Etude des propriétés électrochimiques des polymères [21 _o Fe ²⁺].....	153
III.2	Etude de processus de photocommutation des polymères de coordination [21 _o M ²⁺].....	154
IV.	Elaboration de films de polymères de coordination	155
IV.1	Préparation de couches minces.....	156
IV.2	Caractérisation des couches minces des polymères [21 _o Fe ²⁺]-ITO.....	158
a)	Caractérisation par électrochimie	158
b)	Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X	159
c)	Caractérisation par Microscopie de Force Atomique AFM.....	161
d)	Caractérisation par spectroscopie UV-Vis.....	162
IV.3	Propriétés électriques de films minces de polymères [21 _o Fe ²⁺]-ITO	163
	Conclusion	168
	Chapitre 4 : Conception de polymères de coordination solubles photo et électro activables	169
I.	Synthèse et étude du ligand 26_o	171
II.	Etudes et caractérisation des propriétés d'isomérisation du ligand 26_o	172
II.1	Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Vis	172
II.2	Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du proton	174
II.3	Caractérisation par électrochimie	175
III.	Elaboration des polymères de coordination photochromes de type [26_oFe²⁺]	176
III.1	Synthèse et caractérisation de polymères de coordination [26 _o Fe ²⁺].....	176
a)	Caractérisation par spectroscopie UV-Vis.....	177
b)	Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du RMN ¹ H.....	178
III.2	Etude du processus de photocommutation des polymères [26 _o Fe ²⁺].....	179
a)	Etude par spectroscopie UV-Vis	179
b)	Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du RMN ¹ H.....	181
c)	Caractérisation par électrochimie	182
III.3	Combinaison de stimuli optiques et électrochimiques.	184
III.4	Elaboration de portes logiques optiques.....	190
a)	Demi-additionneur.....	190
b)	Porte logique NOT, AND et OR.....	192
c)	Multiplexeur 2 : 1	193
	Conclusion	194

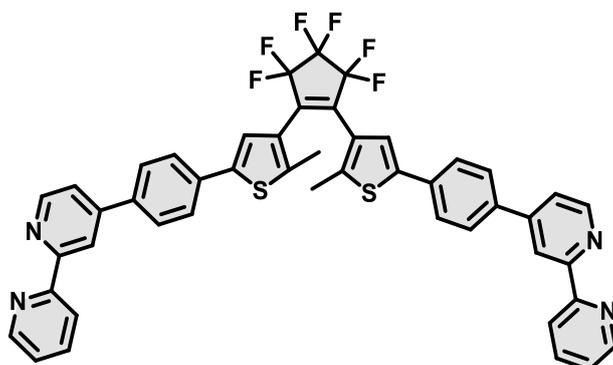
Chapitre 5 : Elaboration de nanofeuilles de coordination photochromes.....	195
I. Synthèse du ligand 32₀	197
II. Etude des propriétés de photocommutation du ligand 32	198
III. Synthèse et caractérisation des nanofeuilles de coordination photochromes.....	199
III.1 Préparation des nanofeuilles de coordination.....	199
III.2 Caractérisation par AFM des nanofeuilles de coordination [32Fe ²⁺]/ITO	200
III.3 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par spectroscopie de photoélectrons X	201
III.4 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par spectroscopie UV-Vis.....	202
III.5 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par électrochimie	204
Conclusion.....	205
Conclusion et perspectives	208
Experimental Part	214
I. Experimental Conditions and instrumentation.....	215
I.1 General methods.....	215
I.2 Solvents and reagents	215
I.3 Spectroscopy and Spectrometry	215
I.3.1 Nuclear magnetic resonance.....	215
I.3.2 Mass spectrometry analysis	216
I.3.3 Infrared Spectroscopy.....	216
I.3.4 UV-Vis spectroscopy	216
I.3.5 Emission spectroscopy	216
I.3.6 Transient absorption spectroscopy	217
I.3.7 X-ray photoelectron spectroscopy	217
I.4 Irradiation procedure	218
I.5 Photo-isomerisation Quantum Yield	219
I.6 Thermal opening process.....	220
I.7 Electrochemistry.....	221
I.8 Crystallography	222
I.9 Coordinative layer by layer assembly of thin film	222
I.10 Fabrication of GaO _x /EGaIn junction	222
I.11 Conductivity measurement.....	223
I.12 Atomic force Microscopy.....	223
II. Synthetic procedures.....	224
III. Crystallographic data.....	253
Références	262

Index des composés

7_o8_o²⁺9_o10_o²⁺17_{o-a/p}17_{o-p/p}18_{o-p/p}⁴⁺21_o



26_o



32_o

Abréviations

^1H NMR	Résonance magnétique nucléaire du proton
^{13}C NMR	Résonance magnétique nucléaire du carbone
^{19}F NMR	Résonance magnétique nucléaire du fluore
^{31}P NMR	Résonance magnétique nucléaire du phosphore
[C₀]	Concentration initiale
^3IL	Etat triplet de la transition intraligand
$^3\text{MLCT}$	Etat triplet de transfert de charge métal-ligand
Abs	Absorption
ACN	Acétonitrile
AcOEt	Acétate d'éthyle
AFM	Microscopie à force atomique
AND	Fonction ET
Bipy	Bipyridine
COSY	Coorelated spectroscopy
CPD	Cyclophanediène
Δ	Energie thermique
ΔEP	Différence de potentiel entre le pic anodique et cathodique
DHP	Diméthyl-dihydropyrène
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DO	Densité optique
DTE	Dithiényléthène
E	Potentiel
$E_{1/2}$	Potentiel de demi-vague
E_a	Énergie d'activation
E_{app}	Potentiel appliqué
EI	Énergie de liaison
E_{pa}	Potentiel de pic anodique
E_{pc}	Potentiel de pic cathodique
EPS	Etat photostationnaire
EtOH	Ethanol
exc	Excitation

ϵ	Coefficient d'extinction molaire
GC-MS-EI	Chromatographie en phase gaze couplée à la spectrométrie de masse par ionisation électronique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HOMO	Orbitale moléculaire occupée de haute énergie
HRMS	Spectrométrie de masse de haute résolution
I_0	Intensité de la lumière incidente
IR	Infrarouge
irr	Irradiation
J	Constante de couplage
k	Constante cinétique
l	Chemin optique
Ln	Fonction logarithme
LUMO	Orbitale moléculaire vacante de basse énergie
M	Molarité
M.p	Point de fusion
max	maxima
MeI	Iodure de méthyle
MeOH	Méthanol
MLCT	Transfert de charge métal-ligand
MOF	Réseau de polymères de coordination
MS	Spéctrométrie de masse
MS-ESI	Spectrométrie de masse par électrospray
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide
NOT	Fonction NON
PBI	pérylène bisimide
Py	Pyridine
RMN	Résonnance magnéqtique nucléaire
rt	Température ambiante
S₀	Etat fondamental
S₁	Première état excité
S₂	Deuxième état excité
SP-TD-DFT	Spin flip Time-dependent density functional theory
T	Température
τ	Temps de vie

t_{1/2}	Temps de demi-vie
ta	Température ambiante
TBAP	Perchlorate de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TD-DFT	Time-dependent density functional theory
Terpy	Terpyridine
THF	Tétrahydrofurane
TMSCl	Chlorure de triméthylsilyle
Tol	Toluène
Tot	Totale
U,A	Unité arbitraire
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
XOR	Fonction OU exclusif
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X
X-ray	Rayon X
λ	Longueur d'onde
φ	Diamètre
Φ_{em}	Rendement quantique d'émission
Φ_{f→o}	Rendement quantique de la réaction de rétrocyclisation
Φ_{iso}	Rendement quantique d'isomérisation
Φ_{o→f}	Rendement quantique de la réaction de cyclisation
π	Système d'orbitales conjugués

Introduction générale

L'industrie des matériaux semi-conducteurs a montré au cours des quatre dernières décennies sa capacité à produire des dispositifs toujours plus performants. L'amélioration continue des performances des appareils électroniques résulte en grande partie de la miniaturisation de leurs éléments actifs offrant une densité d'intégration de plus en plus importante. Cependant, la technologie actuelle à base de silicium tend à atteindre ses limites: en effet, la technique « *top-down* » ne permet pas d'obtenir des dispositifs fiables et reproductibles avec des dimensions à l'échelle du nanomètre, et la mise en œuvre de cette approche est devenue de plus en plus coûteuse.

Une solution alternative envisageable mise au point par les chercheurs est la conception « *bottom-up* » de composants électroniques moléculaires. Cette approche repose sur l'utilisation de molécules ou d'assemblages moléculaires, le plus souvent organiques, permettant d'accomplir des fonctions logiques similaires voire plus performantes que celles obtenues en électronique conventionnelle à base de silicium.¹ Théoriquement, l'électronique moléculaire pourrait offrir des composants fonctionnels de la taille de la molécule et des dispositifs aux capacités de stockage décuplées.

Dans ce contexte, les molécules photochromes apparaissent comme de très bonnes candidates pour assurer le stockage ultradense de l'information numérique. Ces systèmes peuvent exister sous deux états: état 0 et état 1 (en référence au chiffrement binaire de l'information), ayant chacun des propriétés optiques et électroniques distinctes. Le passage d'un état à l'autre se fait par irradiation lumineuse. L'utilisation de la lumière comme stimulus présentant l'avantage d'accéder à un contrôle de la commutation à distance, de façon sélective et rapide. Aujourd'hui, si un grand nombre de molécules photochromes sont en cours de développement, le défi majeur de la communauté scientifique repose sur la fabrication de composants moléculaires multifonctionnels et multiactivables, possédant plusieurs états stables. Ceci implique également l'intégration de ces molécules dans des dispositifs électroniques.

C'est dans ce contexte que se situe le travail de ce manuscrit. Plus précisément, l'objectif a été de synthétiser de nouvelles molécules photochromes de la famille des dithiényléthènes puis d'étudier leurs propriétés en vue d'une utilisation comme composants optoélectroniques. Le motif dithiényléthène constitue une plateforme moléculaire adaptée pour produire de nouveaux

matériaux et dispositifs multifonctionnels. Aussi, la stratégie proposée dans ce travail a été d'associer à ces molécules photochromes ; i) des hydrocarbures polycycliques aromatiques connus pour leurs propriétés de semi-conducteurs et ii) des centres métalliques présentant des propriétés d'oxydoréduction spécifiques.

Le chapitre introductif de ce mémoire décrit quelques exemples significatifs de matériaux moléculaires commutables. Le photochromisme est ensuite présenté, ainsi que des familles de molécules photochromes parmi les plus étudiées à travers des exemples montrant l'intérêt de ces systèmes pour la conception de matériaux intelligents. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à la description de la famille des dithiényléthènes.

Les résultats obtenus dans ce travail seront ensuite présentés en deux parties:

La partie A a pour objectif d'associer l'unité dithiényléthène à des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Nous décrirons tout d'abord la synthèse et la caractérisation de molécules photochromes intégrant des unités aromatiques telles que le phénanthrène et le pyrène et fonctionnalisées par des unités de coordination de type pyridine et terpyridine. Une étude de propriétés de transport électronique sera ensuite présentée. Celle-ci a été effectuée en collaboration avec le Dr. Veerrabhadrrao Kaliginedi (Indian Institute of Science) et a pour but d'évaluer l'effet de la réaction de photoisomérisation sur les propriétés de conductance moléculaire.

La partie B expose les résultats obtenus à partir de polymères de coordination photochromes. Dans un premier temps, nous décrirons la synthèse et l'étude d'assemblages métallo-polymères solubles et à l'état solide sous forme de films minces déposés sur des surfaces d'ITO. La deuxième partie concerne la synthèse et la caractérisation d'un métallo-polymère photochrome présentant cinq états stables. Pour finir, le dernier chapitre décrit la synthèse et l'étude de métallo-polymères sous forme de nanofeuilles de coordination photo et électrochromes.

Contexte bibliographique et définitions

I. Matériaux moléculaires commutables

L'industrie des matériaux semi-conducteurs fait l'objet d'intenses recherches et a bénéficié de progrès technologiques majeurs depuis la fin des années 70, avec la mise en œuvre commerciale de dispositifs de plus en plus performants tout en réduisant drastiquement leur taille. L'amélioration des capacités (mémoires, temps d'accès à l'information...) des appareils électroniques au cours de ces dernières années résulte en grande partie de la miniaturisation de leurs dispositifs électroniques multifonctionnels offrant une densité d'intégration de plus en plus importante.

La technologie à base de silicium a révolutionné le monde de l'électronique au cours des dernières décennies. L'un des principaux avantages de cet élément chimique est sa capacité à réduire la taille des appareils électroniques et à générer des fonctionnalités performantes grâce aux énormes investissements consentis par la filière.² Face à cette filière historique et aujourd'hui très rentable grâce à des coûts de production maîtrisés, les matériaux moléculaires ont été envisagés pour compléter la technologie silicium sur des marchés de niche (nécessitant des fonctionnalités particulières), en visant une production de composants actifs avec des dimensions descendant à l'échelle nanométrique et dont la mise en œuvre puisse se faire facilement et à faible coût. Aujourd'hui, face aux limitations atteintes par la microélectronique à base de silicium, les matériaux moléculaires présentent un énorme potentiel d'intégration et apparaissent comme une alternative crédible, dans la quête d'une électronique toujours plus performante et multifonctionnelle. Dans ce contexte, plusieurs modèles moléculaires tels que les commutateurs moléculaires sont envisagés pour élaborer des dispositifs intelligents (diodes électroluminescentes,³ semi-conducteurs⁴).

Un commutateur moléculaire (ou "*molécule switch*"), est une molécule ou un assemblage de molécules qui ont la propriété de s'isomériser réversiblement entre au moins deux formes stables, "ON" et "OFF" ou "0" et "1", à l'image d'un système binaire (**Figure 1**). Ces deux états se caractérisent par des propriétés optiques, électroniques et physicochimiques différentes. De plus, l'interconversion entre les deux formes se fait sous l'action d'un stimulus externe qui peut être de nature chimique, électrochimique, photochimique ou encore magnétique.

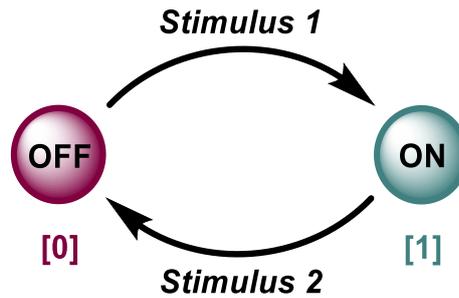


Figure 1: Représentation schématique du mode de fonctionnement d'un commutateur.

I.1 Matériaux moléculaires thermochromes

Le thermochromisme est le changement de couleur d'une substance sous l'effet de la température. Ce phénomène a été connu depuis l'antiquité: par exemple, la coloration rouge du rubis se transforme en vert brillant par chauffage puis retourne à sa couleur initiale par refroidissement.⁵ Dernièrement, une équipe de chercheurs japonais a élaboré des nanoparticules de silice microporeuse d'une taille de 1 μm fonctionnalisées par du mono-oxyde de cuivre CuO: la couleur de ces nanoparticules peut être modifiée de façon réversible du bleu pâle au vert foncé en variant la température de 25°C à 400 °C (Figure 2).⁶

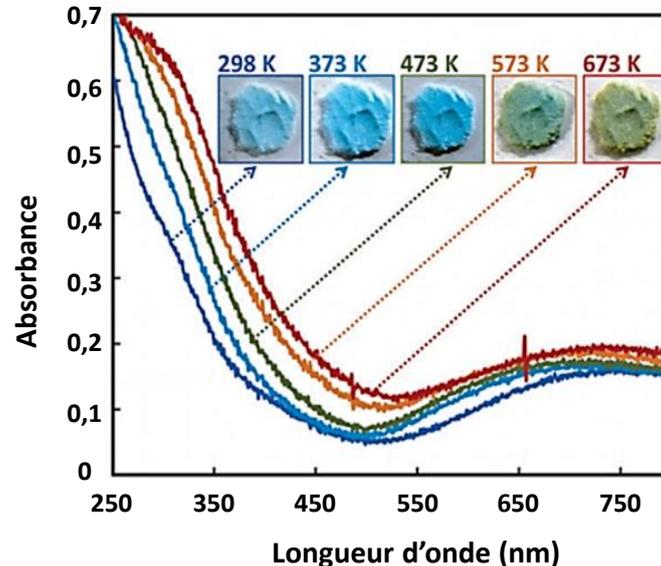


Figure 2: Spectre UV-Vis des nanoparticules d'oxyde de cuivre CuO enregistré en fonction de la température, en insert: changement de couleur en fonction de la température.⁶ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2014.

Un autre exemple courant des systèmes thermochromes concerne les complexes de coordination à transition de spin. Ce phénomène implique les ions de métaux de transition possédant une configuration électronique d^4 - d^7 , la grande majorité mettant en jeu l'ion Fe^{2+} présente une transition réversible entre l'état haut spin (HS, $S = 2$) et l'état bas spin (BS, $S = 0$).

Cette transition peut être déclenchée par la température.⁷ Ainsi, le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$ (H_2bpz = 1,2-bis(pyrazolyl)borate, phe = 1,10'-phenanthroline) est le siège d'une transition du spin réversible entre l'état bas spin (diamagnétique, spectre rouge) et l'état haut spin (paramagnétique, spectre bleu, **Figure 3**).⁸ Cette propriété de thermochromisme est très prometteuse pour une large gamme d'applications comme le stockage d'information,⁹ l'affichage¹⁰ ou encore la protection solaire.¹¹

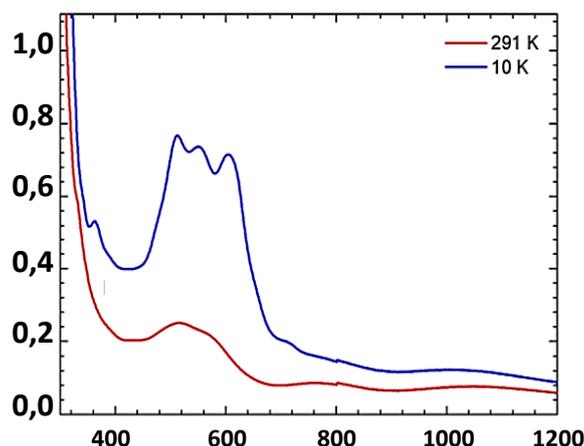


Figure 3: Spectre UV-Vis du complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{bpz})_2(\text{phen})]$ enregistré à 10 K (bleu) et 291 K (rouge).⁸ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2014.

I.2 Matériaux moléculaires électrochromes

Un matériau électrochrome est un système dont les propriétés optiques peuvent être modulées de manière réversible entre plusieurs états redox par application d'une différence de potentiel électrique (de l'ordre de quelques Volts).¹² Depuis que le premier matériau électrochrome a été décrit par Deb,¹³ le nombre de familles des composés électrochromes s'est considérablement élargi. On les classe généralement en quatre catégories comprenant les oxydes métalliques,¹⁴ les complexes de coordination,¹⁵ les petites molécules organiques¹⁶ et les polymères organiques.¹⁷

Les sels de 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridine, appelés aussi méthylviologènes, sont parmi les systèmes moléculaires électrochromes les plus étudiés, du fait de leur grande électro-résistance et leur bas potentiel d'application.¹⁸ Les viologènes se présentent sous trois états distincts en fonction de leur état d'oxydation: un état oxydé bicationique (V^{2+}), l'espèce cation radical ($\text{V}^{\cdot+}$) et l'espèce neutre (V), ces trois états stables pouvant être obtenus par application d'un champ électrique à différents potentiels (**Figure 4**).¹⁹

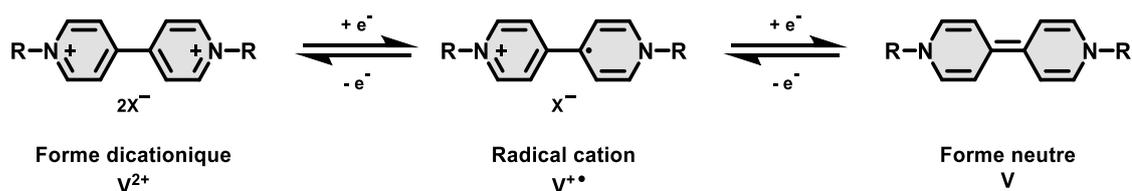


Figure 4: Représentation des différents états redox des dérivés des viologènes.

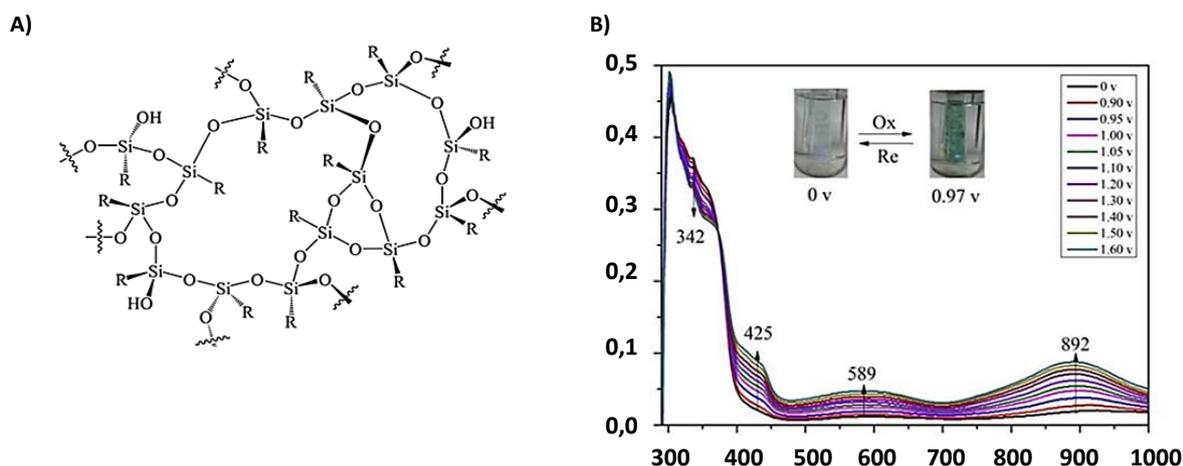


Figure 5: A) Structure chimique du polysilsesquioxane, B) spectre d'absorption UV-Vis des matériaux hybrides polysilsesquioxane-triphenylamine. En insert: changement de couleur lors de l'électrocommutation.²⁰ Reproduit avec la permission de Scientific Reports. Copyright 2017.

L'utilisation de matériaux électro-adressables résistants à la dégradation thermique et chimique et transparents est particulièrement intéressante pour élaborer de dispositifs optoélectroniques. Le système publié par l'équipe de Nui²⁰ (**Figure 5**) décrit ces différentes propriétés. Dans cet exemple, un matériau hybride organique-inorganique associant le polysilsesquioxane avec des monomères organiques électroactifs dérivés de la triphénylamine adopte deux états redox stables générés par une transformation électrochimique réversible entre une forme neutre incolore et une anionique colorée (**Figure 5**).

I.3 Matériaux moléculaires photochromes

I.3.1 Histoire

L'histoire du photochromisme a débuté lors du règne d'Alexandre le Grand (356-23 av. J.-C.) A cette époque, la bonne stratégie et les attaques parfaitement coordonnées sont essentielles à la victoire. Les combattants macédoniens étaient alors équipés d'un bracelet photochrome (dont la composition reste inconnue à ce jour) montrant un changement de couleur une fois exposé à

la lumière du soleil. Ce changement de couleur signifiait pour les guerriers le début de l'attaque.²¹

Plus de deux mille ans plus tard, en 1867, Fritzsche rapporta la décoloration graduelle d'une solution orange de tétracène lors de son exposition à la lumière du soleil, puis son retour vers sa couleur initiale (orange) dans l'obscurité.²² Quelques années après, Ter Meer observa le même comportement à l'état solide d'un sel de dinitroéthane de potassium passant du jaune au rouge par irradiation lumineuse naturelle.²³ Il faudra attendre 1889, pour que ce phénomène soit nommé « phototropie » par Marckwald, quand celui-ci étudia le changement de couleur réversible à l'état solide d'un composé organique 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1-(4H)-one (**Figure 6**).²⁴

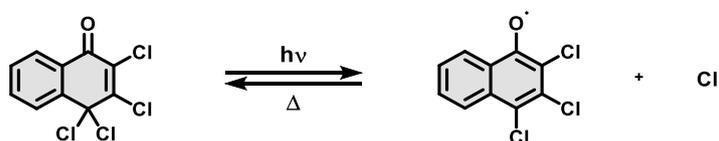


Figure 6: Réaction d'isomérisation 2,3,4,4-tétrachloronaphtalen-1-(4H)-one.²⁴

Jusqu'aux années 1920, une grande partie des efforts des scientifiques était consacrée à la synthèse et à l'étude des propriétés de nouveaux photochromes, et peu de travaux se consacraient à l'étude du mécanisme de la transformation photochrome.²⁵ Dans les années 1930, bien que l'attrait pour le photochromisme était moindre, quelques progrès importants ont eu lieu : notamment, Harris et Gheorghiu ont été les pionniers dans l'étude mécanistique de ce phénomène sur le vert de malachite²⁶ et les semicarbazones (**Figure 7**).

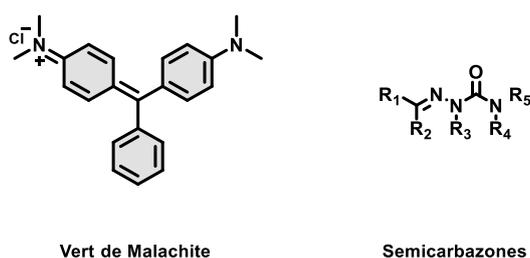
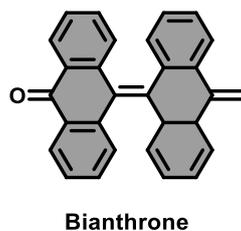


Figure 7: Structure chimique du vert de malachite et de semicarbazones.

Ce sont alors les travaux de Hirshberg sur les spiropyranes et les bianthrones dans les années 50, qui constitueront le point de départ du phénomène appelé « photochromisme » [du grec: *phos* (lumière) et *chroma* (couleur)].²⁷ Ainsi, Hirshberg décrivit la synthèse, le mécanisme et le comportement photochimique de quelques systèmes photochromes tels que les bianthrones²⁸ (**Figure 8**) et les spiropyranes.²⁹

Figure 8: Structure chimique de bianthrone.²⁸

I.3.2 Photochromisme

a) Définition

Le photochromisme correspond une transformation réversible d'espèces chimiques, induite par un rayonnement électromagnétique, entre deux états A et B ayant des spectres d'absorption différents (**Figure 9**).³⁰ La forme A la plus stable thermodynamiquement est transformée en forme B par irradiation lumineuse à une longueur d'onde correspondant à un domaine d'absorption de la forme A (λ_A). Le retour vers la forme initiale A peut avoir lieu de façon spontanée par relaxation thermique (photochrome de type T), ou bien par voie photochimique par irradiation lumineuse à une longueur d'onde située dans la zone d'absorption maximale du photochrome à l'état B (λ_B) (photochrome de type P).³⁰

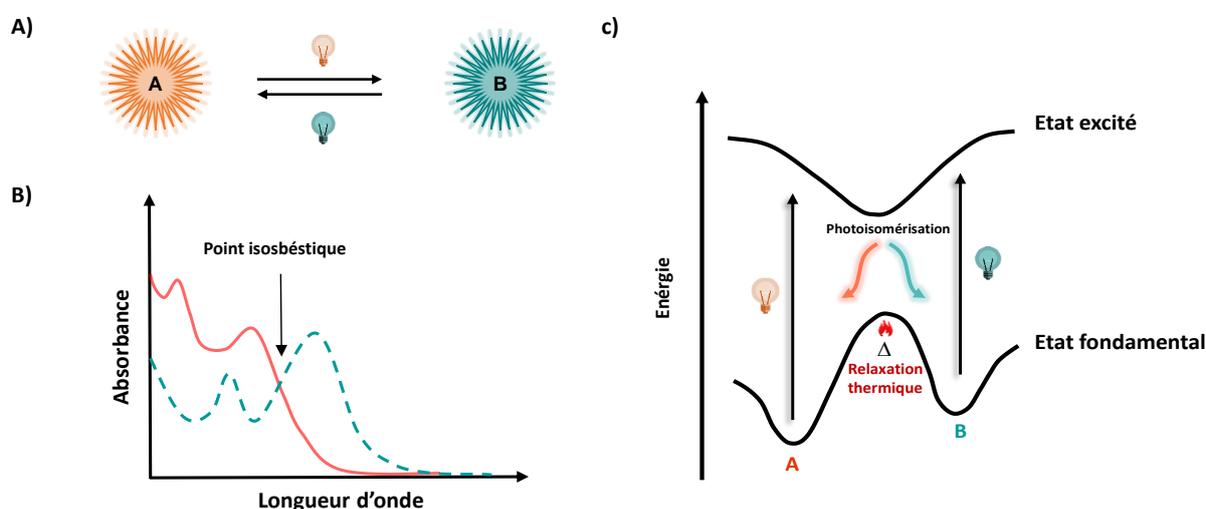


Figure 9: Schématisation du processus de photochromisme unimoléculaire: A) réaction de photocommutation entre les deux états A et B ; B) spectre d'absorption des systèmes photochromes A/B ; C) diagramme énergétique des états fondamentaux et excités d'un système photochrome A/B.

De façon générale, l'absorption d'un photon à une longueur d'onde λ_A par le photochrome dans son état A permet le passage de celui-ci de son état fondamental A vers un état excité A*. A partir de cet état excité A*, la molécule va d'abord se relaxer vers un minimum de potentiel pour ensuite mener soit à l'isomère B avec une probabilité de ϕ_{AB} (connue sous le terme de

rendement quantique d'isomérisation de l'état A vers l'état B), soit à son état fondamental A. De la même manière, la photoexcitation de l'isomère B à une longueur d'onde λ_B va produire un état excité B*. A ce stade, l'espèce excitée B* peut évoluer pour former l'isomère A ou bien subir une désexcitation vers son état fondamental B (**Figure 9**).²¹

Lorsqu'une molécule photochrome est incolore ou jaune pâle dans son état le plus stable thermodynamiquement A, et colorée dans son état B, le phénomène de photochromisme est dit positif ($\lambda_B > \lambda_A$), tandis que dans le cas inverse le photochromisme est considéré comme négatif ou inverse ($\lambda_A > \lambda_B$). Ce changement de couleur est accompagné par d'autres modifications physiques et/ou chimiques telles que l'indice de réfraction,³¹ la conformation structurale,³² la conductivité électrique,³³ la fluorescence,³⁴ ou encore le potentiel d'oxydoréduction.³⁵

Le point d'intersection des spectres d'absorption A et B est appelé point isosbestique (**Figure 9**). Il correspond à la longueur d'onde des spectres d'absorption à laquelle les coefficients d'extinction molaires des deux formes A et B sont égaux, l'absorbance des deux composés y restant également constante lors de l'isomérisation. Lors de l'isomérisation photoinduite, la présence de cette intersection démontre une simple photocommutation et une bonne photostabilité lors des cycles d'isomérisation.

b) L'état photostationnaire

Sous irradiation à une longueur d'onde spécifique, un photochrome peut se convertir en son isomère correspondant de façon quantitative (100%) si les spectres d'absorption des deux formes sont différents. Par ailleurs, un mélange des deux isomères peut être observé, ce qui se traduit par la superposition des spectres d'absorption des deux espèces sur un large domaine d'absorption conduisant à l'obtention d'un état photostationnaire (EPS) (**Equation 1**). L'état photostationnaire est défini comme étant l'état d'équilibre obtenu après irradiation pendant une période suffisamment longue.

$$EPS = \frac{[B]}{[A]+[B]} \times 100 \quad \text{Equation 1}$$

c) Le rendement quantique d'isomérisation

Le paramètre le plus important d'un photochrome est le rendement quantique de la photocommutation qui détermine l'efficacité du système photochrome selon la quantité de lumière absorbée. Considérant la réaction photo-induite de A vers B, le rendement quantique

ϕ_{AB} correspond à la quantité de molécules de B obtenues par rapport au nombre de molécules A excitées (**Equation 2**).³⁶

$$\phi_{AB} = \frac{\text{Nombre de molécules B formées}}{\text{Nombre de molécules A excitées}} = \frac{-\left(\frac{d[A]}{dt}\right)_{t=0}}{I_{abs}} \quad \text{Equation 2}$$

Avec, $\frac{d[A]}{dt} = -\phi_{AB} \times I_{abs}^A + \phi_{BA} \times I_{abs}^B$, la vitesse de consommation de A, I_{abs}^A l'intensité lumineuse absorbée par A et I_{abs}^B l'intensité lumineuse absorbée par B.

d) Notion de fatigue

Le photochromisme est un processus non destructif, mais dans certains cas, des réactions secondaires parasites peuvent survenir et dégrader le système. Habituellement, la principale réaction parasite pour les systèmes photochromes est l'oxydation.³⁷ La perte de la performance au fil du temps est attribuée à la notion de « fatigue ». Expérimentalement, ce paramètre est mesuré en calculant le nombre de cycles n de commutation qu'un système peut réaliser sans diminution de ses propriétés optiques. Le cycle correspond ici à la formation de l'isomère B à partir de l'isomère A par voie photochimique suivie de son retour vers l'état initial A par voie thermique et/ou photochimique.

Idéalement le rendement de la réaction photochimique dans les deux sens est quantitatif. Cependant la formation des produits secondaires n'est pas négligeable. Si on considère x comme le degré de dégradation par cycle, et y le degré de non dégradation après n cycles, celui-ci s'exprime selon:

$$y = (1 - x)^n \quad \text{Equation 3}$$

Pour des petites valeurs de x et un grand nombre de cycle n , l'équation 3 peut être approximée:

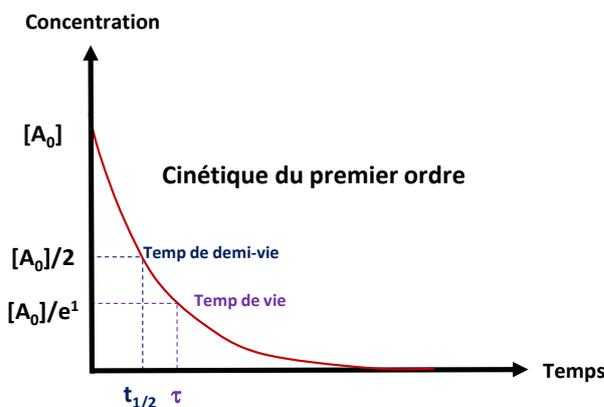
$$y \approx 1 - nx \quad \text{Equation 4}$$

On peut également indiquer ici la notion de cyclabilité Z_{50} qui correspond ici au nombre de cycles nécessaires pour que la moitié du produit initial A soit dégradée.

e) Paramètres cinétiques et thermodynamiques

D'autres paramètres importants sont à prendre en considération pour décrire une réaction de commutation, notamment pour les photochromes de type T. Il s'agit du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) (**Equation 6**), ce paramètre étant relatif au temps nécessaire pour que la moitié de la

concentration d'espèce B soit convertie dans son état initial A par voie thermique. La constante cinétique (k) (**Equation 7**) décrit la vitesse de la réaction retour d'un photochrome vers son état initial selon une cinétique du premier ordre (**Figure 10**), tandis que E_a correspond à l'énergie d'activation nécessaire pour transformer B en A (**Equation 7**).



$$[A] = [A_0] \times e^{-kt} \quad \text{Equation 5}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Equation 6}$$

$$k = Cste \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Equation 7}$$

Figure 10: Schématisation graphique d'une cinétique d'ordre 1.

I.3.3 Exemple de systèmes photochromes

a) Photochromes naturels

Le photochromisme n'est pas seulement limité aux molécules organiques de synthèse, il intervient également de manière naturelle dans des mécanismes biologiques. Le cycle de la vision est un exemple illustrant le processus de photochromisme à l'état naturel. La rhodopsine est un récepteur couplé à des cellules rétinienne constitué de deux parties : une protéine transmembranaire appelée opsine liée à un chromophore, le (Z)-11-rétinal.³⁸ Dans l'obscurité, le rétinale existe sous sa configuration (Z)-11-rétinal qui est relié à l'opsine. Lors de l'absorption d'un photon par le chromophore de la rhodopsine, le (Z)-11-rétinal va changer sa configuration par rotation autour de la double liaison C₁₁-C₁₂ pour conduire au (E)-11-rétinal. Cette isomérisation photoinduite va libérer le rétinale de l'opsine qui, *via* une suite de réactions biochimiques, va générer une impulsion nerveuse responsable de la vision. Le (Z)-11-rétinal est ensuite régénéré dans le noir suite à une succession de réactions enzymatiques pour redonner la rhodopsine initiale (**Figure 11**).³⁹

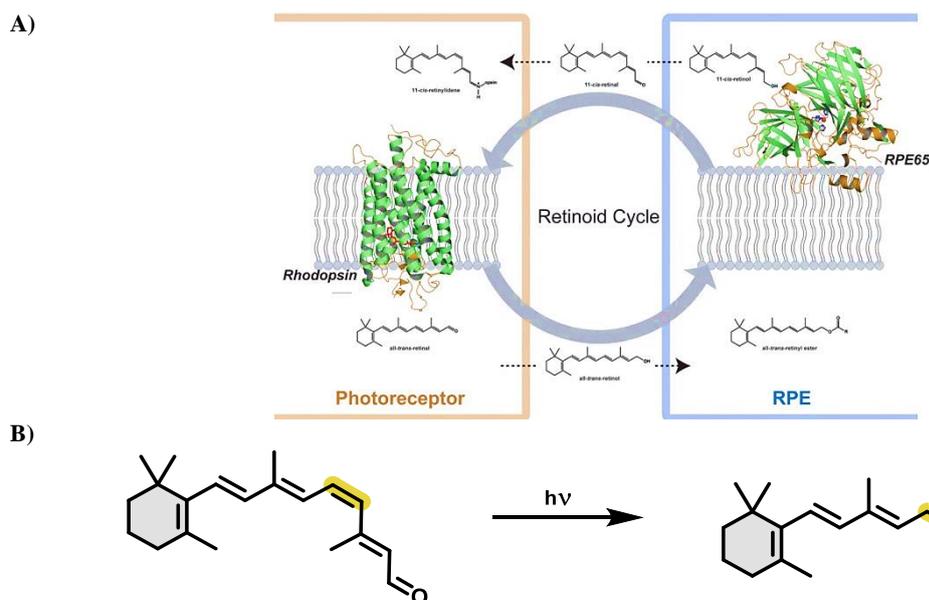


Figure 11: A): Schématisation du cycle de régénération du (Z)-11-rétinal. B) réaction de photoisomérisation du 11-rétinal.³⁹ Reproduit avec la permission de journal of biological chemistry. Copyright 2012

Un autre exemple de photochromisme naturel est présent aussi chez de la famille des protéines fluorescente verte (GFP: *Green Fluorescent Protein*).⁴⁰ Ces protéines sont capables de photomoduler leurs propriétés d'émission entre un état fluorescent et un autre non fluorescent.⁴¹

Depuis que les premiers exemples de molécules photochromes ont vu le jour, de nombreux efforts ont été réalisés pour concevoir des systèmes photoactifs de plus en plus performants en termes de photorésistance, d'efficacité de photoconversion et de stabilité thermique, selon l'application visée. Dans la littérature, plusieurs familles de molécules photochromes ont été rapportées et sont généralement classées selon leur mode d'isomérisation. On distingue ainsi quatre familles majeures de molécules photochromes, selon leur réaction d'isomérisation: l'isomérisation (E)/(Z), l'isomérisation par transfert de proton intramoléculaire, l'isomérisation par coupure homolytique et/ou hétérolytique de liaison et finalement l'isomérisation par réaction péricyclique.

b) Isomérisation (E)/(Z)

L'isomérisation (E)/(Z) est l'une des réactions photochimiques les plus courantes. Cette isomérisation a pour conséquence une rotation des substituants autour d'une double liaison C=C ou N=N. Ce type de photochromisme est présent chez plusieurs photochromes organiques tels que les azobenzènes,⁴² les stilbènes⁴³ ou encore les moteurs moléculaires développées par l'équipe de Feringa (Figure 12).⁴⁴

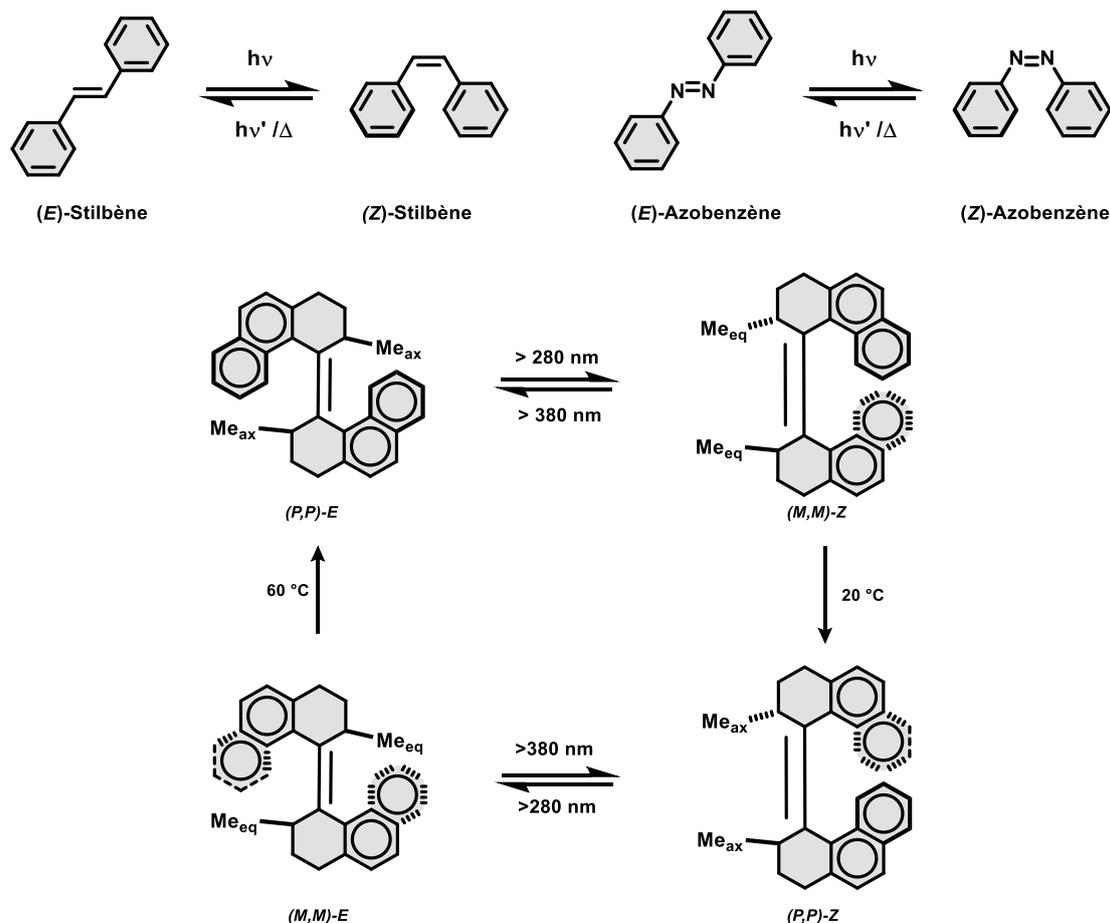
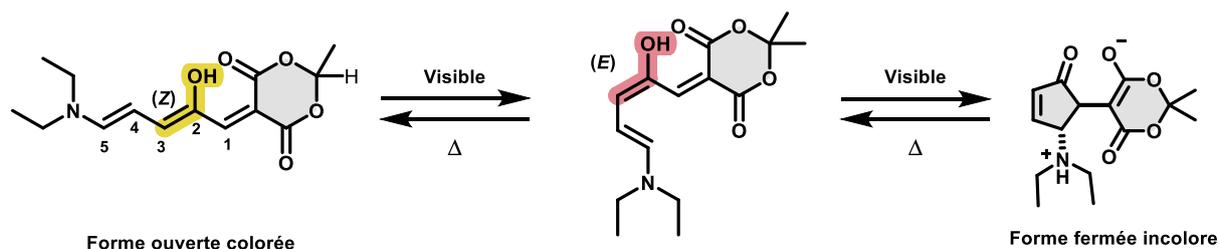


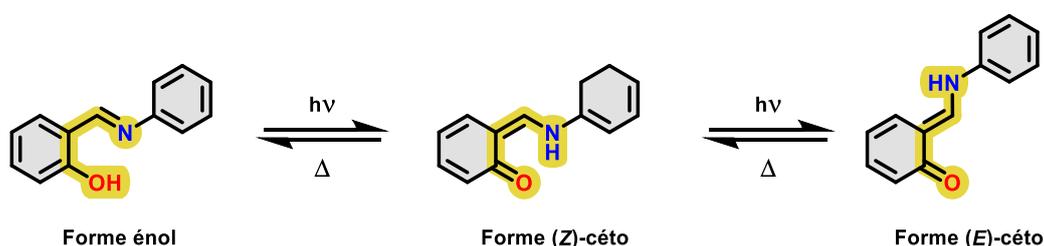
Figure 12: Exemples de photochromes basés sur une isomérisation (E)/(Z).

Dernièrement, la famille des photochromes s'est agrandie par la découverte d'un nouveau système : les donneurs-accepteurs de Stenhouse (**DASA**: Donor-Acceptor-Stenhouse Adducts) (**Figure 13**). Les DASAs décrits pour la première fois par Alaniz^{45,46} en 2014, constituent à l'heure actuelle les photochromes les plus récents. Les dérivés de cette famille se caractérisent par la présence d'un système donneur-accepteur séparé par un motif 1,3,5-héxatriène et peuvent s'isomériser par irradiation lumineuse dans le visible entre une forme conjuguée colorée et hydrophobe et une forme fermée incolore et hydrophile (zwitterionique). Le processus de photoconversion entre ces deux isomères est basé sur une isomérisation (Z)/(E) de la double liaison $C_2=C_3$, suivie d'une rotation autour de la liaison simple C_3-C_4 pour obtenir le conformère subissant une électrocyclisation à 4 électrons π pour conduire à l'isomère fermé.⁴⁷

Figure 13: Réaction de photochromisme des dérivés de DASA.⁴⁷

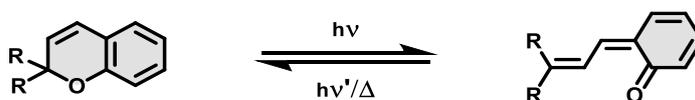
c) Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire

Les salicylidène-anilines, les salicylidène-aminopyridines et leurs dérivés (bases de Schiff) présentent un processus d'isomérisation par transfert de proton intramoléculaire d'un donneur de proton vers un accepteur à l'état excité (**ESIPT**: Excited State Intramolecular Proton Transfer).⁴⁸ La réaction d'isomérisation est déclenchée par un signal lumineux qui provoque le peuplement d'un état excité puis le transfert d'un proton d'un groupement donneur (acide) vers un groupement accepteur (basique). La réaction retour se produit spontanément par relaxation thermique. Ce transfert de proton intramoléculaire induit le passage de la forme énol (peu colorée) vers la forme céto (colorée) par tautomérie céto-énolique (**Figure 14**).

Figure 14: Réaction de photocommutation des dérivés des salicylidène-anilines.⁴⁸

d) Isomérisation par rupture de liaison

L'isomérisation par coupure de liaison peut être observée dans plusieurs familles de molécules organiques telles que les spiropyranes,²⁹ les spirooxazine,⁴⁹ et les naphtopyranes.⁵⁰ Le photochromisme de ces derniers est attribué à une réaction de coupure hétérolytique de la liaison C-O pour aboutir à la forme ouverte (**Figure 15**). Le spiropyranes et les spirooxazines feront l'objet d'une section dédiée en page 29.

Figure 15: Photochromisme des dérivés de naphtopyranes.⁵⁰

Ce même type de réaction d'isomérisation est connu également dans le cas des dimères d'imidazole. L'isomérisation de ces photochromes consiste en une rupture homolytique de la liaison carbone-azote entre les cycles imidazole à l'état excité induite par irradiation lumineuse pour conduire aux deux radicaux imidazole (**Figure 16**).⁵¹ Les deux radicaux peuvent se combiner thermiquement pour redonner le dimère de départ.

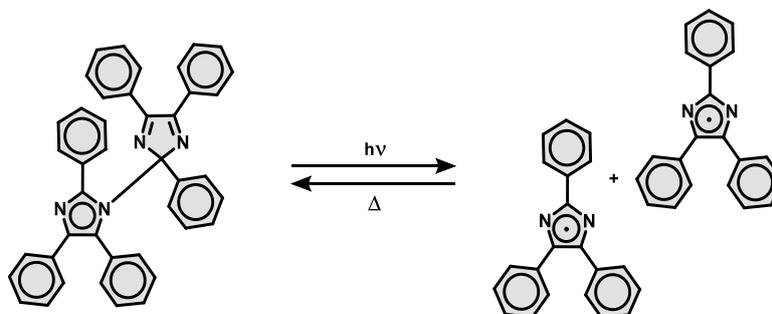


Figure 16: Réaction d'isomérisation des hexaarylbisimidazole.⁵¹

e) Isomérisation par réaction péricyclique

La réaction la plus exploitée dans les systèmes photochromes est la réaction péricyclique. Elle est à l'origine du photochromisme de plusieurs familles de photochromes tels que les fulgides⁵² et leurs analogues (les fulgimides).⁵³ En effet, sous irradiation ultraviolette, l'isomère ouvert des fulgides subit une isomérisation (*Z*)/(*E*) suivie d'une électrocyclisation à 6 électrons π pour conduire à l'isomère fermé (**Figure 17**).

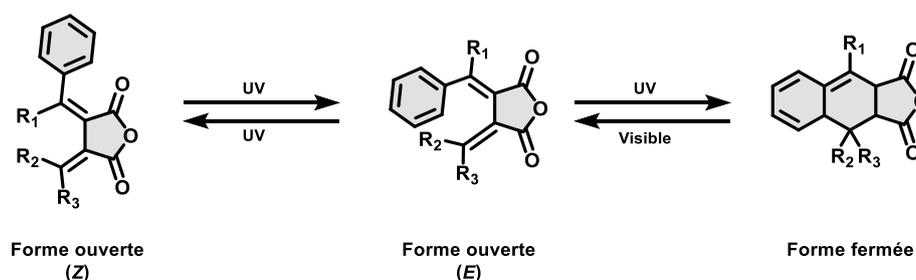


Figure 17: Réaction d'isomérisation des fulgides.⁵²

D'autres familles de photochromes organiques dont le processus de photoconversion est basé sur une réaction d'électrocyclisation ont été largement décrites dans la littérature comme le couple diméthyl-dihydropyrène/cyclophanediène,⁵⁴ et la famille de dithiényléthènes⁵⁵ qui fait l'objet du travail de ce manuscrit. Dans la suite de ce chapitre trois exemples de familles de photochromes seront décrits, à savoir les azobenzènes, le couple diméthyl-dihydropyrène/cyclophanediène et les spiropyranes. Pour chaque famille, des exemples d'applications seront également présentés afin d'illustrer l'importance de ces composés.

f) Les azobenzènes

Les azobenzènes font partie des molécules photoactives les plus étudiées dans la littérature. Cette famille a d'abord été découverte en 1834 par Mitcherlich⁵⁶ et l'étude de leur réaction photoinduite date de 1937.⁵⁷ Les azobenzènes se définissent par la présence de deux groupements aryles coplanaires liés par une double liaison azote-azote N=N. Généralement, la configuration (*E*), thermodynamiquement la plus stable, subit une isomérisation déclenchée par la lumière UV pour conduire à la configuration (*Z*). Cette forme (*Z*) n'est pas stable thermodynamiquement, elle peut revenir vers la forme initiale (*E*) de façon thermique ou par irradiation dans le visible. Le passage d'un isomère à l'autre est accompagné par une diminution de la distance des extrémités passant de 9 Å sous la configuration (*E*) à 5.5 Å dans la configuration (*Z*) (**Figure 18**).⁵⁸

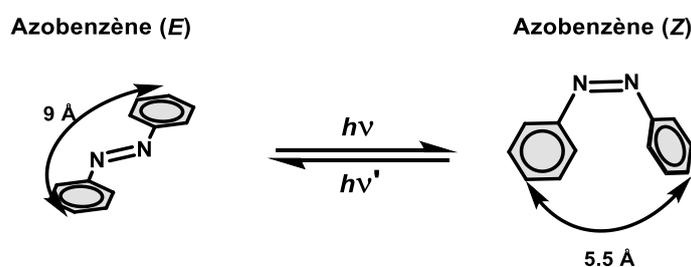


Figure 18: Changement structurale des azobenzènes lors de la photocommutation.⁵⁸

Une des principales propriétés des azobenzènes est la modulation de la géométrie de la molécule entre les deux isomères. De façon générale, les changements dans les spectres d'absorption entre les deux formes diffèrent peu en raison d'une faible différence dans la délocalisation des électrons entre les deux isomères. En revanche, la photoisomérisation entre la configuration (*E*) et (*Z*) des azobenzènes entraîne une modification conformationnelle importante passant d'une molécule plane pour l'isomère (*E*) vers une structure non planaire où les parties aromatiques se retrouvent dans deux plans déviés d'un angle dièdre de 55 degrés dans l'état (*Z*) (**Figure 18**), modifiant ainsi le moment dipolaire de la molécule.⁵⁹ L'équipe de Li⁶⁰ a utilisé cette propriété pour moduler l'état physique d'un dérivé azobenzène par l'application de la lumière visible. Dans cet exemple, un dérivé azobenzène constitué d'un groupement paradiméthylaminophényl et une unité pyrazole substituée par une chaîne alkyle a été décrit (**Figure 19**).

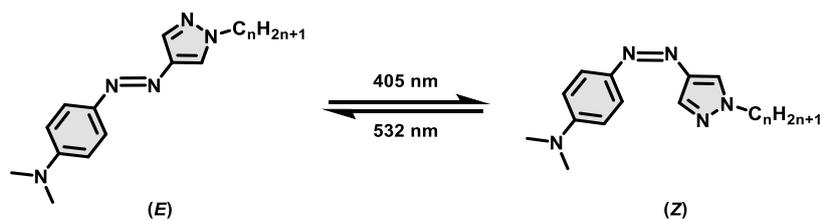


Figure 19: Photoisomérisation entre les formes (*E*) et (*Z*) des azobenzènes étudiés par le groupe de Li.⁶⁰

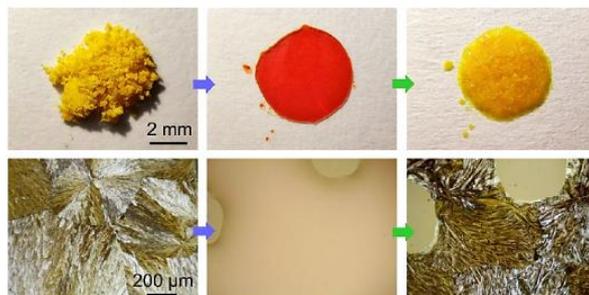


Figure 20: Photographie du photochrome à l'état cristallin en réponse aux stimuli lumineux (haut): phase cristalline (à gauche), phase liquide (au milieu) et régénération de la phase cristalline (à droite), images microscopiques de différents états physiques (bas).⁶⁰ Reproduit avec la permission de Chemistry of materials. Copyright 2022.

Sous irradiation dans le visible à 405 nm, la photocommutation vers la configuration (*Z*) s'accompagne d'un changement de phase passant d'une phase cristalline (*E*) à une phase liquide (*Z*). De façon similaire, l'irradiation de l'isomère (*Z*) par la lumière visible à 532 nm a permis de régénérer la configuration initiale (*E*) dans sa phase cristalline (**Figure 20**). Cet exemple démontre que l'utilisation de la lumière visible pour contrôler les transformations physiques des matériaux constitue une stratégie très prometteuse pour le développement, par exemple, d'adhésifs intelligents photoadressables. Dans le même contexte, l'équipe d'Araoka a pu constater une modulation de la constante diélectrique lors de la photo-isomérisation (*E*)/(*Z*) des azobenzènes dans le cas d'un liquide cristallin.⁶¹

La modification structurale des dérivés d'azobenzènes a aussi récemment été utilisée pour moduler l'activité de transcription de l'ADN.⁶² Les auteurs de ce travail ont rapporté des complexes chiraux à base de rhodium(III) décorés par une unité azobenzène. En absence de lumière, la configuration (*E*) de ces complexes est capable de s'intercaler dans l'ADN du fait de sa géométrie plane sans interférer avec l'activité de transcription. En revanche, l'isomérisation photoinduite vers la forme (*Z*) permet de rapprocher les deux cycles azobenzéniques aromatiques favorisant ainsi l'inhibition de la transcription de l'ADN (**Figure 21**). Cette étude présente le premier exemple d'utilisation des complexes photochromes dans le but de moduler l'activité de transcription d'ADN.

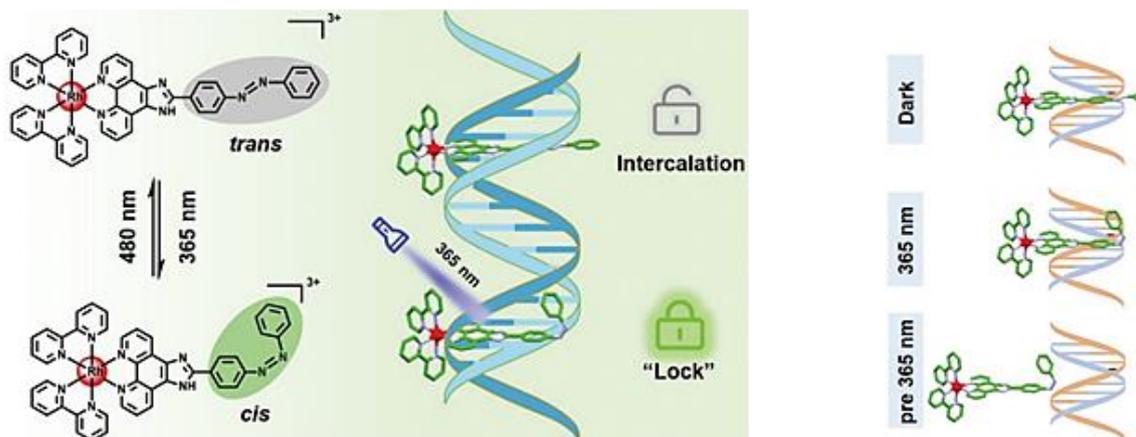


Figure 21: Illustration d'utilisation d'un complexe à bas de Rh(III) comme verrou moléculaire photosensible.⁶² Reproduit avec la permission de Chemical communications. Copyright 2022.

g) Les spiropyranes

Les spiropyranes et leur analogues spirooxazines appartiennent à la première génération de familles photochromes, leur découverte remontant à plus de 70 ans.²⁹ Cette catégorie de molécules photochromes organiques est constituée de deux fragments indoline et benzopyrane (SP) ou oxazine (SPO) connectés de manière orthogonale par un carbone quaternaire sp^3 (C_{spiro}) (Figure 22).⁶³

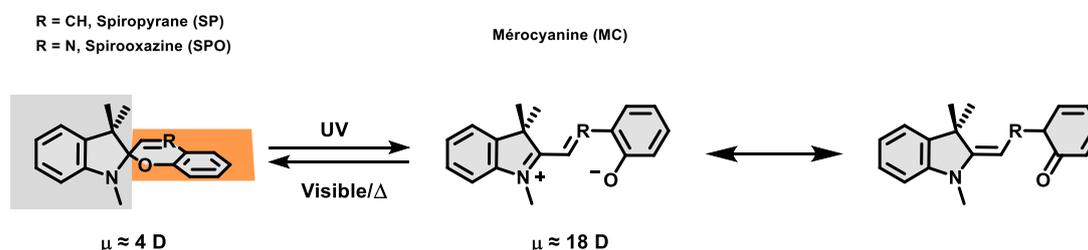


Figure 22: Photoisomérisation de dérivés de spiropyranes.

Le photochromisme des composés spiropyranes est basé sur une coupure hétérolytique de la liaison covalente entre le carbone spiro et l'oxygène, suivi d'une isomérisation (*Z*)/(*E*) entraînant l'ouverture du cycle et la formation de l'isomère appelé mérocyanine. Celui-ci est une forme mésomère entre deux formes limites, quinone et zwitterionique (Figure 22). L'isomérisation inverse se produit de façon spontanée (photochrome de type T) et peut être accélérée par l'exposition à la lumière visible. Historiquement, les dérivés de spiropyranes sont connus pour s'interconvertir entre une forme spiro et une forme mérocyanine. Dans la forme spiro (SP ou SPO), les deux cycles aromatiques sont indépendants électriquement puisqu'ils sont reliés par un carbone tétraédrique orientant ces cycles dans deux plans orthogonaux,

donnant lieu à une forme peu colorée. En revanche, l'isomère ouvert mérocyanine présente une structure plane permettant ainsi la conjugaison des électrons π le long de la molécule, se traduisant par une forte absorption dans le visible. Au cours de l'isomérisation photoinduite, la densité électronique des dérivés spiro est fortement perturbée: il en résulte alors un changement drastique de la polarité de la molécule. En effet, la forme spiro est quasiment neutre ce qui se traduit par un faible moment dipolaire de l'ordre de 4 Debyes. La photocommutation induit la formation de la forme zwitterionique, caractérisée par l'apparition des charges donnant lieu à un fort moment dipolaire ($\mu=18$ Debyes) (**Figure 22**).⁶⁴

Récemment, une étude a montré pour la première fois que ces dérivés sont aussi capables de s'isomériser réversiblement à très basse température entre une forme mérocyanine et une forme allène (**Figure 23**).⁶⁵ Pour ce faire, le 6-hydroxyspiropyrane est isolé dans une matrice de krypton à 15 K. L'isomère spiro (SP) est d'abord converti en isomère mérocyanine (MC) par irradiation à 310 nm. Ensuite, l'irradiation de cette forme colorée à 510 nm entraîne la formation d'une espèce incolore caractérisée par une liaison hydrogène intramoléculaire dont le spectre infrarouge et le spectre d'absorption UV-Vis sont différents de celui de la forme spiro de départ. Ces résultats expérimentaux ont été rationalisés par des calculs théoriques qui ont confirmé la photogénération de l'espèce allène.

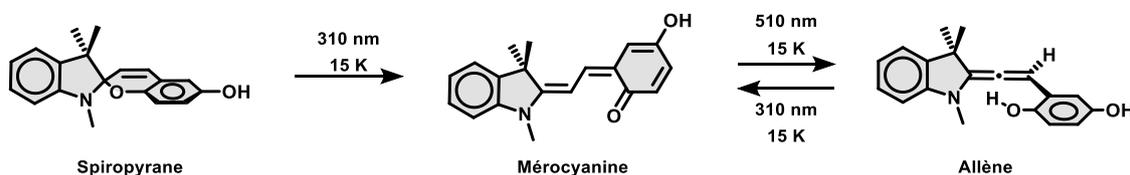


Figure 23: Photoconversion des spiropyranes à 15 K et génération de la forme allène.⁶⁵

La forme spiropyrane et la forme mérocyanine présentent une délocalisation électronique bien différente. Il est alors possible d'imaginer des systèmes dont la conductivité protonique pourrait être modulée par l'utilisation d'un stimulus lumineux. A l'échelle nanométrique, l'équipe de Heinke⁶⁶ a proposé un nanofilm hybride à base de MOF-spiropyrane dont la conductivité protonique est modulée selon l'état du photochrome (**Figure 24**). Dans la forme spiropyrane, le moment dipolaire est de l'ordre de 5 Debyes ce qui favorise le transport des protons dans le système ($2,5 \times 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$) alors que dans la forme mérocyanine zwitterionique, le moment dipolaire atteint la valeur de 16 Debyes et les protons se retrouvent piégés par les liaisons hydrogènes formées. Ceci se traduit par une chute considérable de la conductivité protonique ($3,0 \times 10^{-8} \text{ S.m}^{-1}$) (**Figure 24**). De tels matériaux dont la conductivité protonique est

photomodulable pourraient servir comme membrane ionique intelligente utilisée dans les piles à combustible.⁶⁷

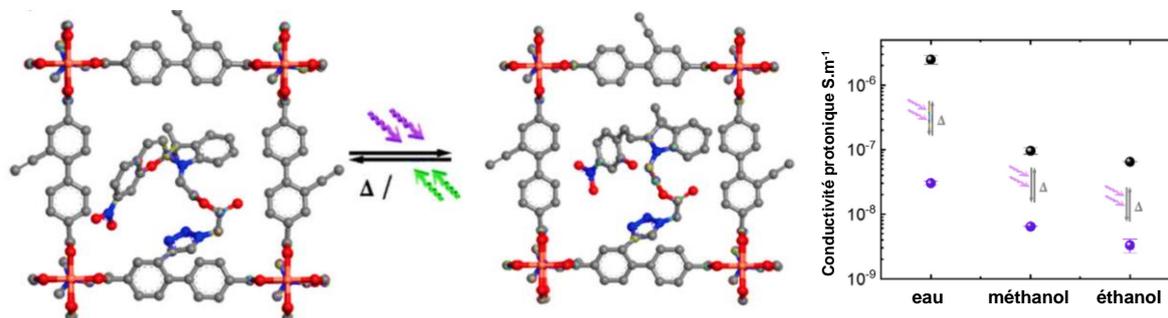


Figure 24: Réaction de photoisomérisation du système hybride MOF-spiropyrane (à gauche), schématisation graphique du changement de conductivité protonique du système MOF-spiropyrane (cercle noir) et MOF-mérocyanine (cercle violet) en fonction du solvant utilisé (à droite).⁶⁶ Reproduit avec la permission de Chemical science. Copyright 2020.

Dans un autre domaine d'application, les spiropyranes ont été utilisés pour élaborer des prototypes de papier réutilisable. La combinaison du changement de couleur et de la grande stabilité thermique des spiropyranes confère à ce photochrome un fort potentiel dans l'impression par lumière ultraviolette.⁶⁸ A cet effet, un papier photochrome a été réalisé à partir d'un dérivé spiropyrane. Le papier sous sa forme incolore a été exposé à la lumière ultraviolette avec un masque afin d'obtenir l'écriture colorée souhaitée puis chauffé à 70 °C afin d'effacer l'écriture (**Figure 25**). De plus, cette étude a montré que l'écriture par lumière ultraviolette permet une grande stabilité thermique de la forme photogénérée et une grande photorésistance.

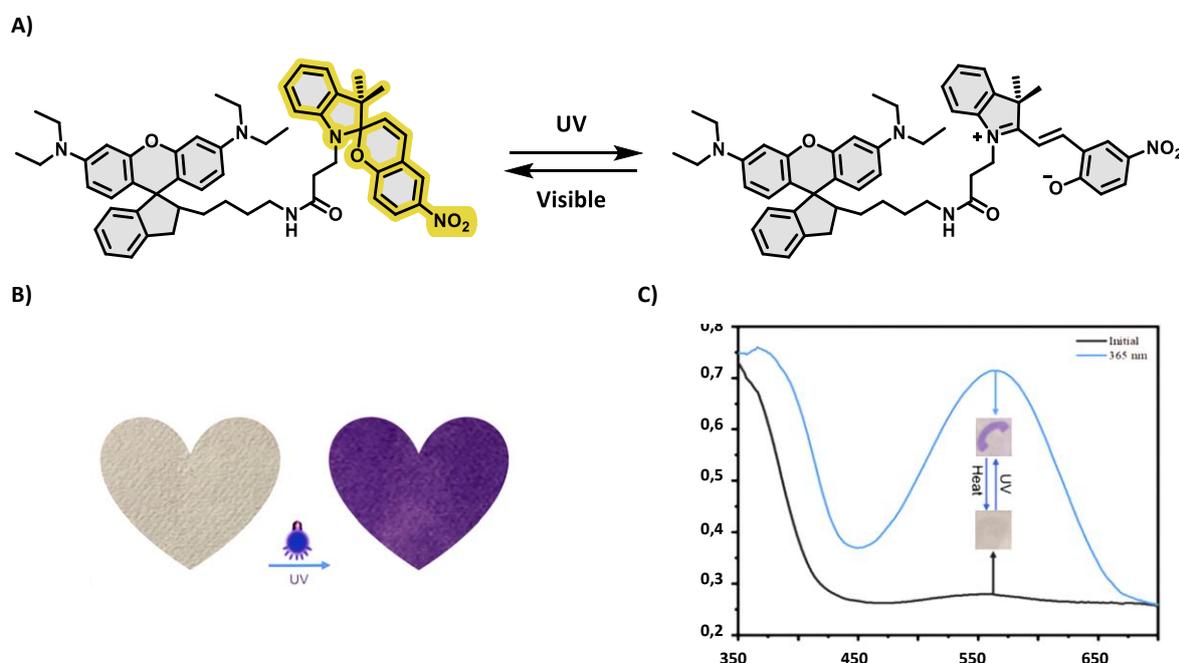


Figure 25: A) Structure d'un dérivé spiropyrane utilisé pour l'application de papier photochromes: B) papier intégrant un dérivé spiropyrane avant (incolore) et après irradiation UV (violet), C) spectre UV-Vis du dérivé spiropyrane utilisé pour l'impression sur papier insert: photo des cycles d'impression UV et d'effaçage thermique).⁶⁸ Produite avec la permission de Materials Chemistry Frontiers. Copyright 2021.

h) Le couple diméthylidihydropyrène / cyclophanediène (DHP/CPD).

Le composé diméthylidihydropyrène (DHP) a été synthétisé pour la première fois par Boekelheide en 1960.⁵⁴ Son comportement photochrome a été étudié par Blatman en 1965,⁶⁹ avant qu'il ne soit exploité de façon intensive par l'équipe de Mitchell.^{70,70,71} Les dérivés de DHP (*trans*- 15,16-diméthylidihydropyrène, dite "forme fermée") (**Figure 26**) ont une structure plane, rigide et aromatique avec un système à 14 électrons π . Ce composé est coloré (verte) et possède deux groupement méthyles ('méthyles internes') situés de part et d'autre du plan de la molécule.

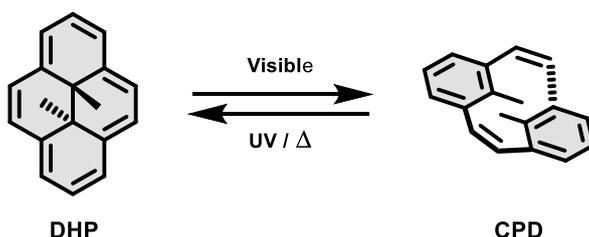


Figure 26: Réaction de photo-isomérisation du système DHP/CPD.⁵⁴

Le dérivé DHP s'isomérisé sous irradiation lumineuse dans le domaine du visible par le biais d'une rupture de la liaison carbone-carbone centrale donnant lieu à la forme cyclophanediène (CPD, dite forme ouverte), définie comme deux groupements phényles non coplanaires portés par deux ponts éthyléniques. L'isomère CPD est peu coloré, il retourne vers la forme DHP par irradiation ultraviolette, ou par réaction thermique. Ce système photochrome constitue un des rares exemples de photochromisme négatif (où la forme stable est la "forme colorée").

La réaction d'isomérisation du CPD vers le DHP est une électrocyclisation à 6 électrons π .⁶⁹ Selon les règles de sélection de Woodward-Hoffmann⁷² pour une réaction concertée, l'électrocyclisation photoinduite est produite suivant un mécanisme conrotatoire, tandis que le processus thermique conduit à un mécanisme disrotatoire. En appliquant cette règle, l'électrocyclisation thermique devrait alors mener au *cis*-10b,10c-diméthylidihydropyrènes. Du point de vue expérimental, le retour thermique du CPD permet de générer le dérivé *trans*-DHP de départ (**Figure 27**), ce qui contredit les règles de Woodward-Hoffmann. L'équipe de Mitchell et Bohne⁷³ a suggéré un mécanisme impliquant un intermédiaire bi-radicalaire pour expliquer ces observations. Ces différents résultats ont été rationalisés par une étude théorique par Bearpark et Robb,⁷⁴ puis confirmés expérimentalement.⁷⁵

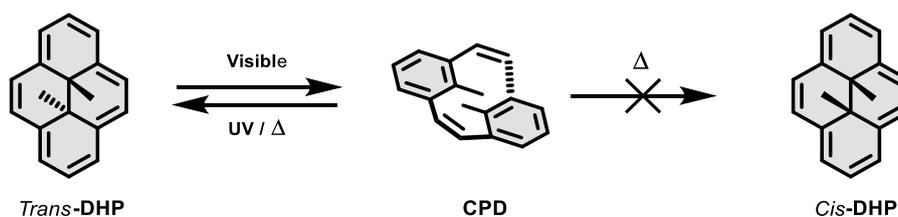


Figure 27: Réaction d'isomérisation du couple DHP/CPD selon les règles de Woodward-Hoffmann.⁷⁵

La photocommutation entre ces deux isomères DHP/CPD est accompagnée par une modification considérable des propriétés électroniques et optiques. Quand le photochrome se présente sous la forme fermée, la molécule est complètement aromatique avec 14 électrons π délocalisés. En revanche, la formation photoinduite de la forme ouverte CPD se traduit par une perte de l'aromaticité du système et l'obtention d'une forme dans laquelle les deux unités aromatiques sont indépendantes électriquement. Cette aptitude a été mise en évidence par le groupe de Wandlowski et notre équipe⁷⁶, afin de moduler les propriétés de transport électronique. La technique expérimentale MCBJ (*Mechanically Controlled Break Junction*) a été utilisée pour mesurer la conductance sur une molécule unique d'une unité DHP substituée par deux groupements pyridine (**Figure 28**). Ces mesures ont révélé une différence considérable de conductivité entre les deux isomères DHP et CPD, ce qui correspond à un rapport ON/OFF de l'ordre de 10^4 (**Figure 28**) largement supérieur aux valeurs mesurées pour d'autres commutateurs moléculaires photochromes tels que les azobenzènes⁷⁷ et les dithiényléthènes.⁷⁸ Ce système a montré également une bonne réversibilité des propriétés électriques lors de l'irradiation lumineuse (état OFF) et thermique (état ON). A travers cet exemple, il apparaît que l'unité DHP peut être envisagée comme un système puissant pour la conception de dispositifs d'électronique moléculaire.

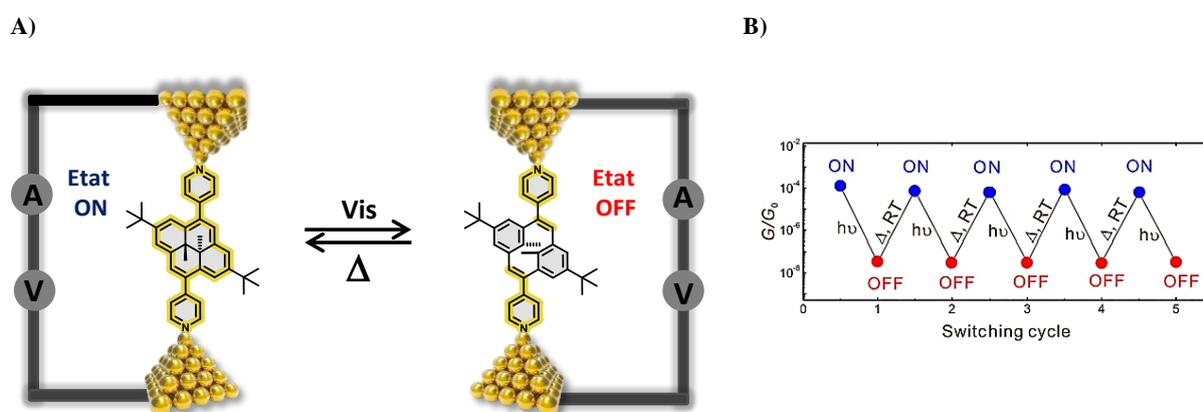


Figure 28: A) Illustration schématique de la jonction électronique des système DHP/CPD, B) représentation de la réversibilité de la conductance entre les états ON et OFF.⁷⁶ Reproduit avec la permission de Journal American of Chemical Society. Copyright 2013.

Dans un autre contexte, l'unité DHP a montré une certaine sensibilité avec le dioxygène de l'air comme démontré dans notre laboratoire. En effet, cette molécule est capable de photosensibiliser le dioxygène triplet, de le stocker et de le relarguer sous forme de dioxygène singulet.⁷⁹

Parmi les agents de production du dioxygène singulet répertoriés dans la littérature, le système DHP/CPD reste l'un des photosensibilisateurs les plus performants du fait de sa particularité de produire du dioxygène singulet à faible énergie, de le stocker sous la forme chimique endoperoxyde et de le libérer sous contrôle thermique. Cette propriété confère un avantage certain pour l'unité DHP comparé à d'autres photosensibilisateurs dans des applications dans le domaine de la thérapie photo-dynamique (**Figure 29**).

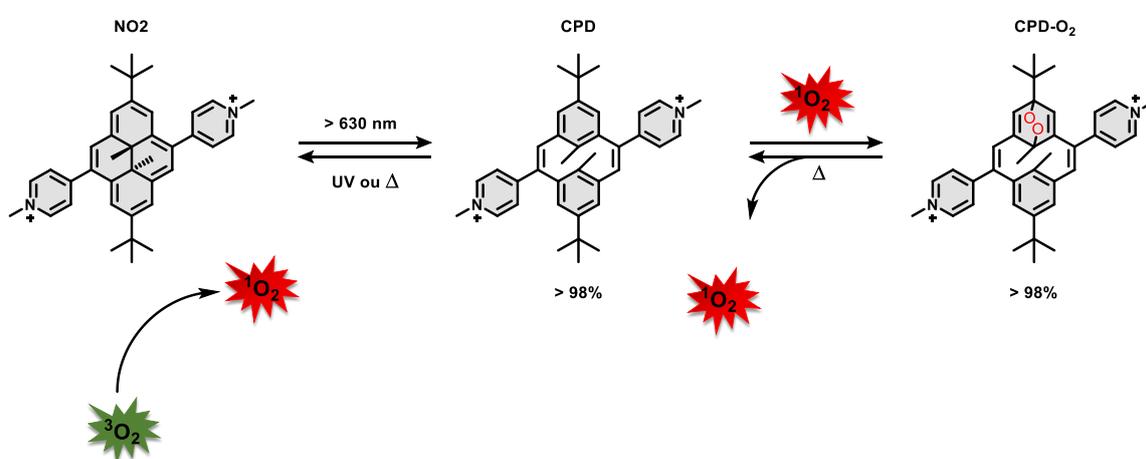


Figure 29: Réaction d'isomérisation et de photosensibilisation de l'oxygène singulet des DHP.⁷⁹

A travers tous ces exemples, les matériaux photochromes démontrent un grand intérêt pour la fabrication de composants et dispositifs intelligents destinés à des domaines d'applications aussi variés que le stockage de l'information ou la biologie, ce qui confirme l'énorme potentiel des matériaux moléculaires.

II. Le système photochrome dithiényléthène

Les dithiényléthènes ont été décrits pour la première fois par Irie et Mohri en 1988, comme étant des espèces pouvant subir de façon réversible une cyclisation photo-induite concertée à 6 électrons π .⁵⁵ Ils constituent à l'heure actuelle les systèmes photochromes les plus prometteurs pour le développement des applications dans le domaine du stockage des données, du fait de leur haute stabilité thermique et leur grande photorésistance⁸⁰.

II.1 Les dithiényléthènes

Les dithiényléthènes, sont construits autour d'une liaison oléfinique carbone-carbone (C=C) substituée par deux groupements aryles vicinaux (**Figure 30**).

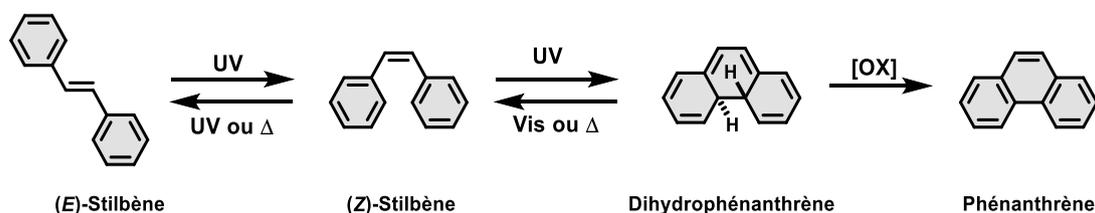


Figure 30: Photochromisme des dérivés de stilbène.⁴³

Le stilbène⁸¹ est l'exemple le plus simple des diaryléthènes, sous irradiation ultraviolette, il s'isomérisé dans un premier temps entre sa configuration (*E*) et (*Z*), puis s'en suit une électrocyclisation pour donner le motif dihydrophénanthrène.⁴³ Cependant, cette forme est peu stable (**Figure 30**):

- Sous atmosphère inerte et dans l'obscurité elle revient rapidement à l'espèce initiale (*(E)*-stilbène).
- En présence d'oxygène, elle s'oxyde spontanément pour donner de façon irréversible le phénanthrène.

Lorsque les atomes de carbone "actifs" des dithiényléthènes (correspondant aux positions 2, 2', 6, et 6' des groupements phényles dans le cas du (*Z*)-stilbène) sont substitués par des groupements méthyles (**Figure 31**), la formation du motif phénanthrène par isomérisation est considérablement diminuée ce qui permet d'obtenir un système photochrome réversible en présence d'oxygène. Cependant, la forme fermée obtenue est peu stable, et revient vers sa forme initiale par irradiation dans le visible ou par relaxation thermique, avec une cinétique rapide ($t_{1/2} = 1,5$ min à 20 °C).⁵⁵

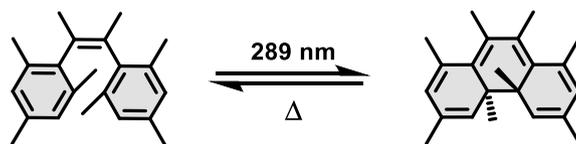


Figure 31: Réaction de photocommutation des stilbènes.⁵⁵

La réaction de photocyclisation des dérivés de stilbènes a été largement utilisée pour synthétiser des systèmes cycliques polyaromatiques. A titre d'exemple, l'équipe de Kellogg a préparé photochimiquement un dérivé benzodithiophène, démontrant que la substitution par des

hétérocycles comme le thiophène, au lieu des groupes phényles, permet de prolonger largement la durée de vie de l'intermédiaire di-hydro (12 h-15 h dans l'obscurité et en absence d'oxygène) (**Figure 32**).⁸²

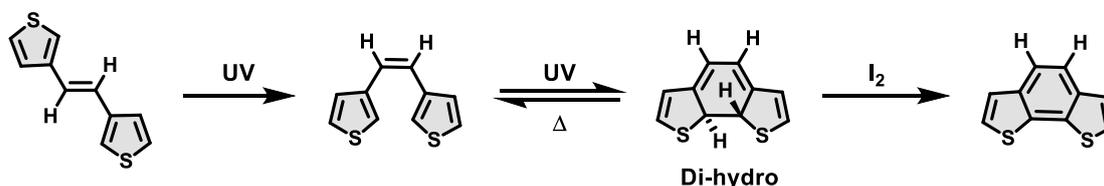


Figure 32: Stratégie de synthèse d'un hydrocarbure polycyclique aromatique par Kellog.⁸²

En s'inspirant des travaux effectués sur les dérivés de stilbènes, Irie et Mohri ont proposé les premiers exemples de dithiényléthènes à photocommutation réversible et stables thermiquement (**Figure 33**).



Figure 33: Premiers dithiényléthènes publiés par Irie.⁵⁵

II.2 Ingénierie moléculaire

Les premiers exemples de dithiényléthènes n'étant pas performants, l'amélioration de leurs propriétés (photocommutation, stabilité thermique, photorésistance...) a nécessité une longue série de modifications et d'optimisations. Les dérivés de stilbène sont connus pour une isomérisation (*E*)/(*Z*), dans le cas des dithiényléthènes, cette isomérisation a été inhibée en remplaçant le pont oléfinique par une double liaison cyclique augmentant ainsi la stabilité thermique de la forme fermée. L'utilisation des cycles à cinq chaînons a été largement favorisée par rapport à d'autres cycles. En effet, en plus d'être inerte chimiquement, il a été montré que l'utilisation de perfluorocyclopentène comme cycle pontant permet d'obtenir à la fois une bonne stabilité thermique de la forme fermée et une absorption à de faibles énergies.⁸³ De même, le cycle fluoré offre une bonne photorésistance et une compatibilité avec la plupart des solvants.^{84,85} Ainsi, la présence de ce motif permet de garantir une planéité de l'isomère fermé, ce qui se traduit par une délocalisation des électrons π plus étendue.

En substituant les atomes de carbone réactifs par des groupements méthyles, il est possible d'éviter la réaction de déshydrogénation de la forme fermée et rendre ainsi la molécule plus stable thermiquement et photorésistante. Un autre paramètre important à prendre en considération est le type de cycle aryle utilisé. En effet, lors de l'isomérisation des dithiényléthènes, le passage de la forme ouverte vers la forme fermée est accompagné par une perte de l'aromaticité (**Figure 34**). Lorsque l'énergie de stabilisation aromatique du groupement aryle est grande, l'isomère fermé est déstabilisé et l'énergie d'activation de la réaction de rétrocyclisation est diminuée (**Tableau 1**).⁸⁶

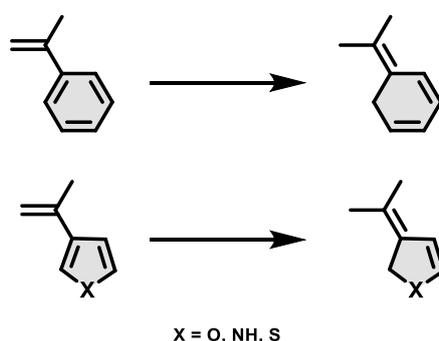


Figure 34: Changement structural du groupement aryle lors de la réaction de cyclisation.⁸⁶

Tableau 1: Energie de stabilisation aromatique des groupements aryles et leurs temps de demi-vie de la forme fermée.⁸⁶

Type d'aryle	Energie de stabilisation aromatique (kcal/mol)	Photochrome correspondant	$t_{1/2}$ (min)
Phényl	27,7	1,2-diphényléthène	1,5
Pyrrolyl	13,8	1,2-di(3-pyrrolyl) éthène	32
Furyle	9,1	1,2-di(3-difuryl) éthène	> 720
Thiényle	4,7	1,2-di(3-thiényl) éthène	> 720

A partir de ces différentes observations, il apparaît que l'introduction des groupements aryles hétérocycliques ayant une faible énergie de stabilisation aromatique, augmente de façon drastique la durée de vie de la forme fermée, permettant d'obtenir des dithiényléthènes thermiquement stables.

II.3 Mécanisme de la réaction de cyclisation et rétrocyclisation des dithiényléthènes

II.3.1 Aspect théorique du mécanisme

L'isomérisation des dithiényléthènes consiste en une cyclisation à l'état excité, peuplé après irradiation lumineuse. Le photochrome commute entre une forme dite ouverte peu colorée et une forme fermée colorée. La réaction inverse peut se faire par irradiation lumineuse dans le domaine visible ou bien par relaxation thermique (**Figure 35**).

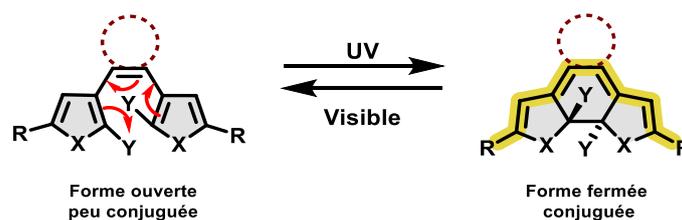


Figure 35: Réaction d'isomérisation des dithiényléthènes.

La réaction de photocommutation des dithiényléthènes est basée sur une électrocyclisation concertée à six électrons π obéissant aux règles de Woodward-Hoffman.⁷² Au vue de la symétrie des orbitales π du motif 1,3,5 hexatriène à l'état excité, le processus thermique s'effectue *via* un mécanisme disrotatoire, tandis que la voie photochimique est réalisée selon un mécanisme conrotatoire (**Figure 36**). Cependant, des calculs théoriques ont révélé que la grande barrière énergétique entre les deux formes isomères empêche la cyclisation par voie thermique et seul le processus photochimique permet d'obtenir efficacement le produit de cyclisation (**Tableau 2**).⁸⁶

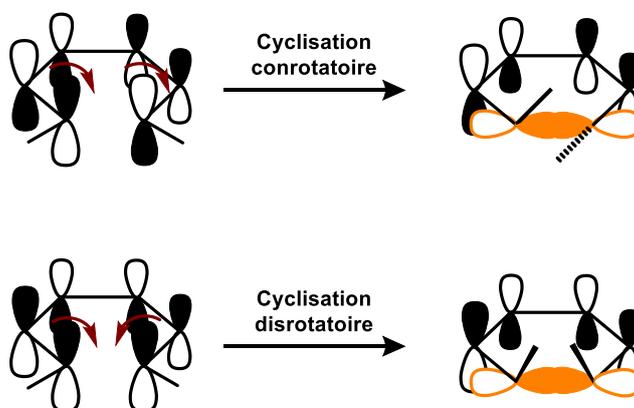


Figure 36: Mécanisme de cyclisation du motif 1,3,5-héxatriène

Tableau 2: Différence d'énergie entre la forme ouverte et la forme fermée pour une série de diaryléthènes.⁸⁶

Photochrome	Mécanisme disrotatoire ΔE (kcal/mol)	Mécanisme conrotatoire ΔE (kcal/mol)
1,2-diphényléthène	41,8	27,3
1,2-di(3-pyrrolyl) éthène	32,3	15,5
1,2-di(3-difuryl) éthène	27,0	9,2
1,2-di(3-thiényl) éthène	12,1	-3,3

Afin de comprendre le mécanisme de la réaction de photocyclisation et de rétrocyclisation des dithiényléthènes, il est nécessaire de suivre une approche combinant des calculs théoriques et la spectroscopie d'absorption résolue en temps. Premièrement, la spectroscopie d'absorption transitoire a été utile pour déterminer et caractériser les états transitoires excités. Ensuite, les études théoriques ont permis d'interpréter et de rationaliser les données expérimentales résolues en temps. Une première étude photophysique de la réaction de photocyclisation des dithiényléthènes a été effectuée par Irie et Miyasaka en 1994. Par utilisation de la spectroscopie d'absorption transitoire en solution, les auteurs ont montré que dans le cas de l'anhydride 1,2 bis(2,4,5-triméthyl-3-thienyl)maléique, la réaction d'isomérisation s'effectue dans une échelle de temps de l'ordre de la picoseconde.⁸⁷ D'autres études utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire femtoseconde ont montré que le temps caractéristique du processus de photocyclisation des dithiényléthènes est d'environ 90 femtosecondes⁸⁸ et de l'ordre de 120 femtosecondes pour les dithiényléthènes inversés.⁸⁹ Cela, s'applique spécifiquement aux composés cités en références.^{88,89}

Une des premières études théoriques semi-empiriques sur le mécanisme d'ouverture et de fermeture des dithiényléthènes a été accomplie par Kryschi et ses collaborateurs.⁹⁰ Lors de cette étude, les auteurs ont calculé des énergies des états fondamentaux S_0 et des états excités S_1 et S_2 en fonction des coordonnées de la réaction (**Figure 37**) afin d'expliquer leurs résultats expérimentaux obtenus par absorption transitoire pour la fermeture⁹¹ et d'ouverture de cycle photoinduite (**Figure 38**).⁹²

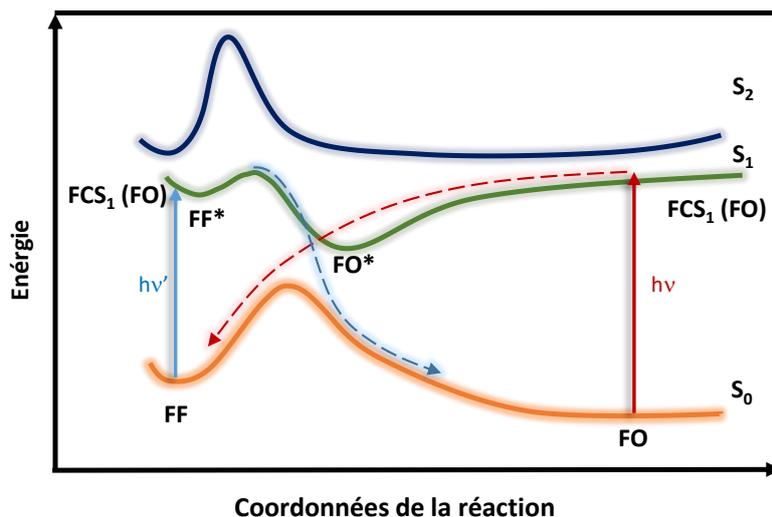


Figure 37: Diagramme d'énergie potentielle des états fondamentaux S_0 et excités S_1 et S_2 .⁹⁰

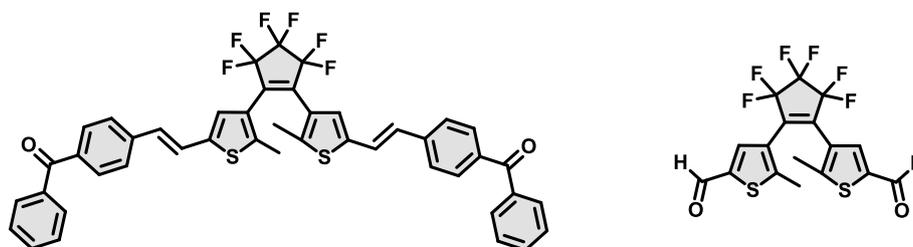


Figure 38: Structure chimique des deux dérivés dithiényléthènes étudiés en spectroscopie d'absorption transitoire.⁹²

Lors de l'irradiation avec de la lumière ultraviolette, l'isomère ouvert est excité vers son état Franck-Condon à l'état excité S_1 ($FCS_1(FO)$) qui subit une relaxation vers un minimum de potentiel FO^* , pour mener ensuite à la forme fermée en 2,3 picosecondes avec un rendement quantique de 0,86. Cette valeur de rendement quantique ainsi que la cinétique rapide de la photoisomérisation peuvent être expliquées par l'absence de barrière d'activation lors de l'isomérisation (**Figure 37**). Pour la réaction de photoréversion, l'excitation de la forme fermée dans le domaine du visible produit un état Franck-Condon à l'état excité S_1 ($FCS_1(FF)$) qui se relaxe vers un minimum de potentiel FF^* , en 1 picoseconde. A partir de cet état excité, la molécule peut se désexciter de façon radiative (émission) ou non radiative vers son état fondamental S_0 (FF), mais peut aussi franchir la barrière énergétique pour conduire à l'isomère ouvert (OF) en 325 picosecondes. Cette barrière énergétique est sans doute la raison de la faible valeur du rendement quantique de ce processus (0,04) et de la cinétique moins rapide comparée à celle de la réaction de cyclisation. Bien que ces calculs d'états excités et de chemin réactionnels soient basés sur des approximations drastiques, ils ont permis de donner une idée générale sur le mécanisme de la photocyclisation et la photoréversion des dithiényléthènes.

En plus des études théoriques basées sur des résultats d'absorption transitoire expérimentaux, la modélisation théorique s'est montrée particulièrement intéressante. On peut citer une étude théorique effectuée par Boggio-Pasqua et ses collaborateurs en 2003,⁹³ qui ont étudié quatre dérivés des dithiényléthènes en utilisant le niveau de théorie CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) pour calculer les surfaces d'énergies potentielles à l'état fondamental et à l'état excité et complétés par des études de dynamique non-adiabatique utilisant la méthode MMVB (Molecular Mechanics Valence Bond) comme approximation du CASSCF. Ce travail a montré l'importance des intersections coniques (IC) pour expliquer les chemins de photoisomérisation. L'intersection conique définissant l'ensemble des points où deux surfaces d'énergies potentielles se croisent, permettant ainsi à des processus non-adiabatiques de se produire.

Dans ce travail, Boggio-Pasqua et ces collaborateurs ont identifié pour le système étudié cinq intersections coniques (**Figure 39**). Parmi celles-ci, l'intersection IC_3 semble particulièrement importante du fait de sa position, c'est la seule qui offre un chemin à la fois vers la forme fermée et ouverte à l'état fondamental.^{96,94}

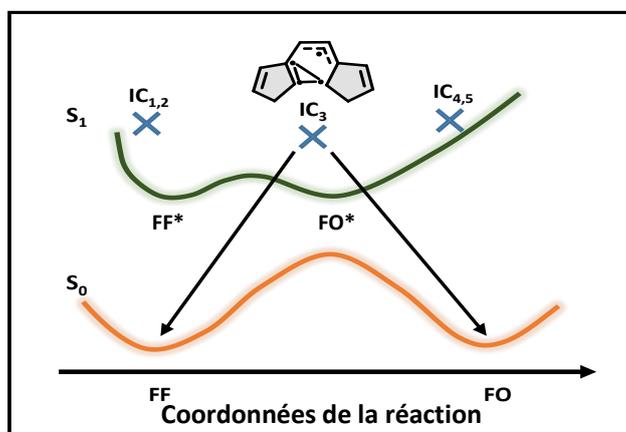


Figure 39: Diagramme d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités des dithiényléthènes.⁹³

L'intersection conique IC_3 est caractérisée par un arrangement triangulaire entre trois électrons non appariés et localisés sur les atomes de carbone des deux cycles à cinq chaînons. (**Figure 39**).

Concernant la réaction de cyclisation, l'excitation par la lumière ultraviolette de la forme ouverte est suivie par une relaxation vers un minimum de potentiel local S_1 FO^* pour rejoindre l'état IC_3 puis conduire à la forme fermée FF à l'état fondamental. L'excitation peut également conduire aux états IC_4 et IC_5 . Dans ce cas, un retour vers la forme fondamentale FO est

envisageable. La rapidité de ce processus (quelques picoseconde), ainsi que l'absence d'une barrière énergétique permettent d'expliquer les valeurs élevées du rendement quantique de cyclisation des dithiényléthènes.⁹⁶

Pour la réaction d'ouverture de cycle, l'irradiation par la lumière visible produit un état excité qui relaxe vers un minimum de potentiel local S_1 FF*. Dans cet état, un franchissement de la barrière d'activation peut avoir lieu pour rejoindre l'intersection conique IC_3 puis conduire à la forme ouverte FO à l'état fondamental. L'excitation peut aussi produire un déclin vers les états IC_1 et IC_2 , qui est suivi par un retour à l'état fondamental FF.

Récemment, l'équipe de Faraji,⁹⁷ a étudié le mécanisme de la photocyclisation et de la photoréversion d'un dérivé de dithiényléthènes non symétriques en utilisant la méthode SF-TDDFT (Spin-Flip Time Dependent Density Functional Theory). Les auteurs ont démontré comment la symétrie des dithiényléthènes peut affecter le rendement quantique d'isomérisation. Cette méthode de calcul a montré d'excellents résultats en reproduisant les géométries et les caractéristiques rapportées auparavant sur les dithiényléthènes. Ceci suggère que la méthode SF-TDDFT peut être une alternative efficace et peu coûteuse pour étudier des systèmes complexes.

II.3.2 Cyclisation via l'état triplet

La réaction de photocyclisation des dithiényléthènes est généralement considérée comme limitée à l'état excité singulet. Peu d'études ont été consacrées au rôle des états excités triplets peuplés par croisement intersystème à partir des états singulets excités, ou par une photosensibilisation. La première étude de l'implication des états triplets dans la photocyclisation des dithiényléthènes a été publiée par De Cola et ses collaborateurs sur des complexes photochromes de ruthénium.⁹⁵ Dans le cas du ligand libre, la photocyclisation du cœur dithiényléthène s'effectue à partir de la transition π - π^* à l'échelle de la picoseconde (**Figure 40**). Le rendement quantique de cette isomérisation est de 0.72 en présence d'oxygène ou sous argon démontrant que cette cyclisation est insensible à la présence d'oxygène.

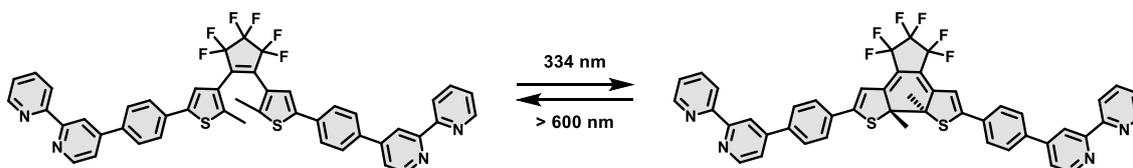


Figure 40: Photocyclisation des ligands dithiényléthènes étudiés par De Cola et al.⁹⁵

Pour le complexe de ruthénium (**Figure 41**), la réaction de fermeture de cycle peut être réalisée selon deux voies. La première voie consiste à irradier le système par de la lumière ultraviolette ($\lambda_{\text{irr}} \approx 334 \text{ nm}$) pour atteindre l'état singulet $\pi\text{-}\pi^*$ centré sur l'unité photochrome avec une efficacité de 0.88 sous argon et de 0.37 en présence d'oxygène. La deuxième voie consiste à photocycliser l'unité photochrome à partir de la transition MLCT du ruthénium par irradiation dans le visible ($\lambda_{\text{irr}} \approx 450 \text{ nm}$) avec un fort rendement quantique d'isomérisation (0.80 sous argon). Cette isomérisation est dépendante de la présence d'oxygène (rendement quantique d'isomérisation de 0.38): ceci indique que la réaction de photocyclisation se produit à partir de la transition ^3IL peuplée par un transfert d'énergie à partir de l'état triplet $^3\text{MLCT}$ du complexe de ruthénium (**Figure 42**).

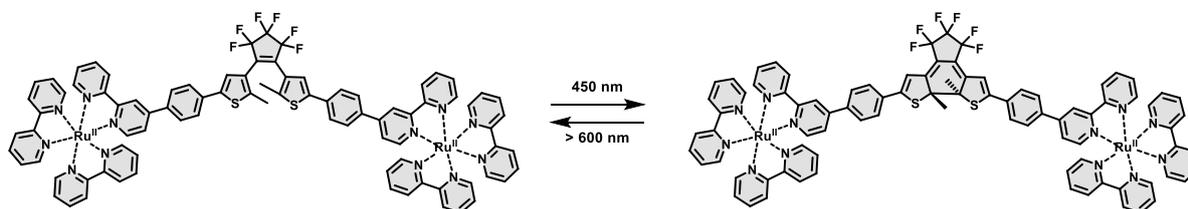


Figure 41: Photocyclisation du complexe de ruthénium-dithiényléthène.⁹⁵

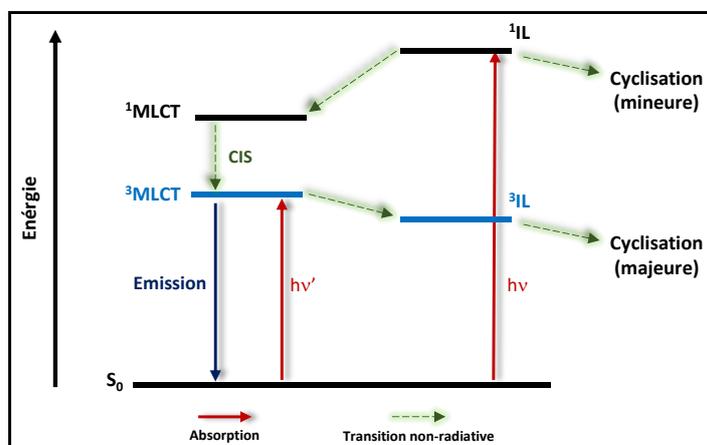


Figure 42: Mécanisme de photocyclisation du complexe de ruthénium-dithiényléthène.

L'équipe de De Cola a étendu cette propriété à un complexe hétéronucléaire ruthénium (II)-osmium (II).⁹⁸ De la même façon que son analogue homonucléaire, ce complexe s'isomérisé entre sa forme ouverte et sa forme fermée par irradiation ultraviolette (Transition ^1IL) ou par irradiation dans le visible *via* une conversion inter système entre $^3\text{MLCT}$ et ^3IL (**Figure 43**).

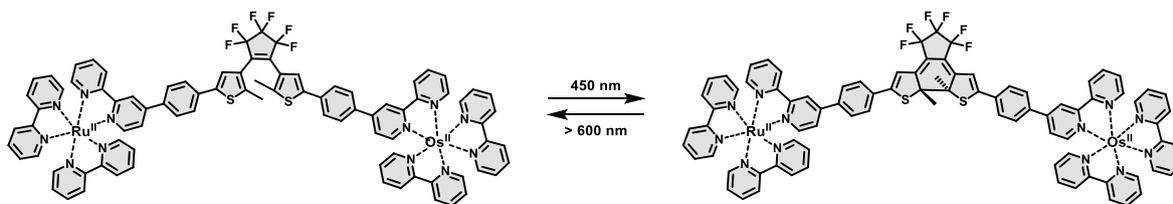


Figure 43: Photocommutation du complexe dithiénylène Ru (II)-Os (II).⁹⁸

La cyclisation des dithiénylènes *via* un état triplet a été aussi mise en évidence pour un complexe de rhénium-(I) à base de phénanthroline,⁹⁹ ou encore pour un autre complexe de ruthénium (II) lié de façon covalente à un motif dithiénylène. En revanche, un tel phénomène est inhibé dans des complexes d'osmium (II) ou de rhénium (I),¹⁰⁰ dans lesquels l'état triplet de la transition ³MLCT possède une énergie plus faible que celle du ³IL propre au ligand photochrome, ce qui ne favorise pas un transfert d'énergie de métal vers le ligand. Dans le même contexte, Indelli et *al* ont démontré que des photochromes purement organiques peuvent également induire la réaction de cyclisation des dithiénylènes par irradiation ultraviolette ainsi que dans le domaine du visible *via* l'état triplet.¹⁰⁰ Dans cet exemple, le photochrome dithiénylène porté par un anhydride maléique (**Figure 44**) est capable de commuter entre sa forme ouverte et fermée par irradiation à 448 nm avec un rendement quantique de 0.33 sous argon. De plus, il a été confirmé qu'en présence d'oxygène l'efficacité de la réaction de photocyclisation subit une diminution ($\Phi_{o \rightarrow c} = 0.22$). L'étude par absorption transitoire, a révélé la formation d'un état transitoire en 8 ns après excitation à 355 nm, qui décroît avec une cinétique de 10 et de 0,3 μ s en absence et en présence d'oxygène respectivement. Il en résulte alors que la réaction de cyclisation peut aussi s'effectuer à partir de l'état triplet du système.

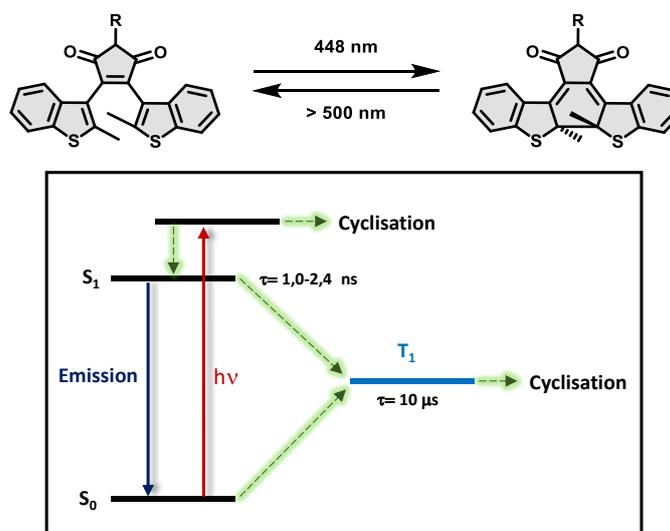


Figure 44: Réaction de photocommutation (haut), mécanisme de photocyclisation *via* l'état triplet (bas).¹⁰⁰

L'équipe d'Irie a démontré que la cyclisation d'un dérivé des dithiényléthènes en présence d'un fluorophore (pérylènebisimide) pouvait être effectuée *via* le peuplement d'un état triplet. L'équipe de Hecht¹⁰¹ a aussi montré une contribution de l'état triplet pendant la réaction de photocyclisation des dithiényléthènes liés de façon covalente à un sensibilisateur de l'état triplet (diacétyl). La photoexcitation dans le domaine du visible ($\lambda_{irr} \approx 405$ nm) de la forme ouverte conduit au peuplement d'un état triplet qui entraîne la formation de la forme fermée. Dernièrement, un assemblage hybride de nanocristaux de sulfure de cadmium et de l'acide 3-phénanthrène carboxylique a été utilisé comme photosensibilisateur de l'état triplet pour photoinduire la réaction de cyclisation d'une série de dérivés de dithiényléthènes à l'état solide (**Figure 45**).¹⁰²

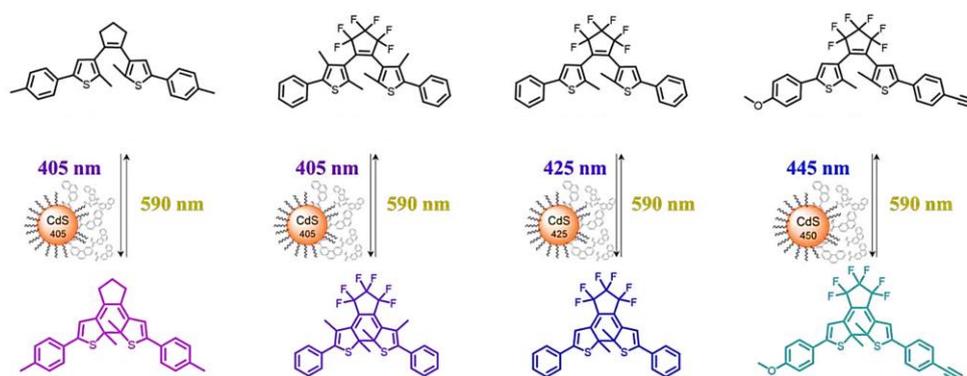


Figure 45: Réaction de photoisomérisation des dithiényléthènes induit par la lumière visible.¹⁰² Reproduit avec la permission de Journal of Materials Chemistry C. Copyright 2022.

Ces exemples sont représentatifs d'une nouvelle stratégie très encourageante pour élaborer des dispositifs électroniques photocommutables par la lumière visible, ce qui représente une source d'actionnement non invasive utilisable notamment dans le domaine médical (thérapie photodynamique).

III. Propriétés des dithiényléthènes

III.1 Stabilité thermique

La stabilité thermique des dérivés dithiényléthène est l'un des avantages essentiels des performances de ces composés. Au moins trois facteurs contrôlent la stabilité thermique:

1) L'énergie de stabilisation aromatique des groupements aryles latéraux. Comme indiqué précédemment, lors de l'isomérisation des dithiényléthènes, le passage de la forme ouverte vers la forme fermée est accompagné d'une perte de l'aromaticité des groupements aryles. En effet,

lorsque l'énergie de stabilisation aromatique des groupements aryles est grande, l'isomère fermé est déstabilisé et l'énergie d'activation de la réaction de rétrocyclisation est réduite (**Figure 46**).

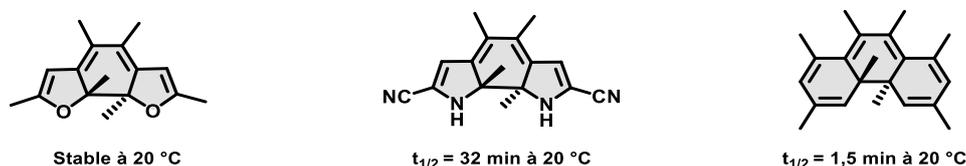


Figure 46: Temps de demi-vie de la forme fermée selon le type de cycle aryle.¹⁰³

2) La nature des substituants autour des groupements aryles latéraux. Les substituants électroattracteurs ont tendance à diminuer le temps de demi-vie des formes fermées correspondantes. Ceci est dû à l'affaiblissement de la liaison simple carbone-carbone entre les carbones réactifs.¹⁰⁴ Ainsi, l'équipe de Lehn¹⁰⁴ a rapporté un temps de demi-vie de 247 min pour un dérivé dithiényléthène comportant deux groupements attracteurs méthylpyridinium, à 60 °C dans l'acétonitrile, comparé à son homologue pyridine qui est stable dans le benzène (**Figure 47**).

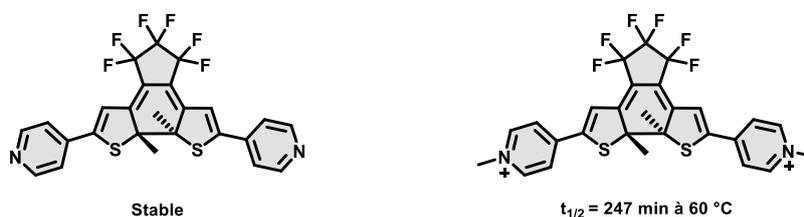


Figure 47: Le temps de demi-vie de la forme fermée des dithiényléthènes portant une pyridine et un pyridinium.

3) L'encombrement stérique autour des atomes de carbone photoactifs. La substitution des atomes de carbones photoactifs par des groupements encombrants ont tendance à réduire drastiquement l'énergie d'activation de la réaction de réversion, L'équipe de Seiya a mesuré un temps de demi-vie de 0,33 heure à 100°C d'un dérivé dithiényléthène ayant des substituants isopropyles, alors que son analogue éthylé possède un temps de demi-vie de l'ordre de 40 heures, voire une stabilité thermique encore accrue pour le composé de référence possédant des groupements méthyles (**Figure 48**).¹⁰⁵

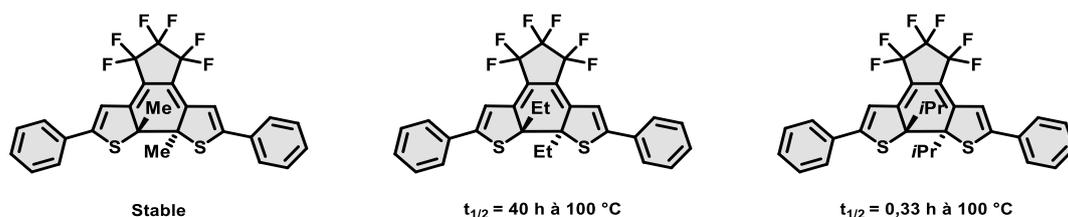


Figure 48: Temps de demi-vie de dérivés dithiényléthènes selon les substituants des carbones réactifs.

III.2 Photorésistance

La résistance à la fatigue est une propriété nécessaire pour l'utilisation des composés photochromes dans divers champs d'applications. Bien qu'un nombre important de photochromes ait été rapporté, les composés qui peuvent répéter des cycles de coloration/décoloration photoinduits plus de 1000 fois sont limités. Certains exemples de dithiényléthènes peuvent effectuer plus de 14000 cycles de photocommutation en solution,⁸³ et près de 30000 cycles à l'état cristallin.¹⁰⁶ Une telle cyclabilité a pu être obtenue en supprimant les réactions secondaires et indésirables comme l'oxydation de la forme fermée. Afin d'améliorer la résistance à la fatigue, il est nécessaire de comprendre son mécanisme. En 2000 l'équipe d'Irie a montré qu'une irradiation prolongée (20 min) d'un dérivé des dithiényléthènes entraîne la formation de deux produits secondaires (**Figure 49**). Ces deux produits ont été isolés et caractérisés par des méthodes spectroscopiques et par diffraction des rayons X.³⁷ Un mécanisme a été proposé afin de comprendre la formation du produit secondaire majeur (**Figure 50**). Le mécanisme proposé consiste en une coupure homolytique de la liaison C-S de la forme fermée, suivi d'une migration du radical le long du système π conjugué pour former le sous-produit caractérisé par les trois cycles condensés.¹⁰⁷ Ce mécanisme a été rationalisé par une étude théorique.¹⁰⁸

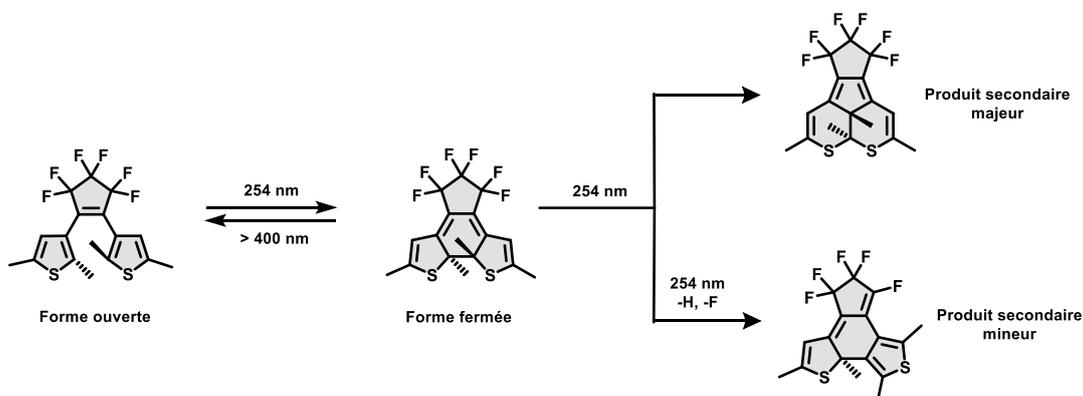


Figure 49: Réaction de formation des produits secondaires lors de la photoisomérisation des dithiényléthènes.³⁷

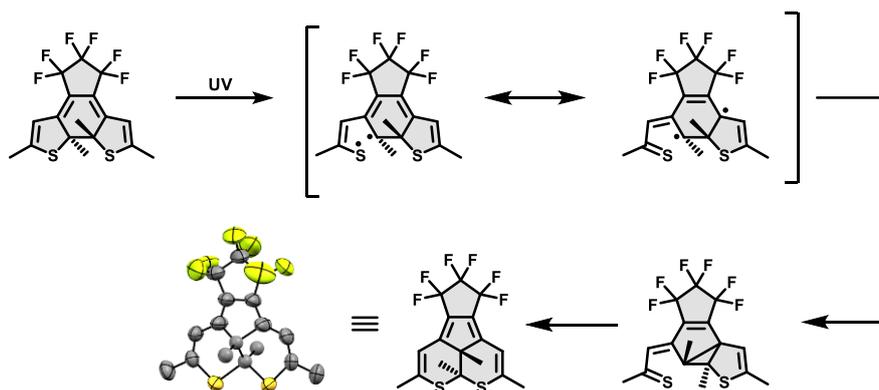


Figure 50: Mécanisme de formation du produit secondaire majeur lors de la photoisomérisation des dithiényléthènes.³⁷

La formation de ce produit secondaire a été largement réduite en substituant les groupements aryles latéraux par des groupements électroattracteurs tel que le paratriméthylphényle (et le parapentafluorosulnylphényle (**Figure 51**). L'équipe de Hecht a montré également que seulement l'irradiation ultraviolette de l'isomère fermé est responsable de la formation du produit secondaire.¹⁰⁹

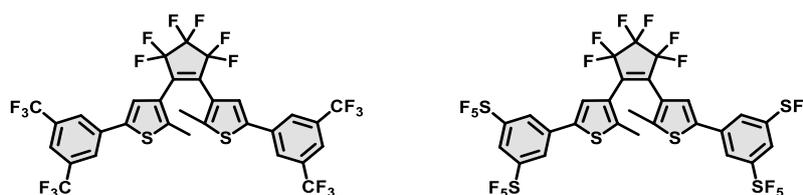


Figure 51: Structure des dithiényléthènes publiés par Hecht ayant une bonne photorésistance.¹⁰⁹

Par ailleurs, les systèmes photochromes sont connus de façon générale pour leur réactivité avec le dioxygène de l'air. Plusieurs études ont rapporté la formation d'endopéroxyde avec les dithiényléthènes et une photogénération de l'oxygène singulet.¹¹⁰ Cette réactivité vis-à-vis du dioxygène entraîne une dégradation des systèmes, diminuant alors la fatigue des processus de photocommutation (**Figure 52**).¹¹¹

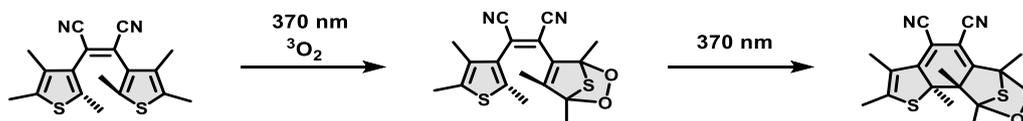


Figure 52: Réaction de formation photochimique de l'endopéroxyde.¹¹⁰

La résistance à la fatigue des dithiényléthènes a été améliorée en décorant les positions externes des cycles thiophènes. Par exemple, une grande photostabilité a été obtenue en remplaçant les cycles thiophènes par des groupements benzothiophène, réduisant ainsi leur sensibilité vis-à-vis de l'oxygène.⁸³

Une bonne photorésistance associée à une grande stabilité thermique des deux isomères d'un système photochrome sont en effet des éléments indispensables pour construire des dispositifs électroniques. Ainsi, grâce à ces deux facteurs, en 2020 un dérivé des dithiényléthènes a été employé pour construire un semi-conducteur organique dans lequel le rapport ON/OFF du courant a été trouvé supérieur à 50. Ces matériaux ont montré également une excellente réversibilité photochimique et une grande photo et électrorésistance.¹¹²

III.3 Photocommutation à l'état cristallin

L'utilisation de matériaux photochromes comme dispositifs photoniques nécessite une commutation photochimique à l'état solide et une bonne stabilité thermique des différents isomères. Parmi les composés photochromes rapportés, peu d'entre eux présentent une photocommutation en phase cristalline et, dans la plupart des cas, les isomères photogénérés sont thermiquement instables.

Outre la photocommutation en solution, les dithiényléthènes présentent également un photochromisme à l'état cristallin. En particulier les dithiényléthènes portant le perfluorocyclopentène peuvent s'isomériser de façon réversible en phase cristalline.¹¹³ Au contraire des autres photochromes, les dithiényléthènes ne présentent pas un grand changement géométrique lors de la réaction de photocommutation ce qui favorise la réaction photochimique à l'état cristallin.

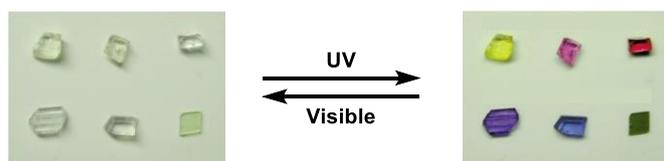


Figure 53: Photochromisme des dithiényléthènes à l'état cristallin.¹⁰³ Reproduit avec la permission de Chemical Review. Copyright 2014.

Lors de l'irradiation ultraviolette, les cristaux incolores virent au jaune, rouge, vert ou au bleu selon leur structure moléculaire et le retour vers leur coloration initiale se fait par irradiation avec de la lumière visible (**Figure 53**).¹⁰³ Les cycles de coloration / décoloration photoinduits

des cristaux peuvent être répétés plus de 30000 fois sans dégradation des propriétés de photocommutation ni de la forme des cristaux, ce qui démontre une excellente photorésistance de ces systèmes à la fatigue à l'état cristallin.¹⁰⁶ Irie et ses collaborateurs ont aussi observé une corrélation entre le rendement quantique de la réaction de photocyclisation en phase cristalline et la distance entre les atomes de carbone réactifs. En effet, en plus d'avoir des cristaux uniquement de la forme antiparallèle, une distance de moins de 0,42 nm entre les deux carbones réactifs est nécessaire pour que la réaction photochimique ait lieu.¹¹⁴ Ces observations ont été rationalisées par des calculs DFT: au-delà de cette distance les atomes de carbone réactifs sont trop éloignés les uns des autres à l'état excité ce qui inhibe la photocyclisation.¹¹⁵ Néanmoins, certains exemples des dithiényléthènes ont montré un photochromisme à l'état solide même si la distance entre les deux carbones est mesurée à plus de 0,42 nm.¹¹⁶

Grâce à leurs propriétés de photoisomérisation à l'état cristallin, les dithiényléthènes ont été sélectionnés pour concevoir des matériaux solides fluorescents photocommutables. Typiquement dans l'exemple présenté ci-dessous, l'équipe de Fukaminato¹¹⁷ a étudié un dithiényléthène décoré par une unité émissive afin de photomoduler les propriétés de fluorescence de ce système à l'état cristallin (**Figure 54**).

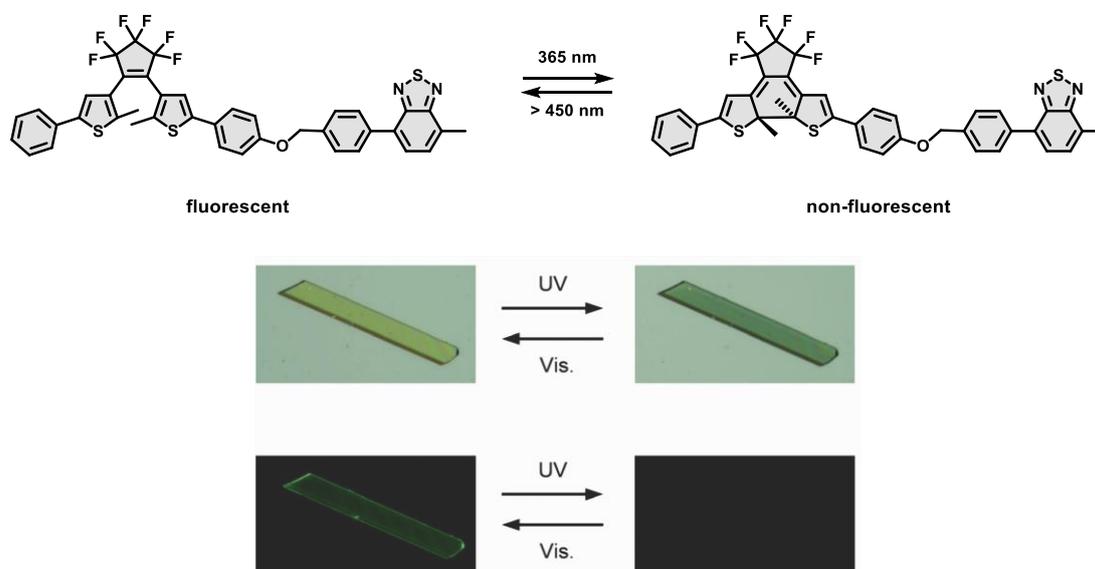


Figure 54: (haut) Réaction de photoisomérisation des dérivés de dithiényléthènes fluorescents, (milieu) image de la photoisomérisation à l'état cristallin, (bas) image de fluorescence lors de la photoisomérisation à l'état cristallin.¹¹⁷ Reproduit avec la permission de Chemical Communications. Copyright 2019.

III.4 Photoisomérisation dans le visible

Un enjeu majeur dans le développement des molécules photochromes est la production de systèmes capables d'effectuer une réaction photochimique réversible en utilisant seulement la lumière visible. En effet, l'irradiation à de faibles longueurs d'onde (UV) est limitée par la pénétration insuffisante de la lumière dans les dispositifs optiques et dans les tissus biologiques, et génère des sous-produits qui peuvent causer une dégradation des matériaux. Depuis des années, beaucoup d'efforts ont été réalisés afin de synthétiser des photochromes isomérisables uniquement par la lumière visible. Pour y parvenir, plusieurs stratégies ont été utilisées, notamment l'extension des systèmes π conjugués,¹¹⁸ l'utilisation de photosensibilisateurs de l'état triplet (voir section II.3.2 d'introduction), l'absorption à plusieurs photons¹¹⁹ ou encore le transfert de proton intramoléculaire.¹²⁰

Le groupe du Professeur Irie¹²¹ a mis en évidence l'extension des systèmes π conjugués, afin de synthétiser des dithiényléthènes capables de s'isomériser réversiblement par la lumière visible. L'ingénierie moléculaire suivie par les auteurs est basée sur l'élongation du système conjugué du motif 1,3,5-héxatriène de la forme ouverte, par introduction d'un groupement aromatique perylène monoimide sur un des carbones actifs du cœur photochrome séparé par un groupement acétylène, puis l'oxydation de l'atome de soufre (**Figure 55**). Ce photochrome commute quantitativement entre ces formes ouverte et fermée par irradiation à 560 nm et retourne à son état initial par irradiation à 405 nm.

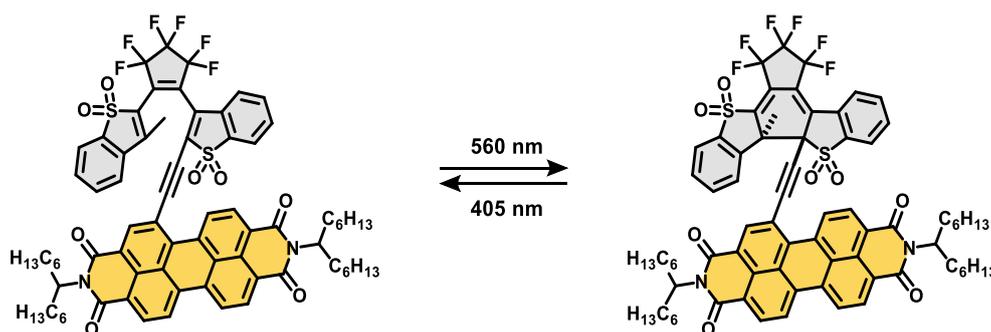


Figure 55: Réaction d'isomérisation photoinduite par la lumière visible.¹²¹

En suivant la même stratégie, le Professeur Guo¹¹⁸ et ses collaborateurs ont rapporté un exemple de dithiényléthène dont le système π conjugué contient une unité BF_2 ce qui permet de réduire l'écart d'énergie entre les orbitales frontalières HOMO-LUMO tout en gardant une planéité du motif π conjugué (**Figure 56**). Dans cet exemple, la photocommutation entre l'état ouvert et fermé a pu être réalisée par irradiation à de faibles énergies (530 nm et 810 nm).

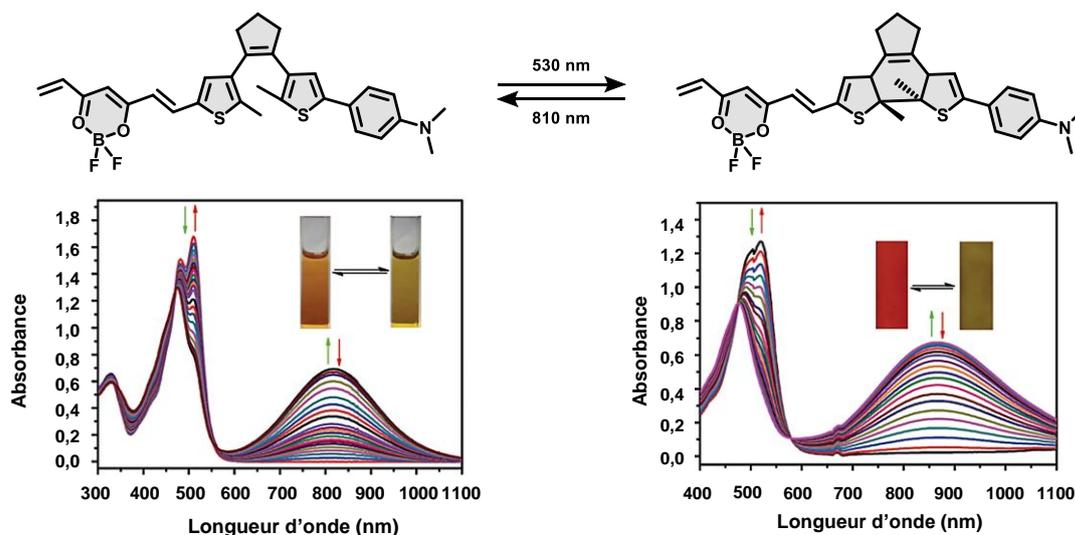


Figure 56: Photocommutation par la lumière verte et proche infrarouge (haut), spectre UV-Vis du photochrome dans le toluène (bas à gauche), spectre UV-Vis du photochrome dans un film PMMA (bas à droite).¹¹⁸ Reproduit avec la permission de Chemical Communications. Copyright 2019.

Une autre approche pour photosensibiliser les dithiényléthènes par la lumière visible a été proposée par Zhu. Cette méthode consiste à fonctionnaliser des dithiényléthènes par un système capable d'effectuer un transfert de proton intramoléculaire et d'induire un décalage des bandes d'absorption vers le rouge. En 2019, ce même groupe a étudié un système photochrome couplé à une base de Schiff pour lequel le transfert de proton intramoléculaire peut induire une photocyclisation à de grandes longueurs d'ondes.¹²⁰ En solution et dans sa forme ouverte, ce système subit un transfert de proton de l'atome d'oxygène vers l'atome d'azote, caractérisé par une absorption vers 450 nm. L'excitation de la forme ouverte à 450 nm induit alors la photocyclisation pour donner la forme fermée correspondante avec un rendement quantique de cyclisation de 46,5%. La réaction retour s'effectue par irradiation à 600 nm avec un rendement de 7,3%. Cette stratégie a été étendue à une matrice polymérique et a démontré une bonne efficacité même dans un gel (**Figure 57**).

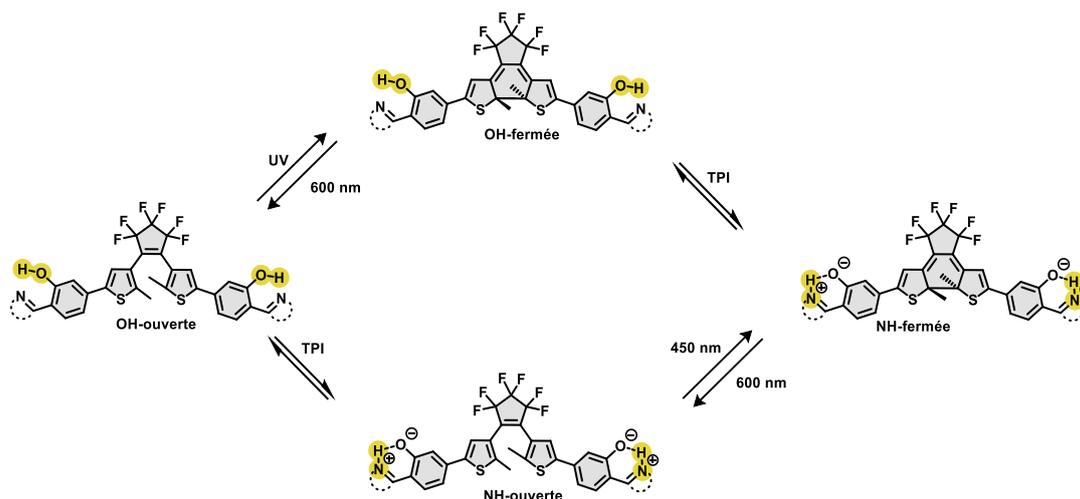


Figure 57: Réaction de photoisomérisation des dithiényléthènes combinant un transfert de proton intramoléculaire.¹²⁰

III.5 Propriétés électrochimiques

Les molécules commutables telles que les dithiényléthènes ont le potentiel d'être utilisées pour développer des matériaux multifonctionnels, dont les propriétés peuvent être contrôlées par l'utilisation de plusieurs stimuli externes. Les photochromes de la famille des dithiényléthènes ont l'avantage de s'isomériser sous l'action d'un stimulus électrochimique en plus de la lumière.

III.5.1 Réaction d'ouverture oxydante

Le premier exemple de dithiényléthène introduisant l'ouverture électrochimique du cycle a été rapporté par Kawai en 1995. Les auteurs ont montré que la forme ouverte du photochrome (Z)-1,2-dicyani-a,2-bis(2,4,5-triméthyl-3-thienyl)éthène pouvait être obtenue en oxydant sa forme fermée correspondante (**Figure 58**).¹²²

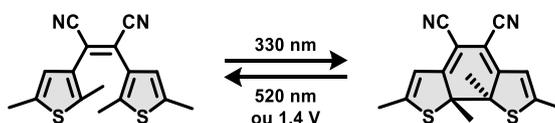


Figure 58: Réaction de cycloréversion oxydante.¹²²

La formation électrochimique de la forme ouverte a été expliquée selon le mécanisme suivant: l'oxydation de la forme fermée conduit au radical cation de la forme fermée FF^+ , ce dernier est instable, il se transforme spontanément à la forme ouverte radicalaire FO^+ . Un transfert d'électron entre la forme FO^+ et la forme fermée FF a lieu pour donner la forme ouverte neutre et la forme fermée radicalaire FF^+ .

Quelques années plus tard, l'équipe de Branda¹²³ a montré le même comportement électrochimique d'un dérivé de dithiényléthènes dont les atomes de carbone réactifs des cycles thiophènes sont substitués par des thiophènes (**Figure 59**). Dans cette étude, il a été montré que seulement l'oxydation d'une petite quantité de la forme fermée était suffisante pour initier la suite des réactions conduisant à la forme ouverte.

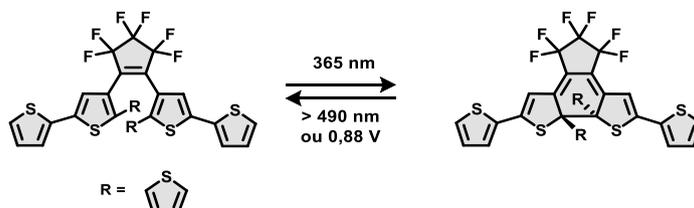


Figure 59: Réaction de cycloréversion oxydante des dithiényléthènes publié par Branda.¹²³

D'autres travaux se sont intéressés à l'étude de la cinétique de l'ouverture électrocatalytique des dithiényléthènes, notamment celui rapporté par le groupe de Fukuzimi.¹²⁴ Ces auteurs ont démontré que les groupements aryles riches en électrons augmentent la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante ($FF^{+} \Rightarrow FO^{+}$) et favorisent la formation de la forme ouverte, tandis que les groupements pauvres en électrons ont tendance à ralentir cette étape.

Par ailleurs, l'équipe de Kawai a particulièrement exploré cette activité électrochimique pour un terarylène dont les atomes de carbone photoactifs sont substitués par des groupements phényles (**Figure 60**). En présence d'un oxydant, la cinétique de la réaction de cycloréversion oxydative a été accélérée 1300 fois. Cette efficacité est due à la présence des groupements phényles, qui accélèrent l'étape cinétiquement déterminante impliquée dans la série réactionnelle d'ouvertures de cycle.¹²⁵

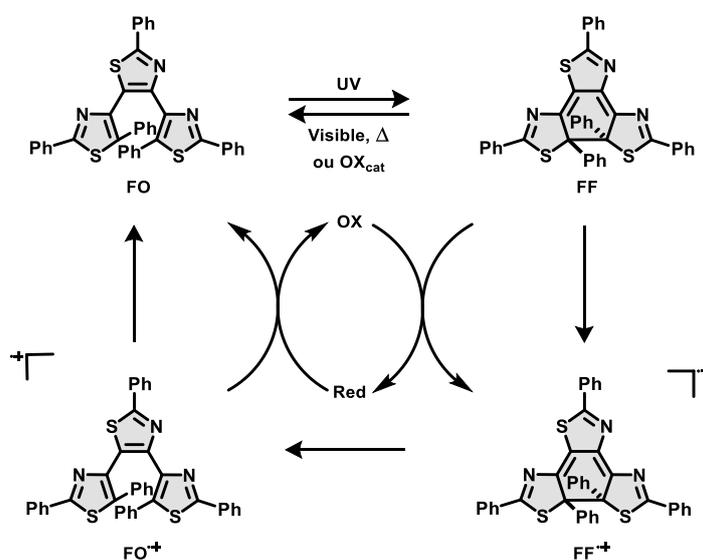


Figure 60: Mécanisme d'ouverture électrochimique de terarylène.¹²⁵

III.5.2 Réaction de cyclisation électrochimique

La réaction de cyclisation électrochimique dans le cas des dithiényléthènes est également possible. Afin de réaliser cette transformation à de faibles potentiels électrochimiques, il est nécessaire d'utiliser des dithiényléthènes fonctionnalisés par de forts groupements électroattracteurs. Cette approche a été exploitée pour divers dithiényléthènes substitués par des groupement attracteurs, notamment *N*-méthylpyridinium,^{126,127} et benzonitrile.¹²⁸

Le groupe de Branda¹²⁷ a été le premier à rapporter la cyclisation électrochimique d'un dérivé de dithiényléthènes comportant deux unités *N*-méthylpyridiniums. En solution et à l'état ouvert, le dithiényléthène bis-*N*-méthylpyridinium subit une réduction irréversible à un électron pour générer la forme FO^{•+} qui s'isomérise naturellement en forme FF^{•+}. Ensuite l'oxydation de celle-ci permet de donner la forme FF. Lors de la réaction de cyclisation électrochimique un sous-produit a été obtenu et attribué par analyse RMN ¹H à la forme fermée *cis* (**Figure 61**).

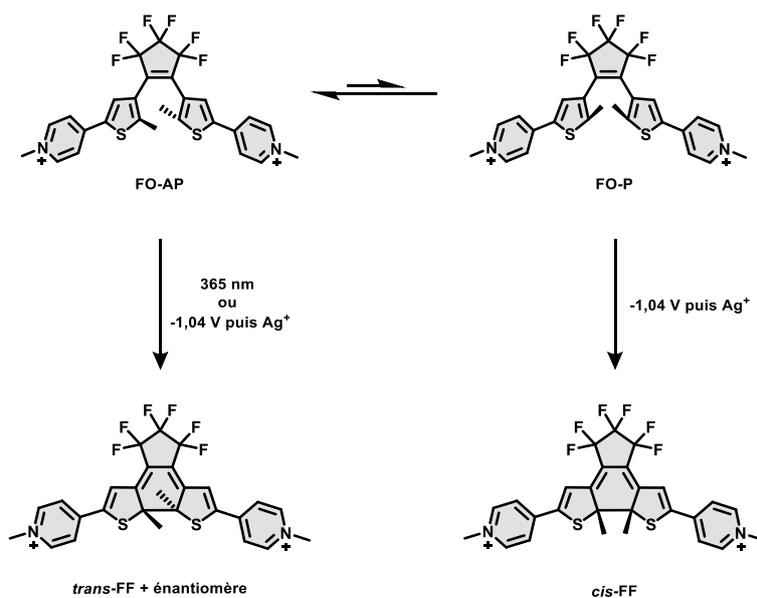


Figure 61: Cyclisation réductrice des dithiényléthène portant des unités *N*-méthylpyridiniums.¹²⁷

La réduction monoélectronique de la forme fermée de ce dérivé DTE portant deux groupements *N*-méthylpyridiniums, était décrite comme la transformation électrochimique entre la forme fermée bicationique et sa forme neutre. Récemment, notre équipe s'est intéressée à l'étude de cette réduction électrochimique.¹²⁹ Dans ce travail, il a été prouvé, qu'après la réduction monoélectronique, la forme radical cation obtenue est métastable. En effet, cette espèce peut subir une succession de réactions électrochimiques pour conduire à un composé possédant un cycle à 7 chaînons, comme présenté dans la (**Figure 62**).

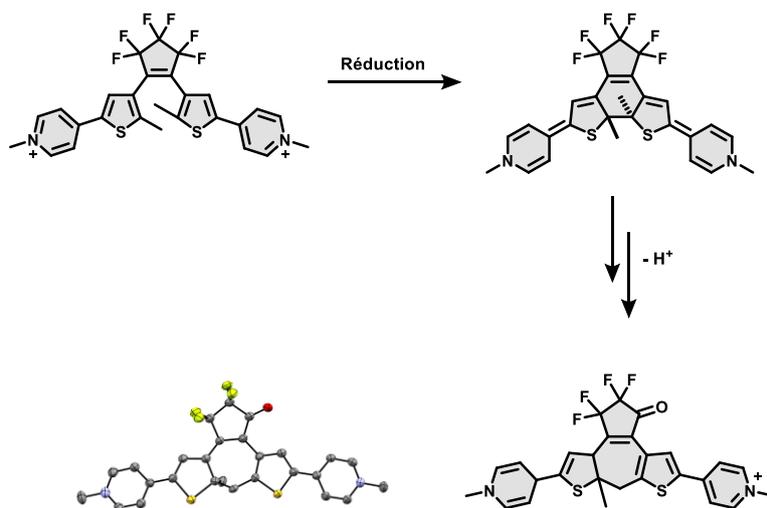
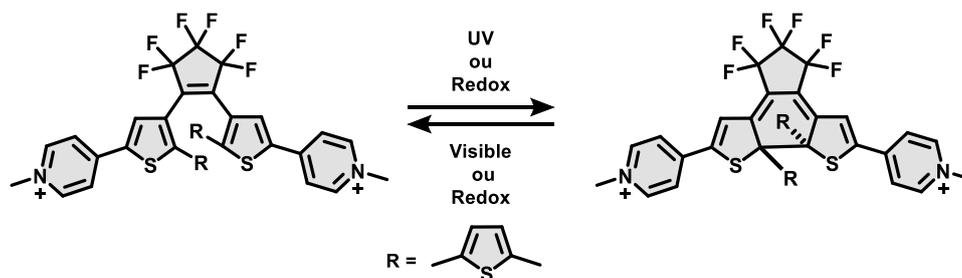


Figure 62: Réaction électrochimique de formation du produit à 7 chaînons.¹²⁹

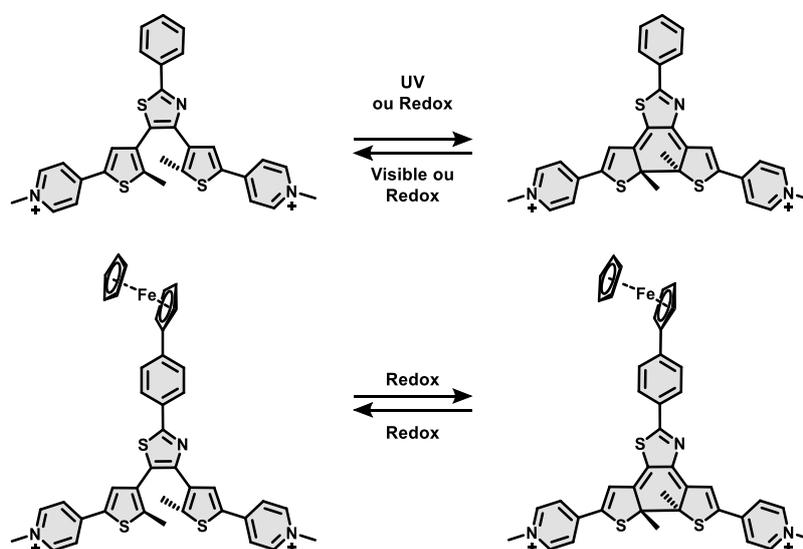
Toujours concernant la réaction de cyclisation, d'autres travaux ont rapporté une version oxydante de cette transformation. Les travaux de Branda¹³⁰ et d'Irie¹³¹ dans le début des années 2000 ont montré que les dithiénylènes substitués par des groupements thiophènes latéraux peuvent subir une électrocyclisation oxydante pour donner leurs formes fermées correspondantes. En parallèle, le groupe de Feringa a montré également que la réaction de cyclisation oxydante dépend principalement des effets électroniques des substituants des groupements aryles et de la nature de l'unité cyclopentène centrale.^{132,133}

III.5.3 Réaction de cyclisation et cycloréversion électrochimique

Tous les systèmes électrochimiques présentés ci-dessus ne peuvent s'isomériser électrochimiquement que dans un seul sens, leur commutation réversible nécessitant la combinaison de deux stimuli optique et électrique. Quelques études ont toutefois rapporté des systèmes dont le comportement électrochrome est bidirectionnel. Le groupe de Branda¹³⁴ propose la substitution du cœur dithiénylène par deux unités *N*-méthylpyridinium et la fonctionnalisation des carbones actifs par des cycles thiophène. Ce composé a montré une isomérisation électroinduite pour la fermeture ainsi que l'ouverture du photochrome (**Figure 63**).

Figure 63: Exemple de dithiényléthène réversiblement électrochrome.¹³⁴

Récemment, le groupe de Yu¹³⁵ a exploité la présence de l'unité *N*-méthylpyridinium dans un terthiazole afin d'induire une réaction de cyclisation et de rétrocyclisation induites par voie électrochimique. Ainsi, la substitution du cycle central thiazolyl par le ferrocène, a permis d'accélérer le processus d'oxydation *via* l'oxydation du centre ferrocène en ferrocinium à des potentiels beaucoup plus faibles comparés à son analogue phényle (**Figure 64**). Néanmoins, le processus de photocommutation entre la forme ouverte et fermée est inhibé par la présence de l'unité ferrocène. En effet, la présence d'un groupement électroniquement riche (ferrocène) et un autre pauvre (pyridinium) confère à la molécule un caractère de transfert de charge, généralement responsable du faible rendement de cyclisation chez les dithiényléthènes.¹³⁶

Figure 64: Exemple de terthiazole bis-*N*-méthylpyridinium réversiblement électrochrome.¹³⁵

A travers ces exemples, nous avons pu constater que les dithiényléthènes possèdent des propriétés uniques pour élaborer des dispositifs électroniques adressables photochimiquement et électrochimiquement. Ainsi, le groupe de Feringa¹³⁷ a exploité cette aptitude des dithiényléthènes en immobilisant un dérivé dithiényléthène sur une surface d'ITO. En utilisant cette surface transparente, il a été montré que ce matériau est capable de commuter de façon réversible photochimiquement et électrochimiquement.

L'ajout d'un stimulus électrochimique confère ainsi aux dithiényléthènes une fonctionnalité accrue pour réaliser des dispositifs multiadressables. Cette propriété d'électrochromisme des dithiényléthènes à l'état solide a été également mise à profit par Willner en 2006 afin de réaliser des mémoires optiques photo et électroactivables.¹³⁸

Toujours à l'échelle moléculaire, l'équipe de Rigaut¹³⁹ a réalisé une jonction moléculaire insérée entre deux électrodes d'or d'un dispositif organométallique photochrome possédant deux unités dithiényléthènes et trois centres métalliques de type ruthénium (II) (**Figure 65**). L'étude de l'influence de la combinaison des différents stimuli a révélé qu'il est possible de moduler la conductivité du fil moléculaire photo et électrochimiquement. En outre, ce circuit a été appliqué dans la construction de portes logiques multiadressables.

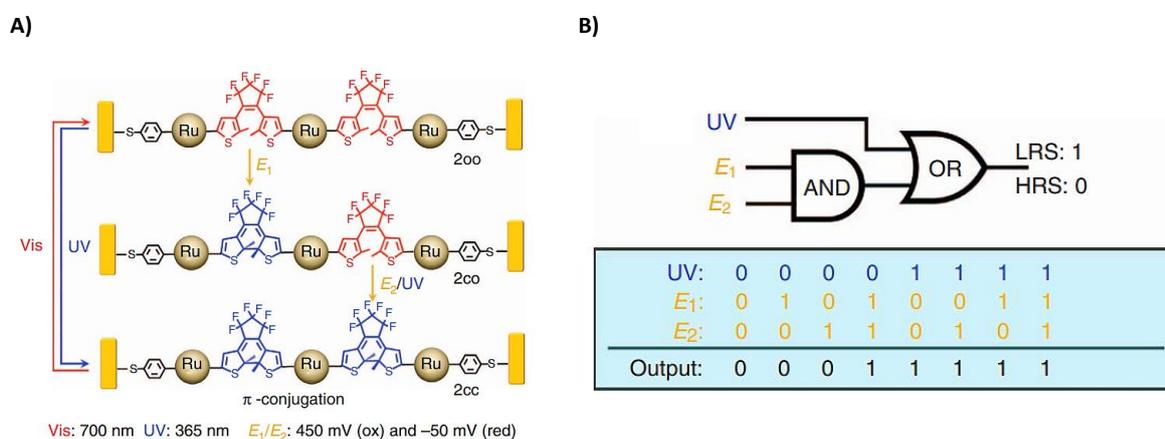


Figure 65: A) Jonction moléculaire organométallique d'or, B) table de vérité et symboles électroniques de la porte logique.¹³⁹ Reproduit avec la permission de Nature Communications. Copyright 2014.

III.6 Rendement quantique d'isomérisation

III.6.1 Rendement quantique de la photocyclisation

Les dithiényléthènes s'isomérisent entre la forme ouverte et la forme fermée *via* une réaction d'électrocyclisation à 6 électrons π . En réalité, la forme ouverte des dithiényléthènes existe sous forme de deux conformères selon l'orientation des groupements aryles. Un conformère dit parallèle (P), possédant un plan de symétrie et un autre antiparallèle caractérisé par la présence d'axe de symétrie C_2 dans lequel les deux groupements aryles se situent de part et d'autre de la double liaison (**Figure 66**).

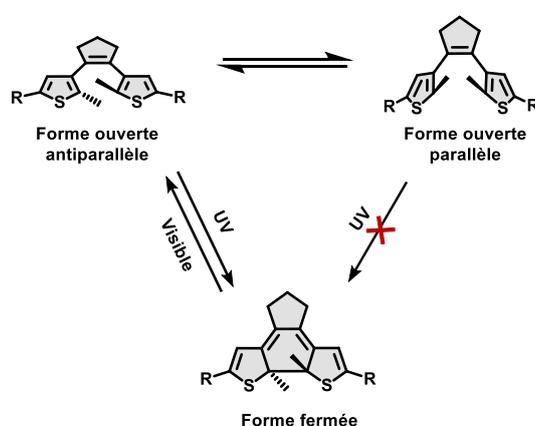


Figure 66: Représentation des conformères parallèle et antiparallèle d'un dithiényléthène.

D'après les règles de Woodward-Hoffman, la réaction la photocyclisation ne peut s'effectuer qu'à partir du conformère antiparallèle.⁸⁶ En général, quand les atomes de carbone photoactifs sont faiblement encombrés, la proportion de ces deux conformères est proche de 0,5, limitant ainsi le rendement quantique théorique de la photocyclisation à 0,5. D'autre part, l'augmentation de pourcentage des conformères antiparallèles devrait conduire à l'augmentation du rendement quantique de cyclisation. Plusieurs approches de conception moléculaire ont été proposées afin d'augmenter la proportion du conformère antiparallèle par rapport au parallèle. La première a été d'introduire des groupements volumineux aux niveaux des carbones réactifs. Par exemple, l'utilisation des groupements isopropyles à la place des méthyles a permis d'atteindre un pourcentage du conformère antiparallèle de 94% et un rendement quantique de photocyclisation de 0,52.¹⁴⁰ L'ajout d'un pont polyéther entre les deux groupements aryles favorise également la formation uniquement de la forme photoactives antiparallèle (**Figure 67**).¹⁴¹

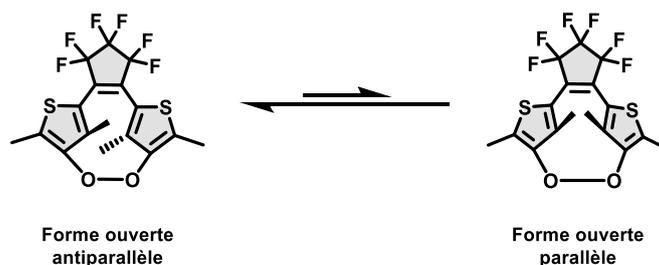


Figure 67: Exemple de dithiényléthène avec un pont entre les groupements aryles.¹⁴¹

Une autre stratégie utilisée pour augmenter le rendement quantique d'isomérisation consiste à stabiliser le conformère antiparallèle à l'aide de plusieurs interactions intramoléculaires entre les groupements aryles et le cycle central. Pour cela, l'équipe du Professeur Kawai a synthétisé et caractérisé un dithiazolylbenzothiophène, dans lequel les interactions S—N et des liaisons hydrogène permettent de bloquer la forme ouverte dans la forme antiparallèle. Le rendement quantique de la photocyclisation a été largement amélioré pour atteindre une valeur de 0,98 comparé à celui obtenu quand le cycle thiazole est remplacé par un thiophène (0,49) (Figure 68).¹⁴²

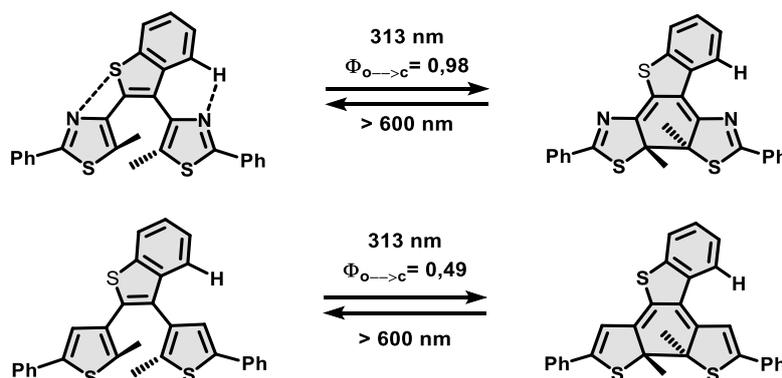


Figure 68: Réaction de cyclisation de diarylbenzothiophène.¹⁴²

L'équipe de Yokoyama a exploité aussi cette approche afin d'augmenter la proportion de la forme antiparallèle en créant des liaisons hydrogène permettant de stabiliser la forme ouverte via un dithiényléthène portant une fonction acétal.¹⁴³

D'autre part, le rendement quantique de la photocyclisation a été amélioré en tirant avantage de l'encombrement stérique, afin de bloquer l'interconversion entre la forme parallèle et antiparallèle de la forme ouverte.¹⁴⁰ Le groupe de Zhu a mis à profit l'encombrement stérique d'un dérivé de dithiényléthène porté par un noyau aromatique de type benzobis(thiadiazole) (Figure 69).¹⁴⁴ Le pont aromatique apporte une contrainte stérique très élevée et bloque

complètement l'interconversion entre la conformation parallèle et antiparallèle de la forme ouverte. Grâce à cette contrainte stérique, les auteurs ont pu séparer les deux conformères par chromatographie sur gel de silice et obtenir un rendement quantique de photocyclisation de 90,6%.

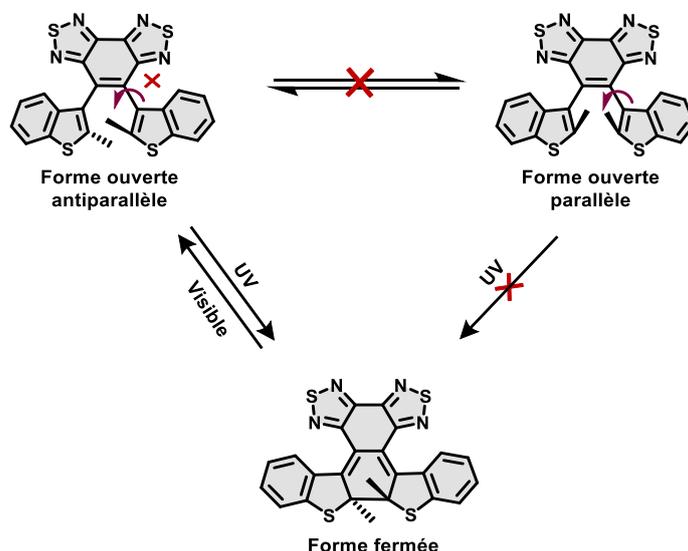


Figure 69: Réaction de photocyclisation de diarylbis(thiazole) encombré.¹⁴⁴

D'autres paramètres peuvent aussi améliorer le rendement quantique la réaction de cyclisation des dithiényléthènes tels que l'introduction des espèces cationiques pyridiniums dans les groupements aryles,¹⁴⁵ ou encore la nature du solvant.^{85,146}

III.6.2 Rendement quantique de la photocycloréversion

La réaction d'ouverture des dithiényléthènes est caractérisée par des rendements quantiques faibles comparés à ceux de la réaction de cyclisation sauf dans certains cas.¹⁴⁷ Irie et ses collaborateurs ont étudié l'effet de la longueur d'onde d'irradiation. Dans ce travail, les auteurs ont montré que le rendement quantique de la réaction de photoréversion augmente suite à l'irradiation à de faibles longueurs d'onde (**Figure 70**).¹⁴⁸

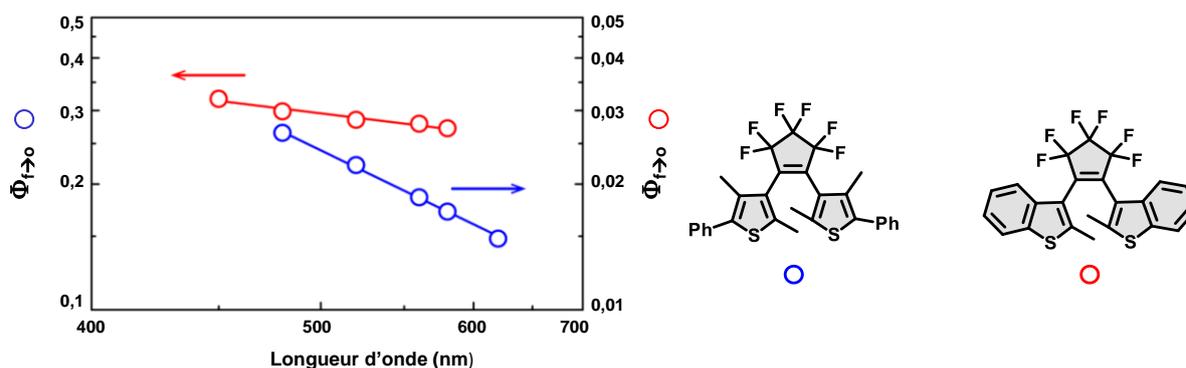


Figure 70: Variation du rendement quantique en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour les deux dithiényléthènes.¹⁴⁸ Reproduit avec la permission de Chemical Communications. Copyright 2014.

Par ailleurs, le rendement quantique de réaction retour dépend également de la température: une augmentation de la température est accompagnée par une hausse de l'efficacité de la réaction d'ouverture de cycle,^{149,150} tandis que ce paramètre n'a aucune influence sur la réaction de cyclisation. En effet, pour la réaction de photoréversion, la présence d'une barrière énergétique à franchir à l'état excité pour rejoindre l'intersection conique explique les faibles valeurs du rendement quantique de cette réaction (**Figure 71**).

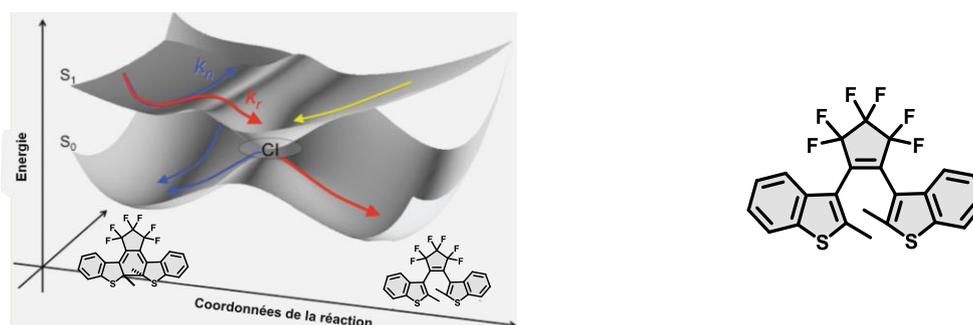


Figure 71: Schématisation des surfaces d'énergie potentielle à l'état fondamental et excité, en accord avec les mesures de la réaction d'ouverture de cycle en fonction de la température.¹⁴⁹ Reproduit avec la permission de Journal of Physical Chemistry C. Copyright 2012.

La nature des substituants autour des groupements aryles peut également faire varier le rendement quantique de la photoréversion. Le rendement quantique de cette réaction est fortement réduit, en introduisant des groupements donneurs d'électrons comme le méthoxy au niveau des carbones réactifs,¹⁵¹ alors que les groupements cyano électroattracteurs ont tendance à accroître le rendement quantique¹⁵² (**Figure 72**).

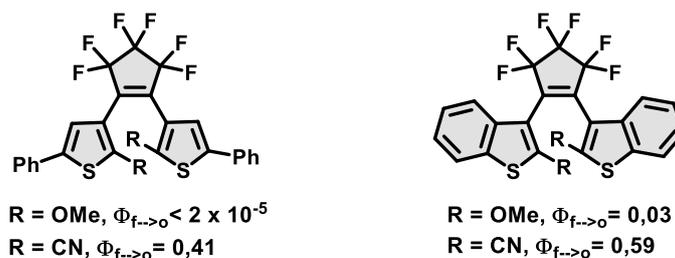


Figure 72: Structure et rendement quantique de photoréversion des dithiényléthènes portant des groupements méthoxy et cyano.

IV. Applications

Depuis la découverte des composés photochromes, leur intérêt repose sur le pouvoir à photoinduire des changements structuraux et électroniques, provoquant la modification de plusieurs propriétés physicochimiques des molécules telles que la polarité¹⁵³, la conductivité électrique¹⁵⁴, la fluorescence¹⁵⁵. Du fait de ces changements, ces systèmes se révèlent être des parfaits candidats pour intégrer des dispositifs dans diverses applications telles que les matériaux optiques à transmission variable (verres ou lentilles optiques)¹⁵⁶ ou bien leur utilisation comme mémoires optiques¹⁵⁸, ou encore comme molécules d'intérêt biologique.¹⁵⁸

IV.1 Application en imagerie

La fluorescence est une propriété très utilisée dans plusieurs domaines d'applications: affichage en électronique ou comme outil pour le diagnostic des certains cancers par exemple. La modification de la distribution électronique selon l'état de la molécule dithiényléthène permet leur application comme interrupteur de fluorescence, en tirant profit de la modulation de l'émission entre la forme ouverte et fermée. Cependant, la plupart des dithiényléthènes présentent une solubilité limitée aux solvants aqueux, limitant leur utilisation dans le domaine de la biologie. Pour parer à cette limitation, Irie et Belov ont synthétisé un dérivé dithiényléthène décoré avec quatre acides carboxyliques à chaque extrémité afin d'augmenter sa solubilité dans l'eau (**Figure 73**).¹⁵⁹

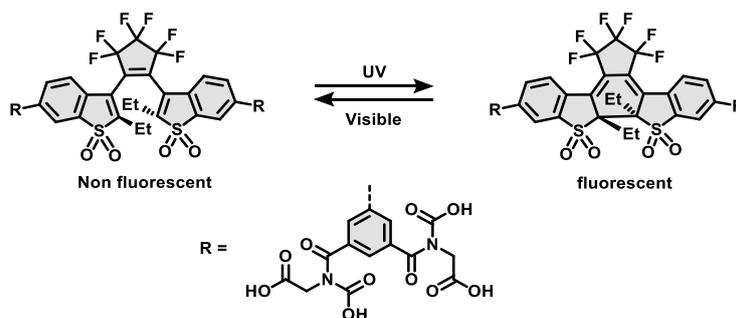


Figure 73: Exemple de dithiényléthènes soluble dans l'eau.¹⁵⁹

Dans une solution tampon, la forme ouverte de ce photochrome est peu émissive, tandis que la forme fermée est très fluorescente avec un rendement quantique de 0,57. Par ailleurs, afin de démontrer l'utilisation de ce type de composés dans le domaine du vivant, le photochrome a été lié de façon covalente à un anticorps secondaire. Les analyses photophysiques effectuées montrent une photocommutation quantitative entre la forme ouverte et fermée et une grande réversibilité de la réaction photochimique dans les tissus cellulaires. De la même manière, la substitution des extrémités des dithiényléthènes sulfonés par 12 unités acides carboxyliques a permis d'augmenter la photorésistance de système dans l'eau en effectuant plus de 1084 cycles avec une efficacité émissive de la forme fermée allant jusqu'à 46%.¹⁶⁰ Ces exemples, illustrent comment la photomodulation de la fluorescence dans l'eau peut être développée dans l'objectif d'une application dans le domaine d'imagerie cellulaire.

IV.2 Application en électronique moléculaire

Dans le domaine électronique, les dithiényléthènes sont des molécules prometteuses, en raison de leurs excellentes réversibilité, stabilité, photorésistance et leur isomérisation rapide en plus de leur faible coût. Dans l'exemple présenté ci-dessous, l'équipe de Hecht et Cacialli ont utilisé un dérivé des dithiényléthènes pour concevoir des diodes électroluminescentes. En dopant une matrice émissive de Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) contenant seulement 5% d'une unité dithiényléthène, l'électroluminescence du dispositif a révélé une différence importante de luminescence et de densité du courant selon l'isomère de l'unité photochrome, se traduisant par des rapports ON/OFF de luminescence de presque deux ordres de grandeur (Figure 74).¹⁶¹

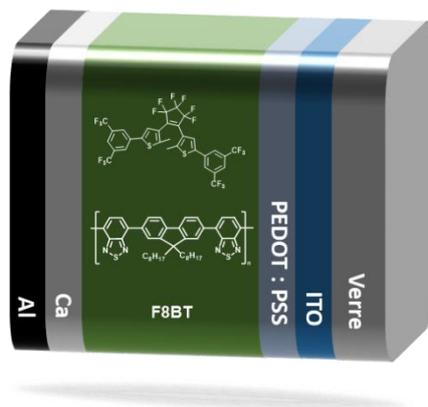


Figure 74: Schématisation de diode électroluminescente photochrome.¹⁶¹

Toujours dans le domaine des dispositifs électroniques, le groupe de Samori¹⁶² a exploité les propriétés de deux dérivés de diaryléthène pour moduler les propriétés de transport d'un transistor. En dopant un polymère conducteur avec des dithiényléthènes, le transport des charges est contrôlé par le biais d'un signal lumineux.

V. Objectifs et démarche du travail de thèse

Comme illustré à travers les exemples précédents, les molécules photochromes sont des plateformes moléculaires très intéressantes dans la perspective de développer des composants actifs qui peuvent servir dans plusieurs domaines d'application. Notamment, la conception de molécules multifonctionnelles capables de répondre à différentes natures de stimuli (optique et rédox), s'avère particulièrement séduisante. Néanmoins, le véritable défi est d'intégrer ses systèmes dans des matériaux solides ou dispositifs tout en gardant leur activité de leur composante moléculaire.

Le travail décrit dans ce manuscrit porte sur la conception de nouveaux systèmes photochromes multifonctionnels. Pour cela, nous avons exploré deux thématiques principales. Dans un premier temps, dans la perspective de développer des matrices semi-conductrices photochromes, nous nous sommes penchés sur la synthèse d'une série de dithiényléthènes portés par des hydrocarbures polycycliques aromatiques. L'étude des propriétés optiques, photophysiques, électrochimiques et électroniques de ces dérivés sera également détaillée.

La seconde partie abordera nos travaux relatifs à la thématique des polymères de coordination photo et électrochromes. Nous présenterons d'abord la synthèse et l'étude en solution de métallo-polymères à base de dithiényléthènes portés par un noyau phénanthrène. Ce système a été ensuite utilisé pour élaborer des matériaux à l'état solide en considérant leur immobilisation sur des surfaces solides. Puis nous exposerons un exemple de métallo-polymère photochrome et électrochrome, capable d'exister sous cinq états stables donnant accès à un système adressable photo et électrochimiquement. Enfin, nous présenterons la préparation et l'étude des propriétés de photo et électrocommutation de nanofeuilles de coordination formées par auto-assemblage.

Partie A: Synthèse et étude des dithiényléthènes basés sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques

Introduction

L'électronique organique est un domaine de recherche qui vise à étudier la synthèse, la caractérisation de petites molécules, polymères et oligomères organiques ayant des propriétés de transport électronique, pour développer les composants électroniques du futur. Ce domaine de recherche est apparu en 1977, après la découverte des propriétés semi-conductrices d'un polymère dopé de polyacétylène par trois chercheurs H. Shirakawa, A. MacDiarmid et A. Heeger¹⁶³, pour couvrir par la suite la recherche liée au matériaux semi-conducteurs organiques. Grâce à leurs contributions dans ce domaine, les trois chercheurs ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 2000. Les semi-conducteurs organiques présentent vis-à-vis de leurs analogues inorganiques plusieurs avantages tels que leur faible coût de production, la facilité de leur traitement et mise en forme, en plus d'être modulables chimiquement grâce à l'ingénierie moléculaire. Ainsi, l'électronique organique s'est diversifiée avec l'apparition de nouvelles voies d'applications telles que les diodes émettrices de lumières (OLED), les transistors à effet de champ (OFET) et les cellules photovoltaïques.

L'idée de transistor à effet de champ a été proposée pour la première fois en 1930 par J.E. Lilienfeld.¹⁶⁴ Cependant, le premier transistor à effet de champ organique n'a été décrit qu'en 1987 lorsque Koezuka et ses collaborateurs ont fabriqué un transistor organique en utilisant un polymère organique de polythiophène¹⁶⁵. Depuis, l'utilisation de systèmes π conjugués comme composants semi-conducteurs n'a cessé de croître. En effet, les propriétés électroniques des matériaux organiques sont liées principalement au phénomène de la délocalisation des électrons des orbitales sp^2 . L'élongation de la conjugaison des systèmes π permet de diminuer l'écart d'énergie entre les orbitales frontières HOMO-LUMO, en lui conférant un caractère de semi-conducteur.¹⁶⁶

Dans ce contexte, la combinaison de molécules organiques semi-conductrices avec des systèmes photochromes peut conduire à de nouveaux systèmes dotés de propriétés optiques et électroniques photomodulables. Plusieurs études ont montré que cette approche est très prometteuse. A titre d'exemple, Samori et Orgiu¹⁶⁷ ont montré qu'un matériau constitué d'un polymère semi-conducteur à base de dicétopyrrolopyrrole DPPT-TT et associé à deux molécules photochromes de type dithiényléthène peut être utilisé pour développer des transistors organiques à effet de champ, dans lesquels le transport des électrons et des trous est contrôlé par la lumière (**Figure 75**). En se basant sur les niveaux des orbitales frontières HOMO-LUMO, les auteurs ont choisi deux dérivés photochromes comportant un noyau DTE

(DTE_*t*Bu et DTE_F) afin de construire à la fois un semi-conducteur de type n et un de type p. Ce dispositif à trois composantes (**Figure 75**) a montré une photomodulation réversible des propriétés électriques, avec une augmentation de deux ordres de grandeur du transport des trous (rapport ON/OFF $\approx 10^2$) et une modulation décuplée du transport d'électrons.

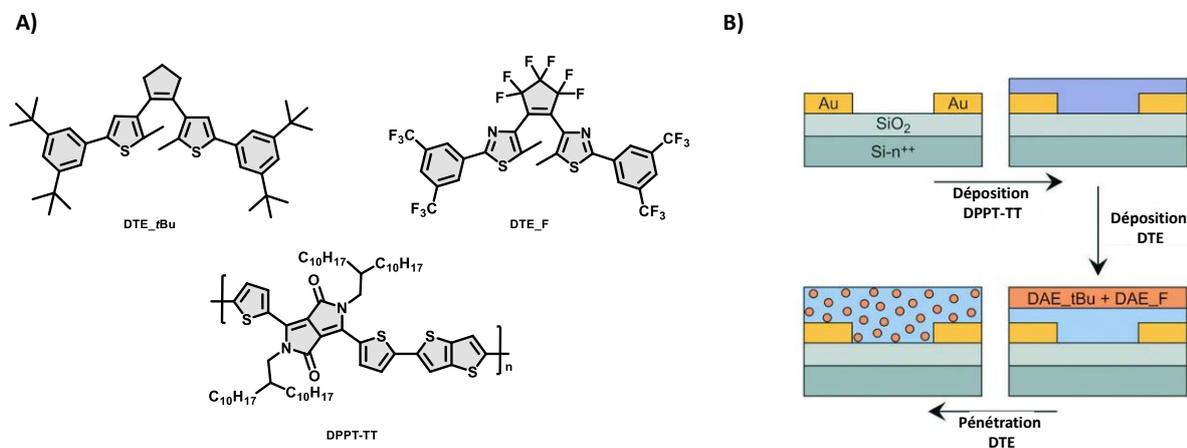


Figure 75: Structure des composés utilisés pour la conception du transistor, B) schéma illustrant les étapes de conception du transistor.¹⁶⁷ Reproduit avec la permission de Advanced Functional Materials. Copyright 2019.

Le même groupe a montré également qu'un transistor à effet de champ bifonctionnel photosensible avec des mobilités de porteurs dépassant $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ peut-être développé en incorporant des molécules photochromes dans une matrice semi-conductrice organique de type 2,7-dialkyl-benzothieno(3,2-b)benzothiophène.¹⁶⁸

Dans le même contexte, Pars¹⁶⁹ et ses collaborateurs ont lié de façon covalente une unité photochrome de type DTE à deux chromophores de type pérylène bisimide (PBI) (**Figure 76**). Cette triade est capable de moduler ces propriétés de fluorescence par l'utilisation de la lumière. En effet, lorsque l'unité photochrome se trouve dans son état ouvert, l'intensité de la fluorescence du système est maximale. En revanche, la photoisomérisation de la forme ouverte vers la forme fermée du DTE est accompagnée par une perte de l'intensité de la fluorescence causé par un transfert d'énergie entre le photochrome fermé et le PBI (**Figure 76**). Dans ce travail les auteurs proposent une analogie entre leur modèle moléculaire optique à un véritable transistor où la grille correspond au faisceau lumineux de photocommutation tandis que la source et le drain seraient les états S₁ et S₀ des unités PBI. Dans cette analogie, la longueur d'onde d'irradiation 300 nm ou 635 nm correspond à la polarité de la tension de grille d'un transistor conventionnel, qui contrôle généralement le flux d'électrons entre la source et le drain.

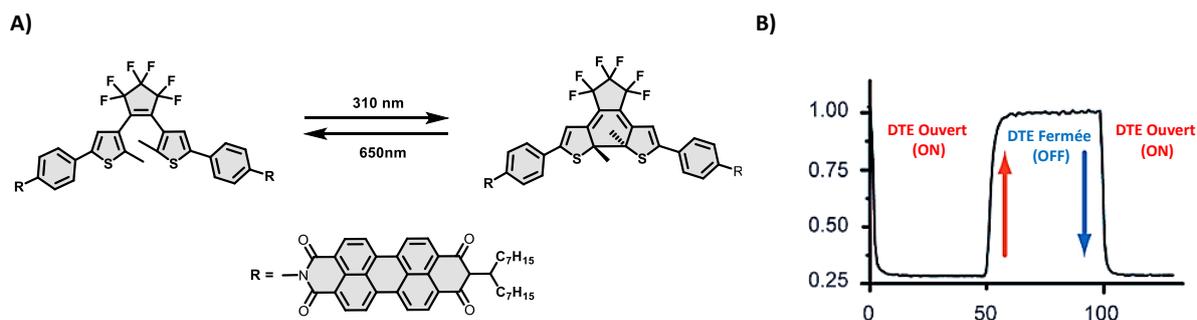


Figure 76: A) Structure du composé photochrome DTE-PBI utilisé comme transistor optique, B) schématisation de la modulation de l'intensité de fluorescence en fonction de l'irradiation à 300 nm (ON) et 650 nm (OFF).¹⁶⁹ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2011.

Ces exemples démontrent que l'approche photochrome/semi-conducteur est très prometteuse pour le développement de matériaux multifonctionnels utilisables dans le domaine de l'optoélectronique.

Parmi les classes de matériaux organiques utilisés en tant que transistors, les hydrocarbures aromatiques polycycliques se révèlent être des bons candidats du fait de leur diversité et leurs propriétés optiques et électroniques uniques.¹⁷⁰ De plus, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont suscité un grand intérêt au cours de la dernière décennie en raison de leurs applications étendues en tant que dispositifs optoélectroniques, comme les transistors optiques¹⁷¹ ou les transistors organiques à effet de champ.^{172,173}

Depuis plusieurs années, la diversification des structures des HAP par l'introduction d'hétéroatomes a été largement employée pour moduler leurs propriétés électroniques. Cette stratégie a notamment été appliquée avec l'élément soufre à travers l'unité hétérocyclique thiényle.¹⁷⁴ En effet, l'unité thiényle est connue pour présenter des propriétés électroniques, optiques et redox uniques.¹⁷⁵ De plus, la polarisabilité de l'atome de soufre conduit à une stabilisation des molécules conjuguées et à d'excellentes propriétés de transport de charge, essentielles pour des applications en électronique moléculaire.¹⁷⁶ D'autre part, l'unité thiényle constitue l'hétérocycle de choix des composés photochromes de type dithiényléthènes. Comme nous l'avons décrit dans la partie contexte bibliographique, le dithiényléthène fait partie d'une famille de molécules photochromes définis par la présence d'une double liaison C=C, substituée par deux groupements thiényles.

Dans la littérature, les exemples des dithiényléthènes les plus décrits sont les dérivés de perfluorocyclopentène.^{83,103} Néanmoins, d'autres études ont été consacrées à la modification du pont éthylénique, comme dans le cas des photochromes de type terarylène dans lesquelles le

motif éthène est remplacé par des cycles aromatiques tels que le thiophène¹⁷⁷ ou le thiazole.¹⁷⁸ L'utilisation d'un cycle aromatique au niveau du cœur photochrome entraîne une modification de la délocalisation des électrons π conjugués lors de la photocyclisation. Ce modèle peut être utilisé dans des futures applications comme un routeur moléculaire (**Figure 77**).

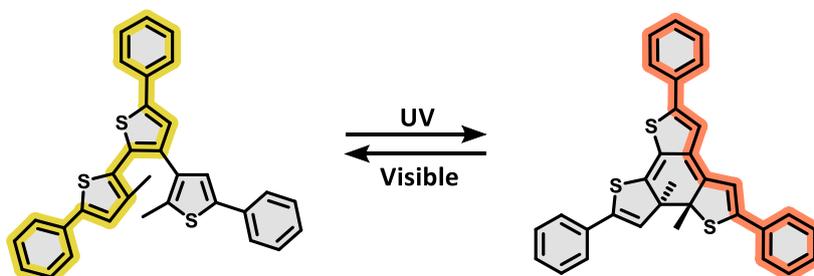


Figure 77: Exemple de terarylène à base de thiophène se comportant comme un routeur moléculaire.¹⁷⁷

Ces photochromes offrent davantage de possibilités en ce qui concerne les sites de coordination comparé aux dithiényléthène à tête fluorée. A titre d'exemple, Zhang et Song ont développé une architecture moléculaire associant un centre métallique de type Dy (III), et une unité photochrome de type dithiényléthène porté par l'hétérocycle 2H-imidazole-2-one jouant ainsi le rôle de ligand (**Figure 78**). Ces complexes ont montré une modification de leurs propriétés magnétiques par utilisation de la lumière.¹⁷⁹

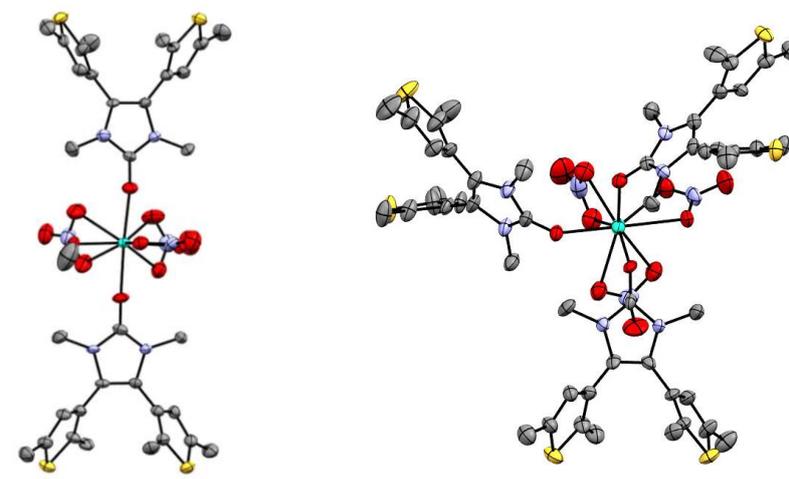


Figure 78: Structures cristallographiques des deux complexes de Dy(III) photochromes.¹⁷⁹ Reproduit avec la permission de CCDC. Copyright 2020.

Ces dernières années, de nouveaux photochromes de la famille des dithiényléthènes portés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques ont vu le jour. Néanmoins, la plupart de ces exemples utilisent le phénanthrène ou la phénanthroline comme pont entre les unités thiényles. Les composés photochromes à base de phénanthroline ont été utilisés comme unité de

coordination efficace afin de construire des matériaux luminescents photoadressables,⁹⁹ ou encore pour élaborer des complexes de coordination dont les propriétés magnétiques peuvent être modulées de façon photochimique (**Figure 79**).¹⁸⁰

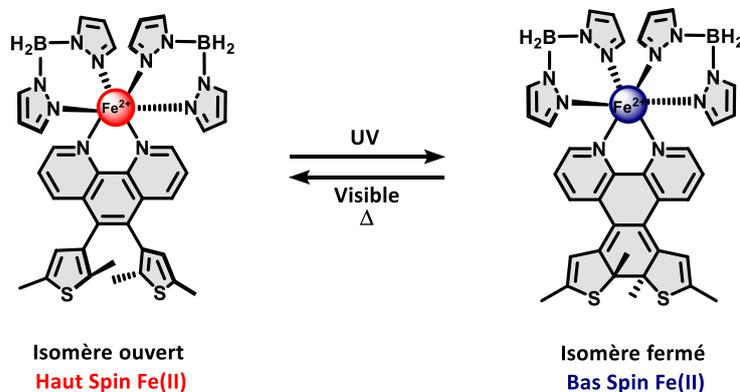


Figure 79: Réaction de photocommutation du complexe de Fe (II)-phénantroline.¹⁸⁰

Contrairement au cycle phénanthroline, le phénanthrène a été davantage utilisé comme cœur dans la famille des dithiényléthènes. Le premier exemple associant une unité dithiényléthène avec un noyau aromatique polycyclique a été publié par le groupe de Feringa en 2007. Dans cette étude les auteurs ont étudié pour la première fois les propriétés optiques de trois atropoisomères. Le cycle phénanthrène a été choisi ici afin de faciliter la séparation des atropoisomères (isomère parallèle et antiparallèle), grâce à la contrainte stérique créée entre les groupements thiényles et le cycle phénanthrène limitant ainsi l'interconversion entre ces isomères (**Figure 80**).¹⁸¹

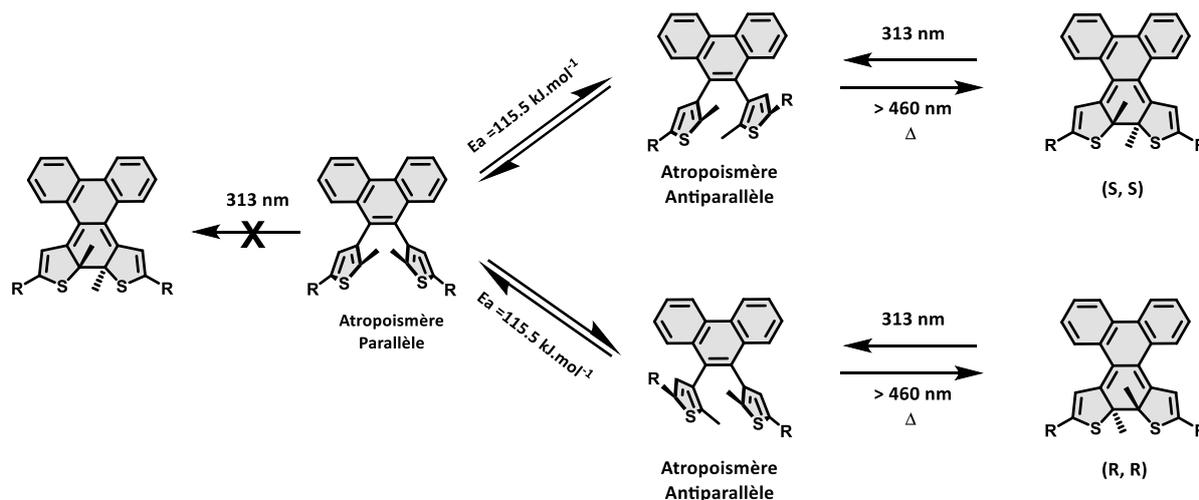


Figure 80: Processus de photocommutation des atropoisomères des dithiénylphénanthrènes.¹⁸¹

Dans un autre contexte Benedict et ses collaborateurs ont rapporté la synthèse d'un dérivé des dithiénylphénanthrène décoré par des unités de coordination de type pyridine ou encore carboxylate. Ces deux ligands ont été utilisés par la suite pour former des polymères de coordination photochromes.^{182,183} Récemment, l'équipe de Ma ont publié un complexe de rhénium à base de dithiénylphénanthrène capable de photoisomériser en solution et à l'état cristallin (**Figure 81**).¹⁸⁴

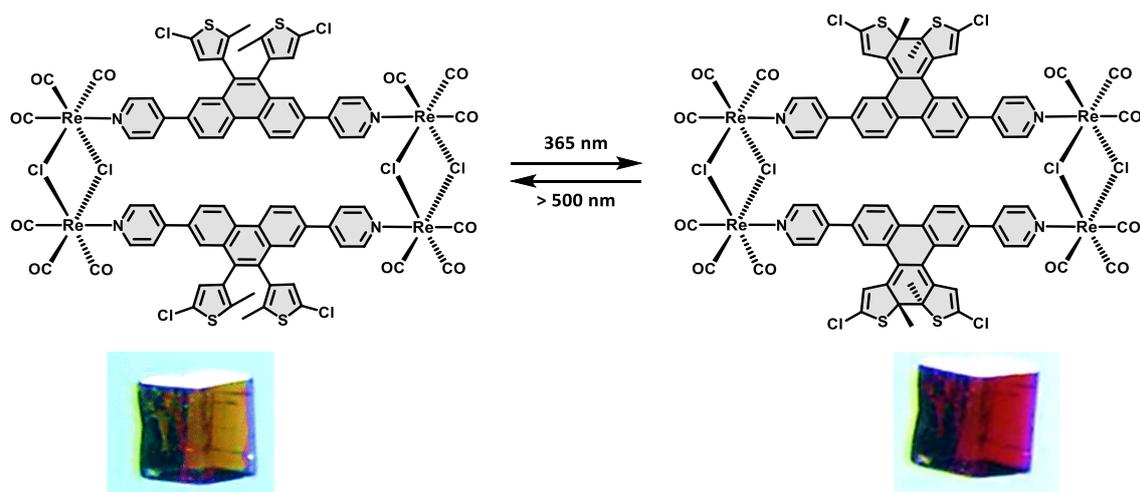


Figure 81: Réaction d'isomérisation d'un complexe de rhénium à base de dithiénylphénanthrène (en haut), image de cristaux photochromes associés à chaque isomère (en bas).¹⁸⁴ Reproduit avec la permission de Inorganic Chemistry. Copyright 2022.

Dernièrement, le groupe de Kawai a synthétisé un dérivé tétrathiénylène photochrome porté par un noyau hydrocarbure aromatique polycyclique non-planaire de type corannulène (**Figure 82**). Ce système commute quantitativement sous irradiation dans l'UV (365 nm), avec un rendement quantique proche de 1.¹⁸⁵ Cette efficacité de la réaction de cyclisation a pu être expliquée par la prédominance de la forme photoactive antiparallèle et la contrainte géométrique causée par le cycle aromatique qui permet de rapprocher davantage les carbones photoactifs des cycles thiophènes.

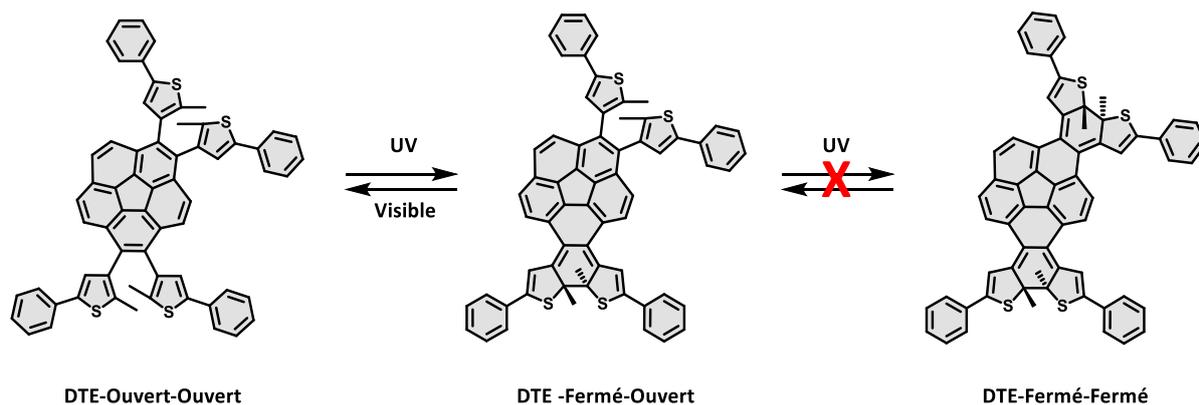


Figure 82: Réaction d'isomérisation d'un dérivé tétrathiényyle porté par un corannulène.¹⁸⁵

A ce jour, tous les exemples rapportés sur les dithiényléthènes porteurs de noyaux aromatiques se sont focalisés sur l'étude de leurs propriétés de photoisomérisation en négligeant l'étude des propriétés électrochimiques et photophysiques essentielles pour des futures applications en tant que dispositifs électroniques photochromes.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés optiques, photophysiques, électrochimiques et de transport des systèmes photochromes de type dithiényléthènes dont la structure possède un motif hydrocarbure aromatique polycyclique de type phénanthrène et pyrène (**Figure 83**).

Le travail présenté dans cette partie est divisé en deux sous chapitres, le premier sera consacré à la synthèse et l'étude des propriétés optiques, photophysiques et électrochimiques de systèmes photochromes de type dithiényléthènes portant le motif phénanthrène et fonctionnalisés par des unités de coordination de type pyridine. Par la suite les propriétés de transport électronique d'un de ces composés seront discutées.

Le deuxième chapitre sera focalisé sur la synthèse et l'étude des propriétés optiques, photophysiques et électrochimiques de dérivés des dithiényléthènes possédant à la fois un cœur aromatique de type pyrène et des unités de coordination pyridiniques.

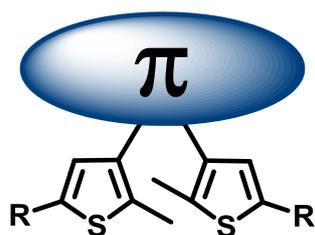


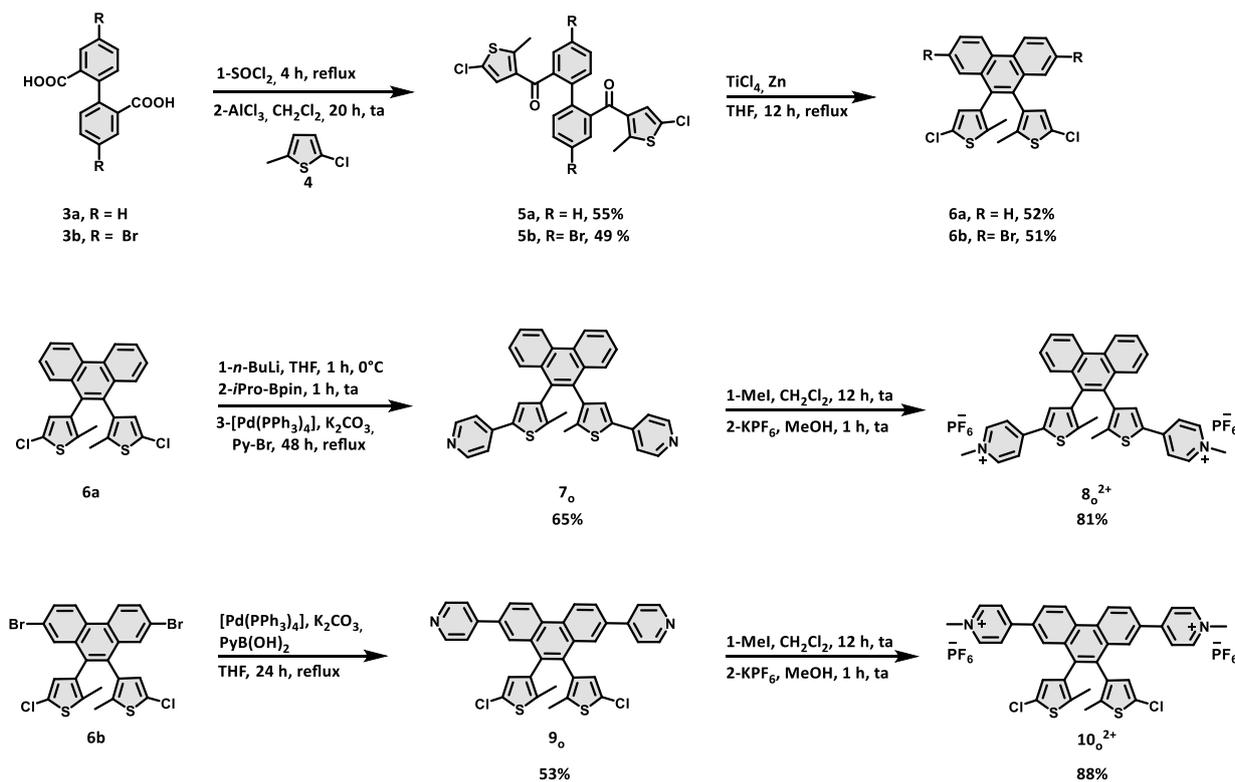
Figure 83: Représentation schématique des systèmes photochromes étudiés au cours de cette partie.

Chapitre 1 : Synthèse et étude des propriétés optiques, électrochimiques et électroniques des dérivés de dithiénylphénanthrène

Le travail présenté dans ce chapitre repose sur la synthèse et l'étude des propriétés optiques, photophysiques et électrochimiques de quatre dérivés dithiényléthènes portés par un phénanthrène et fonctionnalisés par des unités pyridines et leurs analogues *N*-méthylpyridiniums. L'unité pyridine, excellent coordonnant, est particulièrement intéressante car ce groupement peut moduler les propriétés de photocommutation. Elle possède également des propriétés acido-basiques¹⁸⁶ et nucléophiles modulables.¹⁸⁷ La quaternisation de ce motif devrait conduire à des systèmes présentant des propriétés électrochimiques nouvelles ce qui permet d'ajouter une voie de stimulation supplémentaire. La position des motifs pyridines et *N*-méthylpyridiniums sur les molécules a été modifiée afin d'évaluer leurs effets sur les propriétés optiques et électrochimiques de ces composés.

I. Synthèse et caractérisation des dérivés de dithiénylphénanthrène

La stratégie de synthèse utilisée pour préparer les molécules cibles est inspirée de celle décrite par Feringa et coll. (**Figure 84**).¹⁸¹ La chloration des dérivés de l'acide diphenique conduit au chlorure d'acyle correspondant en utilisant le chlorure de thionyle. Une acylation de Friedel-Craft¹⁸⁸ est alors réalisée entre les chlorures d'acyles (générés *in-situ*) et le 2-chloro-5-méthylthiophène (**4**) pour conduire aux produits dicétones (**5a** et **5b**) avec des rendements de l'ordre de 50%. Ensuite les produits dicétones formés subissent un couplage de McMurry¹⁸⁸ en présence de zinc (0) et de tétrachlorure de titane (V) pour former les dithiénylphénanthrène (**6a** et **6b**). Ces deux derniers ont été ensuite fonctionnalisés par des unités pyridines selon une réaction de Suzuki-Miyaura¹⁸⁹ en présence de carbonate de potassium et du catalyseur tetrakis-triphénylphosphine-palladium (0) pour conduire aux deux produits ciblés **7o** et **9o**. L'action d'un excès d'iodure de méthyle sur les composés **7o** et **9o**, permet d'obtenir leurs composés méthylés correspondants sous leurs formes iodure. Les deux sels ont finalement subi un échange d'anion par action d'un excès de l'hexafluorophosphate de potassium dans le méthanol, pour donner lieu à deux composés jaunes **8o**²⁺ et **10o**²⁺ avec des rendements de 81% et 89%, respectivement. Les structures de ces quatre composés ont été confirmées par spectroscopie RMN ¹H, RMN ¹³C et par spectrométrie de masse.¹⁹⁰


 Figure 84: Schéma réactionnel des composés 7_o, 8_o²⁺, 9_o, 10_o²⁺.¹⁹⁰

Les structures cristallographiques des composés 7_o, 8_o²⁺ et 10_o²⁺ ont été obtenues et sont présentées ci-dessous. Les monocristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X et obtenus par évaporation lente dans le chloroforme pour le composé 7_o et par diffusion lente de l'éther diéthylique dans l'acétonitrile pour les deux sels 8_o²⁺ et 10_o²⁺.

Le composé 7_o cristallise dans le groupe d'espace C2/c (système monoclinique) (**Figure 85A**). La distance entre les atomes de carbone impliqués dans la réaction de l'électrocyclisation et de l'ordre de 4,698 Å. Les groupement thiényles se trouvent dans une conformation anti parallèle et adoptent une orientation décalée par rapport au plan du phénanthrène avec un angle dièdre de 115°. On observe également un angle de dièdre de 15° entre le cycle pyridine et le groupement thiényle. Le composé 7_o montre également une structure compacte avec deux types d'interactions.

- i) Une interaction non covalente de type π - π entre les cycles pyridines avec une distance mesurée à 3,1 Å.
- ii) Une interaction de Van der Waals entre le méthyl et le cycle phénanthrène avec une distance de 3,8 Å (**Figure 85B**).

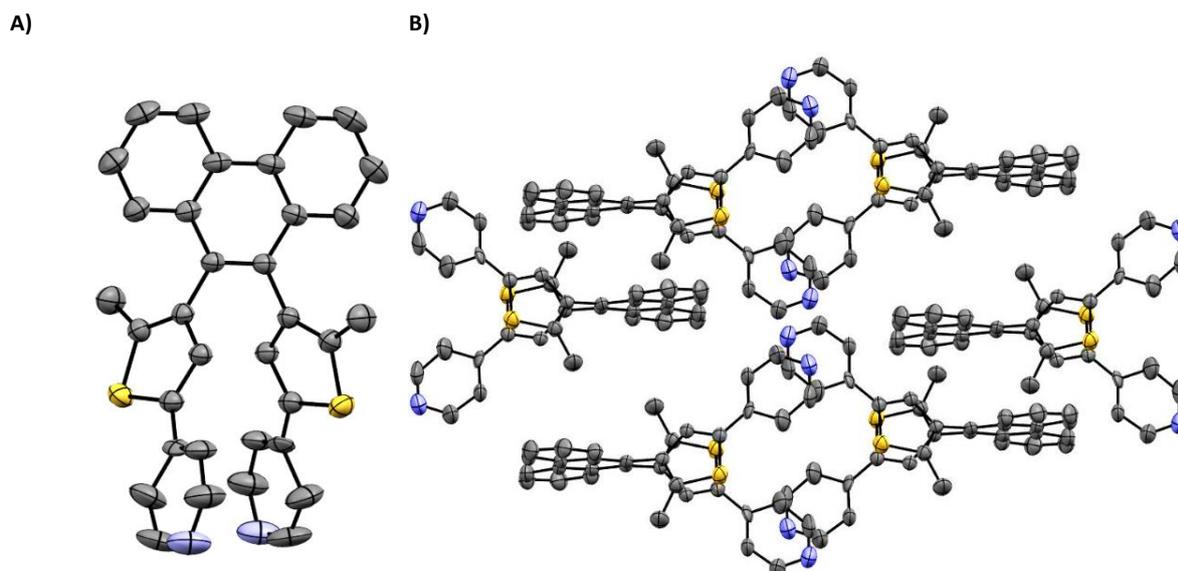


Figure 85: (A) Structure cristallographique de **7_o**, (B) structure cristallographique d'empilement de **7_o**, ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogène non représentés pour des raisons de clarté).¹⁹⁰

Les deux composés cationiques **8_o²⁺** et **10_o²⁺** cristallisent dans le groupe d'espace Pcnb (système orthorhombique) et P2₁/c (système monoclinique) respectivement (**Figure 86**). La distance entre les deux atomes de carbone actifs des composés **8_o²⁺** et **10_o²⁺** est de 4,801 Å et 3,887 Å, respectivement. Les deux unités thiényles du composé **8_o²⁺** adoptent une orientation antiparallèle, tandis que le photochrome **10_o²⁺** cristallise dans une forme parallèle. Les plans de l'unité phénanthrène et les groupements thiényles se retrouvent déviés d'un angle de 108° pour le composé **8_o²⁺** et de 97° pour le photochrome **10_o²⁺**. La structure cristallographique du **8_o²⁺** montre également une interaction intermoléculaire monodimensionnelle de type π - π avec une distance de 3,3 Å. Cette interaction suggère une forte interaction entre les orbitales moléculaires et la possibilité d'offrir une grande mobilité des charges le long de l'axe de l'interaction (**Figure 86**).¹⁹¹

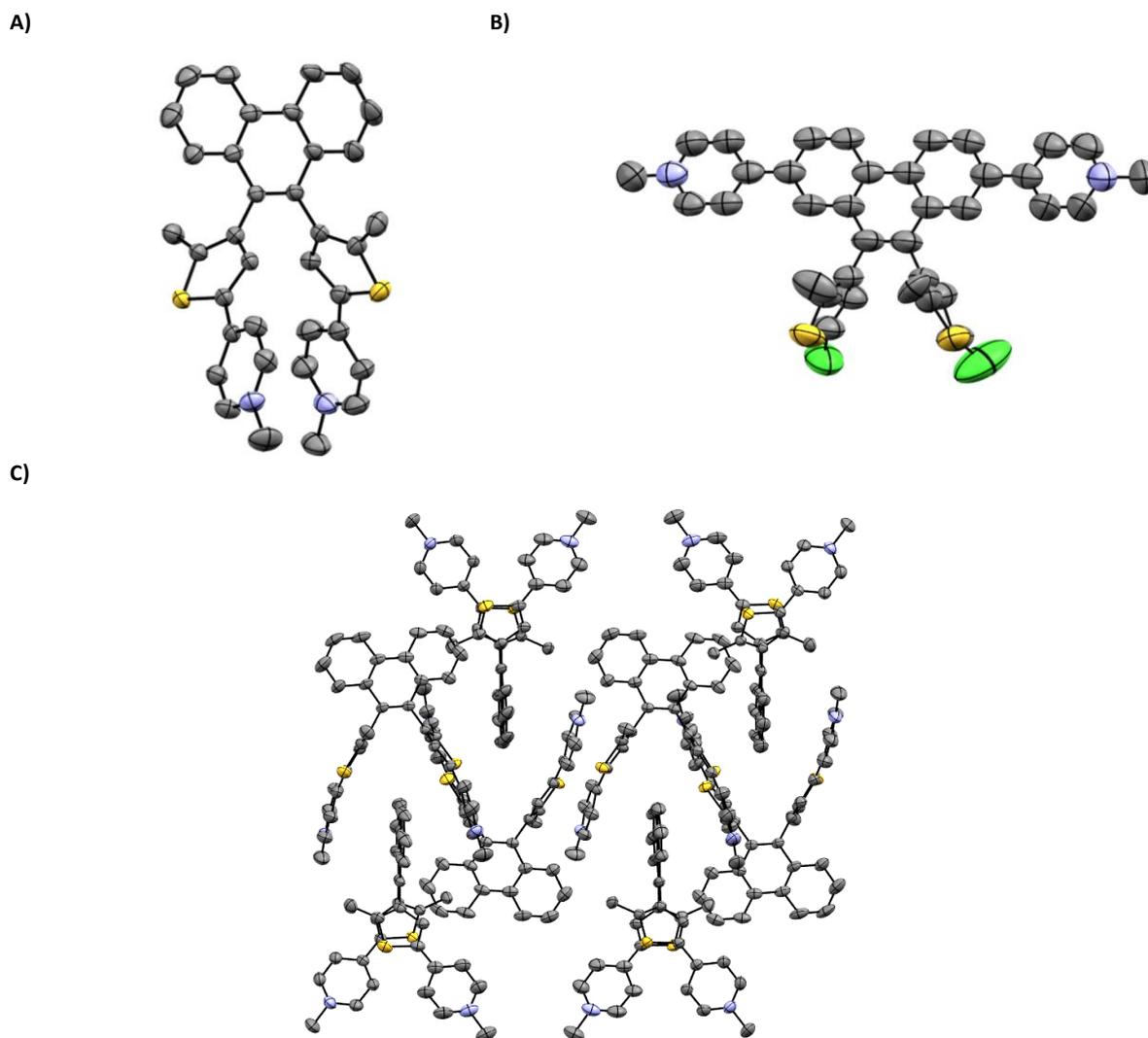


Figure 86: Structure cristallographique de (A) 8_o^{2+} et (B) 10_o^{2+} , (C) structure cristallographique d'empilement intramoléculaire de 8_o^{2+} , ellipsoïdes représentées au seuil de probabilité de 50% (les atomes d'hydrogène et ions hexafluorophosphate ne sont pas représentés pour des raisons de clarté).¹⁹⁰

II. Etude des propriétés de photoisomérisation

II.1 Etude et caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Vis des systèmes $7_o/7_f$, $9_o/9_f$, $8_o^{2+}/8_f^{2+}$ et $10_o^{2+}/10_f^{2+}$

Les spectres d'absorption UV-Vis des systèmes photochromes $7_o/7_f$, $9_o/9_f$, $8_o^{2+}/8_f^{2+}$ et $10_o^{2+}/10_f^{2+}$ ont été enregistrés en solution dans l'acétonitrile à température ambiante avant et après irradiation lumineuse et sont représentés sur la **Figure 87**. Les données de maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaire des composés étudiés ainsi que ceux du phénanthrène sont reportés dans le **Tableau 3**.

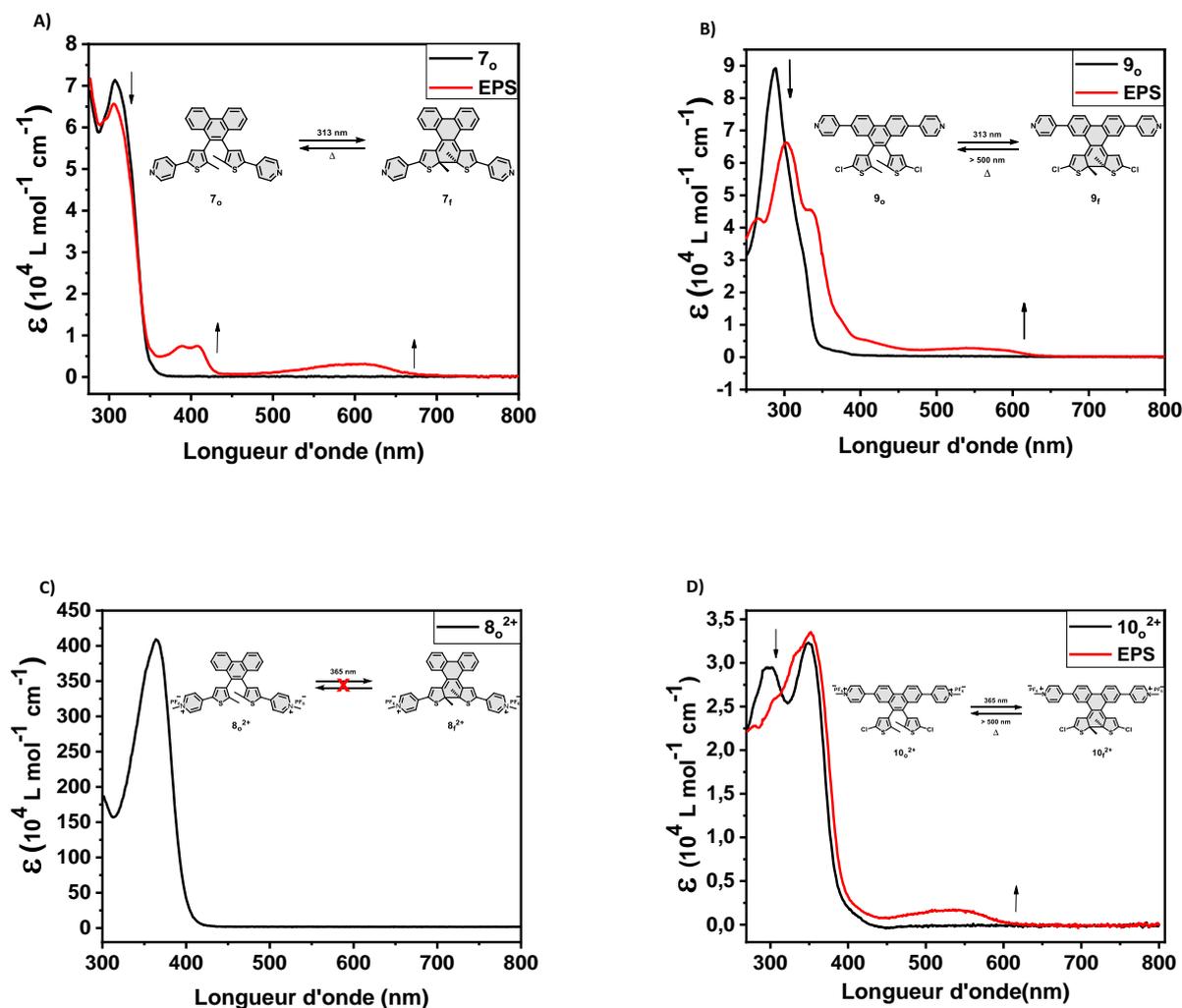


Figure 87: Spectres UV-Vis et réaction d'isomérisation des systèmes photochromes A) 7_o/7_f, B) 9_o/9_f, C) 8_o²⁺ et D) 10_o²⁺/10_f²⁺.

Tableau 3: Longueurs d'ondes au maximum d'absorbance et coefficients d'extinction molaires.

Composés	λ_{max} (nm) et ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Phénanthrène	254 nm (6,9)
7 _o /7 _f	307 (7,1)/ 307(6,5), 389 (0,7), 409 (0,7), 608 (0,2)
9 _o /9 _f	287 (8,8)/ 263 (4,3), 303 (6,6), 336 (4,5), 555 (0,2)
8 _o ²⁺ /8 _f ²⁺	365 (4,1)/ -
10 _o ²⁺ /10 _f ²⁺	350 (3,3)/381 (3,16), 567 (0,2)

Les spectres d'absorption de la forme fermée des quatre composés présentent une seule bande d'absorption dans la région UV, et sont associées à la transition **S₀-S₁** centrée au niveau du cœur photochrome. Comparativement au système phénanthrène, ces bandes affichent un déplacement vers le rouge de 53 nm et 32 nm respectivement pour les composés **7_o** et **9_o**. Ce

décalage bathochrome est en accord avec l'élongation du système π conjugué. A partir de ces données expérimentales, l'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO-LUMO a été calculé à 3,29 eV pour **7_o** et à 3,59 eV pour le composé **9_o**. Par comparaison avec les spectres d'absorption UV-Vis des composés possédant l'unité pyridine, leurs analogues *N*-méthylpyridiniums présentent un décalage vers le rouge (~ 60 nm) de leur première bande (**Figure 87**), dû au transfert de charge entre l'unité phénanthrène et les groupements pyridiniums.

La photocommutation entre la forme ouverte et fermée des composés étudiés a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Au cours de l'irradiation par la lumière ultraviolette, l'intensité des bandes caractéristiques de la forme ouverte des **7_o**, **9_o** et **10_o²⁺** localisées dans la zone UV diminuent au profit de l'apparition de nouvelles bandes dans la région du visible, attribuées à leur forme fermée correspondante **7_f**, **9_f** et **10_f²⁺** (**Figure 87**). L'état photostationnaire a été atteint au bout de 60 s (15%) d'irradiation pour le composé **7_o** et après 25 min pour le composé **9_o** (13%) et le composé **10_o²⁺** (14%). Ces estimations ont été calculées en comparant les spectres d'absorption de l'état photostationnaire obtenus par irradiation à deux longueurs d'onde différentes 313 et 334 nm, selon la méthode publiée par Fischer.¹⁹²

Le retour vers la forme ouverte des composés **9_o** et **10_o²⁺** est atteint après irradiation à 540 nm de leur isomère fermé correspondant, tandis qu'une relaxation thermique spontanée à température ambiante permet de convertir la forme fermée du composé **7_f** vers son isomère ouvert **7_o**.

Contrairement aux résultats obtenus pour les trois systèmes précédents, l'irradiation dans l'UV du composé **8_o²⁺** dans sa forme ouverte ne montre aucun changement dans son spectre d'absorption même après une irradiation prolongée (365 nm, 30 min). Dans ces conditions, l'absence de la forme fermée **8_f²⁺** n'exclut pas une réaction de retour thermique très rapide. Afin d'évaluer ce processus, une étude par spectroscopie transitoire nanoseconde a été effectuée. Pour réaliser cela, des spectres d'absorption transitoire nanoseconde ont été mesurés en excitant à 320 nm une solution de **8_o²⁺** dans l'acétonitrile ($7,6 \times 10^{-5}$ M). La **Figure 88** montre les réponses optiques transitoires obtenues sur la gamme spectrale comprise entre 360 - 650 nm et enregistrées dans la fenêtre temporelle 1,7-4,3 μ s.

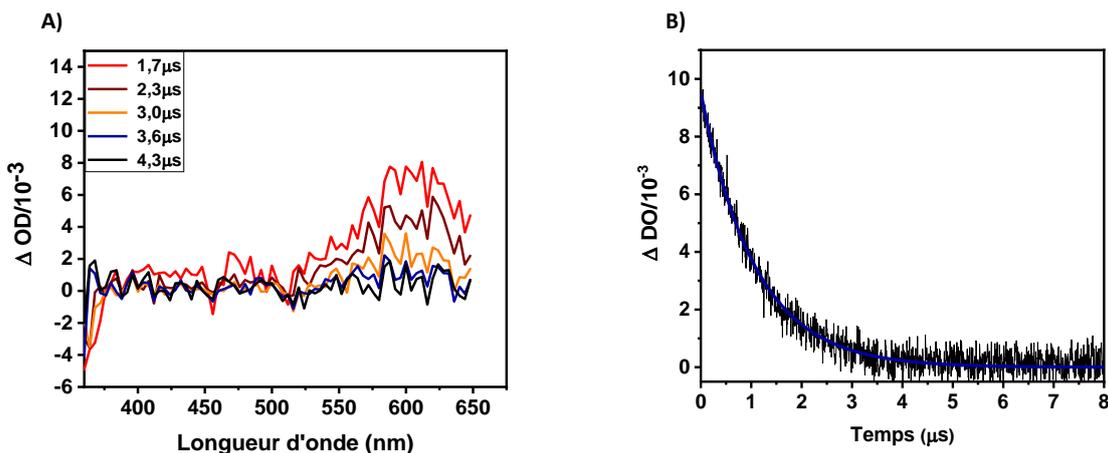


Figure 88: (A) Spectre d'absorption transitoire nanoseconde, (B) décroissance de la forme fermée $8r^{2+}$.

Après excitation laser de l'isomère ouvert $8o^{2+}$, nous observons l'augmentation de l'intensité d'une bande centrée vers 600 nm dans le spectre d'absorption transitoire. Cette bande correspond au domaine d'absorption attendue de la forme fermée $8r^{2+}$ (Figure 88). Les mesures de temps de vie ont révélé une décroissance mono exponentielle avec une durée de vie de 1,025 μs ($t_{1/2} \approx 0,49 \mu\text{s}$) (Figure 88B). Cette décroissance est attribuée à un retour thermique vers la forme ouverte $8o^{2+}$. Par ailleurs, les calculs théoriques effectués en collaboration avec le Dr. Boggio-Pasqua de l'Université de Toulouse ont révélé que la forme fermée $8r^{2+}$ possède une faible barrière énergétique de l'ordre de 7,5 kcal/mol pour la réaction de rétrocyclisation. Cette faible valeur d'énergie d'activation favorise un retour thermique très rapide de la forme fermée $8r^{2+}$ vers la forme ouverte $8o^{2+}$ (Figure 89).

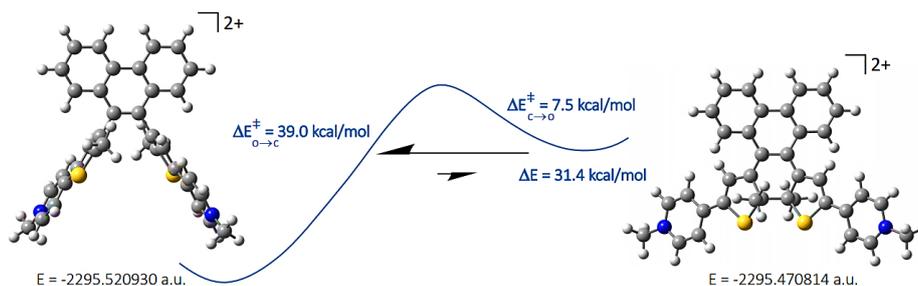


Figure 89: Profil énergétique de la réaction de rétrocyclisation de la forme fermée $8r^{2+}$ (à droite) vers la forme ouverte $8o^{2+}$ (à gauche).¹⁹⁰

II.2 Détermination du rendement quantique de cyclisation et de rétrocyclisation

Le rendement quantique d'isomérisation est le paramètre qui permet d'évaluer l'efficacité de la réaction de photoisomérisation Φ_{iso} . Ce paramètre a été calculé par la méthode décrite par Maafi

et Brown.¹⁹³ et permet de décrire l'évolution d'une réaction photochimique unimoléculaire selon l'équation:

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}} \times I_0^{\lambda_{irr}} \times \varepsilon_A^{\lambda_{irr}} \times C_A(t) \times l_{irr} \times \frac{1 - 10^{-Abs_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t)}}{Abs_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t)}$$

$$Abs_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t) = \varepsilon_A^{\lambda_{irr}} \times C_A(t) \times l_{irr} + \varepsilon_B^{\lambda_{irr}} \times C_B(t) \times l_{irr}$$

Avec $C_A(t)$ et $C_B(t)$ les concentrations respectives des formes initiale et finale, l_{irr} la longueur du chemin optique, $\Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}}$ le rendement quantique de la transformation $A \rightarrow B$, $I_0^{\lambda_{irr}}$ l'intensité de la lumière monochromatique incidente, $\varepsilon_A^{\lambda_{irr}}$ et $\varepsilon_B^{\lambda_{irr}}$ les coefficients d'absorption molaires respectifs des formes initiales et finales et Abs correspond à l'absorbance totale mesurée.

Tableau 4: Données expérimentales pour le calcul des rendements quantiques d'ouverture et de fermeture.

Composé	λ_{irr} (nm)	ε ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{o \rightarrow f}^{\lambda_{irr}} / \Phi_{f \rightarrow o}^{\lambda_{irr}}$
9_o	365	0,25	0,015 / -
9_f	530	0,31	- / 0,00012
10_o²⁺	365	2,1	0,031 / -
10_f²⁺	530	2,8	- / 0,0046

Les rendements quantiques de photoisomérisation calculés pour les composés **9_o**, **9_f**, **10_o²⁺** et **10_f²⁺** s'avèrent très faibles comparés à ceux trouvés pour d'autres dérivés dithiényléthènes (Tableau 4).^{80,103} Ces faibles valeurs de rendements quantiques pourraient s'expliquer par la compétition entre les processus de photocommutation et de l'émission à l'état excitée. L'introduction des groupements électroattracteurs pyridiniums permet de doubler l'efficacité quantique de la réaction de fermeture de cycle et d'augmenter celui de la réaction d'ouverture de deux ordres de grandeur. Ces résultats montrent encore une fois l'avantage de l'utilisation des groupements pyridiniums électroattracteurs comme démontré précédemment pour les dithiényléthènes¹⁴⁵ et le couple diméthylidihydropyrène/cyclophandienne.¹⁹⁴ Les rendements quantiques relatifs aux réactions de fermeture et d'ouverture du cycle du composé **7** n'ont pas été calculés, en raison de l'instabilité thermique de la forme fermée.

II.3 Etude de la stabilité thermique de la forme fermée

La forme fermée des dérivés de dithiényléthènes est particulièrement sensible à une ouverture de cycle thermique. Afin d'évaluer ce paramètre, l'énergie d'activation, le temps de demi vie de la forme fermée ainsi que les constantes cinétiques ont été mesurées. Par comparaison, les temps de demi-vie permettent d'évaluer la stabilité thermique des composés.

Tableau 5: Paramètres cinétiques et thermodynamiques associés à la réaction d'ouverture du cycle des composés **7_f** et **9_f** et **10²⁺**.

Composés	T (°C)	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	E _a (kcal/mol)
7_f	10	0,524 ± 0,08	1,4 ± 0,05	11 ± 1 (10,9) ^a
	15	0,808 ± 0,02	0,9 ± 0,01	
	25	0,935 ± 0,09	0,8 ± 0,06	
9_f	25	0,0022 ± 0,0004	316 ± 49	18 ± 2 (15,3) ^a
	40	0,0052 ± 0,0003	132 ± 8	
	45	0,0089 ± 0,0008	77 ± 7	
	50	0,015 ± 0,0006	43 ± 7	
10²⁺	30	0,0025 ± 0,0008	277 ± 45	19 ± 2 (15,4) ^a
	35	0,005 ± 0,0008	138 ± 19	
	40	0,009 ± 0,005	77 ± 6	
	50	0,0116 ± 0,006	59 ± 3	

^a Valeurs calculées par DFT

Les différents paramètres cinétiques et thermodynamiques présentés dans le **Tableau 5** ont été obtenus en réalisant des suivis par spectroscopie UV-Vis à différentes températures allant de 0 °C jusqu'à 50 °C. Dans leurs formes ouvertes, les différentes solutions ont été d'abord converties en leurs formes fermées par irradiation à 313 nm. Ensuite l'isomérisation de la forme fermée vers la forme ouverte a été suivie dans l'obscurité. Lors de la mesure une diminution de la bande caractéristique de la forme fermée est observée, ce processus correspond alors à un retour thermique vers la forme ouverte.

A partir des valeurs obtenues, et en estimant que la réaction d'ouverture de cycle thermique est basée sur une cinétique de premier ordre. Il est alors possible de déterminer les constantes de vitesse k avec l'équation: $\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -kt$, ou $\frac{[C]}{[C_0]}$ désigne le rapport des

concentrations des composés dans leur état fermé à l'instant t et à l'état initial respectivement. L'énergie d'activation E_a associée à cette réaction est tirée de la loi d'Arrhenius

$\ln[k] = \ln[A] - \frac{E_a}{RT}$ avec T la température, A le facteur de fréquence, R la constante des gaz parfaits et k la constante de vitesse à la température T . Le temps de demi-vie est calculé à partir de la loi cinétique du premier ordre: $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$

Les énergies d'activation calculées pour les trois composés sont du même ordre de grandeur que celles trouvées pour d'autres dérivés dithiényléthènes¹⁹⁵. Les valeurs expérimentales obtenues ont été rationalisées par des calculs de barrière d'énergie potentielle théoriques¹⁹⁰ et les valeurs trouvées sont en accord avec les valeurs calculées expérimentalement (**Tableau 5**). Par comparaison du temps de demi-vie des composés **9_f** et **10_f²⁺** avec celui du **7_f** une large différence est observée. Les deux photochromes **9_f** possèdent un temps de vie de plusieurs heures à 25 °C, tandis que le composé **7_f** présente un temps de demi-vie inférieur à une minute à température ambiante ce qui confirme une cinétique très rapide de la réaction de rétrocyclisation thermique par introduction des noyaux pyridines sur les groupements thiényles.

II.4 Etude de la photorésistance

L'objectif de cette étude est d'évaluer la résistance à la fatigue des composés étudiés en réalisant des cycles d'irradiation d'ouverture/fermeture. Ces essais ont été effectués à température ambiante et sous atmosphère aérée. Pour ce faire, des solutions du composé **7_o** dans l'acétonitrile et des composés **9_o** et **10_o²⁺** dans le toluène ont été d'abord irradiées par la lumière UV jusqu'à l'obtention d'un état photostationnaire puis leur réaction retour a été réalisée par relaxation thermique. Le composé **7_f** revient de façon spontanée à son état initial alors que les composés **9_f** et **10_f²⁺** ont nécessité un chauffage à 80 °C pendant 2 heures pour générer leur isomère ouvert correspondant. Ce processus a été répété au moins dix fois et les valeurs d'absorbance obtenues sont représentés ci-dessous (**Figure 90**).

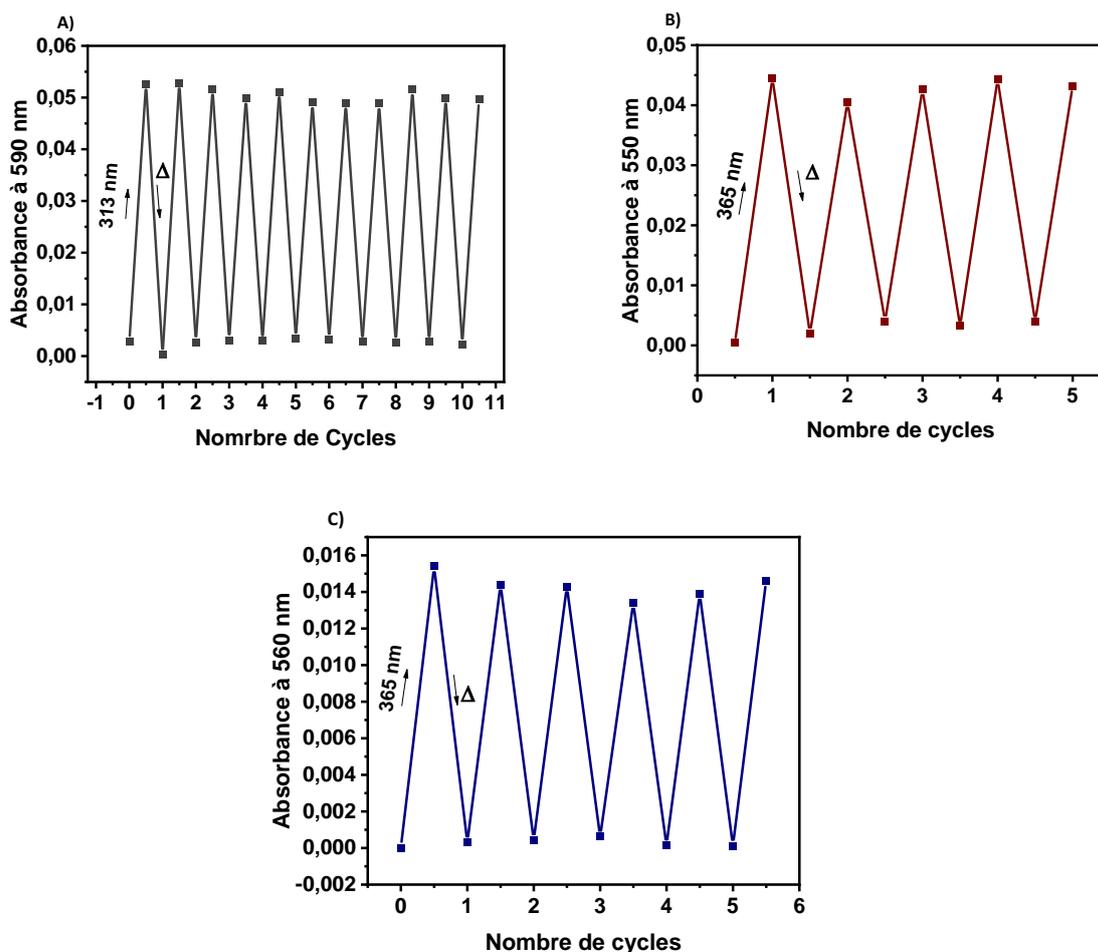


Figure 90: Réponse optique des composés 7_o/7_f (A), 9_o/9_f (B) et 10_o²⁺/10_f²⁺ (C) suite aux cycles de fermeture photoinduite et ouverture thermique (7_o/7_f, dans acétonitrile 2,5 × 10⁻⁵ M, fermeture à 313 nm, fermeture relaxation thermique spontanée, 9_o/9_f, dans toluène 2,25 × 10⁻⁵ M, fermeture à 365 nm, ouverture chauffage à 70 °C pendant 2 h, 10_o²⁺/10_f²⁺, dans toluène 6,25 × 10⁻⁶ M, fermeture à 365 nm, ouverture chauffage à 70 °C pendant 2 h).

Les résultats obtenus pour les trois systèmes photochromes affichent une bonne photorésistance. Les trois systèmes assurent une bonne stabilité lors des cycles effectués et affichent une légère variation d'absorbance. Ainsi, après plusieurs cycles une dégradation de l'ordre de 9%, 6% et 11% a été affichée pour les systèmes photochromes 7_o/7_f, 9_o/9_f et 10_o²⁺/10_f²⁺ après 10, 5 et 5 cycles respectivement.

II.5 Étude par spectroscopie de résonance magnétique du proton

La réaction d'isomérisation des dérivés de dithiényléthènes est basée sur une électrocyclisation des électrons π du cœur photochrome. Cette réaction est accompagnée par une modification de la densité électronique, cette modification peut alors être suivie par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. Pour cela, une solution millimolaire du composé 7_o sous sa forme ouverte dans le chloroforme deutéré a été suivi par spectroscopie RMN avant et

après irradiation dans l'UV (365 nm). Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Dr. Renaud Demadrille du laboratoire SyMMES à CEA de Grenoble. Etant donnée la rapidité du processus d'ouverture du cycle et l'instabilité de l'isomère fermé du composé **7_f**, l'irradiation ultraviolette du composé **7_o** ainsi que l'analyse spectroscopique ont été réalisés à basse température (-40 °C). Pour ce faire, une fibre optique a été introduite dans le tube RMN comportant la solution étudiée et reliée à une source de lumière LED UV (365nm). Les spectres RMN ¹H du composé **7** sous sa forme ouverte **7_o** et fermée **7_f** sont représentés dans la **Figure 91**.

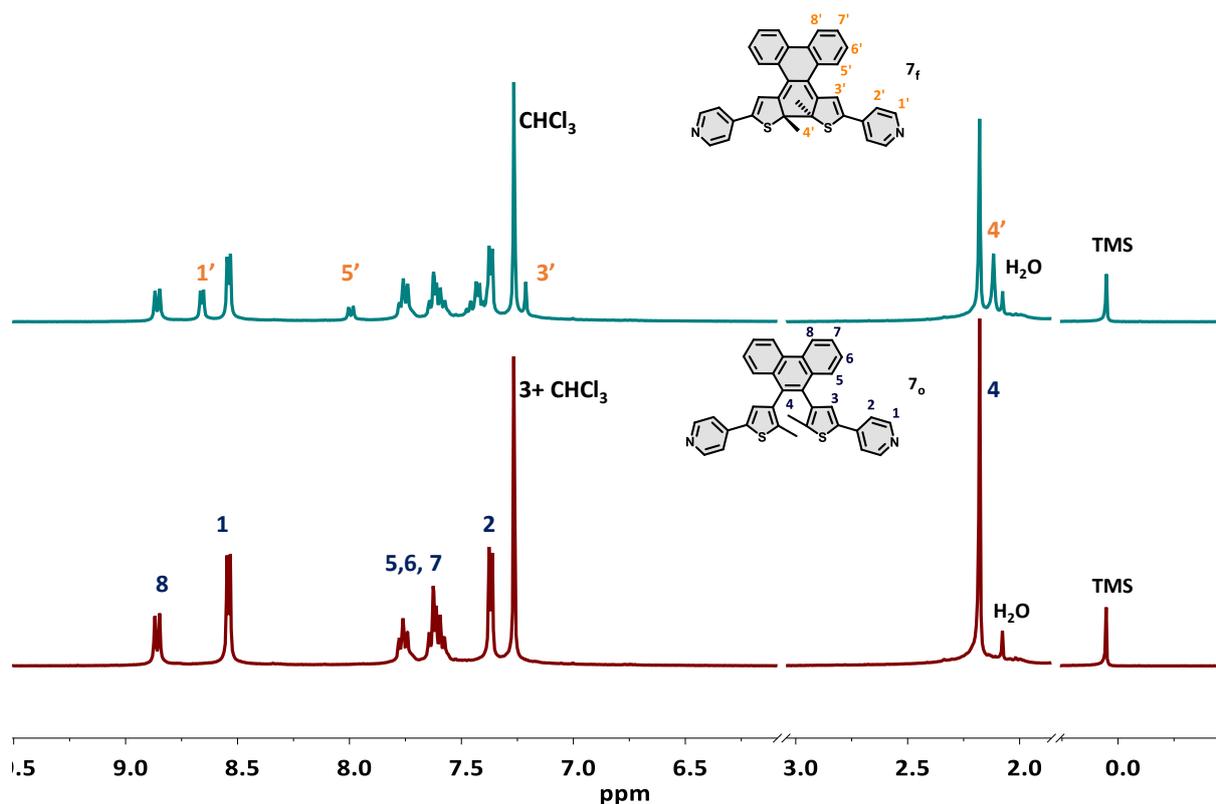


Figure 91: Spectres RMN ¹H du composé **7** dans le chloroforme deutéré enregistrés à -40 °C avant (bas) et après (haut) irradiation à 365 nm.

Le composé **7_o** sous sa forme ouverte a été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C dans le chloroforme deutéré. L'attribution des différents protons obtenus a été réalisée par spectroscopie RMN COSY 2D.

En raison de la symétrie de la molécule **7_o**, seulement sept signaux sont observés pour la molécule **7_o** sous sa forme ouverte. Les protons méthylés H₄ ainsi que le proton porté par le cycle thiophène H₃ apparaissent chacun sous forme d'un singulet, intégrant respectivement pour 6 et 2 protons et se situent respectivement vers 2,2 et 7,2 ppm. Comme évoqué

précédemment, la molécule **7o** se présente sous forme d'un seul isomère photoactif antiparallèle, ce résultat est également confirmé par le spectre RMN ^1H . Dans la région aromatique on observe deux doublets correspondant aux protons des unités pyridine H₁ et H₂ vers 7,4 et 8,6 ppm. Les signaux situés entre 7,5 et 7,8 ppm sont attribués aux protons du noyau phénanthrène (**Figure 91**).

Suite à la fermeture de cycle photoinduite, les signaux attribués aux méthyles internes ainsi que celui des groupements thiényles subissent un léger blindage. Les signaux des unités pyridines sont légèrement déblindés lors du processus. Les protons aromatiques du noyau phénanthrène ne sont pas très affectés sauf pour le signal du proton H₅ (passant de 7,65 ppm à 8,00 ppm) (**Figure 91**).

Ces modifications permettent aussi d'évaluer le taux de conversion atteint au cours de la réaction d'isomérisation entre la forme ouverte **7o** et la forme fermée **7f**. Par simplification, nous nous intéressons qu'à la partie contenant les signaux des protons méthylés vers 2 ppm, permettant ainsi d'identifier facilement les formes ouverte et fermée du photochrome. Le taux de conversion est alors calculé à partir du rapport de l'intégration des singulets correspondants aux protons méthylés des deux espèces. L'intégration indique que la forme ouverte est deux fois plus présente que la forme fermée, soit un rapport 2 : 1 **7o/7f**. Le taux de conversion est estimé alors à 33% à -40°C (**Figure 92**).

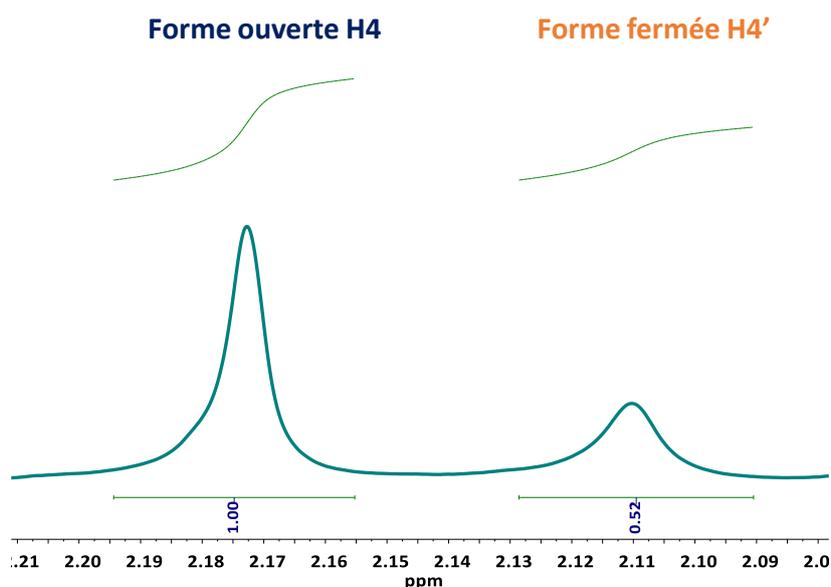


Figure 92: Zone du spectre RMN ^1H correspondant aux protons méthylés lors de la photoisomérisation.

III. Etude des propriétés photophysiques

Après avoir étudié les propriétés optiques de nos systèmes photochromes, des études photophysiques ont été également réalisées sur les différents composés. Les spectres d'émission ont été enregistrés dans l'acétonitrile, sous atmosphère inerte et à température ambiante (**Figure 93**). Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission, les rendements quantiques d'émission ainsi que les temps de vie sont regroupés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Longueurs d'onde d'excitation et d'émission, temps de de vie et rendement de luminescence des composés dans l'acétonitrile à 25 °C.

Composés	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	Φ_{em}
7_o	340	397	1,7 et 6,9	0,25
9_o	340	400	1,4	0,3
8_o²⁺	328	572	3,1	0,41
10_o²⁺	313	559	2,6	0,23

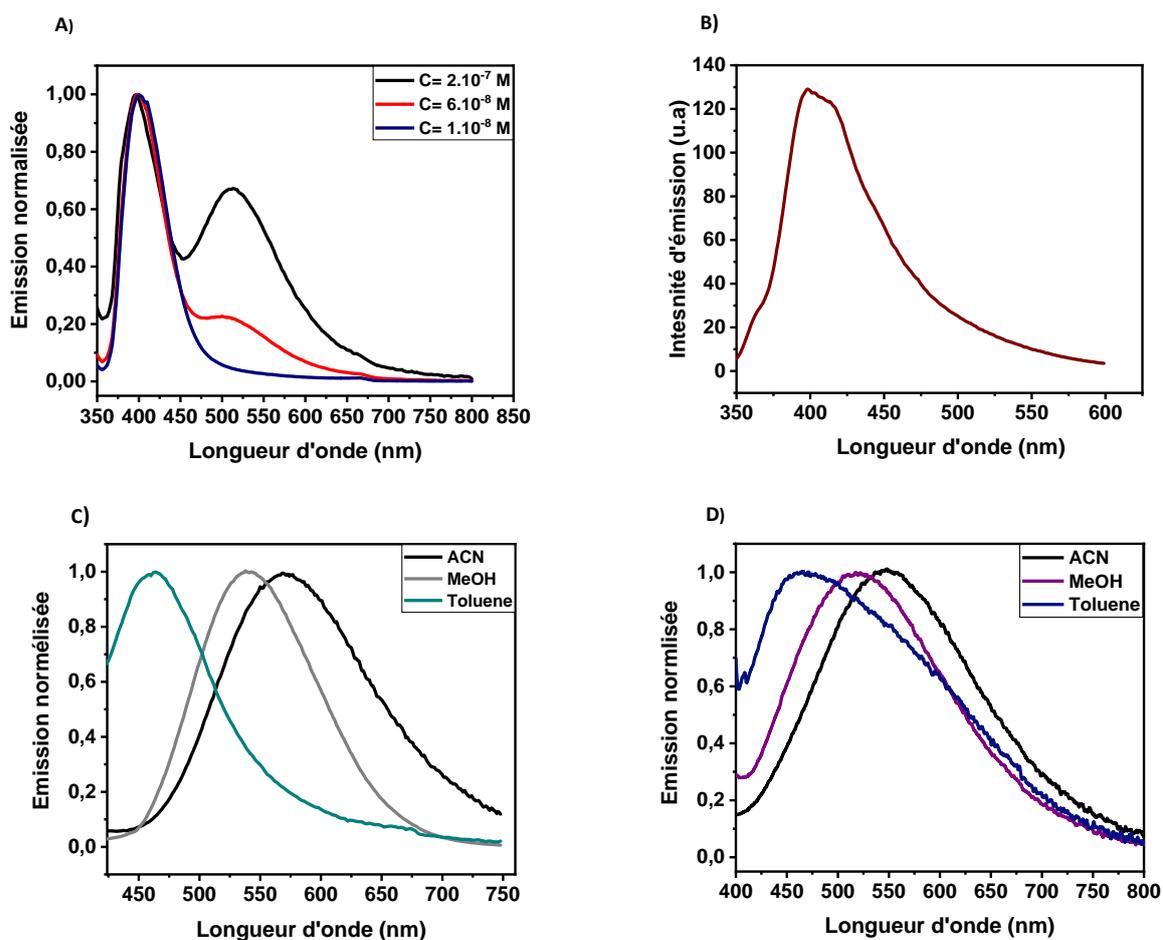


Figure 93: A) Spectres d'émission de 7_o enregistrés dans l'acétonitrile à différentes concentrations, B) spectre d'émission du 9_o enregistré dans l'acétonitrile, C) spectres du composé 8_o²⁺ enregistrés dans différents solvants, D) spectres du composé 10_o²⁺ enregistrés dans différents solvants

Le spectre d'émission normalisé du composé **7_o** montre la présence de deux maxima d'émission centrés à 397 et 508 nm. La bande la plus énergétique est attribuée à la désactivation radiative de l'état excité π - π^* localisé sur la partie phénanthrène. La deuxième bande d'émission est attribuable à une émission d'un excimère dans lequel se produisent des interactions π - π entre les unités phénanthrène. L'intensité de cette dernière est dépendante de la concentration de la solution du composé. En effet, elle diminue graduellement jusqu'à son extinction après avoir dilué la solution initiale 10 fois (**Figure 93A**). Ces résultats ont été rationalisés par des calculs théoriques réalisés par le Dr. Boggio-Pasqua. Les calculs TD-DFT de l'énergie de transition de fluorescence verticale prédisent un maxima d'émission à 379 nm de nature π - π^* localisé sur l'unité phénanthrène pour le composé **7_o**, en accord avec les résultats expérimentaux (**Figure 94**). L'absence d'une émission autour de 500 nm corrobore le fait que cette caractéristique d'émission est due à une agrégation des monomères.

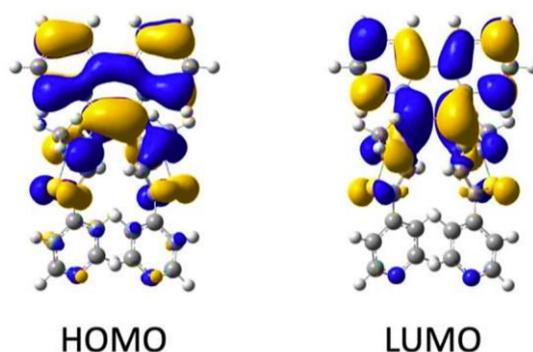


Figure 94: Orbitales moléculaires de Khon-Sham impliquées dans la transition électronique de l'état excité S1 responsable de la fluorescence du photochrome **7_o**.¹⁹⁰

Les mesures de temps de vie ont révélé un déclin bi-exponentiel avec une composante courte autour de 1,7 ns prédominante et une autre avec un temps plus long de 6,9 ns. En comparant les intensités d'absorptions des contributions à 379 et 508 nm à différentes concentrations, ces bandes ont pu être accordées respectivement à l'émission de l'unité phénanthrène et aux agrégats formés à l'état excité, respectivement. Le rendement quantique de fluorescence associé au photochrome **7_o** a été calculé par la méthode d'actinométrie en utilisant le pyrène dans le cyclohexane comme référence. Nous mesurons alors un rendement quantique de fluorescence de 0,23. Le composé comportant deux unités pyridines sur le cycle phénanthrène **8_o** présente un seul maximum d'émission situé vers 400 nm et attribué au phénomène de fluorescence de la transition π - π^* , avec un déclin mono-exponentiel d'environ 1,4 ns. L'absence d'un profil émissif d'un excimère est due à l'angle de torsion situé entre le plan du cycle phénanthrène et celui des pyridines empêchant tout empilement entre les systèmes π .

Les signatures spectrales des composés quaternisés 8_o^{2+} et 10_o^{2+} sont totalement différentes. Les profils émissifs sont caractérisés par une large bande d'émission (**Figure 93C et D**), comparés aux deux autres systèmes 7_o et 9_o les maxima d'émission se retrouvent décalés vers le rouge à 572 et 559 nm respectivement pour 8_o^{2+} et 10_o^{2+} , et affichent un déplacement de Stokes d'environ 6,19 eV. Cela met en évidence une modification de la nature de l'état excité émissif et s'explique par la présence des unités pyridiniums chargées positivement agissant comme des groupements fortement électroattracteurs à l'origine d'un transfert de charge à l'état excité. La nature de ce profil émissif a également été étudiée en fonction de la polarité du solvant utilisé. Les spectres d'émission des deux composés 8_o^{2+} et 10_o^{2+} enregistrés dans différents solvants ont montré un déplacement hypsochrome des bandes d'émission lors du passage d'un solvant très polaire (acétonitrile) vers un solvant moins polaire (toluène) (**Figure 93C et D**). En effet, le solvatochromisme est une caractéristique qui illustre les états luminescents dipolaires tels que les transferts de charge à l'état excité.

L'énergie de transition de fluorescence verticale pour le composé 8^{2+} a été calculé à 2,173 eV en utilisant la méthode TD-DFT et correspond à une longueur d'onde d'émission à 517 nm, en excellent accord avec les observations expérimentales. La nature de l'état excité S_1 calculé présente clairement un caractère de transfert de charge entre le noyau phénanthrène et les groupements accepteurs pyridiniums (**Figure 95**)

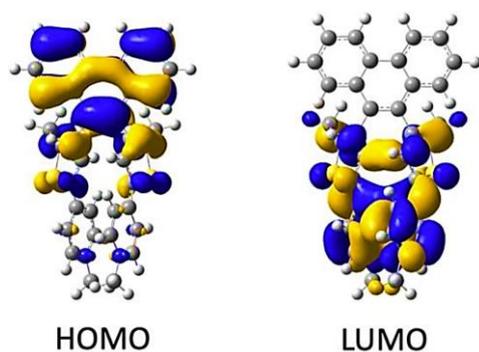


Figure 95: Orbitales moléculaires de Khon-Sham impliquées dans la transition électronique de l'état excité S_1 responsable de la fluorescence du photochrome 8_o^{2+} .¹⁹⁰

IV. Etude des propriétés électrochimiques

Les sels de 4,4'-bipyridinium, également connus sous le nom de viologènes, présentent une activité électrochimique importante. En effet ces systèmes peuvent être réduits par voie électrochimique donnant lieu à deux espèces réduites selon le nombre d'électrons

échangés.^{196,197} Les composés 8_o^{2+} et 10_o^{2+} peuvent être assimilés à des dérivés de viologène, aussi leur comportement électrochimique a été examiné.

Les propriétés électrochimiques des composés 8_o^{2+} et 10_o^{2+} ont été étudiées par voltampérométrie cyclique en solution dans l'acétonitrile contenant du perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (0,1 M) comme électrolyte support et sous atmosphère argon. Un disque de carbone vitreux a été utilisé comme électrode de travail. Le nombre d'électrons de chaque vague d'oxydation ou de réduction a été déterminé par des mesures de coulométrie. Tous les potentiels sont repérés par rapport à l'électrode de référence $Ag^+|Ag$ dans l'électrolyte utilisé. Seules les courbes de voltampérométrie cyclique réalisées pour les composés 8_o^{2+} et 10_o^{2+} sont représentés ci-dessous, les composés 7_o et 9_o étant inactifs électrochimiquement dans la fenêtre -2 V/ +1 V.

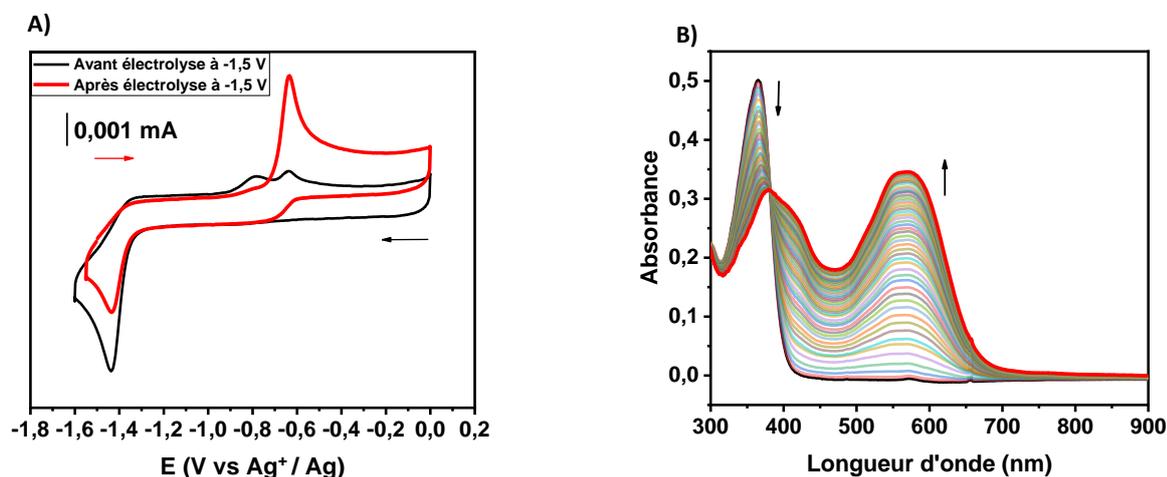


Figure 96: A) Courbe de voltampérométrie cyclique du composé 8_o^{2+} enregistré avant électrolyse à -1,5 V (noir) et après électrolyse à -1,5 V (rouge) ([C] 0,1 mM dans CH_3CN + TBAP 0,1 M, v : 100 mV/s, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), E (V) vs Ag^+ / Ag 10^{-2} M), B) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse du 8_o^{2+} à -1,5 V.

La courbe de voltampérométrie cyclique présentée dans la (Figure 96A), montre la présence d'une vague irréversible à deux électrons dans la zone cathodique située à $E_{pc} = -1,42$ V et attribuée à la réduction des deux unités pyridiniums du composé 8_o^{2+} . Cette signature à une seule vague montre que les unités pyridiniums sont équivalentes électrochimiquement. Dans l'analyse retour, deux vagues anodiques irréversibles sont observées à $E_{pa} = -0,73$ V et $E_{pa} = -0,68$ V : ces deux vagues sont attribuées à l'oxydation d'une petite quantité de la forme fermée réduite 8_f générée à l'interface de l'électrode après réduction à - 1,5 V pour conduire à la forme fermée oxydée 8_f^{2+} . Etant donné que cette forme est instable, elle subit un retour thermique spontanée pour générer la forme ouverte 8_o^{2+} .

Afin de caractériser cette forme fermée réduite 8_f , une électrolyse à deux électrons à $E_{app} = -1,5$ V a été effectuée dans l'acétonitrile et a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis (**Figure 96B**). Lors de cette réduction, on observe la diminution de l'intensité de la bande à 365 nm et l'apparition d'une bande intense dans la région du visible située vers 567 nm ce qui se traduit par une coloration bleue de la solution. Cette nouvelle bande est associée à la forme fermée réduite formée selon le mécanisme présenté dans la **Figure 97**. La réduction des unités pyridiniums conduit à la formation de la forme bi-radicalaire ouverte $8_o^{\cdot\cdot}$. Celle-ci, subit une réorganisation interne permettant par la suite de conduire à la forme réduite fermée 8_f .

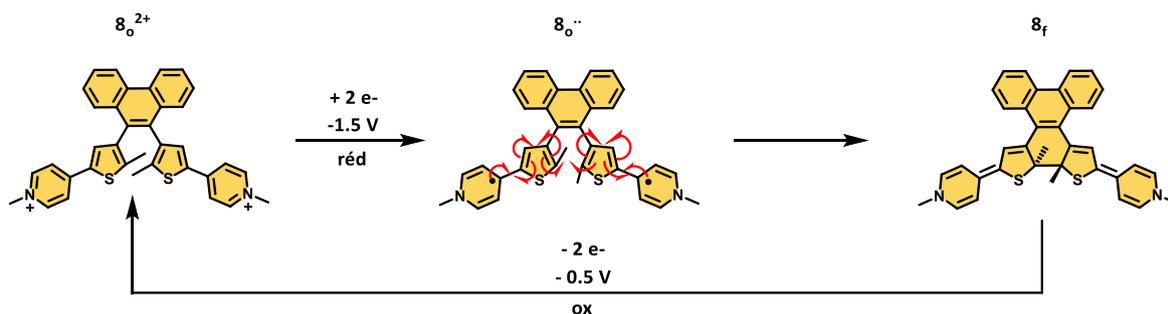


Figure 97: Mécanisme de cyclisation électrochimique du composé 8_o^{2+} .

La réversibilité de ce système électrochrome $8_o^{2+}/8_f$ a été vérifiée par oxydation de la forme fermée réduite 8_f . Le spectre d'absorption UV-Vis enregistré lors de l'électrolyse à $E_{app} = -0,5$ V présente une diminution progressive de la bande située vers 567 nm indiquant la disparition progressive de la forme fermée réduite 8_f , au profit de l'augmentation de la bande située vers 365 nm attribuée à la forme ouverte di-cationique 8_o^{2+} .

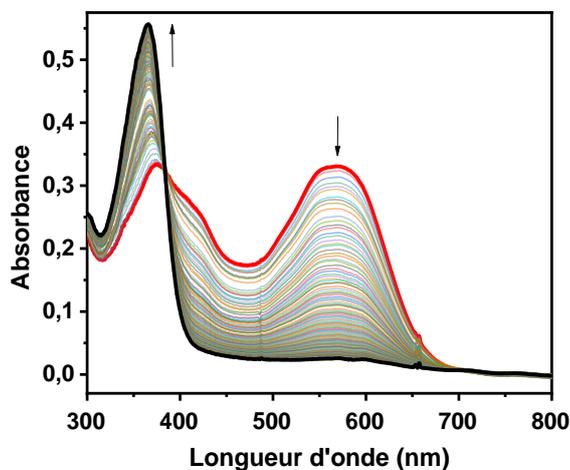
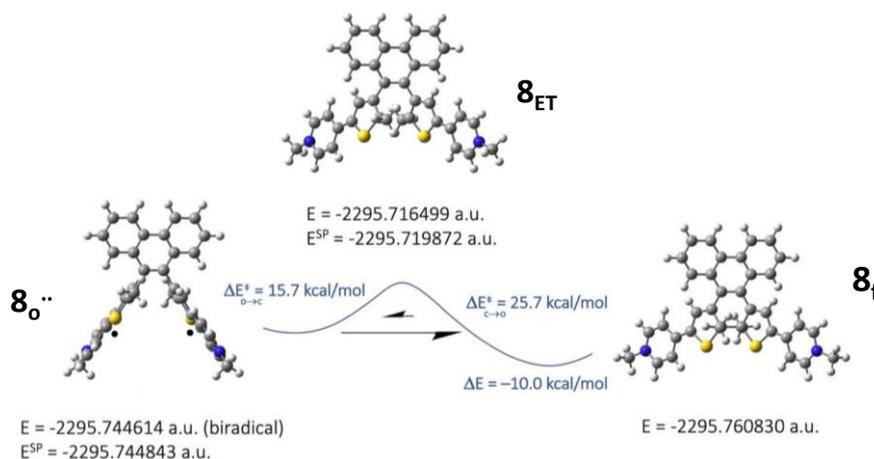


Figure 98: Evolution du spectre UV-Vis lors de l'électrolyse à $E_{app} = -0,65$ V du 8_f .

Ces différents résultats expérimentaux ont été rationalisés par une étude théorique de type TD-DFT qui montre que lors la réduction à deux électrons, la forme ouverte $\mathbf{8}_o^{2+}$ est capable de subir une électrocyclisation pour conduire à la forme fermée réduite $\mathbf{8}_f$. Les calculs d'énergie potentielle ont révélé également que cette espèce réduite est thermodynamiquement plus stable que la forme ouverte bi-radicalaire de 10 kcal/mol favorisant ainsi la formation de l'isomère fermé réduit (**Figure 99**).



D'autre part, le changement de la signature spectrale lors de l'isomérisation du couple $\mathbf{8}_o^{2+}/\mathbf{8}_f$ est en accord avec les résultats expérimentaux, à savoir l'apparition d'une intense bande d'absorption vers 600 nm et la diminution de l'intensité de la bande située autour de 360 nm (**Figure 100**).

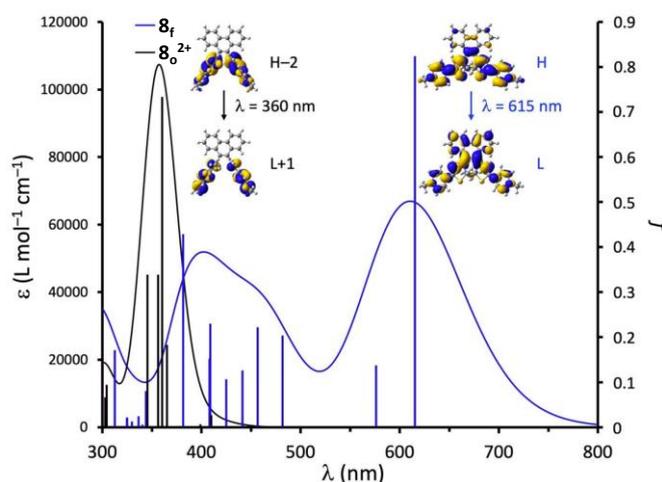


Figure 100: Spectres UV-Vis des composés $\mathbf{8}_o^{2+}$ et $\mathbf{8}_f$ calculés par TD-DFT (TD-PBE0/6-311+G** dans l'acétonitrile).¹⁹⁰

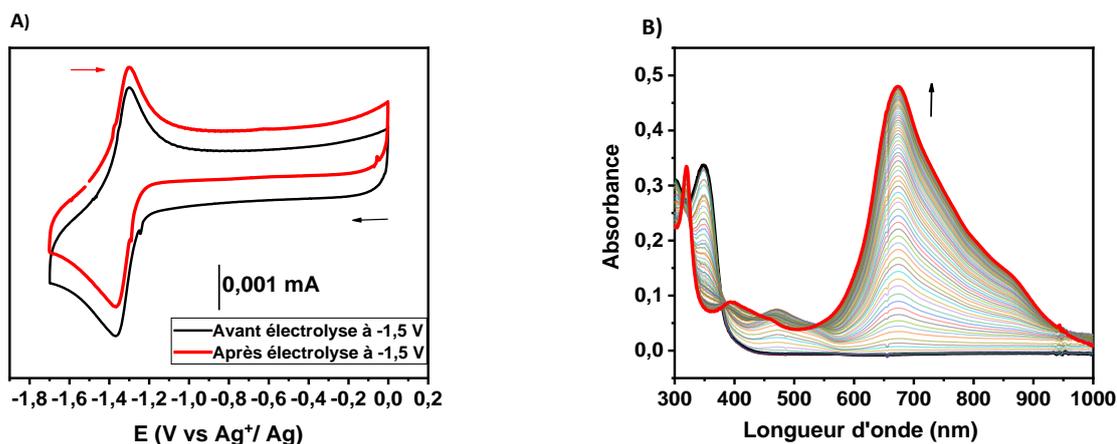


Figure 101: A) Courbe de voltampérométrie cyclique du composé 10_o^{2+} enregistrée avant électrolyse à $-1,5$ V (noir) et après électrolyse à $-1,5$ V (rouge) ($[C]$ 0,1 mM dans CH_3CN + TBAP 0,1 M, v : 100 mV/s, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), E (V) vs Ag^+/Ag 10^{-2} M), B) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse du 10_o^{2+} à $-1,5$ V.

La courbe de voltampérométrie cyclique enregistrée pour le composé 10_o^{2+} , affiche une signature réversible à deux électrons située à $E_{1/2} = -1,29$ V, qui correspond à la réduction des motifs pyridiniums. Contrairement au composé 8_o^{2+} , aucune vague d'oxydation n'a été observée dans l'analyse retour, posant la question de la possibilité de fermeture de cycle du composé 10_o^{2+} par voie électrochimique (Figure 101A). Dans le but d'approfondir l'étude des propriétés électrochimiques du composé 10_o^{2+} , une expérience de spectroélectrochimie a été réalisée dans l'acétonitrile. Au cours de l'électrolyse à $E_{app} = -1,5$ V, la couleur de la solution vire progressivement du jaune au bleu ce qui se traduit par une disparition progressive de la bande caractéristique de la forme ouverte 10_o^{2+} située vers 350 nm, au profit de l'apparition de nouvelles bandes intenses et larges dans la région du visible situées vers 474 et 673 nm (Figure 101B). La forme de ces nouvelles bandes ainsi que l'absence d'une signature d'oxydoréduction de la forme fermée réduite 10_o dans la courbe voltampérométrique, suggère que la réduction des unités pyridiniums conduit à la formation de la forme ouverte réduite 10_o . Afin de valider cette hypothèse, la réduction d'un dérivé de phénanthrène 11^{2+} fonctionnalisé par deux unités pyridiniums en position 2 et 7 a été réalisée (Figure 102). Les courbes de voltampérométrie cyclique du composé avant et après réduction à $E_{app} = -1,5$ V ainsi que le suivi UV-Vis enregistré lors de l'étape d'électrolyse à $E_{app} = -1,5$ V, sont présentés dans la Figure 103.

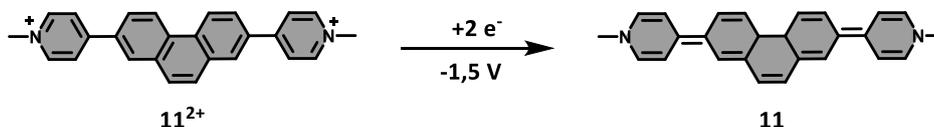


Figure 102: Réaction de réduction électrochimique du composé 11^{2+} .

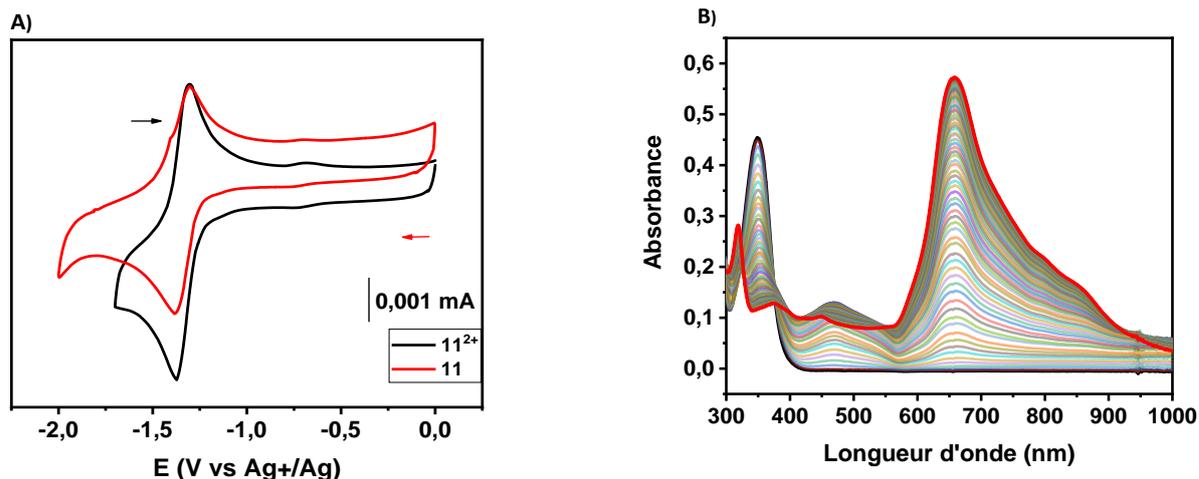


Figure 103: A) Courbe de voltampérométrie cyclique du composé 11^{2+} enregistrée avant électrolyse à $-1,5$ V (noir) et après électrolyse à $-1,5$ V (rouge), ($[C]$ 0,1 mM dans CH_3CN + TBAP 0,1 M, v : 100 mV/s, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), E (V) vs Ag^+/Ag 10^{-2} M); B) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse du 11^{2+} à $-1,5$ V.

Le voltammogramme enregistré pour le composé 11^{2+} est identique à celui du composé 10_o^{2+} , caractérisé par une seule vague de réduction réversible à deux électrons située autour de $E_{1/2} = -1,33$ V et attribuée à la réduction des motifs pyridiniums. L'évolution du spectre d'absorption UV-Vis enregistré lors de la réduction du 11^{2+} est également similaire à celle du composé de 10_o^{2+} , à savoir la disparition de la bande d'absorption situé vers 350 nm, au profit de l'augmentation d'un bande large et intense dans le domaine du visible vers 660 nm. Ceci confirme que le changement spectral observé lors de l'électrolyse est attribué à la réduction des unités pyridiniums sans aucune formation de la forme fermée réduite 10_f . Ces résultats expérimentaux ont été étayés par des calculs théoriques. Les résultats obtenus ont montré qu'après réduction à deux électrons, la forme réduite obtenue 10_o , ne peut pas évoluer vers sa forme fermée 10_f . En effet, cette forme réduite fermée 10_f est énergétiquement moins stable que la forme réduite ouverte 10_o avec une différence énergétique de 27 kcal/mol, et implique une barrière d'énergie potentielle pour la réaction de cyclisation supérieure à 40 kcal/mol (Figure 104).

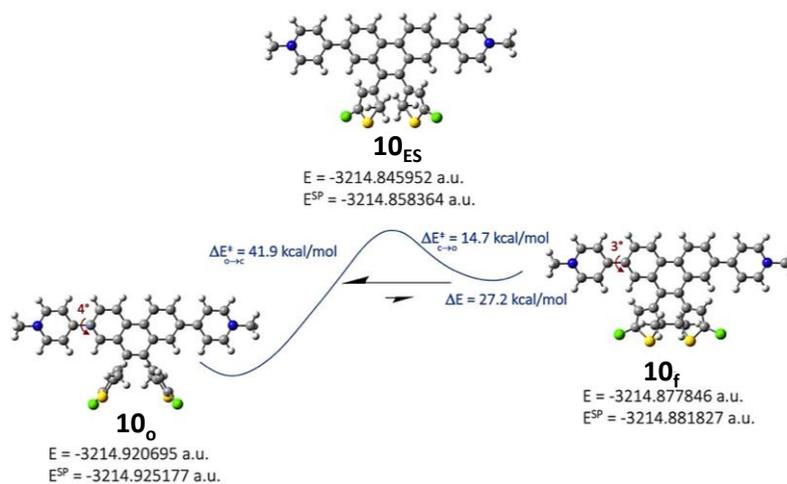


Figure 104: Profil d'énergie potentielle de la réaction d'isomérisation $10_o/10_f$.

En outre, l'évolution des spectres d'absorption UV-Vis calculé par TD-DFT est en accord avec les observations obtenues expérimentalement : l'apparition d'une bande d'absorption vers 769 nm et la diminution de l'intensité de la bande située vers 350 nm (**Figure 105**). Cette bande est située dans la région du rouge, du fait de l'élongation du système conjugué entre deux systèmes coplanaires: le phénanthrène et les deux unités pyridine.

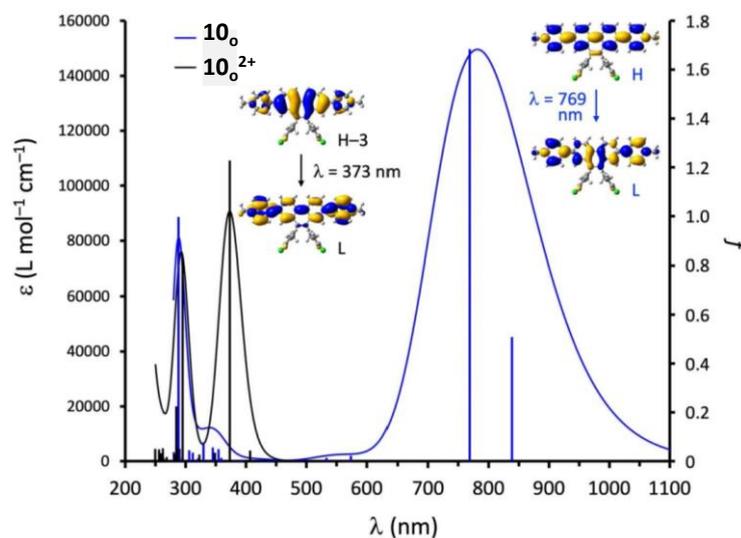


Figure 105: Spectres UV-Vis des composés 10_o^{2+} et 10_o calculés par TD-DFT (TD-PBE0/6-311+G** dans l'acétonitrile).

V. Etude des propriétés de conductance par la technique MCBJ

Une des motivations principales de l'électronique moléculaire est de fournir des matériaux peu coûteux et de très petite taille afin d'assurer des fonctions électroniques destinées à l'industrie des diodes, des transistors etc. Comme évoqué dans le chapitre d'introduction, les photochromes sont intéressants pour la conception de dispositifs optoélectroniques du fait de leur capacité à exister sous au moins deux états accessibles et distincts ayant des propriétés physico-chimiques différentes: structure, densité électrique, conductance ...

Le changement de conductance est une des propriétés les plus recherchées dans le domaine de l'électronique moléculaire. Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour sa détermination (MCBJ, C-AFM...), dans tous les cas des dispositifs de type métal-molécule(s)-métal sont utilisés. Le changement de conductance lors du processus de photochromisme a déjà été étudié pour les différents systèmes photochromes comme les dithiényléthènes,¹⁹⁸ les azobenzènes¹⁹⁹ et le diméthylidihydropyrène.²⁰⁰ Dans le cas des photochromes de type dithiényléthènes, la photoisomérisation entre la forme ouverte et fermée est accompagnée par une modification du degré de conjugaison. La forme fermée étant plus conjuguée, sa conductance devrait être plus grande que la forme ouverte. Une étude des propriétés de conductance à l'échelle moléculaire d'un dérivé de dithiényléthène fonctionnalisé par des unités pyridines a été rapporté par Ralph et *al.* en 2005: les auteurs ont étudié l'effet de la réaction d'isomérisation sur les propriétés de conductance de la molécule en utilisant la méthode STM-BJ. Dans cet exemple la conductance de la jonction commute d'un ordre de grandeur (rapport ON/OFF = 33).²⁰¹ Cependant, lorsque le dithiényléthène est fonctionnalisé par des groupements thiols, le ratio ON/OFF est de deux ordres de grandeur (**Figure 106**),²⁰² ce qui pourrait s'expliquer par la formation d'une liaison covalente S-Au beaucoup plus forte que une liaison de coordination de type Au-pyridine. Il est à noter que le ratio ON/OFF record pour tout système photochrome confondu est de 10^4 dans le cas un dérivé de diméthylidihydropyrène.²⁰⁰

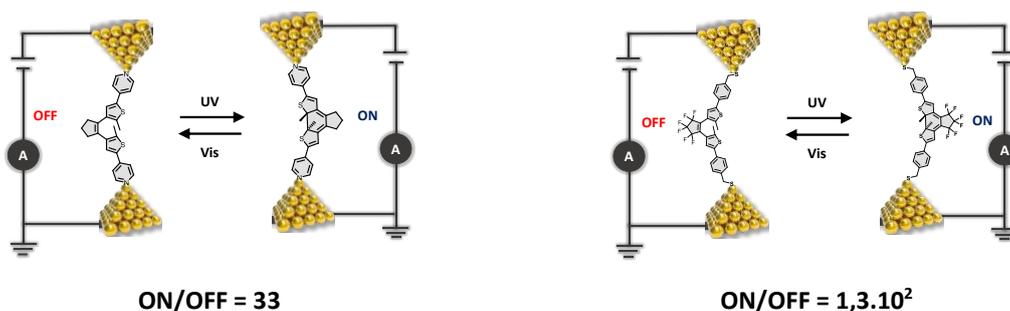


Figure 106: Schéma de mesure de conductance de deux exemples de dithiényléthènes liés par un groupement pyridine (à droite) et par thiols (à gauche).

Dans ce contexte nous nous sommes également intéressés à l'étude des propriétés de conductance des composés synthétisés. Cette étude a été effectuée en collaboration avec le Dr. Kaliginedi Veerabhadrao de l'Indian Institute of Science et le Dr. Rafael Gutierrez de Technische Universitat Dresden.

Avant de commencer les mesures il est important de choisir un groupement d'encrage qui va être reliée entre deux électrodes. Le choix s'est fixé sur l'unité pyridine, car au contraire des unités thiols largement utilisées pour s'accrocher à l'électrode d'or et qui s'oxydent facilement pour donner des groupements disulfures, la fonction pyridine est stable chimiquement. Notre choix d'étude s'est porté alors sur le couple photochrome **7_o/7_f**. Les propriétés de conductance de ces composées ont été étudiées à l'état ouvert et fermé.

V.1 Mesures de conductance du système photochrome **7_o/7_f**

Les mesures de conductance ont été effectuées en utilisant la technique MCBJ (*Mechanically Controllable Break Junction*).²⁰³ Cette technique consiste à placer la molécule à étudier entre deux électrodes d'or. Pratiquement, elle nécessite de réaliser des nano-contacts en tirant sur un fil métallique jusqu'à sa rupture pour former les deux électrodes d'or. En utilisant la « tige de poussée », une force perpendiculaire à la surface de dispositif permet d'éloigner les électrodes de travail. Le mouvement inverse de la tige permet de rapprocher les deux électrodes jusqu'à création du contact or-or (**Figure 107**). Lorsque la distance souhaitée est créée entre les deux électrodes, les molécules en solution vont se fixer entre les deux électrodes. On génère alors une jonction de type métal-molécule-métal (**Figure 107**). La conductance mesurée dans cette configuration correspond alors à la conductance de la molécule unique.

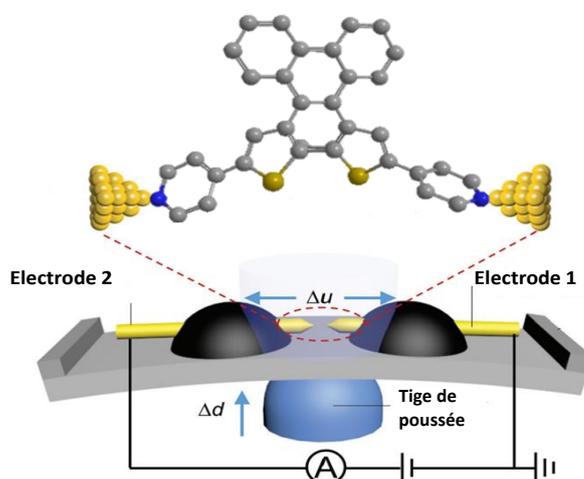


Figure 107: Schéma du montage d'une cellule de MCBJ.

Une solution de **7_o** ($0,2 \cdot 10^{-3}$ M) a été préparée dans un mélange toluène: mésitylène 1:4 (v/v) et introduite dans la cellule de mesure. Dans l'obscurité, plus de 1500 cycles de contact « métal-métal/ métal-molécule-métal) ont été réalisés en appliquant un potentiel constant de 0,1 V entre les électrodes.²⁰⁴ Le courant passant à travers la cellule est enregistré et ainsi la conductance du système déduite en fonction de la distance entre les électrodes. Pour mesurer la conductance de la forme fermée, une irradiation continue à 310 nm de la cellule a été effectué simultanément à l'enregistrement de la conductance.

L'ensemble de résultats obtenus sont regroupés dans la **Figure 108**. Les résultats de 1500 cycles sont affichés sous forme de trois histogrammes différents. La courbe B, est une représentation graphique 2D de la valeur de la conductance mesurée en fonction de la distance inter-électrodes (Δz) déterminée. La valeur de la conductance mesurée est exprimée par $\log(G/G_0)$, où G_0 est la conductance quantique exprimée en Ω^{-1} et égale à $2e^2/h$, ce qui correspond à la conductance théorique lorsque deux atomes d'or Au-Au sont en contact.

Le tracé C représente le nombre de nombre d'occurrences qu'une jonction moléculaire, (caractérisée par une distance inter-électrode déterminée), donne une valeur particulière de la conductance, présentée dans une échelle logarithmique $\log(G/G_0)$. L'histogramme D représente le nombre de fois qu'une jonction moléculaire, (caractérisée par une conductance déterminée), fournit une valeur particulière de distance inter-électrode. Pour les histogrammes 2D, les valeurs de conductance $\log(G/G_0)$ sont normalisés au point $\Delta z=0$ à $G = 0,3$.

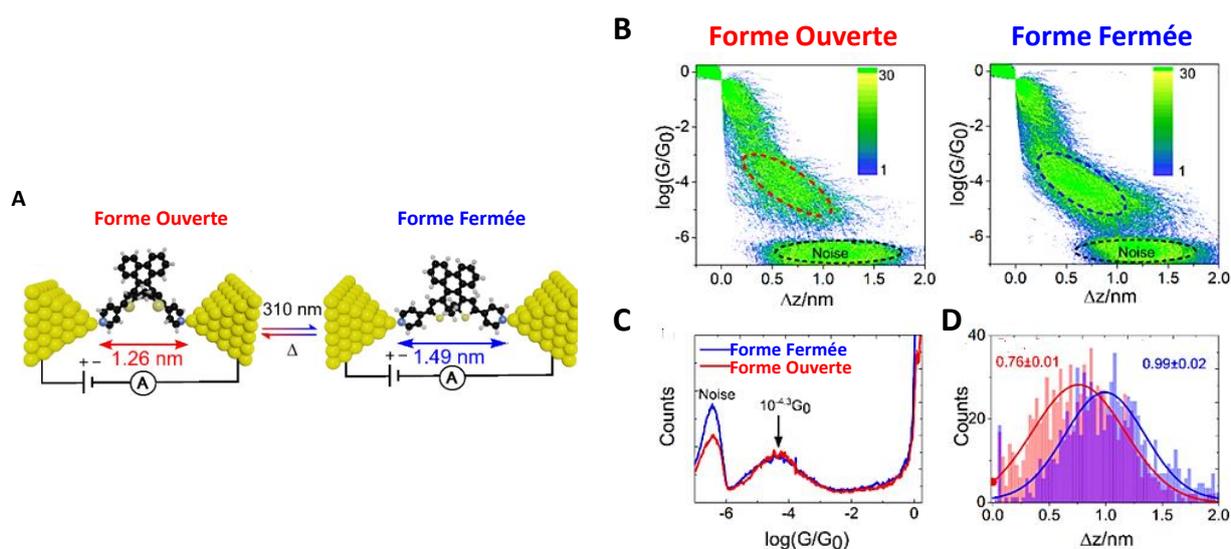


Figure 108: (A) Schéma de la jonction moléculaire du composé **7_o** (forme ouverte) et **7_f** (forme fermée), (B) courbe de conductance 2D de la forme ouverte (à gauche) et fermée (à droite), (C) tracé de conductance 1D de la forme ouverte (rouge) et fermée (bleu), (D) histogramme de distance de la forme ouverte (rouge) et fermée (bleu).²⁰⁴ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2023.

Le tracé 2D (**Figure 108B**), présente trois modes de conductance différents. Une zone de conductance haute $G \geq 1G_0$, avec une distance inter-électrodes proche de 0 nm qui correspond à la conductance du contact métallique Au-Au. La région de conductance moyenne qui s'étend entre $10^{-3}G_0$ et $10^{-5}G_0$, avec une valeur médiane de $10^{-4.3}G_0$, et avec la valeur la plus probable de la distance relative entre les électrodes de 0,76 nm. Cette conductance correspond à celle de la jonction Au-molécule-Au. Ensuite les électrodes s'écartent davantage, au-delà de la longueur de la molécule, la jonction métal-molécule-métal se rompt, ce qui entraîne une forte baisse de la conductance $G \leq 10^{-6}G_0$.

Il est important à noter que les distances exprimées entre les électrodes sont des distances relatives (Δz). Les distances absolues sont calculées en prenant en considération l'effet 'Snap back' (**Figure 109B**). L'effet snap back ou la distance snap back correspond à la distance entre les fils d'or étirés lors de la rupture. La distance entre les électrodes considérées à $\Delta z = 0$ est mesurée au moment de la rupture du contact Au-Au. Cette distance de correction est estimée à $\Delta z_{\text{corr}} = 0,5 \pm 0,1$ nm.²⁰⁵ Les distances absolues (Δz^*) sont alors déterminées en additionnant la valeur de 0,5 nm aux distances relatives mesurées ($\Delta z^* = \Delta z + \Delta z_{\text{corr}}$). Les distances inter-électrodes absolues les plus probables sont alors 0,5 nm, 1,26 nm et 1,53 nm respectivement pour les régions de conductance haute, moyenne et faible. L'obtention de trois conductances différentes s'explique par la formation de différentes configurations de positionnement de la molécule entre les électrodes. En comparant les distances entre les électrodes pour chaque configuration (Δz^*) avec la longueur de la molécule (L_{mol}) dans une configuration étendue, on peut déterminer la configuration de chaque jonction (**Figure 109**).

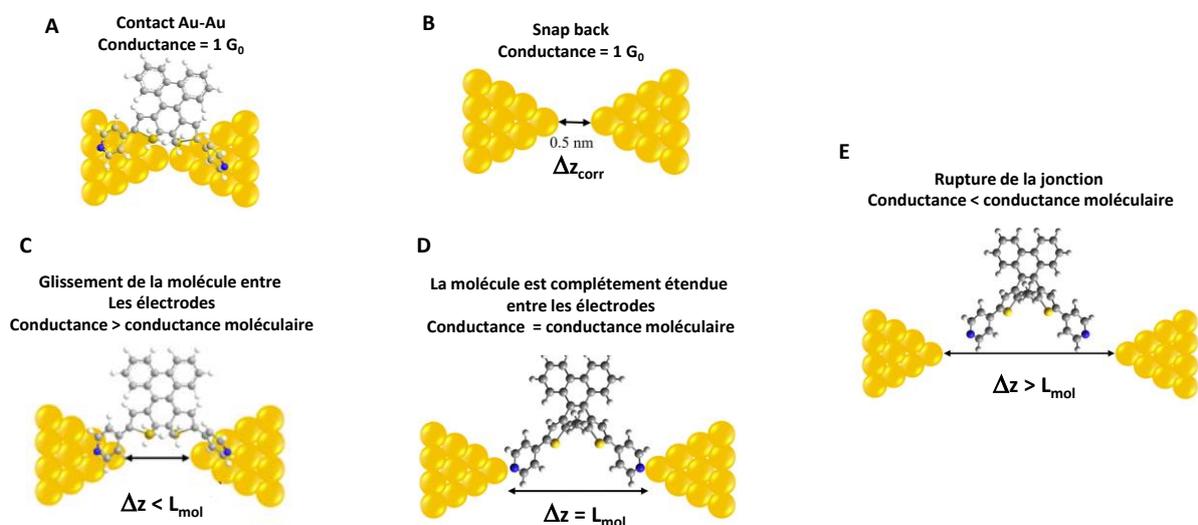


Figure 109: Schématisation de l'évolution de la formation de la jonction moléculaire.

Après la rupture de la jonction Au-Au, la molécule glisse entre les électrodes. Dans cette configuration, la distance entre les deux électrodes est inférieure à la longueur de la molécule étendue qui est de 0.81 nm (**Figure 109C**). L'éloignement continu des extrémités des fils d'or permet à la molécule de se placer entre les électrodes dans une configuration complètement étendue et la création de la jonction Au-molécule-Au (**Figure 109D**). La molécule s'accroche aux deux électrodes d'or grâce aux groupements pyridine. Cette configuration caractérisée par une conductance de $10^{-4,3}G_0$ et une distance relative expérimentale de 0,76 nm ($\Delta z^* = 1,26$ nm). Cette distance est cohérente avec la longueur théorique de la molécule **7o** dans une configuration étendue dans la jonction moléculaire qui est calculée à 0,81 nm. En plus cette distance a été confirmée par la structure cristallographique de **7o** dans laquelle la distance entre les deux atomes d'azote est de 0.812 nm. L'écartement continu entre les deux fils d'or entraîne la rupture de la jonction moléculaire caractérisée par une distance inter-électrode supérieur à la longueur L_{mol} et une chute considérable de la conductance (**Figure 109E**).

La mesure de conductance de la forme fermée **7f** a été effectuée en irradiant la cellule à 310 nm pendant 1 min. Afin d'éviter un retour thermique de la forme fermée **7f** vers la forme ouverte **7o**, la cellule de mesure a été maintenue sous irradiation tout le temps de la mesure. La conductance de la forme fermée a été mesurée en suivant le même protocole expérimental utilisé pour la forme ouverte. Les résultats obtenus pour 1500 cycles de rapprochement/éloignement des deux électrodes sont regroupés dans la (**Figure 108**). La courbe 2D obtenu affiche également trois modes de conductance distincts (**Figure 108B**):

- I) Une zone conductance haute $G=1G_0$ caractérisée par une distance entre électrodes proche de 0.
- II) Une zone de conductance moyenne $10^{-5}G_0 \geq G \geq 10^{-3}G_0$ caractérisée par une valeur plus probable de la conductance de $10^{-4,36} G_0$ et une distance inter-électrode la plus probable de 0,99 nm ($\Delta z^* = 1,49$ nm).
- III) Une zone de conductance faible est observée à $G \leq 10^{-6} G_0$ caractérisée par une distance entre électrodes la plus probable de 1,25 nm.

Par comparaison les distances inter-électrodes de chaque configuration avec la longueur de la molécule dans une configuration étendue et dans sa forme fermée **7f**, il est possible d'attribuer les différentes conductances. La zone de conductance moyenne caractérisée par une distance absolue de 1,49 nm et une conductance de $10^{-4,36} G_0$ est attribuée à la conductance de la jonction

Au-molécule fermée-Au. La distance de cette configuration est cohérente avec la longueur théorique calculée pour la molécule **7_f** dans une configuration étendue dans la jonction moléculaire qui est de 1,43 nm. Les deux autres profils de conductance haute et faible sont attribués respectivement à la conductance du contact Au-Au et à la conductance lorsque la jonction moléculaire est rompue.

L'histogramme 1D (**Figure 108C**) montre l'allure de la conductance de la forme ouverte et fermée en fonction du nombre d'occurrences. A partir de ce résultat il est clair que les deux formes ont la même conductance moléculaire, avec une valeur la plus probable de conductance moléculaire de $10^{-3,4}G_0$. Cependant, la distance absolue entre les deux électrodes mesurées pour les deux formes est de 1,26 nm et 1,49 nm respectivement pour la forme ouverte **7_o** et fermée **7_f**. A partir des distances mesurées, il est évident que la molécule subit une isomérisation entre sa forme ouverte et fermée avec une différence de longueur moléculaire moyenne d'environ 0,3 nm (**Figure 108D**). Dans le but de rationaliser ces résultats expérimentaux, une étude théorique a été effectuée par le Dr. Rafael Gutierrez de la Technische Universität Dresden.²⁰⁴

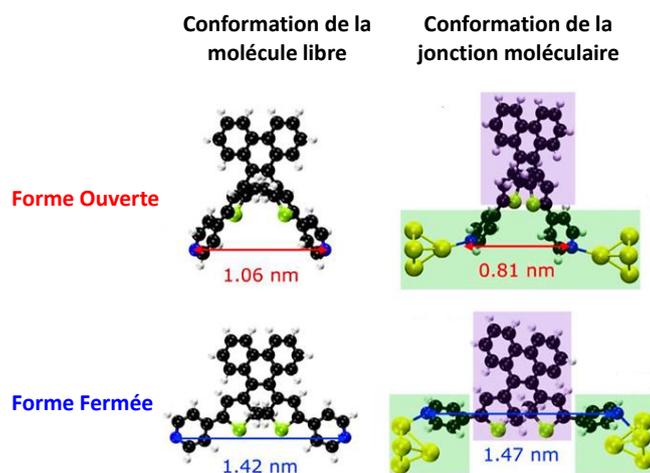


Figure 110: Structures de la molécule ouverte **7_o** et fermée **7_f** à l'état libre (à gauche) et dans la jonction moléculaire (à droite).²⁰⁴ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2023.

Les résultats obtenus ont révélé une augmentation de la distance entre les deux électrodes d'or en passant de la forme ouverte vers la forme fermée. Ce changement de distance est accompagné par une modification structurale de la jonction moléculaire. Par comparaison avec les conformations initiales dans lesquelles les deux isomères sont libres, la structure de la forme ouverte est comprimée (distance N-N = 0,81 nm), quand elle est placée entre les deux électrodes d'or. En revanche, la forme fermée prend une conformation plus étendue, dans

laquelle les groupements pyridines ont une surface de contact plus grande avec les électrodes d'or.

Ces modifications structurales affectent sans doute les interactions électroniques intramoléculaires et les interactions entre les électrodes et la molécule et n'induisent aucune différence de la conductance moléculaire. Cela signifie que l'invariable conductance moléculaire est obtenue par l'équilibre parfait entre l'effet du changement structural (distance entre les électrodes) et l'effet de la modification électronique (changement de l'écart énergétique). Chaque effet est neutralisé par l'effet de l'autre, ce qui donne une valeur constante de la conductance moléculaire.

V.2 Vers un actionneur moléculaire photo-thermique

L'aptitude du système moléculaire **7o/7f** à modifier sa structure moléculaire sans affecter ses propriétés de transport électronique confère à ce système la capacité d'être utilisé comme un actionneur linéaire. Le comportement de cet interrupteur moléculaire s'effectue sous l'action d'un stimulus lumineux et thermique (**Figure 111**).

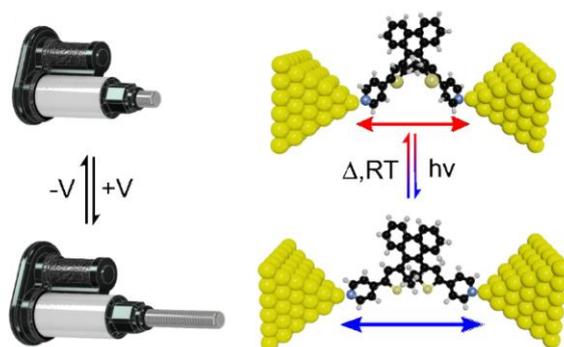


Figure 111: Représentation schématique de l'actionneur linéaire.²⁰⁴ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2023.

La reproductibilité et la réversibilité des propriétés de conductance de ce système ont été étudiées en réalisant plusieurs cycles de photo et thermo isomérisation de la jonction moléculaire. Les mesures de distance et de conductance ont été effectués en appliquant le même protocole décrit plus haut. Sept cycles successifs d'isomérisations ont été réalisés. Pour chaque état de la molécule plus de 1500 cycles d'éloignement/rapprochement des électrodes ont été effectués et les résultats obtenus sont résumés ci-dessous (**Figure 112**).

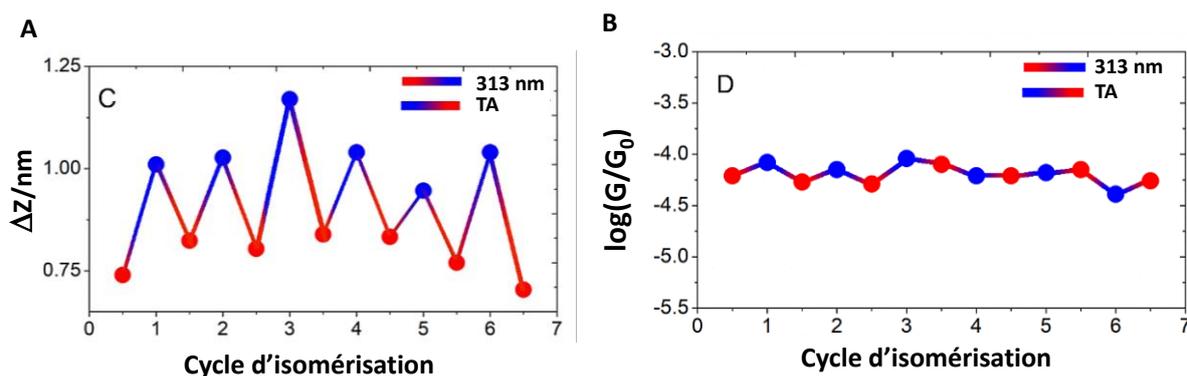


Figure 112: (A) Schématisation des propriétés de commutation de la distance relative entre les électrodes d'or, les points représentent la longueur de la jonction à l'état ouvert (rouge) et fermée (bleu), (B) Schématisation des propriétés de commutation de la conductance, les points représentent la conductance à l'état ouvert (rouge) et fermée (bleu).²⁰⁴ Reproduit avec la permission de Angewandte. Copyright 2023.

Au cours des cycles d'isomérisation, la distance entre les électrodes commute parfaitement entre les deux distances relatives les plus probables pour chaque état (**Figure 112A**). Il est important de signaler que la conductance du système reste invariable le long des cycles des isomérisations (**Figure 112B**), ce qui prouve la reproductibilité et la réversibilité de cet interrupteur moléculaire photo et thermo adressable jusqu'à au moins 6 cycles.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, des dérivés des dithiénylphénanthrène possédant des unités pyridines ont été synthétisés et étudiés ainsi que leurs analogues *N*-méthylpyridiniums.

Les composés **7_o** et **9_o** comportant des unités pyridines, présentent des propriétés de photocommutation similaires. Cependant, le temps de demi-vie de la forme fermée est plus long pour le composé **9_f** (plus de 300 fois) dans lequel les pyridines sont liées directement au cœur phénanthrène.

Concernant les dithiénylphénanthrène portant des unités pyridiniums, l'étude de leur comportement électrochimique a révélé des propriétés totalement différentes. Pour ces systèmes, la fermeture de cycle par voie électrochimique est dépendante de la position des unités pyridiniums. Il apparaît que seulement les unités pyridiniums liées au cœur photochrome permettent d'induire une cyclisation par voie électrochimique (**Figure 113**). Contrairement au composé possédant des unités pyridiniums liées au phénanthrène **10_o²⁺**, sa réduction conduit seulement à sa forme réduite ouverte **10_o** sans aucune évolution vers sa forme fermée neutre **10_f**, comme démontré par nos études théoriques.

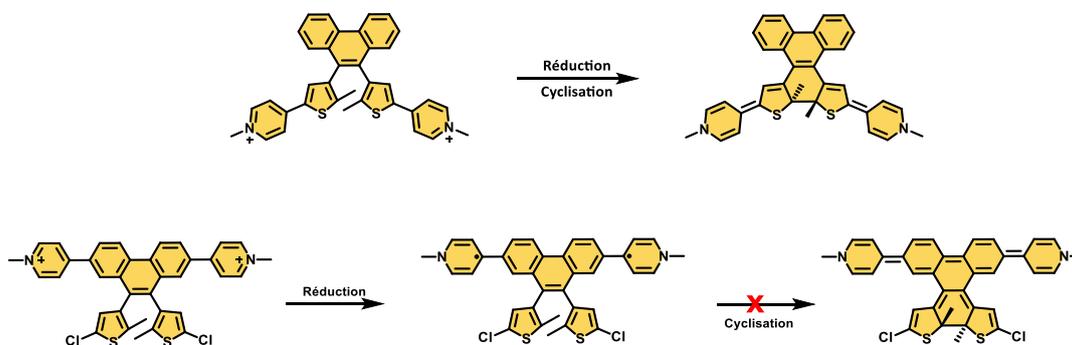


Figure 113: Réaction de réduction électrochimique des couples **8_o²⁺/8_f** et **10_o²⁺/10_o**.

Une jonction moléculaire du système photochrome **7_o/7_f** a été réalisée et la conductance moléculaire a été mesurée en utilisant la technique MCBJ. Les résultats obtenus ont montré que pour ce système la conductance est indépendante de l'état du photochrome, sa valeur reste constante lors de la réaction de photoisomérisation. D'autre part, l'isomérisation entre la forme ouverte et fermée est accompagnée par une variation de la longueur de la jonction moléculaire. Suite à ce changement de longueur, ce système moléculaire apparaît comme un bon candidat pour une utilisation en tant qu'actionneur moléculaire photo et thermo activable.

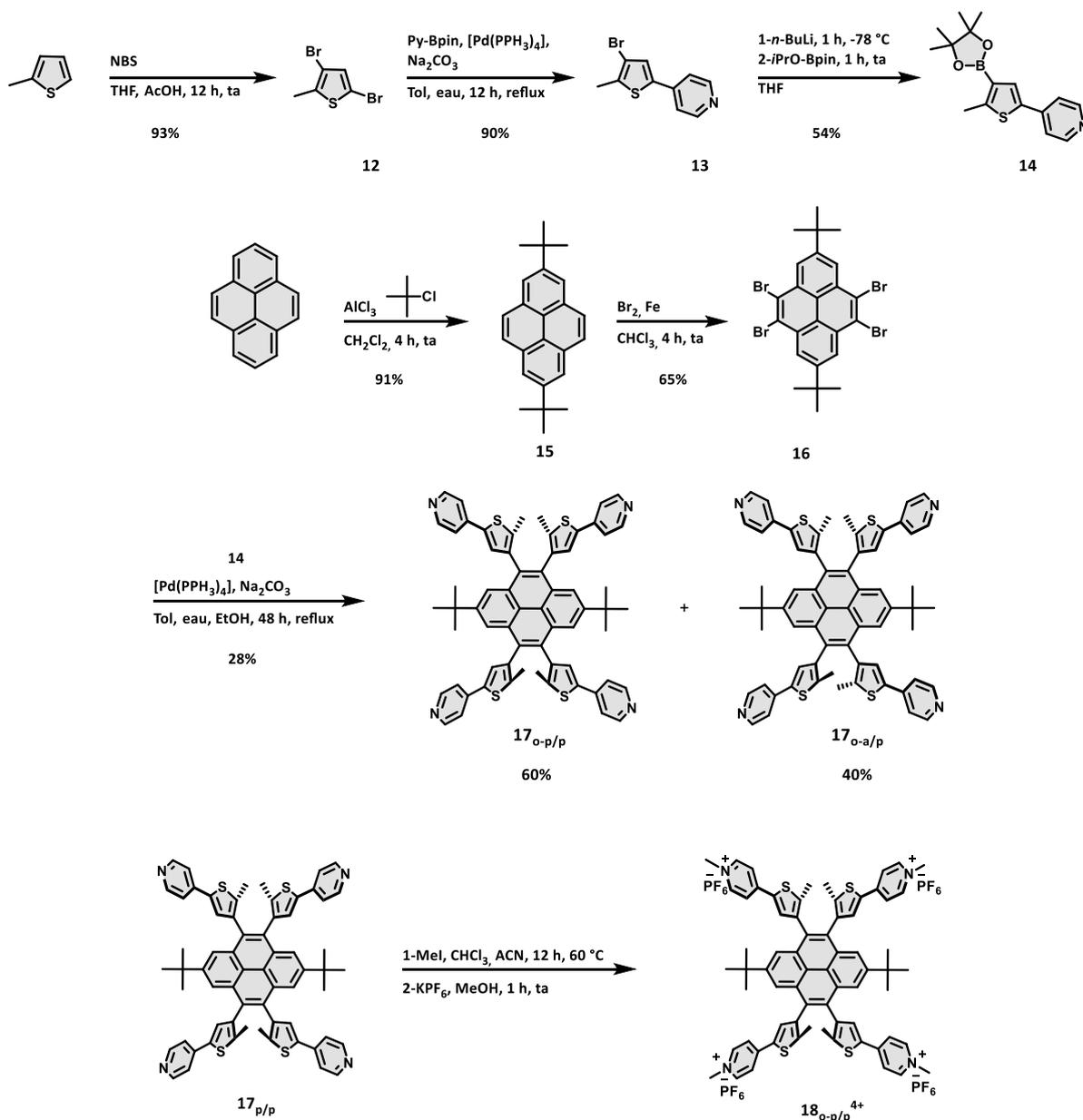
Chapitre 2 : Synthèse et étude des propriétés optiques, électrochimiques et électroniques de dérivés de dithiénylpyrène

L'association d'hydrocarbures polycycliques aromatiques et d'unités photochromes est une stratégie prometteuse pour la conception de matériaux moléculaires multifonctionnels et photoadressables pour des applications en optoélectronique. C'est dans cette optique que nous avons choisi de synthétiser et étudier un autre photochrome de type dithiényléthène comportant un cycle aromatique plus étendu, le pyrène. En effet, grâce à ses propriétés de photoluminescence et de transport de charge remarquables, le pyrène a été largement utilisé pour construire une variété de systèmes optoélectroniques organiques tels que des dispositifs photoluminescents OLED,^{206,207} et des matériaux semi-conducteurs.^{208,209} Au-delà de ces propriétés conductrices et émissives, l'intérêt de ce cycle est qu'il est facilement fonctionnalisable chimiquement, permettant de créer une plateforme pour notre unité photochrome.

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse et l'étude des propriétés optiques, photophysiques et électrochimiques de dérivés de dithiényléthènes portés par un cycle pyrène et fonctionnalisés par des unités pyridines et *N*-méthylpyridiniums. Les propriétés électrochimiques de certains exemples seront présentées également.

I. Synthèse et caractérisation de dérivés des dithiénylpyrènes

Les composés visés dans cette étude ont été préparés à partir du pyrène selon le schéma réactionnel représenté dans la **Figure 114**. Le composé **17** cible a été obtenu après 6 étapes de synthèse qui commence par une étape de bromation par action de *N*-bromosuccinimide sur le produit commercial 2-méthylthiophène dans un mélange de THF/acide acétique pour conduire au 2,5-dibromo-5-méthylthiophène **12**. Ce dernier a été fonctionnalisé par une unité pyridine selon un couplage de type Suzuki-Miyaura en présence de l'ester pinacole de l'acide pyridine-4-boronique, d'une base et du tétrakis-triphényl-palladium pour donner le composé intermédiaire **13**.

Figure 114: Schéma de synthèse des composés **17**_{o-p/p}, **17**_{o-a/p} et **18**_{o-p/p}⁴⁺.

A partir du composé **13**, l'étape suivante consiste en la formation de l'ester boronique (BPin) correspondant.¹⁸⁵ Une réaction d'échange lithium-brome a été effectuée à basse température (-78°C) pour donner l'organolithien correspondant, suite auquel est ajouté le réactif boré (2-*μ*isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,2,3-dioxaborolane) pour former **14** avec un rendement de 54%. En parallèle, le pyrène est fonctionnalisé par deux groupements *tert*-butyle en position 2 et 7 par action du 2-chloro-2-méthylpropane en présence du chlorure d'aluminium (III) pour former le composé **15**. Ensuite, une étape de bromation est réalisée en utilisant le dibrome et le fer (0) dans le chloroforme conduisant au dérivé **16** avec un rendement de 65%. Le dithiénylpyrène cible **17** est alors préparé par un couplage de Suzuki-Miyaura en présence de

l'ester boronique **14** et le composé bromé **16**. Après purification sur gel de silice le composé **17** a été isolé dans son état ouvert sous forme de deux atropoisomères, selon l'orientation des groupements thiényles. Le premier atropoisomère est dit parallèle/parallèle **17_{o-p/p}** dans lequel les cycles thiényles des deux cœurs photochromes ont une orientation parallèle, alors que dans le deuxième conformère **17_{o-a/p}**, ces cycles thiényles adoptent d'un côté une orientation antiparallèle et de l'autre une orientation parallèle.

La quaternisation du composé **17_{o-p/p}** a été ensuite réalisée par action d'un excès de d'iodure de méthyle à 60 °C pour former le dérivé **18_{o-p/p}⁴⁺** sous forme de sel iodé. Ce sel est finalement soumis à un échange d'anion en utilisant un excès de KPF₆ dans l'eau pour conduire au composé **18_{o-p/p}⁴⁺** obtenu après filtration. Nous avons également tenté la réaction de *N*-méthylation sur le composé **17_{o-a/p}**, cependant le produit final de cette réaction est obtenu sous forme d'un mélange d'atropoisomères que nous n'avons pas réussi à séparer (**Figure 115**). Dans ce manuscrit, nous nous intéressons à l'étude uniquement du composé pur **18_{o-p/p}⁴⁺**.

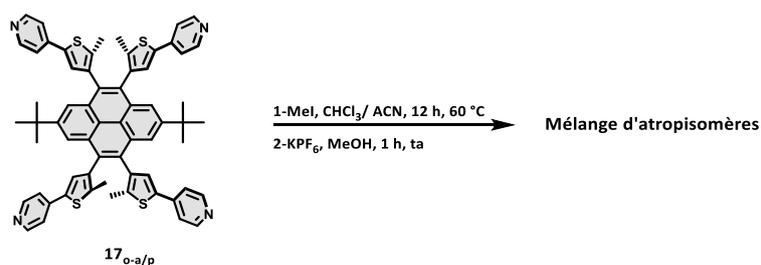


Figure 115: Réaction de *N*-méthylation de **17_{o-a/p}**.

Tous ces composés ont été caractérisés par spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge et par spectroscopie RMN ¹H et RMN ¹³C. La spectroscopie RMN du proton a été particulièrement utile pour distinguer les deux atropoisomères. Les spectres RMN ¹H des composés **17_{o-a/p}** et **17_{o-p/p}** ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré à 25 °C et sont représentés dans la **Figure 117**. L'assignation des différents protons obtenus a été réalisée par spectroscopie RMN 2D (COSY et NOESY).

Etant donné que ce système possède deux unités dithiényléthènes, le composé **17** peut exister sous forme de 3 atropoisomères à l'état ouvert, soit **17_{o-p/p}**, **17_{o-a/p}** ou bien **17_{o-a/a}** (**Figure 116**). Les deux atropoisomères **17_{o-p/p}** et **17_{o-a/a}** dans lesquels les deux unités dithiényléthènes adoptent respectivement une orientation parallèle/parallèle et antiparallèle /antiparallèle, possèdent une structure symétrique, il en résulte alors une équivalence chimique et magnétique des protons associés à chaque unité photochrome. En revanche, l'atropoisomère antiparallèle /parallèle

17_{o-a/p} se caractérise par une structure asymétrique dans laquelle les protons de chaque unité photochrome possèdent un environnement chimique et magnétique différents.

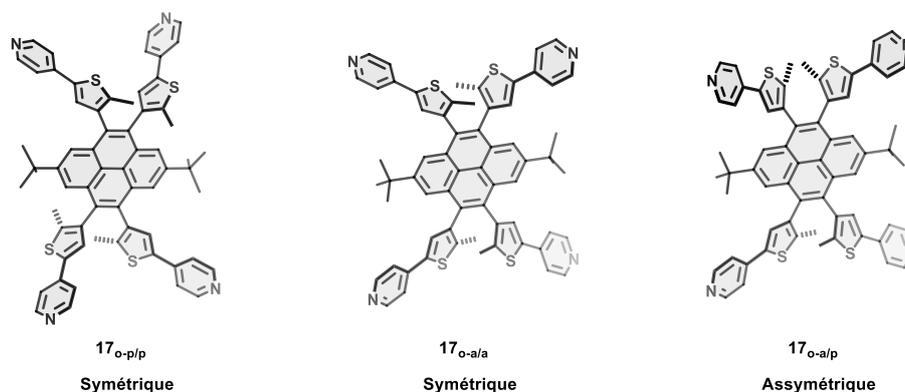


Figure 116: Structures des différents atropoisomères du composé 17 dans son état ouvert.

Un des spectres RMN ¹H enregistrés des composés obtenus est apparu sous forme de six signaux correspondant à 54 protons. Les protons des méthyles, des thiophènes, des groupements *tert*-butyle et les protons portés par le cycle pyrène apparaissent sous forme d'un seul singulet vers 2,32, 7,24 et 8,04 ppm respectivement. Une telle signature spectrale ne peut être attribuée qu'à un des systèmes symétriques, soit **17_{o-a/a}** ou bien **17_{o-p/p}**. Or, une irradiation prolongée de ce dernier à 365 nm ne montre aucun comportement de photocommutation, ce qui confirme que ce spectre est attribué à l'atropoisomère parallèle/parallèle **17_{o-p/p}** (Figure 117). Contrairement au premier, dans le deuxième spectre (vert) (Figure 117) les protons méthylés, des thiophènes et ceux portés par le pyrène apparaissent comme deux singulets vers 2,20, 7,34 et 8,09 ppm. Cette assignation montre que ces protons ne sont pas chimiquement ni magnétiquement équivalents, ce qui est cohérent avec la structure de l'atropoisomère asymétrique du **17_{o-a/p}**. On en conclut alors que ce spectre RMN ¹H est celui de l'atropoisomère antiparallèle/parallèle **17_{o-a/p}**.

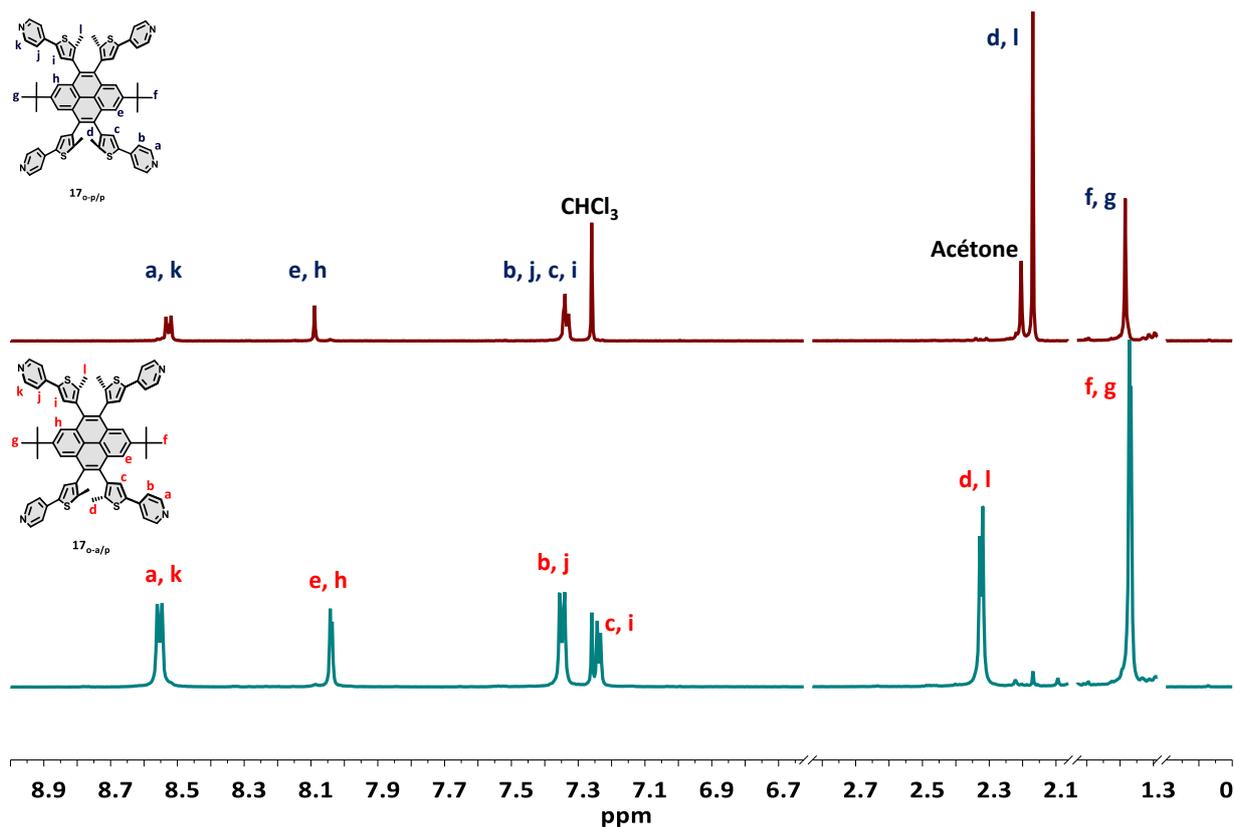


Figure 117: Spectres RMN ^1H des composés $17_{o-p/p}$ (haut) et $17_{o-a/p}$ (bas) enregistrés dans le chloroforme.

Concernant le composé $18_{o-p/p}^{4+}$, son spectre RMN ^1H enregistré dans l'acétonitrile deutéré est représenté ci-dessous (Figure 118). Pour ce composé les signaux caractéristiques des groupements *ter*-butyle et des protons méthylés apparaissent chacun sous forme d'un singulet situé vers 1.35 et 4,18 ppm, respectivement. Cette assignation couplée à l'absence d'une réactivité de photocommutation, indique clairement qu'il s'agit bien de l'atropoisomère dans lequel les deux unités dithiényléthènes admettent une orientation antiparallèle des cycles thiophènes.

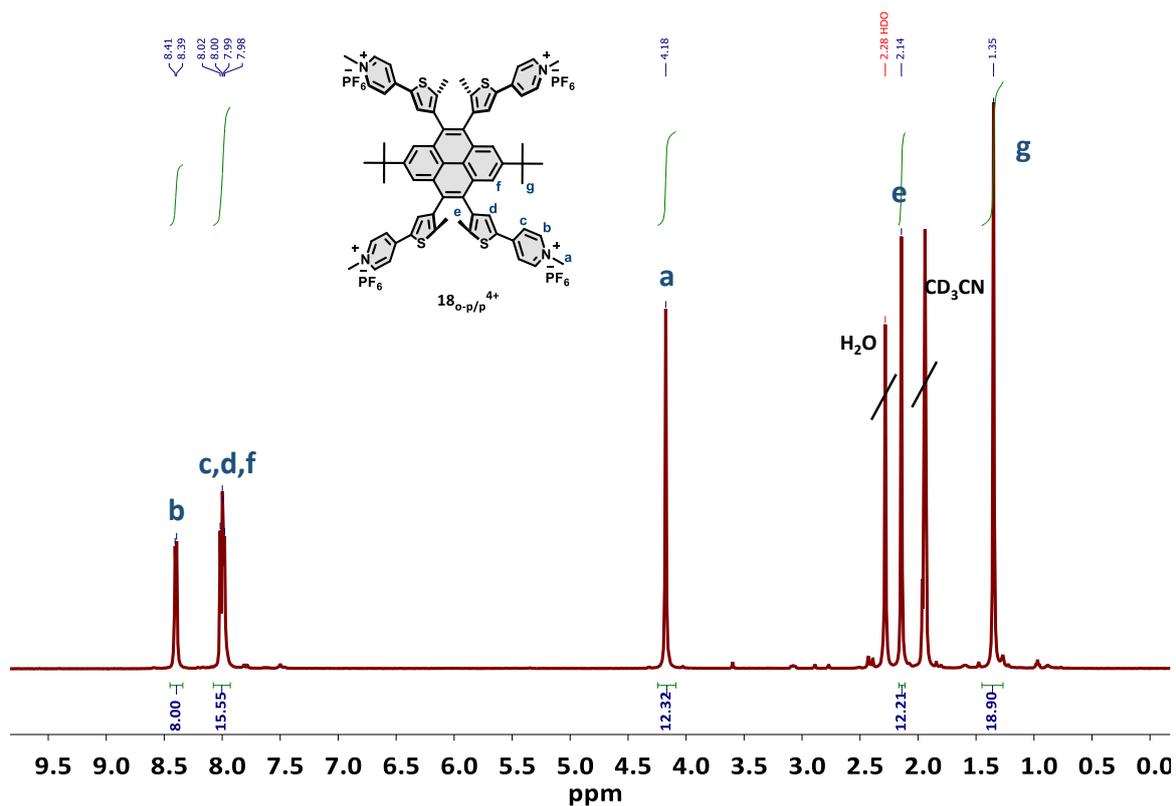


Figure 118 : Spectres RMN ^1H du composé $18_{\text{o-p/p}}^{4+}$ enregistré dans le CD_3CN deutéré à 25°C .

La diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure cristallographique des composés $17_{\text{o-p/p}}$ et $18_{\text{o-p/p}}^{4+}$ synthétisés. Le composé $17_{\text{o-p/p}}$ cristallise dans le groupe d'espace P-1 (système triclinique) (Figure 119). Comme attendu, les groupements thiényles se trouvent dans une conformation parallèle et adoptent une disposition perpendiculaire par rapport au cycle pyrène avec des angles dièdres de 85° et 113° . La distance entre les carbones actifs de l'unité dithiényléthène est mesurée à $4,097 \text{ \AA}$. Malheureusement nous n'avons pas pu obtenir des cristaux du composé $17_{\text{o-a/p}}$.

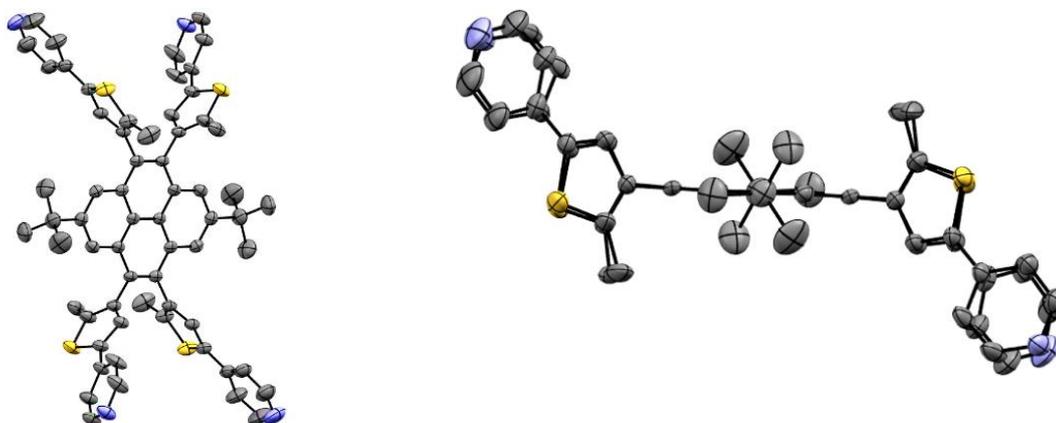


Figure 119: Structure cristallographique de $17_{\text{o-p/p}}$, ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogènes non représentés pour des raisons de clarté).

Les monocristaux du composé **18_{o-p/p}⁴⁺** ont été obtenus par diffusion lente de l'éther diéthylique dans une solution du composé dans l'acétonitrile. La **Figure 120** représente la structure cristallographique obtenue par diffraction des rayons X. Ce dernier cristallise dans le system cristallin triclinique (groupe d'espace P-1). Comme prévu, les deux unités dithiényléthènes adoptent une orientation parallèle. La distance entre les carbones actifs des unités dithiényléthènes est de l'ordre de 4,017 Å. Les plans des unités dithiényléthènes et du pyrène se retrouvent déviés avec des angles dièdres de l'ordre de 83 et 110 °.

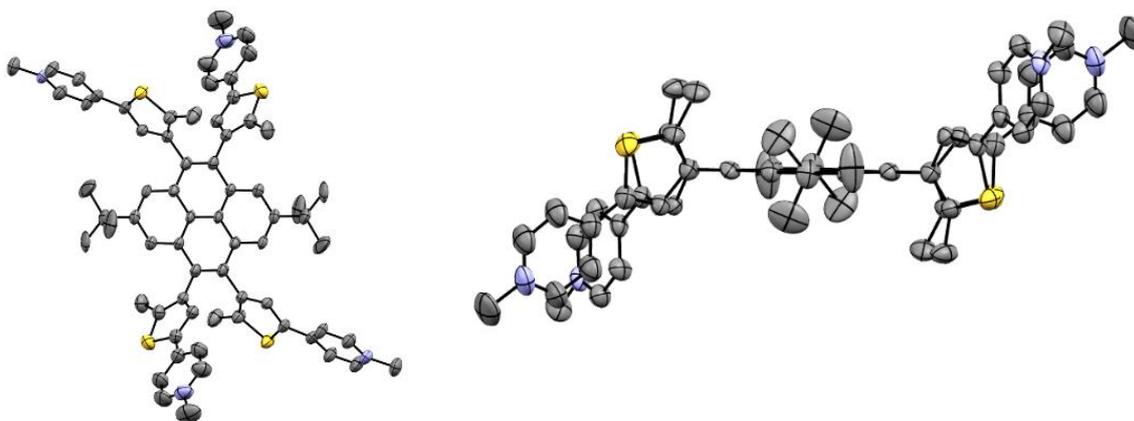


Figure 120: Structure cristallographique de **18_{o-p/p}⁴⁺**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50% (atomes d'hydrogènes et de hexafluorophosphate non représentés pour des raisons de clarté).

II. Etude des propriétés de photoisomérisation

II.1 Etude et caractérisation par spectroscopie UV-Vis

Les propriétés spectroscopiques des composés synthétisés ont été étudiés en solution dans l'acétonitrile par spectroscopie d'absorption UV-Vis avant et après irradiation. Les spectres d'absorption UV-Vis enregistrés sont représentés ci-dessous (**Figure 121**). Les longueurs d'onde des maximums d'absorption et les coefficients d'extinction molaires associés aux composés sont rapportés dans (**Tableau 7**).

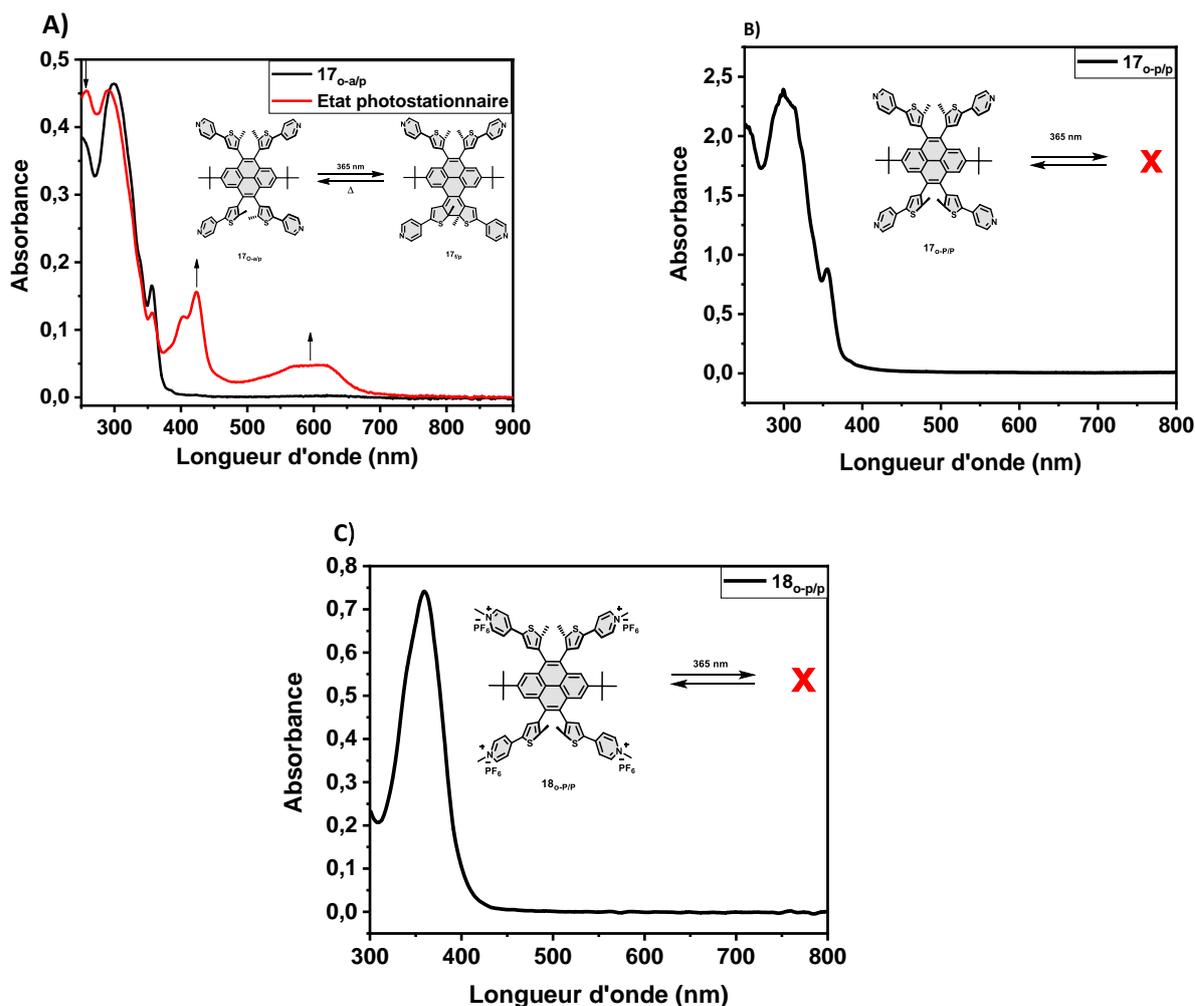


Figure 121: Spectres UV-Vis des composés A) $17_{o-a/p}$ (noir), $17_{f/p}$ (rouge) ($4,1 \times 10^{-5}$ M), B) $17_{o-p/p}$ ($5,6 \times 10^{-5}$ M), et C) $18_{o-p/p}^{4+}$ ($1,1 \times 10^{-5}$ M) enregistrés dans l'acétonitrile.

Tableau 7: Longueurs d'onde et maximum d'absorbance et coefficients d'extinction molaires.

Composés	λ_{max} (nm) et ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
$17_{o-a/p}$ / $17_{f/p}$	305 (4,56), 356 (1,65) / 259 (4,53), 295 (4,51), 354 (1,22), 402 (1,19), 428 (1,55), 572 (0,45), 620 (0,48)
$17_{o-p/p}$	302 (4,15), 353 (1,54) / -
$18_{o-p/p}^{4+}$	362 (7,4) / -

Le spectre d'absorption UV-Vis des composés $17_{o-a/p}$ et $17_{o-p/p}$ sont similaires et présentent deux bandes d'absorption entre 250 et 800 nm. Ces bandes sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le cycle pyrène et le cœur photochrome et sont associés respectivement aux transitions S_0-S_1 et S_0-S_2 . Par comparaison avec le spectre d'absorption UV-Vis de $18_{o-p/p}^{4+}$, ce dernier présente une seule bande d'absorption située vers 363 nm, attribuée à la transition $\pi-\pi^*$

du motif dithiényle. La quaternisation des unités pyridines par un groupement méthyle induit un déplacement vers le rouge de la première bande d'absorption, attribué à l'effet attracteur, qui confère un abaissement de l'écart énergétique des états mis en jeu.

La spectroscopie d'absorption UV-Vis a été utilisée pour suivre la réaction de photoisomérisation entre la forme ouverte $17_{o-a/p}$ et fermée $17_{f/p}$ (**Figure 121A**). Au cours de l'irradiation par la lumière UV (365 nm), l'intensité des bandes caractéristiques de la forme ouverte $17_{o-a/p}$ dans la zone UV diminuent progressivement au profit de l'apparition de nouvelles bandes dans la région du visible à 572 et 620 nm, caractéristiques de la forme fermée $17_{f/p}$. On remarque que le processus de photoisomérisation n'est pas total et qu'un état photostationnaire est obtenu après irradiation à 365 nm pendant 2 min. La composition de cet état photostationnaire a été estimée à 24% de la forme fermée $17_{f/p}$.

Concernant les deux composés $17_{o-p/p}$ et $18_{o-p/p}^{4+}$, leur irradiation prolongée à 365 nm n'a montré aucun comportement photochrome, ce qui est justifié par l'absence de changement de leurs spectres d'absorption UV-Vis (**Figure 121B et C**). Ce résultat confirme l'absence de la photoisomérisation des atropoisomères parallèle des dithiényléthènes.¹⁸¹

II.2 Retour thermique de la forme fermée

Les formes fermées des dithiényléthènes sont thermosensibles. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques du processus thermique de la forme fermée $17_{f/p}$ vers la forme ouverte $17_{o-a/p}$ ont été estimés en effectuant un suivi par spectroscopie d'absorption UV-Vis de la réaction à différentes températures (0 °C, 5 °C, 15 °C et 25 °C). La solution de $17_{o-a/p}$ initialement sous sa forme ouverte a été irradiée à 365 nm jusqu'à l'obtention du taux maximal de la forme fermée $17_{f/p}$. Par la suite, cette solution a été thermostatée à différentes températures dans l'obscurité. Les données thermodynamiques et cinétiques obtenues sont regroupées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Constantes de vitesse k , temps de demi-vie $t_{1/2}$ et énergie d'activation caractéristiques du processus de retour thermique de $17_{f/p}$.

Composés	T (°C)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	Ea (kcal/mol)
$17_{f/p}$	0	0,382 ± 0,03	1,81 ± 0,15	12,9 ± 1,5
	5	0,606 ± 0,05	1,14 ± 0,13	
	15	1,346 ± 0,08	0,51 ± 0,02	
	25	2,973 ± 0,6	0,23 ± 0,08	

Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) obtenu est de l'ordre de quelques secondes et l'énergie d'activation estimée à 12,9 kcal/mol est en accord avec les données obtenues pour le composé **7f** (Chap 1). A partir de ces valeurs il peut être déduit que la forme fermée **17f_p** est instable thermiquement et qu'elle subit un retour thermique très rapide vers sa forme ouverte. Des calculs théoriques sont en cours afin de rationaliser ces résultats expérimentaux.

II.3 Etude de la photorésistance

Il est important d'évaluer l'aptitude de photocommutation de ce système photochrome entre sa forme ouverte et fermée au cours de plusieurs cycles de photocyclisation et thermocycloreversion. La fatigue de système photochrome **17o-a/p/ 17f_p** vis-à-vis des réactions d'isomérisations successives a été alors vérifiée en opérant plusieurs cycles de fermeture photochimique et ouverture thermique et suivis par enregistrement de spectres UV-Vis. La (**Figure 122**) représente le suivi de l'absorbance à 620 nm du système **17o-a/p/ 17f_p** obtenue après irradiation à 365 nm de la forme ouverte **17o-a/p** pendant 2 min, suivi d'un retour thermique spontanée à température ambiante.

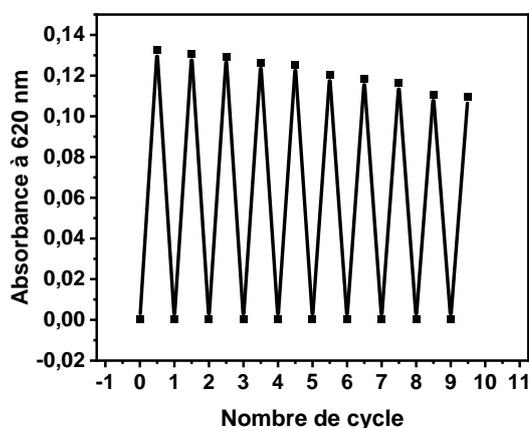


Figure 122: Suivi de l'absorbance à 620 nm du système photochrome **17o-a/p/ 17f_p** dans l'acétonitrile (5×10^{-6} M) lors de 10 cycles successifs d'irradiation à 365 nm et de retour thermique.

La variation de l'absorbance diminue très légèrement au cours de cycles d'ouverture/fermeture montrant une stabilité des processus d'isomérisation. Après 10 cycles, les spectres obtenus sont identiques aux spectres de départ, et le système affiche une bonne résistance sans grande dégradation (9%).

II.4 Etude par spectroscopie de résonance magnétique RMN ^1H

La photoisomérisation de la forme ouverte du composé **17_{o-a/p}** permet de passer vers sa forme fermée **17_{f/p}**. Cette isomérisation s'accompagne d'une modification de la structure et de la densité électronique, ce qui permet de suivre cette réaction par RMN ^1H . Une solution millimolaire dans le chloroforme deutéré du composé **17_{o-a/p}** a été préparée puis étudiée avant et après irradiation à 365 nm à -40 °C. Du fait de l'instabilité thermique de la forme fermée, le suivi par RMN ^1H a été effectué à basse température afin de stabiliser cette forme et permettre d'enregistrer son spectre RMN ^1H . Les spectres RMN ^1H avant et après irradiation sont représentés ci-dessous (**Figure 123**).

Dans la forme ouverte, tous les protons admettent les mêmes signaux que ceux enregistrés à 25°C, sauf pour le signal des protons des groupements *tert*-butyles qui apparaissent sous forme d'un singulet contre deux signaux singulets à 25 °C. Suite à la réaction de photocyclisation et à l'augmentation de la conjugaison dans la forme fermée **17_{f/p}**, les signaux des méthyles, des thiophènes ainsi que les signaux des protons portés par les groupements *tert*-butyles, soit les protons (H_d , H_c et H_f), subissent un léger décalage vers les petits déplacements chimiques, tandis qu'un léger déblindage est observé pour les protons portés par les unités pyridines (H_a et H_b). A la vue de l'asymétrie de la molécule dans son état fermé, les protons portés par le cycle pyrène sont chimiquement et magnétiquement différents, lors de la cyclisation, ces signaux se séparent et apparaissent sous forme de deux singuliers bien distingués vers 7,6 et 8,1 ppm (**Figure 123**).

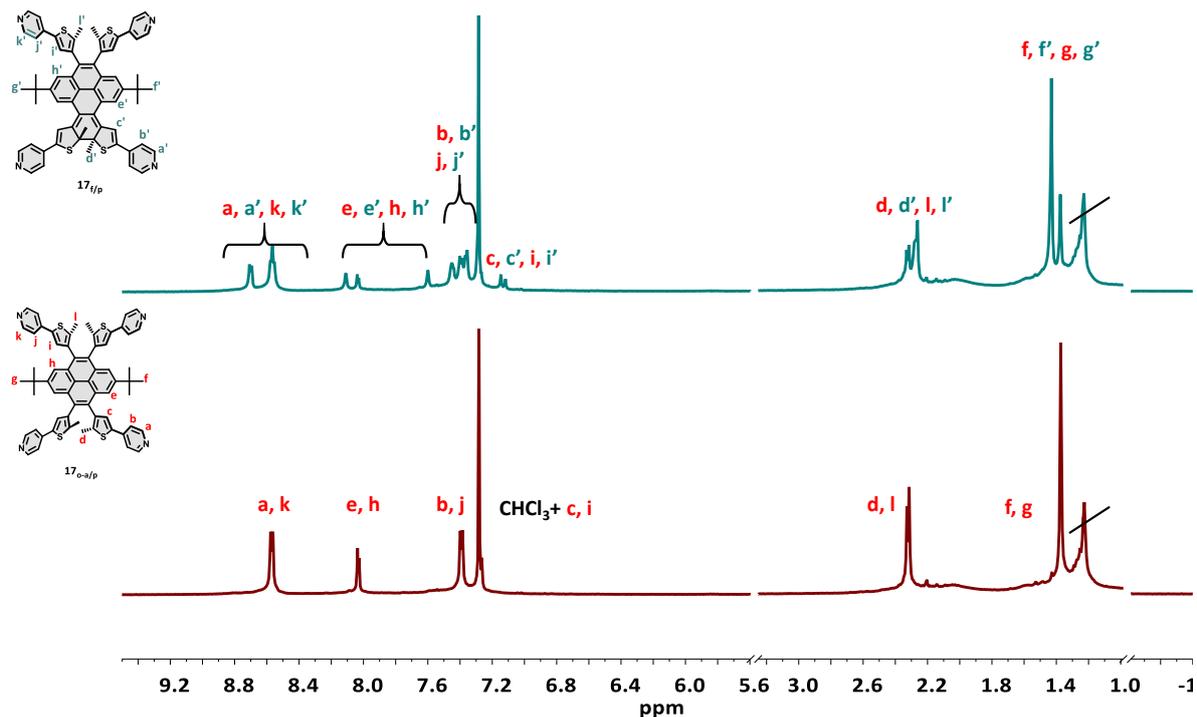


Figure 123: Spectre RMN ^1H de $17_{\text{o-a/p}}$ enregistré dans le chloroforme deutéré avant (haut) et après irradiation (bas) à 365 nm à $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

La composition entre la forme ouverte et fermée peut-être également déduite de cette analyse par RMN ^1H . Afin de simplifier le calcul du taux de conversion, seule l'intégration des signaux correspondants aux protons méthylés a été prise en compte. Le taux de conversion est estimé à 58% de la forme fermée 17_{fp} à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 124).

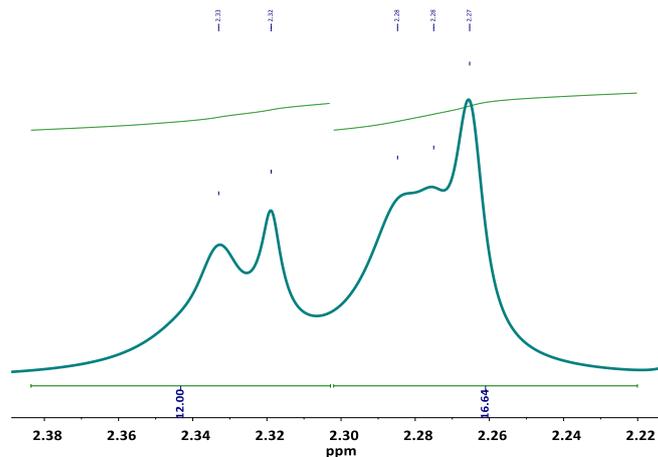


Figure 124: Zone des protons méthylés du spectre RMN ^1H obtenus de l'état photostationnaire (17_{fp} , chloroforme deutéré, $-40\text{ }^\circ\text{C}$).

III. Etude des propriétés photophysiques

Nous nous sommes intéressés par la suite à l'étude des propriétés d'émission des composés synthétisés. Les spectres d'émission ont été enregistrés dans l'acétonitrile à température ambiante sous argon et sont représentés ci-dessous (**Figure 125**). Les longueurs d'onde maximale d'émission, les rendements quantiques d'émission et les temps de vie de tous les composés étudiés sont rassemblés dans le **Tableau 9**.

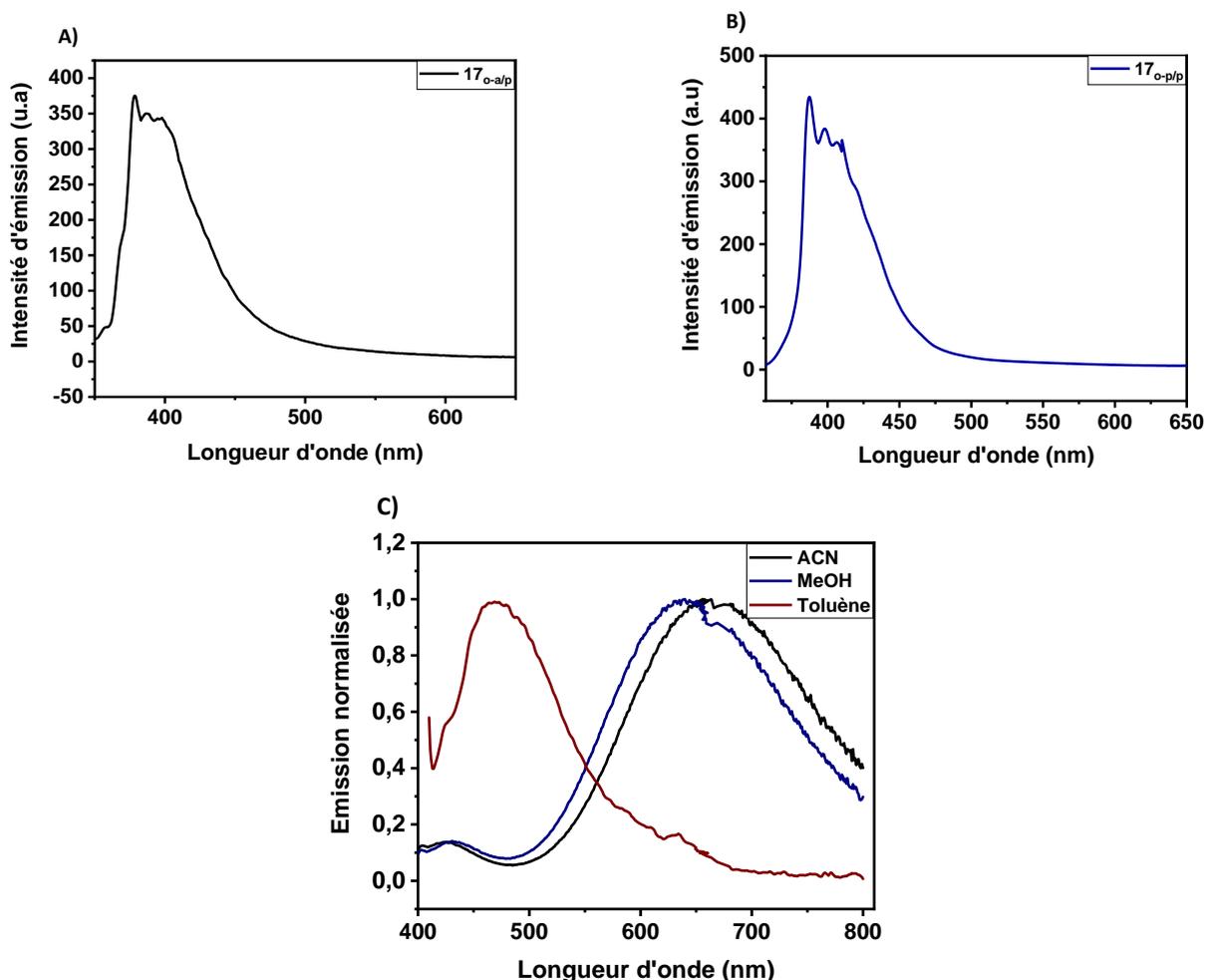


Figure 125: Spectres d'émission des composés (A) $17_{o-a/p}$, (B) $17_{o-p/p}$ et (C) $18_{o-p/p}^{4+}$ dans différents solvants

Tableau 9: Longueurs d'onde des maximums d'émission et rendements quantiques d'émission des composés (A) $17_{o-a/p}$, (B) $17_{o-p/p}$ et (C) $18_{o-p/p}^{4+}$

Composés	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	Φ_{em}
$17_{o-a/p}$	340	398	1,1 et 5,7	0,18
$17_{o-p/p}$	340	397	1,6 et 6,4	0,33
$18_{o-p/p}^{4+}$	350	666	3,5	0,26

L'excitation dans le domaine UV des composés **17_{o-a/p}** et **17_{o-p/p}** conduit à la formation de leurs états excités. Ces états excités peuvent se désactiver de façon radiative pour donner un processus d'émission. Les spectres d'émission des composés **17_{o-a/p}** et **17_{o-p/p}** présentent un maximum d'émission situé vers 377 et 386 avec un déplacement de Stokes de 35 et 44 nm respectivement. Cette émission est attribuable à la désactivation $\pi\text{-}\pi^*$ centrée sur le noyau pyrène. Les mesures de temps de vie ont montré une décroissance bi-exponentielle avec une composante autour de 1 ns et une autre avec un temps plus long d'environ 6 ns. Les rendements quantiques ont été calculés à 0,17 et 0,33 respectivement pour **17_{o-a/p}** et **17_{o-p/p}**. Cette différence d'émission peut s'expliquer par la compétition entre le processus d'émission et la réaction de l'isomérisation présente dans le cas du **17_{o-a/p}**.

En ce qui concerne le composé quaternisé **18_{o-p/p}⁴⁺**, celui-ci affiche une bande d'émission plus large avec un maximum situé vers 660 nm et un fort déplacement de Stokes d'environ 4,13 eV, révélant une géométrie bien différente entre l'état excité et l'état fondamental (**Figure 125C**). Comme dans les cas des composés quaternisés **8_o²⁺** et **10_o²⁺** cette émission est attribuée à un transfert de charge à l'état excité entre le noyau pyrène et les unités pyridiniums. Ceci a été vérifié en analysant les spectres d'émission dans des solvants à polarité différente. Lorsque la polarité du solvant utilisé diminue, le maximum d'émission subit un décalage important vers les plus petites longueurs d'onde, ce qui prouve l'effet de solvatochromisme de cette émission (**Figure 125C**). Il en résulte que cette émission est sans doute celle d'un état de transfert de charge créée à l'état excité. Une étude théorique complémentaire est en cours afin de rationaliser tous ces résultats expérimentaux.

IV. Etude des propriétés électrochimiques

La réponse électrochimique d'une solution millimolaire du composé tétrapyrindinium **18_{o-p/p}⁴⁺** sous atmosphère inerte a été étudiée par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile contenant le perchlorate de tétra-ammonium. La courbe voltampérométrie cyclique réalisée à 100 mV/s est représentée ci-dessous (**Figure 126**). Les deux composés **17_{o-a/p}** et **17_{o-p/p}** ne montrent aucun comportement électrochimique dans la gamme des potentiels situés entre -2 et 1 V.

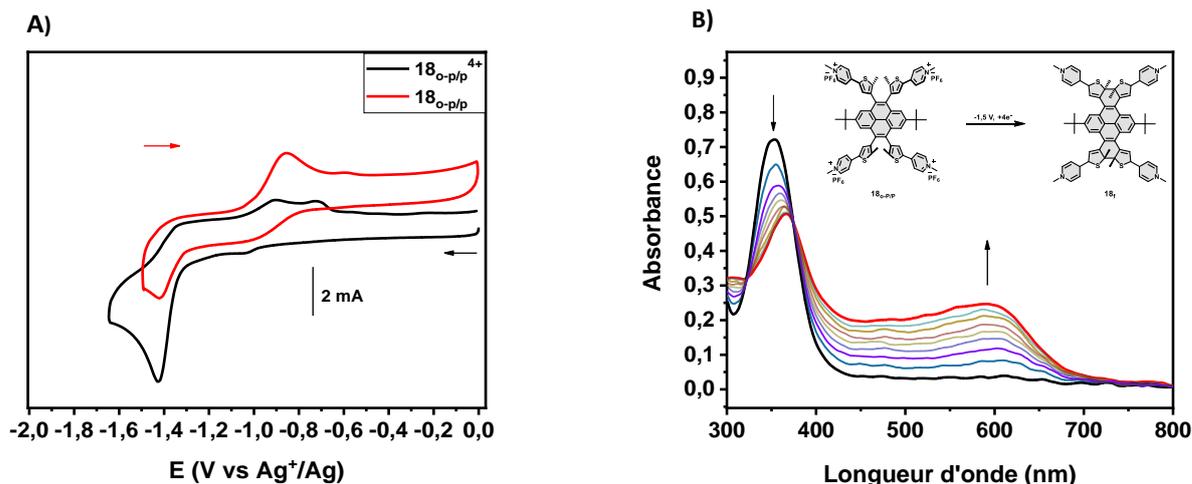


Figure 126: A) Courbe de voltampérométrie cyclique du composé $18_{o-p/p}^{4+}$ enregistrée avant électrolyse à $-1,5$ V (noir) et après électrolyse à $-1,5$ V (rouge) ($[C]$ 0,1 mM dans CH_3CN + TBAP 0,1 M, v : 100 mV/s, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), E (V) vs Ag^+/Ag 10^{-2} M, B) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse de $18_{o-p/p}^{4+}$ à $-1,5$ V.

Le comportement électrochimique du composé $18_{o-p/p}^{4+}$ est similaire à celui du composé 8_o^{2+} , il se caractérise par la présence d'une vague irréversible à quatre électrons situées vers $E_{pc} = -1,42$ V correspondant à la réduction des quatre unités pyridiniums, suivie par deux vagues d'oxydation situées vers $-0,92$ et $-0,71$ V, qui pourraient être attribuée à l'oxydation de la forme fermée réduite 18_r obtenue après réduction des motifs pyridiniums (Figure 127). Parallèlement, une étude spectroélectrochimique a été réalisée afin de caractériser cette forme fermée neutre 18_r . Lors de l'électrolyse à $E_{app} = -1,5$ V, la couleur de la solution passe d'incolore à vert, ceci se traduit par la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la forme ouverte $18_{o-p/p}^{4+}$ située vers 350 nm, au profit de l'apparition d'une nouvelle bande large dans le domaine du visible avec un maximum située vers 600 nm. Cette nouvelle bande pourrait être associée au système fermé 18_r réduit dans lequel le système π conjugué est plus étendu (Figure 127).

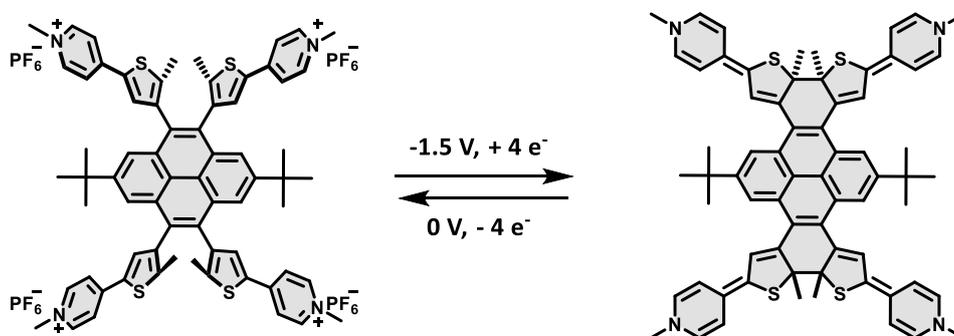


Figure 127: Réaction de réduction électrochimique de $18_{o-p/p}^{4+}$.

Par ailleurs, la réversibilité de ce système électrochrome a été testée en oxydant la forme fermée réduite **18_f**. Les spectres d'absorption UV-Vis enregistrés lors de l'électrolyse à $E_{app} = 0$ V, sont présentés ci-dessous (**Figure 128**). Lors de l'électrolyse, les spectres UV-Vis affichent une diminution progressive de la bande située vers 600 nm, au profit de l'augmentation de la bande située vers 350 nm attribuée à la forme ouverte **18_{o-p/p}⁴⁺**, ce qui permet de générer la forme initiale. Dans le but de confirmer ces observations expérimentales, une étude théorique basée sur des calculs TD-DFT est en cours de réalisation.

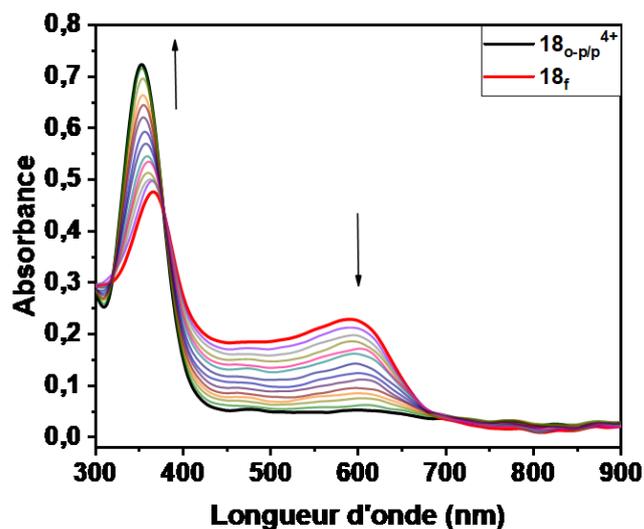


Figure 128 : Suivi UV-Vis enregistré lors de l'électrolyse de la forme fermée réduite **18_f** à $E_{app} = 0$ V (oxydation).

Conclusion

Au cours de ce chapitre, des dérivés des dithiénylpyrène possédant des unités pyridines ont été synthétisés et étudiés ainsi que leurs analogues pyridiniums. Pour ces systèmes, la présence d'une contrainte stérique entre les unités thiényles et le pyrène permet de séparer et d'étudier de façon individuelle deux atropoisomères avec des propriétés optiques et photophysiques différentes. L'isomère **17_{o-a/p}** est capable de commuter réversiblement entre ces deux formes, tandis que, l'isomère **17_{o-p/p}** est inactif photochimiquement.

Parallèlement, l'étude des propriétés électrochimiques du composé quaternisé **18_{o-p/p}⁴⁺** a montré que ce système est capable de s'isomériser réversiblement entre deux états par voie électrochimique. Cette réaction d'électrocommutation de ce système pourrait correspondre à une réaction de cyclisation des unités dithiényléthènes comme montré pour le système **7_o²⁺/7_f**. A ce stade, il reste à vérifier ces observations avec des études théoriques basées sur des calculs TD-DFT, afin de rationaliser les observations expérimentales.

Partie B : Synthèse et étude de polymères de coordination photochromes

Introduction

Comme présenté dans le chapitre introductif de ce mémoire, la conception de matériaux multifonctionnels reste une approche très prometteuse pour des applications en électronique. Parmi ceux-ci, les matériaux supramoléculaires offrent un large choix d'édifices moléculaires aux propriétés modulables. Ces systèmes sont construits en utilisant des liaisons non-covalentes comme : des interactions électrostatiques,²¹⁰ des liaisons hydrogènes,²¹¹ des interactions π - π ,²¹² des liaisons de coordination etc, qui présentent des énergies de liaisons plus faibles que celles des liaisons covalentes. Ces types de matériaux trouvent des applications dans plusieurs domaines de recherche tels que l'optoélectronique,²¹³ la biologie²¹⁴ ou encore dans le biomédical.²¹⁵ Parmi ces édifices supramoléculaires, les polymères de coordination apparaissent comme des systèmes très séduisants pour diverses applications du fait de leurs propriétés optiques, magnétiques, ou encore électrochimiques.

Ces polymères sont obtenus *via* des liaisons non covalentes réversibles. Les plus utilisées pour l'assemblage des monomères sont la liaison hydrogène²¹⁶ et la liaison de coordination métal-ligand²¹⁷ (**Figure 129**).

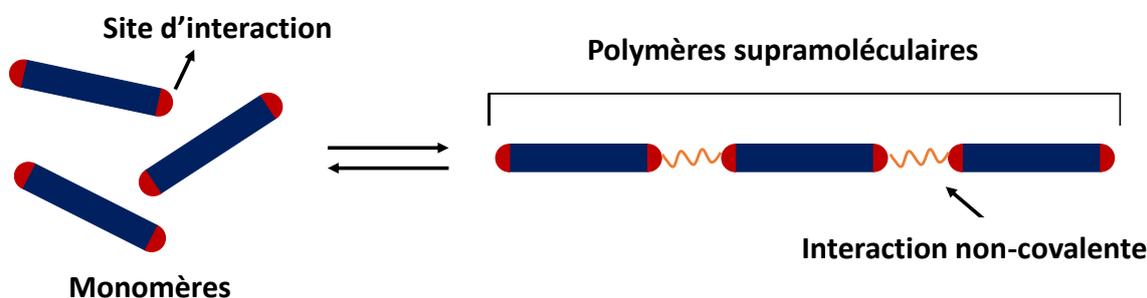


Figure 129 : Formation de polymères supramoléculaires 1D.

Ces systèmes ont la possibilité de s'assembler/se dissocier et/ou modifier leur structure en fonction des conditions expérimentales (température,²¹⁸ pH,²¹⁹ état d'oxydation,²²⁰ irradiation lumineuse²²¹...). Grâce à ces propriétés, ces édifices supramoléculaires sont envisagés pour la conception de matériaux intelligents capables de réagir à un stimulus externe.

Les polymères de coordination sont constitués de ligands organiques et d'ions métalliques conduisant à des structures supramoléculaires d'une, deux ou trois dimensions (**Figure 130**). Ces ligands organiques dont la structure, la géométrie et les propriétés de coordination peuvent être modulées *via* l'ingénierie moléculaire, permettant un accès illimité à des structures diverses et variées. La diversité des ions métalliques offre également un avantage en ce qui concerne les

polymère de cadmium (II) possède une conductivité électrique supérieure à celle mesurée pour le zinc (II) : cette différence peut être corrélée à l'augmentation de la taille du cation Cd^{2+} par rapport au Zn^{2+} . Ce dernier permet un recouvrement orbitalaire plus important entre les ligands et le Cd(II) ainsi que de plus petites distances pour les interactions $\text{C-H}\cdots\pi$.²²⁵

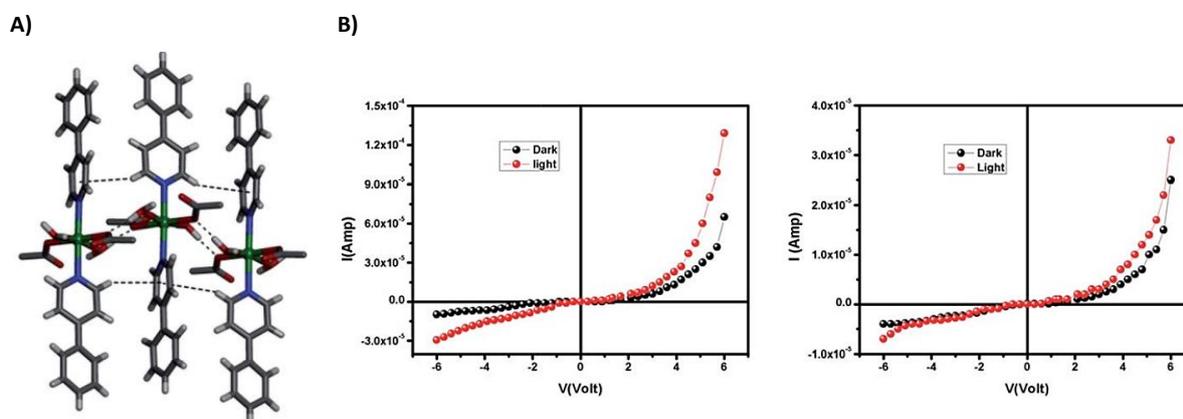


Figure 132 : (A) Structure cristallographique du polymère de Cd (II), (B) schématisation graphique I-V sous irradiation UV (rouge) et dans l'obscurité (noir) pour les polymères de Cd (II) (à gauche) et Zn (II) (à droite).²²⁵ Reproduit avec la permission de RSC Advances. Copyright 2017

Dans le même contexte, l'équipe de Royal a rapporté un exemple de polymère de coordination électrochromique de cobalt (II) à base d'unités de coordination de type terpyridine et cyclame (Figure 133).²²⁰ Par application d'une tension électrique, ce système est capable de s'isomériser entre trois états stables ayant des couleurs bien distinctes (Figure 134).

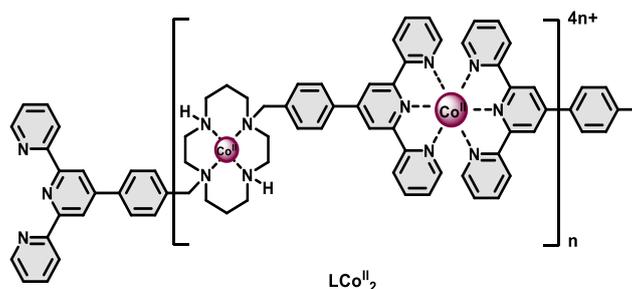


Figure 133: Structure chimique de métal polymère de Co^{2+} .²²⁰

Ce même système a montré également une modulation de phase physique selon l'état d'oxydation du centre métallique. En effet, la formation du gel est dépendante du solvant et de la nature de l'anion utilisé. Par exemple, la formation d'un gel est fortement favorisée en utilisant CoCl_2 dans le solvant diméthylformamide, tandis qu'une phase liquide est obtenue dans l'acétonitrile.

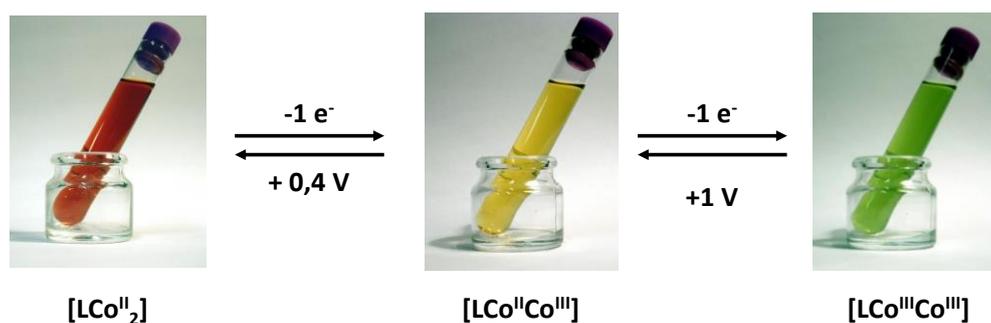


Figure 134: Image illustrant les propriétés d'électrocommutation d'un métallo-polymères de Co (II).²²⁰ Reproduit avec la permission de Macromolecular Symposia. Copyright 2011.

A travers ces exemples, les polymères de coordination révèlent un grand potentiel pour élaborer des matériaux destinés à des domaines d'application variés, notamment dans les dispositifs électroniques. Dans ce contexte, la conception d'architectures moléculaires qui peuvent présenter plusieurs états stables et activables de façon sélective est une approche prometteuse pour élaborer des systèmes multifonctionnels. L'insertion d'unités photoconvertibles dans des polymères de coordination est la méthode choisie pour ce travail. De plus, l'association des unités photochromes avec des métaux redox actifs offre la possibilité à ces polymères de présenter plusieurs états stables. Ces systèmes ont donc un grand potentiel pour la conception de matériaux intelligents.

A titre d'exemple, le groupe de Bandyopadhyay a rapporté l'exemple d'un métallo-polymère de Ag^+ bidimensionnel photochrome.²²⁶ Le ligand utilisé possède deux unités de coordination de type pyridine liées au cœur photochrome en position 2, ce qui permet de former un réseau bidimensionnel avec l'ion métallique Ag^+ (**Figure 135A**). Cet assemblage a été utilisé pour élaborer un dispositif capable de moduler les propriétés de transport électronique par utilisation de la lumière. En effet, dans sa forme fermée, le noyau photochrome possède 30 électrons π conjugués, ce qui assure une bonne conductivité électrique. En revanche, l'ouverture photoinduite du cœur photochrome est accompagnée par la perte de la conjugaison du système. Il en résulte un faible recouvrement des orbitales π et donc une faible conductivité le long du matériau. La réversibilité de ce système a été examinée en réalisant des cycles de photoconversion entre la forme fermée et la forme ouverte, qui indiquent une excellente reproductibilité des propriétés de transport électronique et ne déclenchent aucune forme de dégradation au cours des cycles effectués (**Figure 135B**).

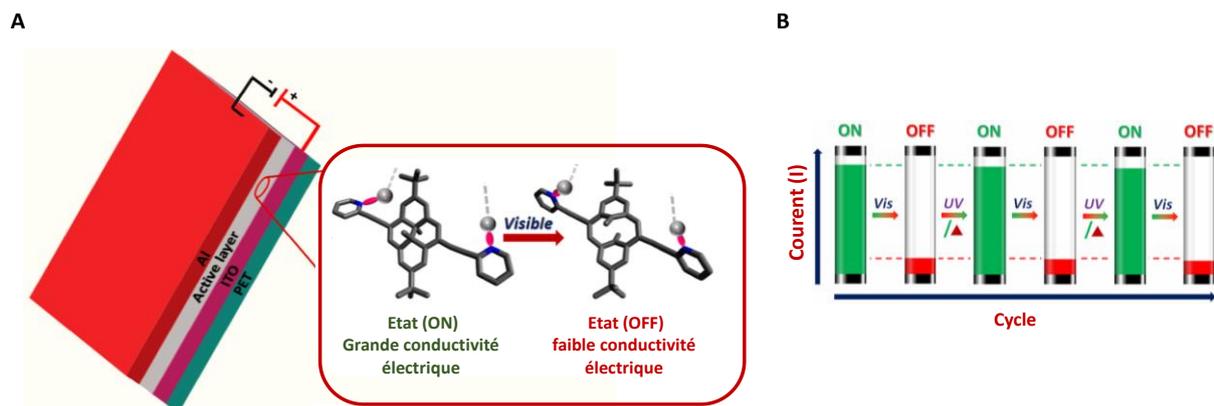


Figure 135 : (A) Schéma représentatif de l'immobilisation du métal-polymère sur une plaque d'ITO, (B) variation du courant en fonction de l'état fermée (ON) et ouvert (OFF) du polymère de coordination.²²⁶ Reproduit avec la permission de ACS Applied Materials and Interfaces. Copyright 2022.

La liaison de coordination de certains polymères peut être maintenue ou être dissociée réversiblement en utilisant la lumière comme stimulus externe. Typiquement, l'exemple ci-dessous illustre cette aptitude pour un polymère de coordination formé par association d'un ligand photochromique à base d'unités d'azobenzène et d'aluminium (**Figure 136**).²²⁷ Dans cet exemple, le changement structural du ligand a été exploité afin de moduler la structure du complexe formé. En effet, la configuration (*E*) de l'unité azobenzène est caractérisée par une structure dont les deux extrémités sont étendues, ce qui favorise la formation d'un polymère de coordination monodimensionnel. Suite à la réaction de photoisomérisation, la distance entre les deux extrémités de l'unité photochromique (*Z*) se rapproche ce qui conduit à la formation d'un complexe de coordination monométallique.

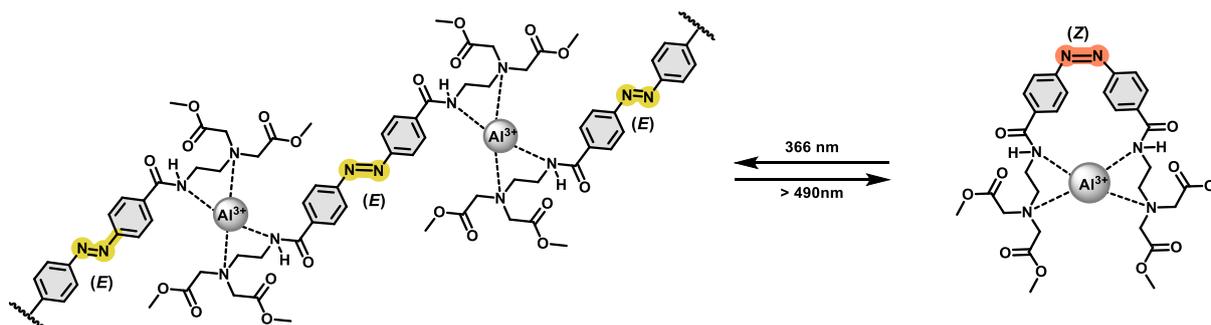


Figure 136 : Réaction de photoisomérisation (*E*)/(*Z*) suivie de la modification de la structure du complexe Al³⁺.²²⁷

Dans un autre contexte, la réaction de photoisomérisation a été largement utilisée pour moduler les propriétés d'émission à l'état solide. A titre représentatif, l'équipe de Park²²⁸ s'est servie de la réaction de photocommutation d'un dérivé de dithiénylène pour moduler la fluorescence d'un film mince d'un polymère de coordination fonctionnalisé sur une surface solide. Le dispositif étudié a été réalisé par lithographie en associant un ligand dithiénylène

fonctionnalisé par deux motifs pyridines, un espaceur fluorescent et le centre métallique Zn^{2+} (**Figure 137**). Outre la photocommutation, une quasi extinction de la fluorescence du matériau a été obtenue en utilisant la lumière comme stimulus. Dans son état ouvert, le matériau affiche une fluorescence bleue avec un rendement quantique d'émission d'environ 19% (état ON). Cependant la photoconversion de ce matériau vers son état fermé est suivie d'une diminution des propriétés de la fluorescence (état OFF) suite à un transfert d'énergie produit entre le fluorophore et l'unité photochrome dans son état fermé (**Figure 137**). Ce prototype de matériau luminescent photomodulable a montré une bonne réversibilité du changement des propriétés émissives avec un rapport ON/OFF d'environ 47. Ce modèle montre donc la possibilité d'utilisation des polymères de coordination photochromes pour l'élaboration de dispositifs de mémoire.

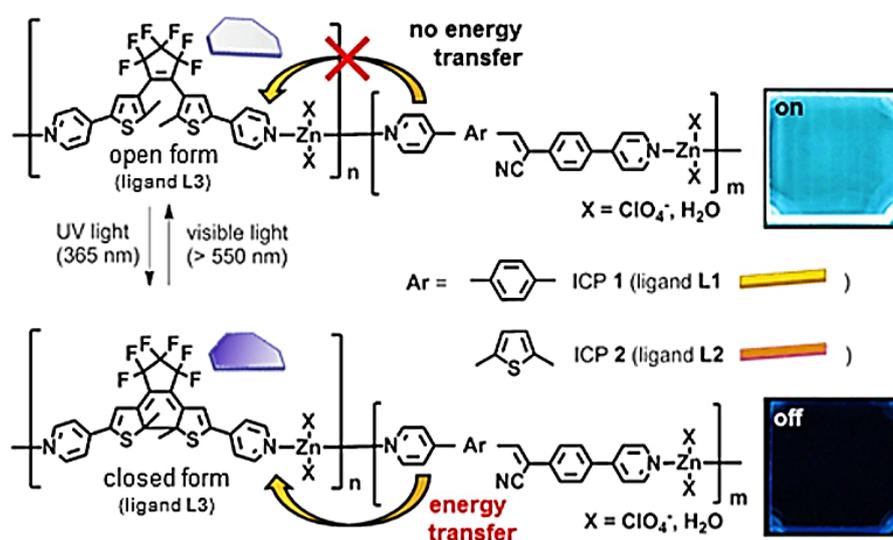


Figure 137 : Illustration du concept de transfert d'énergie entre le fluorophore et l'unité photochrome.²²⁸ Reproduit avec la permission de Chemistry A European Journal. Copyright 2017.

Les exemples illustrés ci-dessus montrent que ces édifices supramoléculaires sont prometteurs pour la conception de matériaux intelligents. Afin d'être multifonctionnels, ces systèmes doivent être associés à plusieurs unités sensibles aux stimuli externes pour générer des réponses et des activités différentes.

Le travail présenté dans cette partie sera consacré à l'étude des propriétés optiques et électrochimiques de polymères de coordination basés sur des ligands photochromes de la famille des dithiényléthènes. Cette partie sera divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre sera dédié à la synthèse et l'étude des propriétés optiques et électrochimique des polymères de coordination à base de métaux de transition non nobles et d'un ligand possédant à la fois une unité photochrome de type dithiényléthène portée par un noyau phénanthrène et deux unités de coordination de type terpyridine.
- Le deuxième chapitre se focalisera sur l'élaboration d'un métallo-polymère de Fe²⁺ monodimensionnel photochrome et électrochrome en solution.
- Le dernier chapitre portera sur l'élaboration de nanofeuilles de coordination photo et électrochromes.

Chapitre 3 : Préparation de films minces intégrant l'unité photochrome dithiényléthène

Le développement de matériaux moléculaires sensibles est un domaine de recherche très prometteur pour des applications telles que les dispositifs à effet mémoire pour le stockage de l'information. Ces systèmes sont capables par application d'une entrée comme la lumière ou un potentiel électrique de présenter plusieurs états stables. L'association de motifs photochromes et électrochromes au sein d'une même molécule est une approche séduisante pour la conception de nouveaux matériaux intelligents. Ces composés élémentaires sont alors intégrés dans un matériau ou un dispositif dans lesquels les fonctions recherchées sont assurées par ces unités moléculaires actives.

C'est dans cette perspective que nous avons choisi d'associer les propriétés d'un photochrome avec celles des polymères de coordination afin de former des nouveaux édifices supramoléculaires multiactivables. Afin d'intégrer ces systèmes dans des dispositifs électroniques ou matériaux fonctionnels, il est primordial d'étudier leurs propriétés de photo et électrocommutation à l'état solide. Depuis quelques années, la fonctionnalisation des matériaux sur des surfaces solides était limitée principalement aux dépôts des molécules organiques ou inorganiques sous forme de monocouche.²²⁹ Récemment, la possibilité de construire des dispositifs électroniques à partir de complexes de coordination²³⁰ ou bien des polymères de coordination²³¹ ayant plusieurs états stables a connu des progrès spectaculaires motivés par le fait que ce type de matériaux présente en général les propriétés d'un interrupteur moléculaire et une bonne stabilité chimique.

Parmi les techniques d'immobilisation de polymères de coordination sur des surfaces, la méthode de dépôt couche par couche a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre. Cette technique d'assemblage séquentiel permet de former des couches minces ordonnées dont la composition peut être contrôlée. La technique consiste à fonctionnaliser une surface solide par une unité d'ancrage à partir de laquelle le polymère de coordination va être construit pas à pas *via* des liaisons métal-ligand.²³² Cette unité d'ancrage dépend du type de surface et de fonctionnalisation utilisées, mais aussi du type de ligand et métal utilisé. La formation des couches est réalisée par trempages successifs de la surface fonctionnalisée dans des solutions et de ligands et métaux (**Figure 138**).

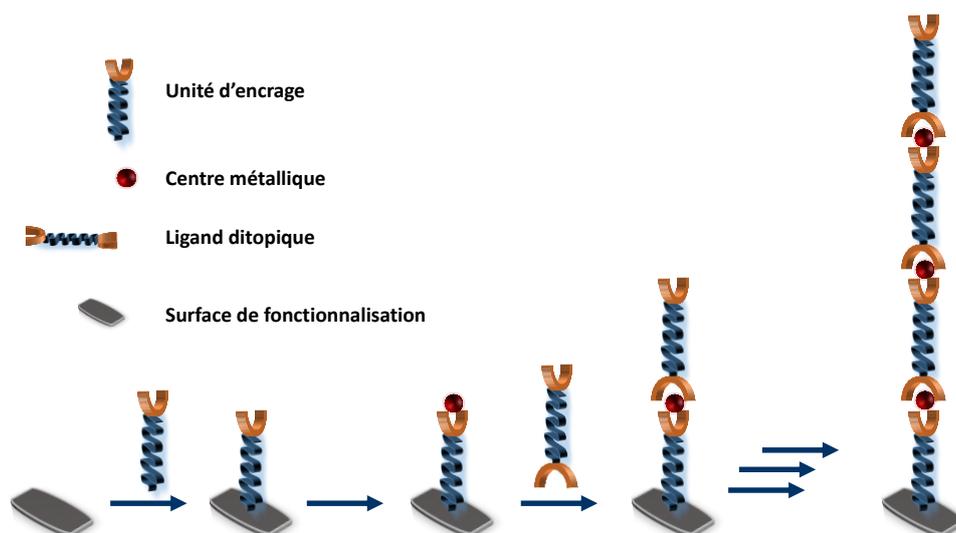


Figure 138: Schéma de fonctionnalisation des surfaces en utilisant la technique couche par couche.

Bien que ce type d'assemblage ait fait l'objet de plusieurs études²³³ et ait été largement utilisé pour élaborer des films moléculaires conducteurs.²³⁴ L'utilisation de cette méthode pour la conception de films multicouches photochromes à base de polymère de coordination reste rare. Un des premiers exemples a été réalisé sur le couple photochrome diméthylidihydropyrène/cyclophanediène par notre équipe,²³⁵ afin de photomoduler les propriétés de transport d'un polymère de coordination photochrome à base d'ions zinc (II) (**Figure 139A**). Les propriétés de conductance ont été évaluées sur un film multicouche d'un polymère de coordination de zinc photochrome déposé sur une surface ITO par la technique couche par couche. Les résultats obtenus pour l'isomère fermé ont montré un transport électronique de trois ordres de grandeur supérieur à celui de la forme ouverte (**Figure 139B**).

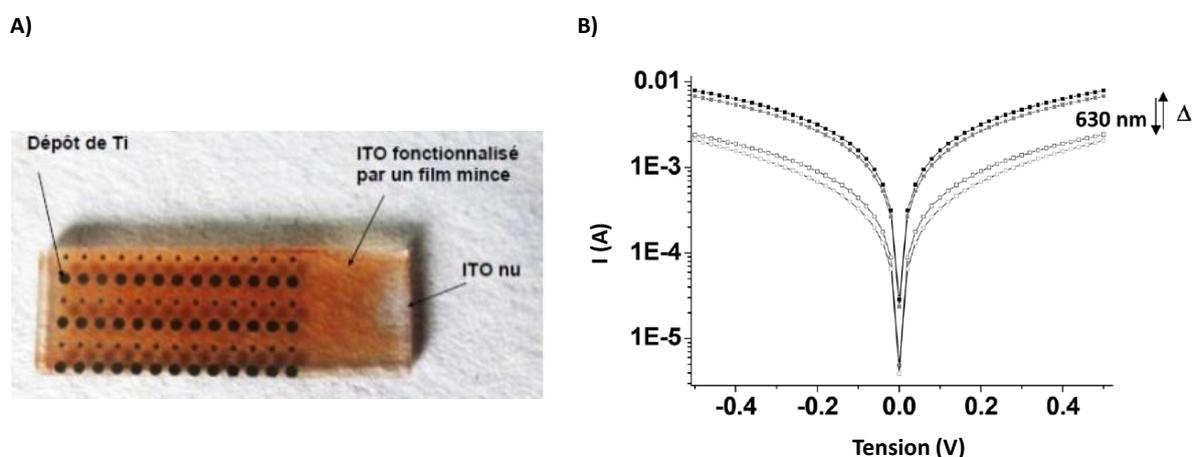


Figure 139: A) Image d'une jonction ITO/(Zn-tpy-DHP-tpy)/Ti de 16 couches, B) courbe I-V du film du film moléculaire composé de 5 couches avant irradiation à 630 nm (■) et après (□).²³⁵ Reproduit avec la permission de Nanoscale. Copyright 2017.

Récemment, un autre exemple de film moléculaire photochrome à plusieurs couches a été mis au point par notre équipe en collaboration avec le groupe de J.-C Lacroix (ITODYS).²³⁶ Ce film de type tpy-DTE-tpy-Fe²⁺ a été greffé sur une surface ITO par la méthode couche par couche. Dans cet exemple, la conductivité des jonctions moléculaires (ITO/(Fe-tpy-DTE-tpy)_n/Cr/Pt) a été mesurée par microscopie à force atomique à détection de courant (C-AFM). Les auteurs ont montré que la conductivité de ces différentes jonctions (n= 2,4,6) est dépendante de l'état de l'unité photochrome. Ces jonctions peuvent s'isomériser photochimiquement entre deux états ayant une conductivité bien différente avec un ratio ON/OFF de 120 mesuré sous une tension de -2 V pour un film composé de 4 couches. De plus, ces couches ont montré une photomodulation de la rectification entre les deux états, ces couches agissant alors comme des diodes moléculaires.

A)

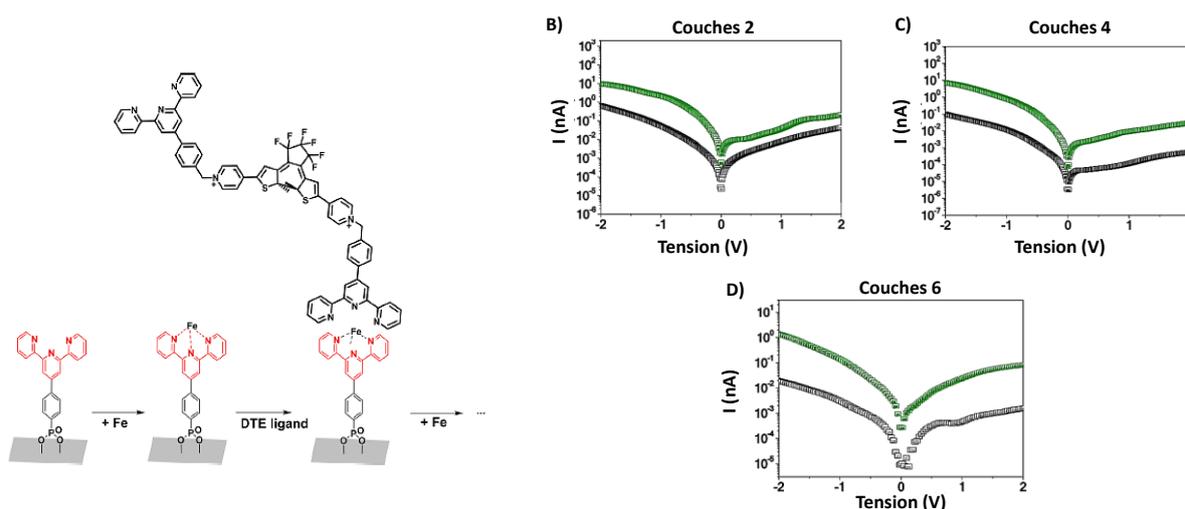


Figure 140 : A) Schématisation de film moléculaire déposé sur une plaque ITO, courbes I-V mesurée pour les films moléculaires de B) 2 couches, C) 4 couches et D) 6 couches avant irradiation à 365 nm (courbe noire) et après (courbe verte).²³⁶ Reproduit avec la permission de The Journal of Physical Chemistry C. Copyright 2020.

Ces résultats confirment que le courant traversant une jonction moléculaire hybride peut être modulé par les unités photochromes, donnant accès à des matériaux intelligents qui peuvent servir comme des dispositifs électroniques futurs.

Dans le but de construire des plateformes moléculaires photochromes et électrochromes et de pouvoir contrôler la composition de ces matériaux tout en stimulant sélectivement chaque unité, nous avons déposé sur une surface, en utilisant aussi la méthode couche par couche, des polymères de coordination photochromes et électrochromes. Pour ce type d'assemblage, notre

choix d'unité de coordination s'est fixé sur le ligand terpyridine (tpy), qui a une grande affinité pour coordonner de nombreux métaux de transition, dans une géométrie pseudooctaédrique. Notre stratégie est basée sur la synthèse d'un dérivé dithiénylène, dans lequel le motif éthène est remplacé par un cycle phénanthrène fonctionnalisé par deux unités phénylterpyridines **21_o** (**Figure 141**). Grâce à sa structure rigide, ce ligand peut offrir également une structure linéaire des polymères de coordination formés.

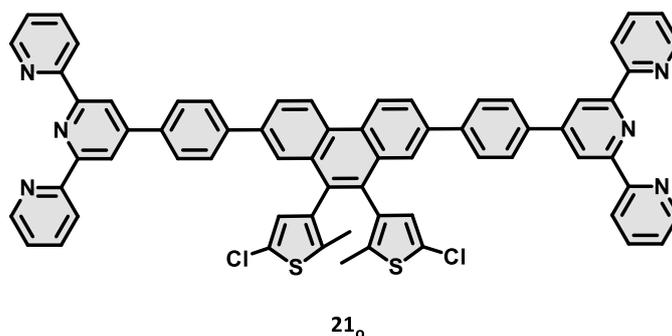


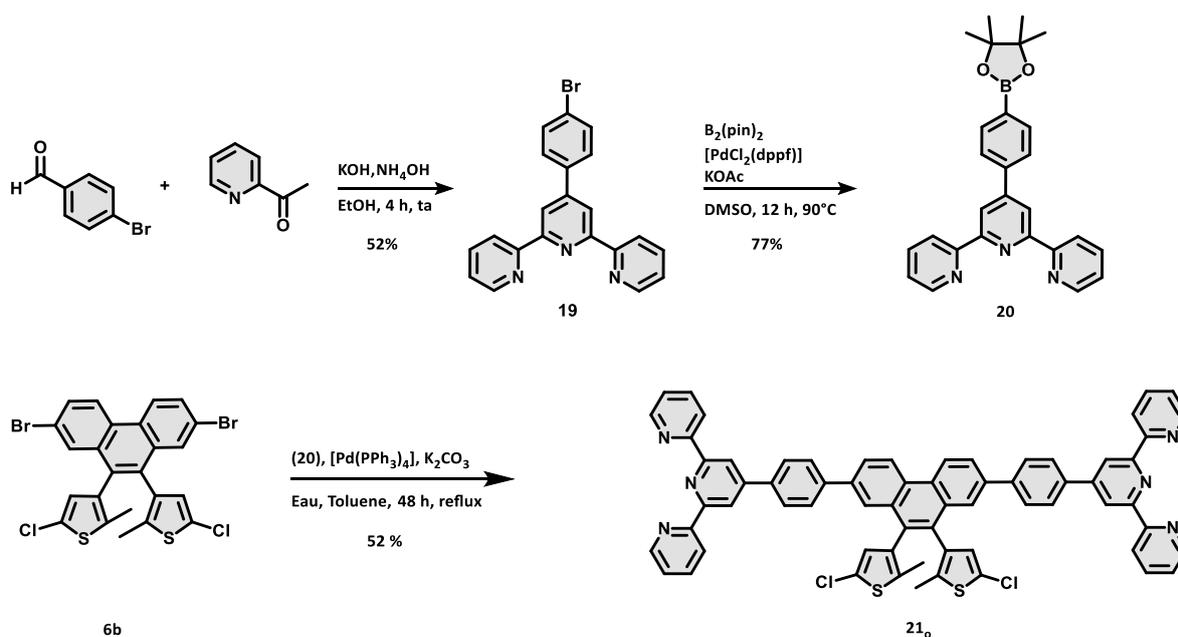
Figure 141: Structure du composé **21_o**.

Pour ce ligand, trois polymères de coordination ont été synthétisés en utilisant des métaux de transition abondants Fe^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} .

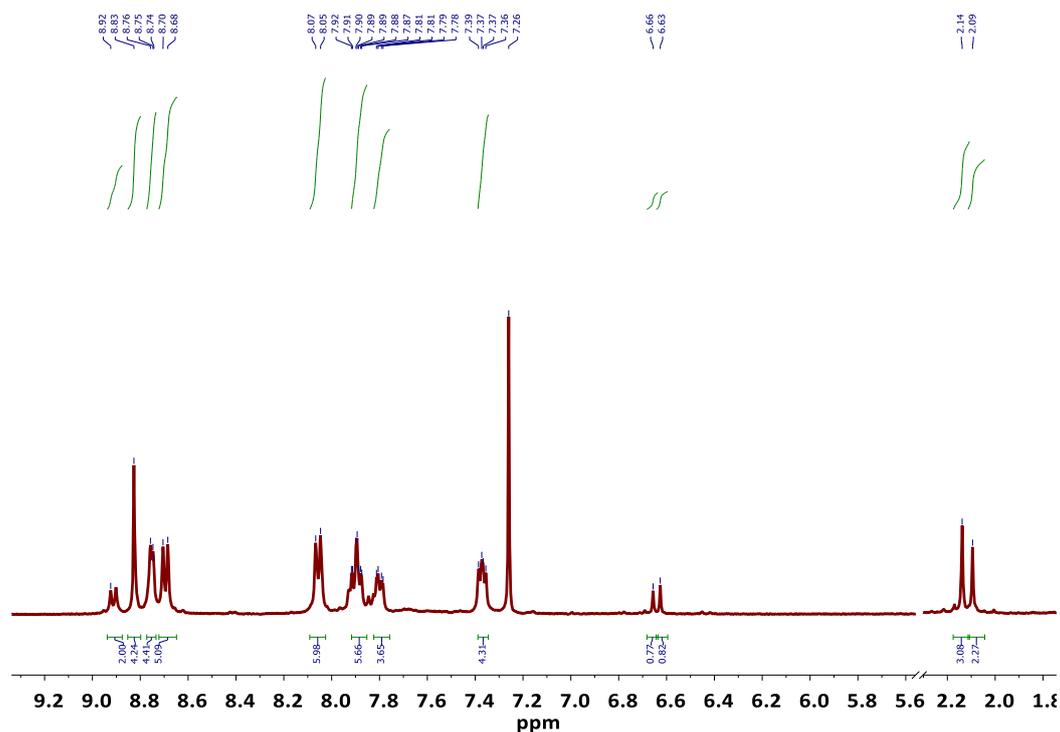
Avant d'élaborer et d'étudier les propriétés optiques, électrochimiques et de transport électrique de ces matériaux sur des surfaces solides, notre travail a consisté dans un premier temps à synthétiser et caractériser les polymères $\text{Poly}[\mathbf{21}_o\text{Fe}^{2+}]$, $\text{Poly}[\mathbf{21}_o\text{Co}^{2+}]$, $\text{Poly}[\mathbf{21}_o\text{Zn}^{2+}]$ et d'évaluer leurs propriétés de photo et électrocommutation en solution.

I. Synthèse et caractérisation du ligand **21_o**

La stratégie de synthèse utilisée consiste à lier un motif phényl-terpy-Br avec le dérivé phénanthrène **6b** utilisé en partie A de ce manuscrit (**Figure 142**). Dans un premier temps l'unité chélatante terpyridine a été préparée. Pour cela, le 4-bromobenzaldéhyde et le 2-acétylpyridine ont été mis en solution dans des conditions de Kröhnke²³⁷ pour donner le dérivé phényle terpyridine bromé **19**. L'ester boronique **20** a été obtenu par un couplage de Suzuki-Miyaura²³⁸ entre le dérivé bromé **19** et le bis(pinacolate)dibore en utilisant $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ comme catalyseur, en présence d'acétate de potassium. Le composé final **21_o** a été obtenu par une réaction de couplage paladocatalysé entre le dérivé dithiénylphénanthrène dibromé **6b** et l'ester boronique **20**. Après purification par chromatographie sur gel de silice, le composé a été obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 52%.

Figure 142: Schéma de synthèse du composé 21_o.

La structure du composé **21_o** a été confirmée par spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C . L'analyse du spectre RMN ^1H enregistré dans le chloroforme deutéré a montré que le composé se présente sous forme des deux atropoisomères, parallèle et antiparallèle. Les signaux caractéristiques des groupes méthyle liés aux carbones photoactifs ainsi que les signaux caractéristiques des protons des groupements thiényles se présentent comme deux singulets avec un rapport d'environ 0,55 : 0,45.

Figure 143: Spectre RMN ^1H du composé 21_o enregistré dans le chloroforme à 25 °C.

Des monocristaux du ligand **21_o** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **21_o** dans le chloroforme. La structure cristallographique obtenue est présentée dans la (**Figure 144**). Le composé **21_o** cristallise dans le groupe d'espace P-1 (système triclinique). Les groupements thiényles se retrouvent dans une orientation parallèle avec une angle dièdre formé avec le cycle phénanthrène de 118,3°. Les plans du cycle phénanthrène et des unités phénylterpyridines se retrouvent déviés d'un angle de 141°.

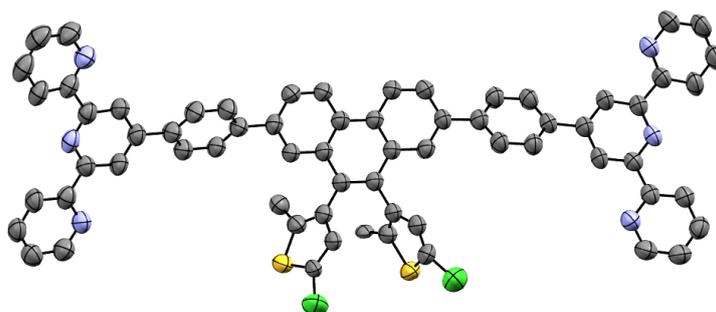


Figure 144 : Structure cristallographique du **21_o**, ellipsoïdes représentées au seuil de 50% (atomes d'hydrogène non représentés pour des raison de clarté).

II. Etude des propriétés de photoisomérisation

II.1 Etude et caractérisation des propriétés optiques et photophysiques du système **21_o/21_f**

Les propriétés optiques et photophysiques du ligand **21_o** ont été étudiées en solution dans le diméthylformamide. Les spectres UV-Vis (**Figure 145**) enregistrés avant et après irradiation à 365 nm sont représentés ci-dessous. Les données spectroscopiques et photophysiques associées au composé **21_o** sont regroupées dans le (**Tableau 10**).

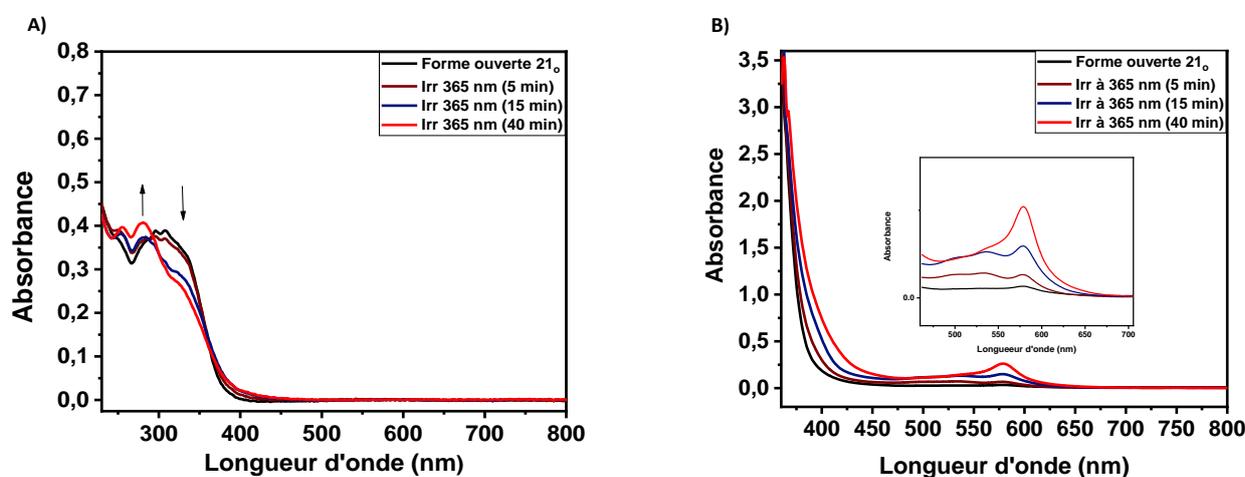
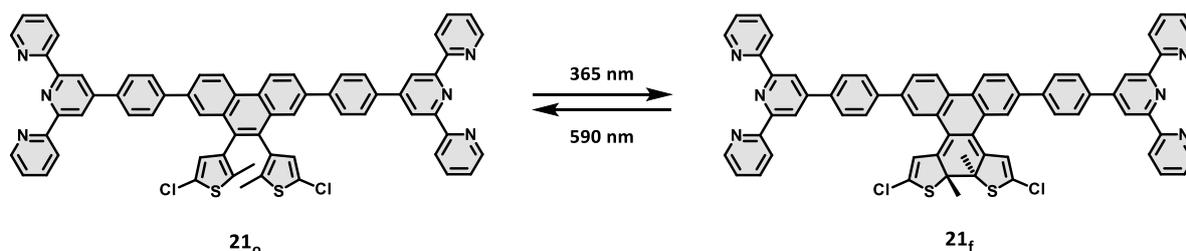


Figure 145 : Spectres d'absorption UV-Vis de **21_o** enregistrés dans le DMF A) $C = 1 \times 10^{-5}$ M, B) $C = 10^{-4}$ M en insert : zoom de la zone d'absorption de la forme fermée **21_f** à $C = 10^{-4}$ M.

Figure 146 : Réaction de photoisomérisation du couple $21_o/21_r$.

Le spectre d'absorption de la forme ouverte du ligand 21_o , présente deux bandes d'absorption dans la gamme spectrale située entre 300-800 nm et attribuées aux transitions S_0-S_1 et S_0-S_2 . La photocommutation entre la forme ouverte et fermée du ligand 21_o a été suivie par spectroscopie UV-Vis. Au cours de l'irradiation à 365 nm d'une solution de 21_o dans le DMF ($C = 10^{-4}$ M), les bandes caractéristiques de la forme ouverte situées dans la zone UV subissent un décalage vers le bleu d'environ 30 nm. En outre, l'intensité des bandes situées vers 355 nm diminue au profit d'une légère augmentation de l'intensité de la bande située vers 400 nm (**Figure 145A**). Pour cette solution, aucune bande d'absorption dans la zone spectrale située entre 500-700 nm n'a été observée, même après 40 min d'irradiation à 365 nm. Au-delà de ce temps d'irradiation le composé 21_o se dégrade. Afin de mettre en évidence une éventuelle faible apparition de la forme fermée, la réaction de photoisomérisation a été étudiée dans une solution plus concentrée ($C = 10^{-4}$ M) dans le DMF. Après irradiation de cette solution par la lumière ultraviolette ($\lambda = 365$ nm), on observe une légère augmentation d'une bande située vers 580 nm attribuée à l'état photostationnaire (EPS), avec un coefficient d'extinction molaire de $\epsilon = 2100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Figure 145B**). Cette état (EPS) a été atteint au bout de 40 min d'irradiation à 365 nm et a été estimé à (19%). Cette faible conversion pourrait être expliquée entre autres, par l'absorbance des deux formes lors de l'irradiation à 365 nm. La réversibilité de ce système photochrome a été vérifiée par irradiation de l'état photostationnaire par la lumière visible à 590 nm pendant 1 heure, permettant de générer la forme initiale 21_o (**Figure 146**).

Tableau 10 : Données spectroscopiques associées au composé 21_o (DMF, 25 °C).

Composé	λ (nm) (ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{Cm}^{-1}$))	$\Phi_{o \rightarrow f}(\lambda_{exc})$	$\Phi_{f \rightarrow o}(\lambda_{exc})$
21_o	311 (3,87)	0,0012 (365 nm)	-
EPS	254 (3,9), 282 (4,1), 580 (0,26)	-	0,0008 (590 nm)

Les rendements quantiques de photoisomérisation ont été calculés en utilisant la méthode cinétique développée par Maafi et Brown.¹⁹³ Les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation calculées sont représentées dans le **Tableau 10**. Ces valeurs s'avèrent très faibles comparées à celles obtenues pour d'autres dérivés dithienyléthènes.²³⁹

Dans le but d'évaluer une telle compétition entre les phénomènes d'émission et de photoisomérisation dans le cas de dithiénylphénanthrène **21_o**, une étude des propriétés photophysiques de ce composé a été effectuée en solution dans le diméthylformamide sous atmosphère inerte et à température ambiante. Les longueurs d'onde d'excitation, d'émission, les rendements quantiques d'émission ainsi que le temps de vie sont regroupés dans le **Tableau 11**.

Le spectre d'émission du composé **21_o** (**Figure 147**), présente d'un maximum d'émission centré vers 400 nm, qui peut être attribué à la désactivation radiative de l'état excité π - π^* localisé sur le cœur phénanthrène, avec un déplacement de Stokes de 0,56 eV. Les mesures de temps de vie ont révélé une décroissance monoexponentielle avec un temps de vie de 5,2 ns. Le rendement quantique d'émission associé à ce composé, calculé par la méthode d'actinométrie, est de 0,42.

Tableau 11 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission, temps de de vie et rendement de luminescence du composé **21_o** (DMF, $5,5 \times 10^{-5}$ M, 25 °C).

Composés	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	τ (ns)	Φ_{em}
21_o	340	401	5,2	0,42

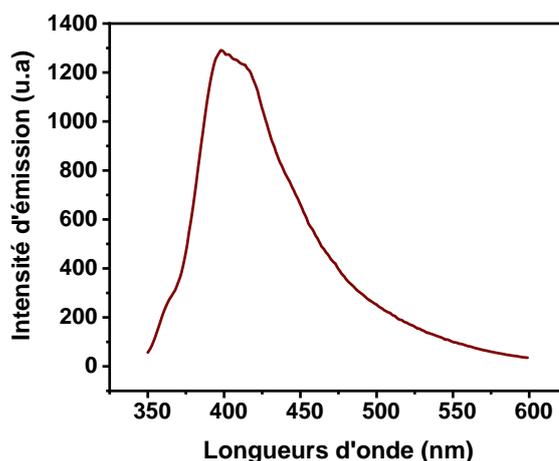


Figure 147 : Spectre d'émission de **21_o** enregistré dans le diméthylformamide ($C = 6,8 \times 10^{-6}$ M).

La tendance de ce composé à se désactiver de manière radiative après excitation, explique en partie son faible rendement quantique d'isomérisation.

Ce résultat a été corroboré par une étude théorique en calculant les orbitales naturelles de transition²⁴⁰ (NTOs :en anglais *Natural transition orbitals*) impliquées dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$. En effet, la transition électronique $\pi-\pi^*$ impliquant le premier état singulet de la molécule **21o**, est entièrement centrée sur le cycle phénanthrène et les unités terpyridines et ne fait pas intervenir les orbitales du cœur photochrome (**Figure 148**). De plus, cette modélisation confirme la faible participation des orbitales des cycles thiophènes dans la transition $S_0 \rightarrow S_1$, ce qui peut aussi expliquer le faible rendement quantique d'isomérisation de ce composé.

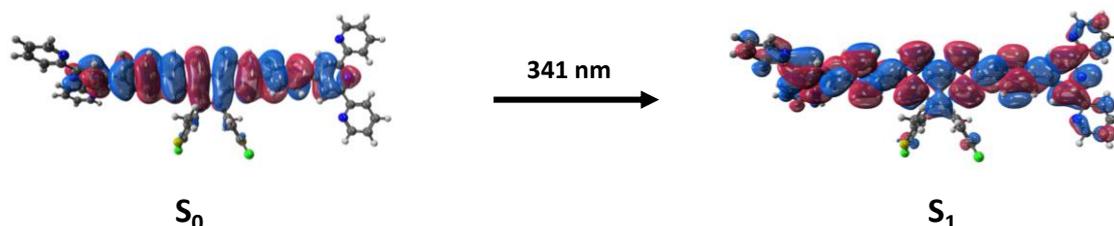


Figure 148 : Représentation des orbitales moléculaires (NTO) impliquées dans de la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du composé **21o**. (TD-PBE0/6-311+G** dans le DMF).

II.2 Etude de la stabilité thermique de la forme fermée **21f**

Les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la conversion de la forme fermée **21f** vers la forme ouverte ont été déterminés en réalisant un suivi de la réaction retour par spectroscopie UV-Vis à différentes températures (35 °C, 40 °C et 50 °C). Une solution de **21o** ($5,56 \times 10^{-5}$ M) dans le DMF a été d'abord irradiée à 365 nm jusqu'à l'obtention d'un état photostationnaire. Celle-ci est alors thermostatée à la température désirée dans l'obscurité, puis, un spectre UV-Vis est enregistré de façon périodique. A titre représentatif, l'évolution du spectre UV-Vis à 35 °C est représenté dans la **Figure 149**. Au fil du temps, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption de la forme fermée **21f** située vers 580 nm, indiquant une conversion thermique vers la forme ouverte **21o**.

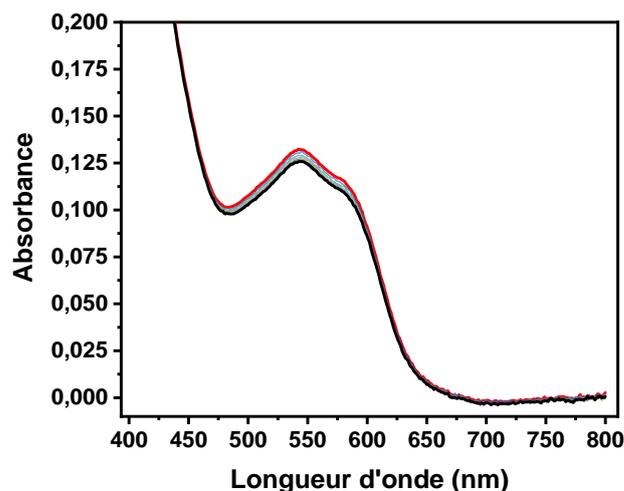


Figure 149 : Evolution du spectre UV-Vis d'une solution de **21f** dans le DMF à 35 °C ($5,56 \times 10^{-5}$ M). (spectres enregistrés de façon périodique (tous les 5 min)).

Tableau 12 : Paramètres cinétiques et thermodynamiques associés à la réaction d'ouverture thermique du **21f**.

Composés	T (°C)	k (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	Ea (kcal/mol)
21f	35	$0,0033 \pm 0,0002$	210 ± 12	
	40	$0,0051 \pm 0,0006$	136 ± 13	19 ± 3
	50	$0,0072 \pm 0,0008$	97 ± 9	

Le **Tableau 12** regroupe les données cinétiques et thermodynamiques obtenues. Le temps de demi-vie du composé **21f** est de l'ordre de quelques heures et l'énergie d'activation mesurée (19,5 kcal/mol) est en accord avec les valeurs trouvées pour les composés **9f** et **10f**²⁺ listés dans la partie A.¹⁹⁰

II.3 Etude de la photorésistance du système photochrome **21o/21f**

Il est intéressant de vérifier que ce système ne perd pas son aptitude d'isomérisation entre la forme ouverte et fermée suite à plusieurs cycles d'isomérisation photo et thermoinduits. Des cycles consécutifs ont été effectués pour une solution du composé **21** dans le DMF. La réaction de photocyclisation a été effectuée en irradiant la forme ouverte **21o** à 365 nm pendant 40 min. tandis que la réaction retour a été réalisée par relaxation thermique à 80 °C pendant 4 heures. Ce temps d'irradiation et de retour thermique permettent d'atteindre la conversion maximale du système. Le changement d'absorbance est quasi reproductible et les états demeurent bien définis lors des cycles. Après 4 cycles de fermeture/ouverture, on observe une perte de la performance de la réaction de photocyclisation de l'ordre 11%. Néanmoins, aucune forme de dégradation n'a été observée par spectroscopie UV-Vis.

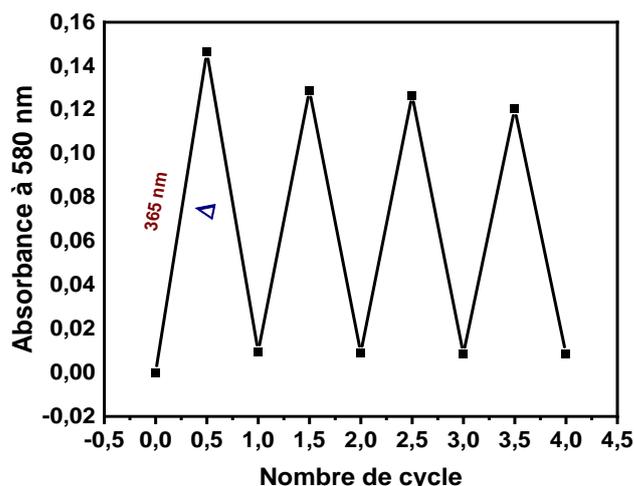


Figure 150: Evolution de l'absorbance à 580 nm lors de cycles de photocyclisation (365nm) et de retour thermique (80 °C) du système $21_o/21_f$ dans le DMF ($C = 4,6 \times 10^{-5}$ M).

III. Elaboration de polymères de coordination solubles

Suite à l'étude des propriétés de photoisomérisation du ligand 21_o , nous nous sommes intéressés à la préparation et la caractérisation de polymères de coordination formés par auto-assemblage. Pour ce ligand, trois métallo-polymères ont été synthétisés en utilisant comme centres métalliques les ions Fe^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+} . Ceux-ci ont été choisis pour leur grande affinité avec l'unité de coordination terpyridine, ce qui confère à ces complexes une structure stable et bien définie.²⁴¹ Les complexes de coordination de type fer-bisterpyridine peuvent exister sous deux états en fonction de l'état d'oxydation du fer et ont été auparavant utilisés comme dispositifs électrochromes à l'état solide.²⁴² Les complexes de Fer (II) se caractérisent par une forte absorbance dans le visible due à un transfert de charge entre le métal et le ligand (MLCT), tandis que les complexes de fer (III) n'absorbent pas dans cette zone, ce qui permet de lire facilement ces deux états. Les complexes de cobalt-terpyridine sont généralement accessibles sous forme de trois états d'oxydation Co (I), Co (II) et Co (III), possédant des couleurs différentes. Les complexes de zinc (II)-terpyridine sont transparents et électrochimiquement inactifs, ils peuvent donc être utilisés comme référence lors des études optiques et électrochimiques. De plus, ces complexes sont diamagnétiques, ouvrant la voie à une caractérisation par spectroscopie RMN.

III.1 Synthèse et caractérisation de métallo-polymères à base du ligand **21**_o

La synthèse des polymères de coordination poly[**21**_oM²⁺] a été réalisée en solution dans le diméthylformamide, en mélangeant une quantité stœchiométrique du ligand **21**_o (10⁻⁸ mol) et des cations métalliques (Fe²⁺, Co²⁺ et Zn²⁺) sous forme de sel d'anion tétrafluoroborate (10⁻⁸ mol).

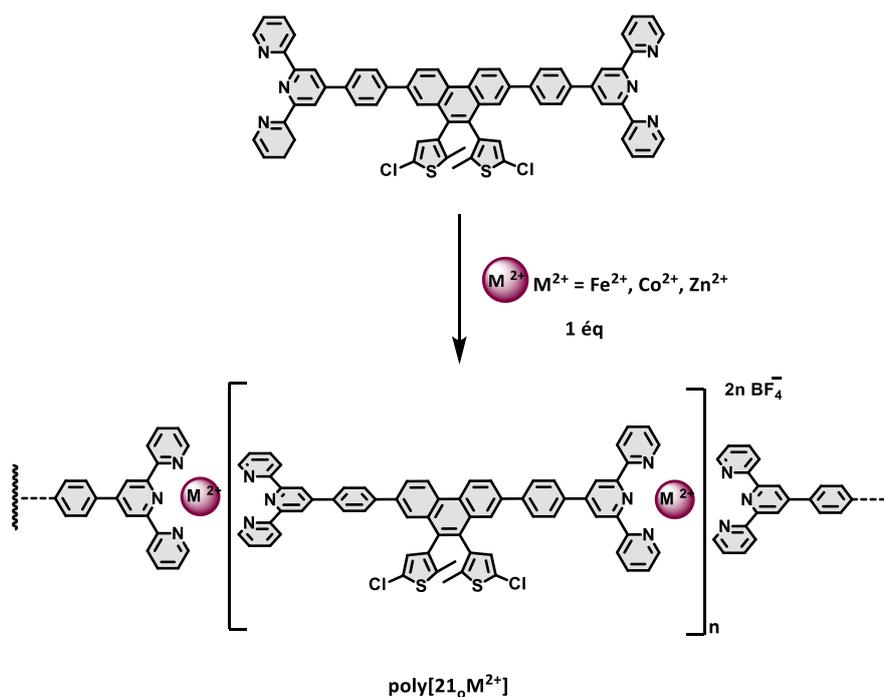


Figure 151: Préparation de métallo-polymères poly[**21**_oM²⁺] *in situ* dans le diméthylformamide (C = 10⁻⁵ M).

a) Dosage par spectroscopie UV-Vis du poly [21_oM²⁺].

La formation de polymères de coordination poly[**21**_oM²⁺] a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis (**Figure 152**). Lors de l'ajout progressif de l'ion métallique, on remarque dans le cas de poly[**21**_oFe²⁺] une diminution de l'intensité de la bande caractéristique du ligand située vers 300 nm au profit de l'augmentation de la bande MLCT située vers 580 nm, attribuée à la complexation entre l'ion Fe²⁺ et le motif terpyridine du ligand **21**_o (**Figure 152A**). On observe également que la bande MLCT atteint son niveau maximal après l'addition d'un équivalent molaire de l'ion Fe²⁺. Un changement spectral similaire est observé au fur et à mesure de l'ajout de l'ion métallique Co²⁺ (**Figure 152B**), ce qui indique la formation du métallo-polymère poly[**21**_oCo²⁺]. Une diminution de intensité de la bande caractéristique du ligand **21**_o située dans la zone UV à 310 nm est observée, tandis qu'une nouvelle bande est apparue dans le domaine du visible située vers 520 nm attribuée à la transition d-d du

poly[**21_o**Co²⁺] (**Figure 152B**). Concernant le polymère de zinc, lors de l'addition de Zn(BF₄)₂ à la solution de ligand, on observe la disparition progressive de la bande d'absorption initiale située vers 300 nm, au profit de nouvelle bande située vers 350 nm (**Figure 152C**).

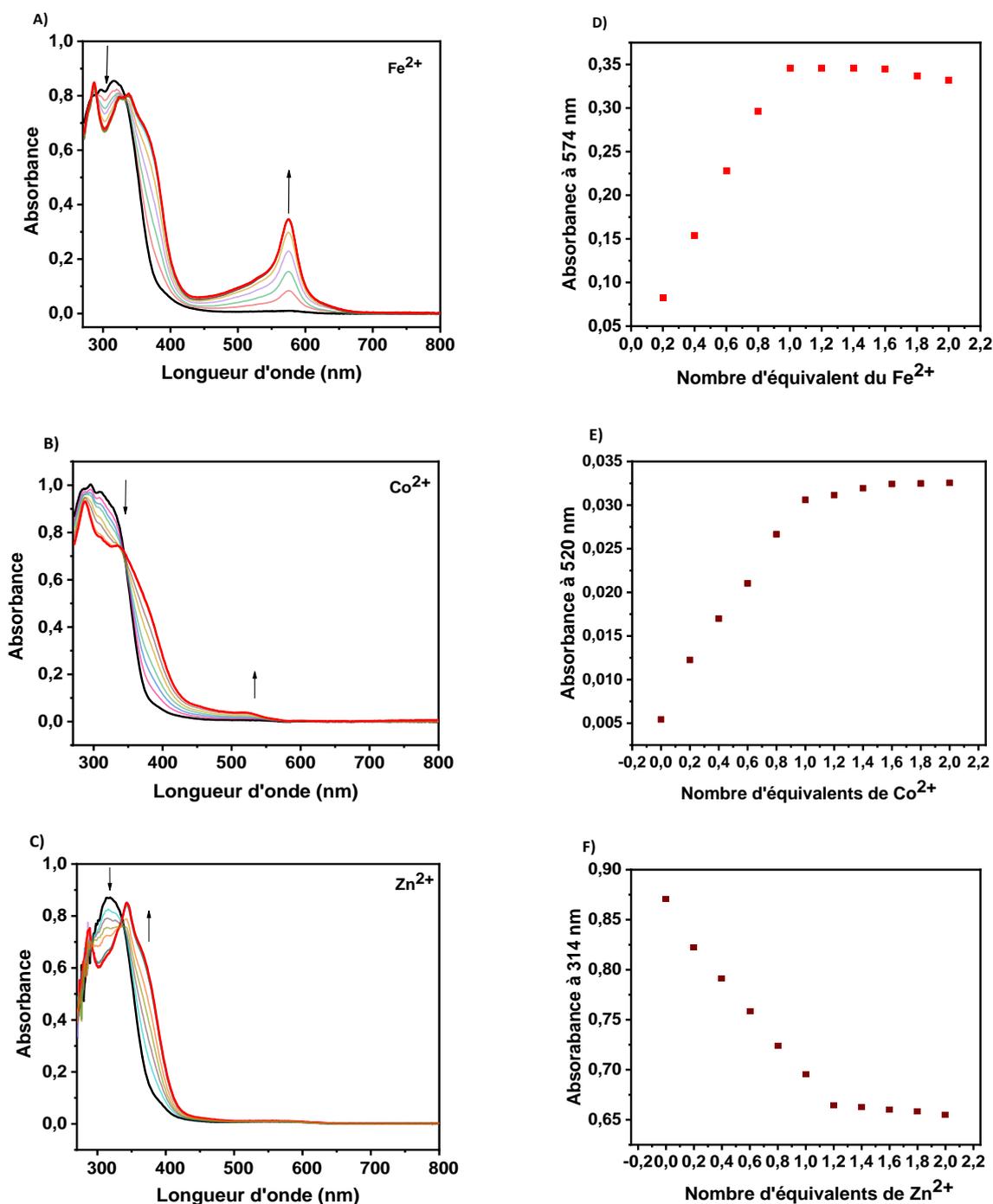


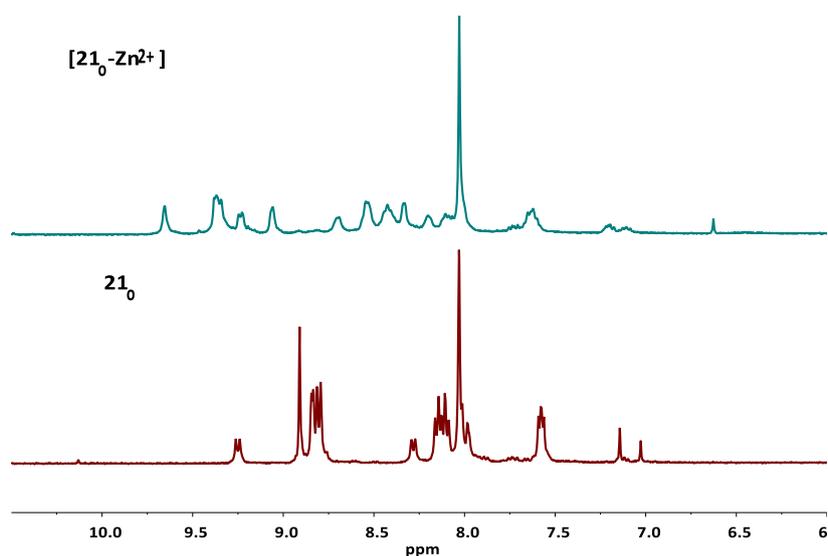
Figure 152 : Evolution des spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de **21_o** en fonction de l'addition successive de 0,2 équivalent molaire de A) : Fe²⁺ ($2,5 \times 10^{-5}$ M), B) Co²⁺ ($2,6 \times 10^{-5}$ M), C) Zn²⁺ ($2,2 \times 10^{-5}$ M). Spectre initial en noir, final en rouge, l'évolution de l'absorbance en fonction de nombre d'équivalents ajoutés de métal D) Fe²⁺, E) Co²⁺ et F) Zn²⁺.

Pour les trois polymères, les courbes de dosage tracées, affichent une évolution linéaire de l'absorbance mesurée du poly[**21**_oM²⁺], jusqu'à le franchissement du point d'équivalence (1 : 1, **21**_o : M), caractérisé par la quasi-stabilité des valeurs d'absorbances mesurées.

b) Caractérisation des polymères [21**_oFe²⁺] et [**21**_oZn²⁺] par résonance nucléaire du proton RMN ¹H.**

La préparation de polymère [**21**_oZn²⁺] et [**21**_oFe²⁺] a été également étudiée par spectroscopie RMN ¹H. Le polymère de Co²⁺ paramagnétique a été exclu de cette étude. Les spectres RMN ¹H obtenus après ajout d'un équivalent molaire de l'ion métallique sont représentés dans la **Figure 153**.

A)



B)

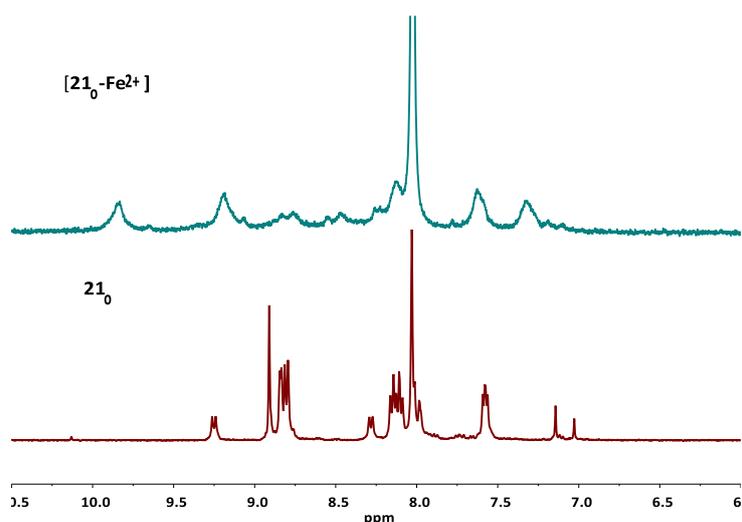


Figure 153 : Spectres RMN ¹H enregistrés dans le DMF deutéré à 25 °C, A) poly [**21**_oZn²⁺] (0,1 mM), B) poly [**21**_oFe²⁺] (C = 0,5 mM).

La formation des métallo-polymères se traduit par un élargissement des signaux des protons aromatiques. Pour poly [21_0Zn^{2+}], on remarque qu'après l'ajout d'un équivalent de métal, les signaux caractéristiques de ligand 21_0 disparaissent au profit de l'apparition de nouveaux pics attribués au polymère formé ce qui indique la complexation de toutes les unités terpyridines. Notons également que l'ajout de 1,5 équivalents de l'ion métallique ne conduit à aucune modification du spectre RMN. Par ailleurs, lors de l'ajout progressive du métal Fe^{2+} , nous observons la formation d'un précipité au fond du tube RMN, correspondant aux métallo-polymères étudiés. En raison de cette faible solubilité, les spectres RMN ^1H caractéristiques des métallo-polymères présentent des signaux mal définis.

c) Etude des propriétés électrochimiques des polymères [21_0Fe^{2+}]

Le comportement électrochimique des polymères de coordination synthétisés a été étudié par voltampérométrie cyclique sous atmosphère inerte en solution dans le diméthylformamide contenant du perchlorate de tétra-*n*-butylammonium (0,1 M) comme électrolyte support.

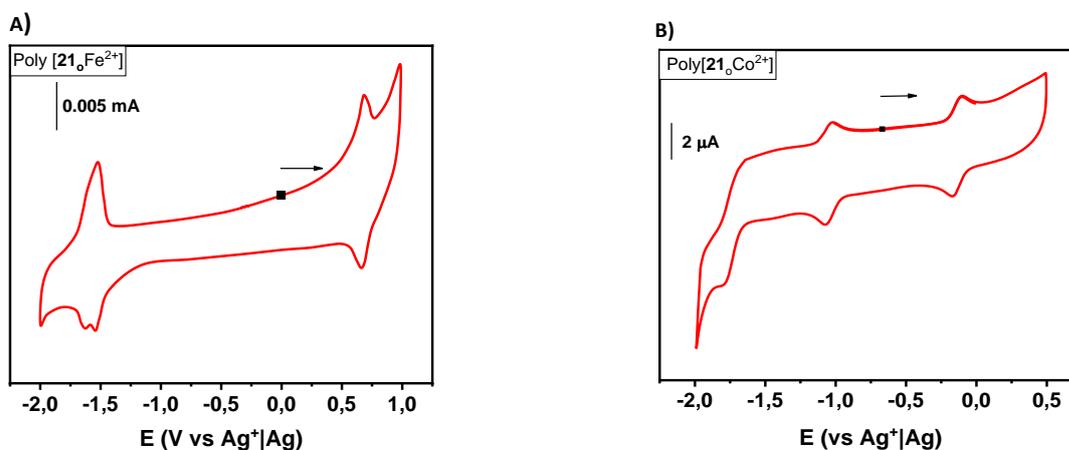


Figure 154 : Courbes de voltampérométrie cyclique des métallo-polymères enregistrées dans le DMF + TBAP (0,1 M) A) poly[21_0Fe^{2+}] ($C = 0,5 \text{ mM}$), B) poly[21_0Co^{2+}] ($C = 0,4 \text{ mM}$), ($v : 0,1 \text{ V/s}$, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), $E (\text{V vs Ag}^+|\text{Ag}) 10^{-2} \text{ M}$).

Les voltammogrammes réalisés à 100 mV/s des polymères [21_0Fe^{2+}] et [21_0Co^{2+}] sont représentés sur la Figure 154. Il est important de noter que le ligand libre 21_0 ainsi que les polymères de zinc ne montrent aucune réponse électrochimique dans la zone des potentiels comprise entre $-2/1,5 \text{ V}$. La réponse électrochimique des polymères [21_0Fe^{2+}] affiche une vague réversible située à $E_{1/2} = 0,68 \text{ V}$, attribuée au processus redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans la zone des potentiels négatifs, la courbe de voltampérométrie cyclique montre la présence de deux

vagues réversibles qui sont partiellement superposées situées vers -1,5 V, attribuées à la réduction des unités terpyridine (**Figure 154A**).

Concernant le polymère de cobalt [**21_oCo²⁺**], la réponse électrochimique de celui-ci est caractérisée par la présence de deux signaux réversibles à un électron à $E_{1/2} = -0,13$ V et $E_{1/2} = 1,04$ V attribuées respectivement aux processus redox des couples $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ et $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{+}$ (**Figure 154B**). On observe également, la présence d'une vague de réduction située vers $E_{pc} = -1,8$ V attribuée au transfert électronique sur l'unité terpyridine.

III.2 Etude de processus de photocommutation des polymères de coordination [**21_oM²⁺**]

La réaction de photoisomérisation des différents polymères de coordination préparés a été suivie par UV-Vis à partir des solutions de métal-polymères fraîchement préparées dans le diméthylformamide ($C \sim 10^{-5}\text{M}$). Les solutions sont dégazées par un bullage d'argon et sont maintenues à température ambiante. Les données des maxima d'absorption et des coefficients d'extinction molaire des composés étudiés sont reportés dans le **Tableau 13**.

Tableau 13: Longueurs d'onde et maximum d'absorbance et coefficients d'extinction molaire.

Composés	λ_{max} (nm) et ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
[21_oFe²⁺]	289 (3,7), 337 (3,5), 574 (1,7)
[21_oCo²⁺]	285 (3,6), 335 (2,9), 520 (0,12)
[21_oZn²⁺]	285 (3,3), 343 (3,8)

Les spectres d'absorption UV-Vis des différents polymères sont représentés ci-dessous (**Figure 155**).

Les spectres d'absorption de la forme ouverte de ces trois métal-polymères, présentent deux maxima d'absorption dans la zone spectrale comprise entre 280-350 nm. Ces différentes bandes sont attribuables aux transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand. Les différentes solutions ont été irradiées avec de la lumière ultraviolette à différentes longueurs d'onde (254 nm, 365 nm). Cependant, aucun changement n'a été observé dans les spectres d'absorption (**Figure 155**), même après une irradiation d'une heure. Ceci est peut-être dû au fait que l'énergie de l'état excité centré sur le ligand est inhibée par la transition de plus basse énergie centrée sur le métal. Un tel résultat a précédemment été rapporté pour des complexes de $\text{M}(\text{tpy})_2$ (Fe^{2+} , Co^{2+} et Ru^{2+}) décorés par l'unité photochrome diméthylidihydropyrène^{243,244} et d'autres par l'unité photochrome dithienyléthène²⁴⁵.

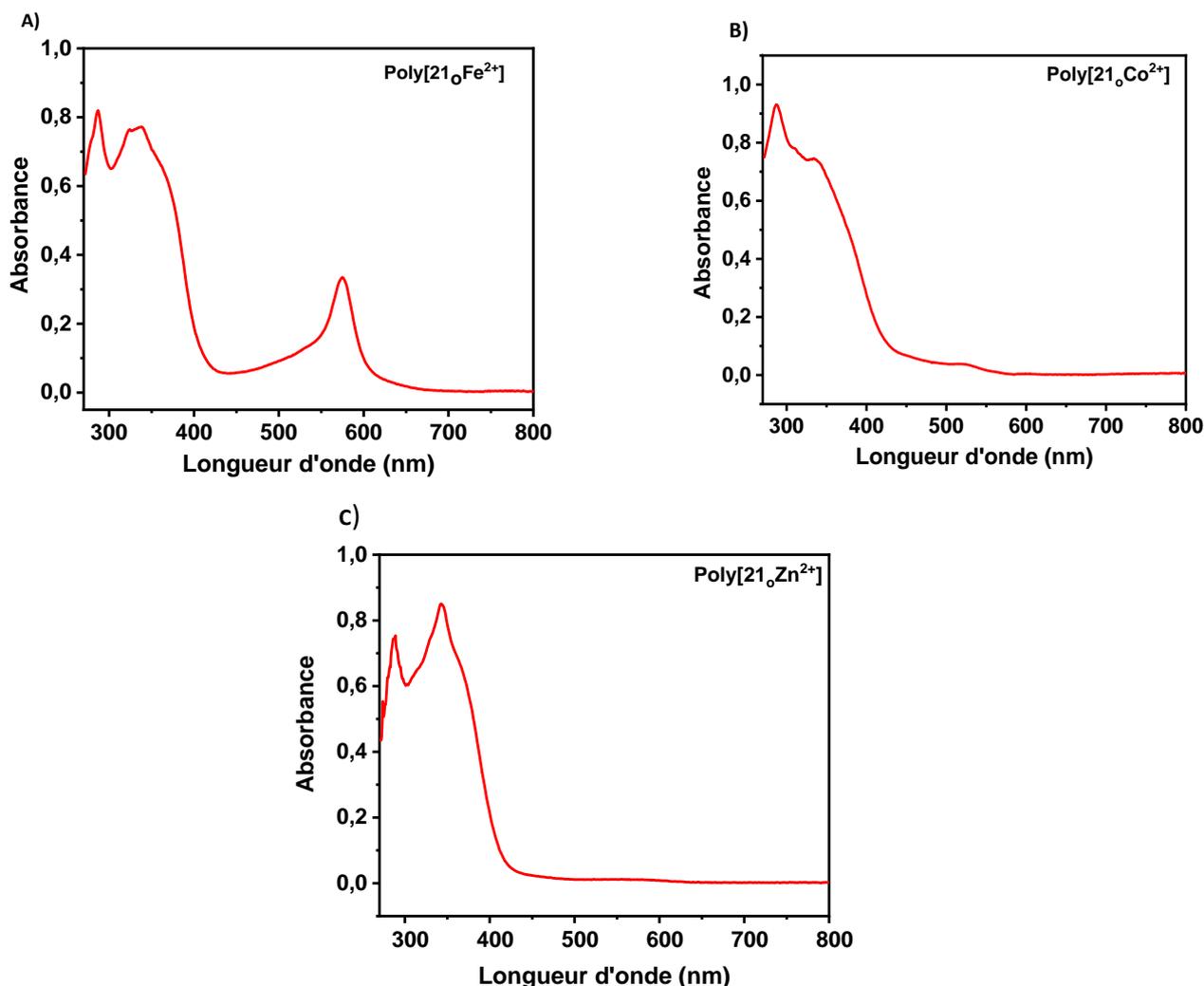


Figure 155 : Spectres d'absorption UV-Vis enregistrés dans le diméthylformamide à température ambiante de A) [21_oFe²⁺] (C= 2 x 10⁻⁵ M), B) [21_oCo²⁺] (C= 2,6 x 10⁻⁵ M), et C) [21_oZn²⁺] (C= 2,2 x 10⁻⁵ M).

IV. Elaboration de films de polymères de coordination

Dans l'optique de l'utilisation des matériaux moléculaires commutables comme composants actifs dans des dispositifs, il est nécessaire d'étudier et d'évaluer leurs propriétés à l'état solide sous forme de films minces. Pour cela, la technique choisie est l'assemblage couche par couche qui permet de contrôler la taille et la composition de ces couches.

Pour ce travail, les films minces ont été synthétisés à partir du ligand **21_o** et l'ion métallique Fe²⁺ (**Figure 156**). Bien que le polymère modèle [21_oFe²⁺] en solution soit inerte vis-à-vis de la photocommutation, il nous a semblé intéressant d'étudier le comportement des films de ce composé à l'état solide et d'évaluer leurs propriétés de conductance, car une réactivité photochimique différente sur surface n'est pas à exclure.

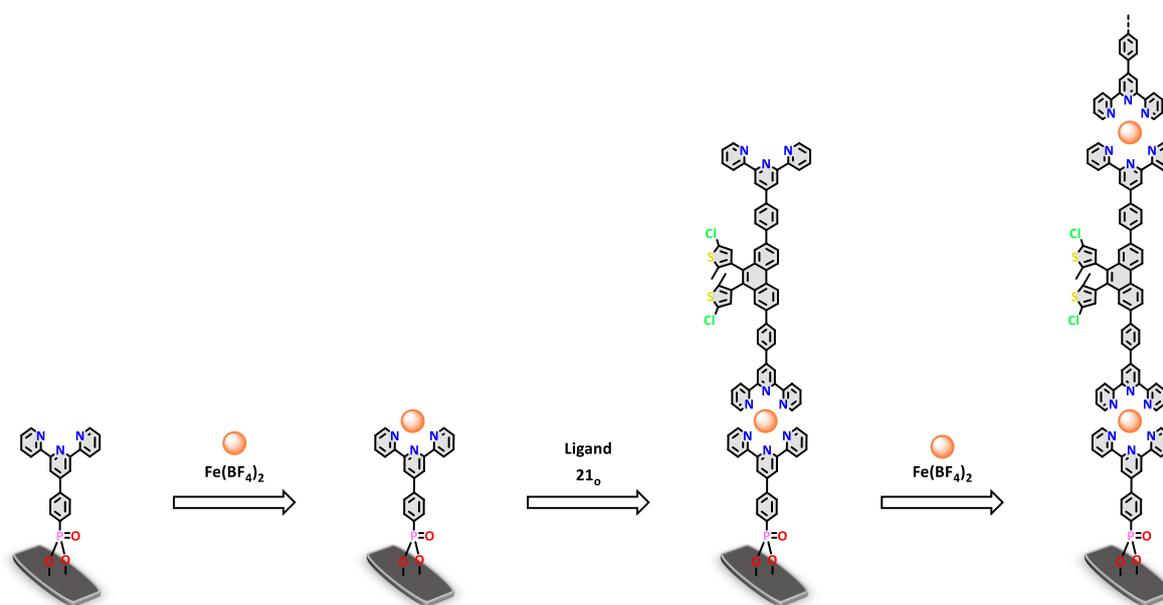


Figure 156 : Schéma du processus de fonctionnalisation de surface par la méthode couche par couche.

IV.1 Préparation de couches minces

Nous avons préparé des couches minces basées sur des polymères de coordination construits à partir du ligand **21_o** et le cation Fe^{2+} . Pour ce type d'assemblage deux éléments importants à prendre en considération :

Substrat de fonctionnalisation : Différents types de surfaces de fonctionnalisation (Au, Si, SiO_2 , verre...) peuvent être employés pour déposer des molécules. Notre choix s'est focalisé sur une plaque de verre recouverte avec de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Cette surface est à la fois transparente et conductrice, ce qui nous a permis d'analyser les films déposés par spectroscopie d'absorption UV-Vis et par des techniques électrochimiques.

La couche d'accrochage : L'unité d'accrochage utilisée nécessite des propriétés de complexation adaptées au type de métal utilisé et être capable d'assurer la croissance des polymères. En plus, elle doit présenter des propriétés d'accrochage adaptés au substrat de fonctionnalisation. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi, l'unité d'accrochage l'acide 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl) benzenephosphonique (**Figure 157**).²⁴⁶

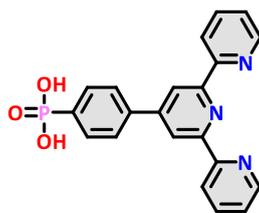


Figure 157: Structure l'acide 4-(2,2' :6',2''-terpyridine-4-yl) benzènephosphonique utilisé comme unité d'accrochage.

Cette étape d'accrochage est réalisée par le trempage du substrat dans une solution millimolaire de l'acide dans du chloroforme pendant une nuit à température ambiante. Ainsi, une réaction d'estérification entre le groupement acide et les groupements hydroxyles présents sur la surface d'ITO se produit (**Figure 158**).

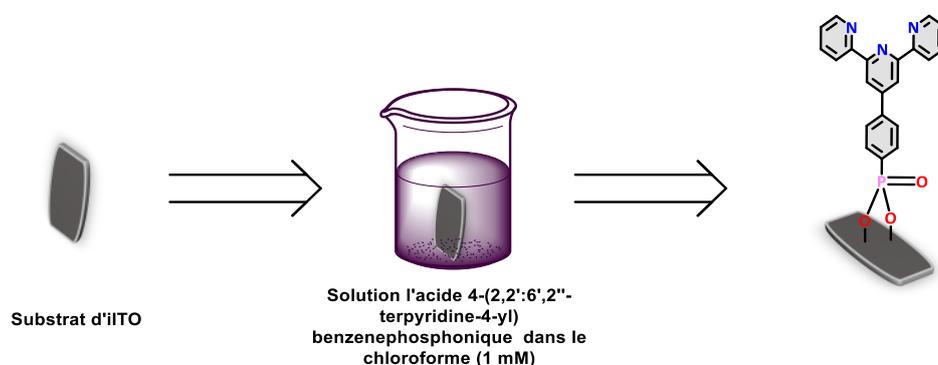


Figure 158 : Représentation schématique d'une surface de la fonctionnalisation par l'acide 4-(2,2' :6',2''-terpyridine-4-yl) benzènephosphonique.

Assemblage de polymères : après la fixation de l'unité d'accrochage, le substrat est plongé successivement dans différentes solutions, comme illustré dans le schéma représenté en dessous **Figure 159**. Le mode opératoire utilisé est le suivant : le substrat préalablement fonctionnalisé par l'unité d'accrochage, est immergé dans une solution de cation métallique $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ (5 mM, éthanol) pendant 2 minutes, puis rincé deux fois pendant 10 secondes avec une solution d'éthanol. L'étape suivante consiste à tremper le substrat dans une solution millimolaire du ligand ditopique **21o** (1 mM, chloroforme) pendant 2 minutes, suivie d'une étape de lavage avec une solution d'éthanol pendant 10 secondes (effectuée deux fois). Cette séquence correspond à une couche, et peut être répétée autant de fois, selon le nombre de couches de polymères $[\mathbf{21oFe}^{2+}]$ désiré.

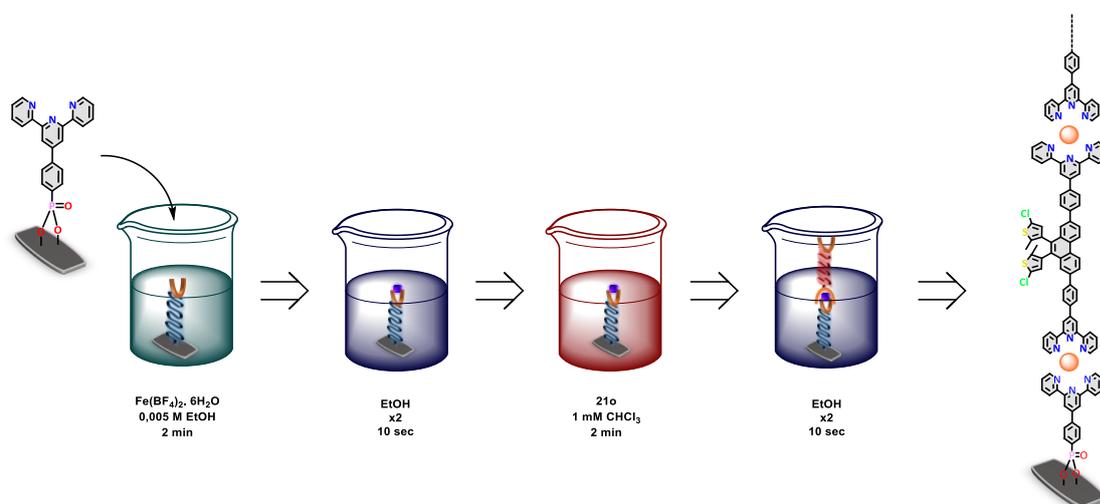


Figure 159: Représentation schématique du protocole opératoire de formation des couches minces des polymères de coordination : trempage du substrat dans une solution de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ (0,005 M, éthanol) pendant 2 min, lavage deux fois avec de l'éthanol pendant 10 secondes, trempage du substrat fonctionnalisé dans une solution du ligand 21_0 (1 mM, CHCl_3). Le processus est répété plusieurs fois jusqu'à l'obtention de nombre de couches désirées.

IV.2 Caractérisation des couches minces des polymères $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$

a) Caractérisation par électrochimie

Les propriétés électrochimiques des films moléculaires $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ ont été étudiées et caractérisées par voltampérométrie cyclique en utilisant le nitrate de potassium dans l'eau (3 M) comme électrolyte support. Les voltammogrammes obtenus des films des polymères $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ ($n = 2, 4, 6, 8$ et 10) sont représentés dans la (Figure 160). Les données électrochimiques sont répertoriées dans le tableau ci-dessous (Tableau 14).

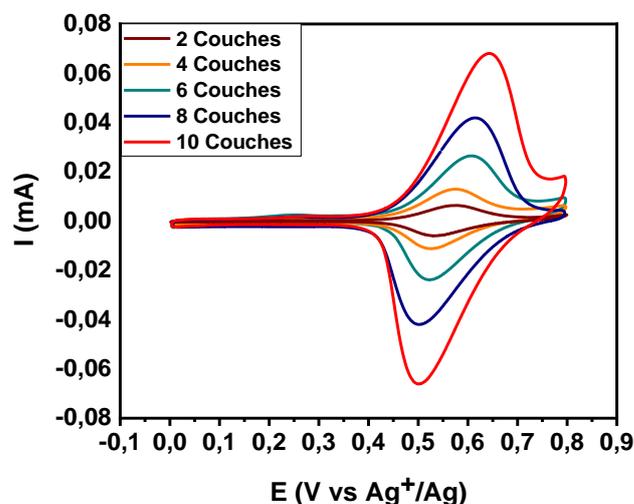


Figure 160 : Courbes de voltampérométrie cyclique des films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ enregistrées dans l'eau contenant KNO_3 (3 M), ($v = 0,1$ V/s, électrode de travail : ITO (1 cm x 0,3 cm), électrode de référence : un fil d'argent et électrode auxiliaire : un fil de platine).

Tableau 14 : Données électrochimiques des films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ ($n=2,4,6,8$ et 10).

Films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{/ITO}$	E_{pa} (v)	E_{pc} (v)	$E_{1/2}$ (v)	ΔE_p (v)
2	0,56	0,53	0,55	0,03
4	0,57	0,53	0,55	0,04
6	0,60	0,52	0,56	0,08
8	0,62	0,50	0,56	0,12
10	0,64	0,50	0,57	0,14

La réponse électrochimique des films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ est caractérisée par la présence d'une vague réversible située à $E_{1/2} = 0,56$ V, et attribuée au processus d'oxydoréduction du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. On remarque une augmentation de ΔE_p quand le nombre de couches de polymères augmente. En effet, cette augmentation est due à la résistance du film moléculaire qui augmente avec le nombre de couches. Cette résistance a tendance à ralentir la vitesse de transfert d'électrons ce qui rend l'oxydation plus difficile : il en résulte alors un décalage entre les potentiels d'oxydation et de réduction.

b) Caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X

Les analyses des films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ par spectroscopie de photoélectrons X ont été effectués en collaboration avec le Dr. Frédéric Lafolet du laboratoire Interfaces, Traitement, Organisation et Dynamique de systèmes (ITODYD), à l'Université Paris Cité. Cet outil analytique permet de déterminer la composition des éléments chimiques des films de poly $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ immobilisés sur la surface d'ITO. La technique consiste à irradier une surface solide de quelques nanomètres avec un faisceau de rayon X à une certaine longueur d'onde, puis à analyser les photoélectrons générés. Les photoélectrons émis possèdent des énergies propres à chaque élément chimique, ce qui donne une information sur la nature et la composition de l'échantillon. Cette énergie est caractéristique des orbitales atomiques de chaque élément.

Dans le cadre de ce travail, des mesures XPS ont été effectuées sur deux surfaces d'ITO fonctionnalisées par 2 et 10 couches de polymère $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ (**Figure 161**). Le **Tableau 15** regroupe les données d'énergies de liaison des différents éléments obtenues par XPS.

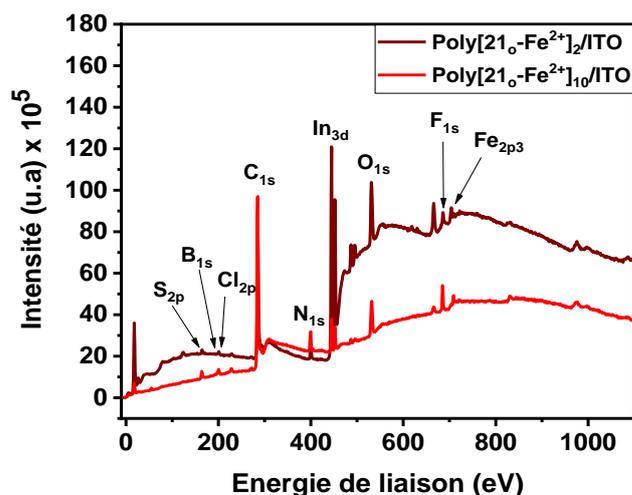


Figure 161: Spectres XPS réalisés sur des surfaces ITO fonctionnalisées par un film mince de 2 et 10 couches des polymères de type $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$.

Tableau 15 : Energies de liaisons et composition chimique obtenue par XPS pour un film de 10 couches de type $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$.

Eléments	Energie de liaison (eV)	Composition atomique (%)
B (1s)	193,58	0,83
C (1s)	284,6	77,37
Cl (2p)	1200,58	1,11
F (1s)	685,25	3,23
Fe (2p ³)	708,61	0,53
In (3d)	444,56	0,99
N (1s)	399,82	3,88
O (1s)	531,5	8,35
S (2p)	163,86	1,3

Les spectres XPS affichent la présence des signatures des atomes de C (1s), N (1s), Cl (2p) et S (2s), en plus de celle des atomes de B (1s), F (1s), Fe (2p³), O (1s) et In (3d), ce qui confirme la déposition du polymère de coordination $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ sur la surface d'ITO. Sur le spectre XPS, on remarque que l'intensité des signaux attribués aux atomes O (1s) et In (3d) (sous forme de In_2O_3 de la surface ITO), diminue lors du passage de 2 à 10 couches de film déposés sur l'ITO, tandis que les signaux des atomes de C (1s), N (1s), Cl (2p), S (2s), B (1s), F (1s) et Fe (2p³), augmentent en intensité en raison du recouvrement de la surface d'ITO par les polymères.

c) Caractérisation par Microscopie de Force Atomique AFM

Les films de couches minces (2 à 10 couches) préparés ont été caractérisés par microscopie de force atomique (AFM) afin de déterminer l'épaisseur des films. Les différentes surfaces fonctionnalisées ont été rayées à l'aide d'une aiguille afin d'atteindre la surface nue du substrat et pouvoir estimer l'épaisseur des films greffés sur ces surfaces. Les images AFM du film contenant 4 et 8 couches de polymères $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ -ITO sont représentées dans la **Figure 162**.

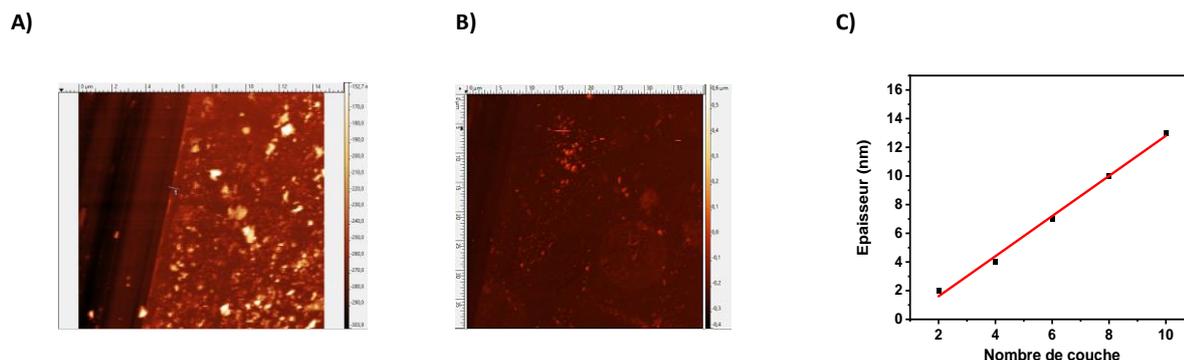


Figure 162 : Images AFM obtenus pour un film mince de polymères de $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ -ITO A) 4 et B) 8 couches. C) représentation graphique de la variation de l'épaisseur avec le nombre de couches de polymère $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ -ITO déposées.

La **Figure 162C** montre le suivi de la croissance de l'épaisseur des films en fonction du nombre de couches de polymère $[21_0\text{Fe}^{2+}]$ greffés sur la surface d'ITO. On observe une corrélation linéaire entre l'épaisseur et le nombre de couches formant les films, ce qui confirme que le dépôt est bien ordonné jusqu'à une épaisseur d'environ 13 nm. La pente de cette droite est de $1,30 \pm 0,05$ nm, ce qui représente la valeur d'augmentation en épaisseur par couche. Cependant, cette valeur est inférieure à la longueur estimée du monomère de $\sim 2,7$ nm, ce qui suggère que le film est incliné avec un angle d'environ 30° par rapport au plan du substrat ITO (**Figure 163**).

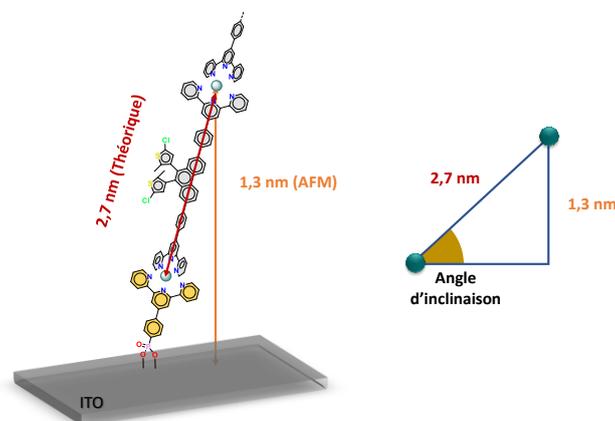


Figure 163: Représentation de l'angle d'inclinaison moyen du film mince d'une épaisseur de 13 nm.

d) Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

Les couches minces $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ préparées sont caractérisées par spectroscopie UV-Vis. L'évolution obtenue des spectres UV-Vis est représentée ci-dessous en fonction du nombre de couches déposées (**Figure 164**).

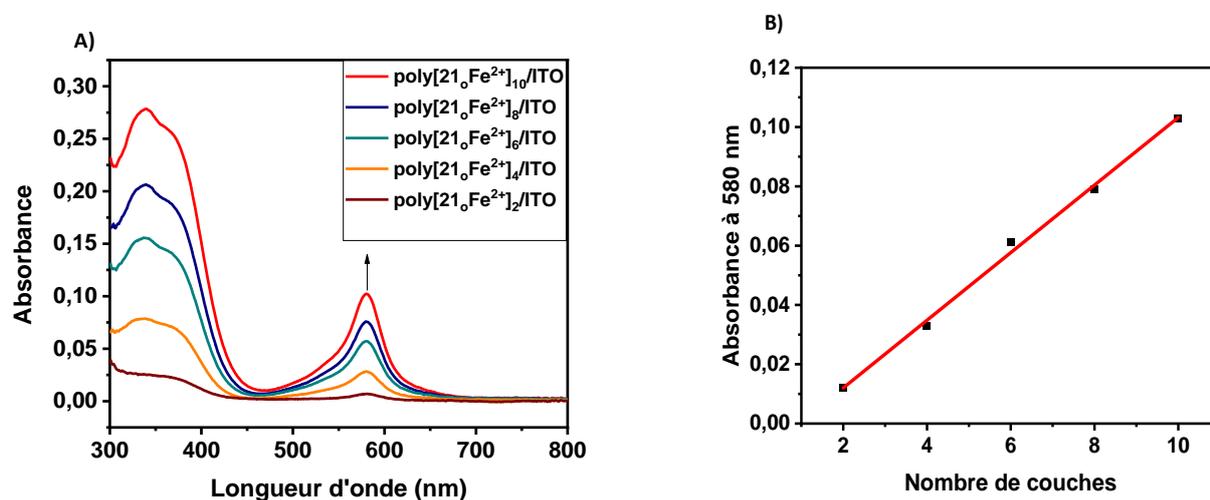


Figure 164 : A) Spectres UV-Vis des couches minces $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$, B) Suivi UV-Vis de la croissance du $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ en fonction du nombre de couches.

La formation des polymères $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ est traduite par l'apparition de la bande MLCT située vers 581 nm. L'intensité de cette bande d'absorbance augmente de façon linéaire avec le nombre de couches déposées, ce qui indique une homogénéité de la quantité de matière déposée par cycle (**Figure 164**). La spectroscopie UV-Vis permet également d'estimer la densité surfacique des couches déposées. Dans l'hypothèse où le coefficient d'extinction molaire est le même qu'en solution, et en prenant en considération le nombre de couches déposées, la densité surfacique est calculée selon la relation : $A = \epsilon \times \tau$ où A est l'absorbance, ϵ est le coefficient d'extinction molaire et τ la densité surfacique. Pour les films $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$, une densité surfacique de $4,1 \times 10^{-10}$ mol/cm²/couche est calculée.

Malheureusement, l'irradiation des films mince de polymères $[21_0\text{Fe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ (2 à 10 couches) ne conduit à aucun changement sur les spectres d'absorption, ce qui indique que le processus de photoisomérisation est également inhibé à l'état solide.

IV.3 Propriétés électriques de films minces de polymères [21₀Fe²⁺]-ITO

Dans le but d'utiliser les films préparés dans des dispositifs électroniques, il est important d'évaluer les propriétés de transport d'électrons des films. Même si ces matériaux sont photochimiquement inactifs, ce qui limite le nombre d'états de ces systèmes, ils pourraient présenter des propriétés électriques intéressantes. En effet, l'incorporation des centres redox actifs dans des jonctions moléculaires a pour effet d'améliorer le processus de transport des électrons. Dans une jonction moléculaire, le transport électronique dépend de l'écart énergétique entre les niveaux de Fermi des électrodes de la jonction et les niveaux énergétiques des orbitales frontières des matériaux situés entre les deux électrodes.²⁴⁷ Pour une jonction moléculaire de faible taille ($d < 4$ nm), et présentant un grand écart énergétique entre les orbitales frontières du fil moléculaire et les niveaux de Fermi des électrodes constituant la jonction, le transport des électrons entre les électrodes s'effectue en une seule étape à travers les orbitales moléculaires par effet tunnel (**Figure 165**). Avec l'augmentation de la longueur du fil moléculaire, l'effet tunnel est remplacé par un transfert par saut d'électrons (**Figure 165**).²⁴⁷ Ce mécanisme de transport dépend de la température, contrairement au transfert par l'effet tunnel.²⁴⁸

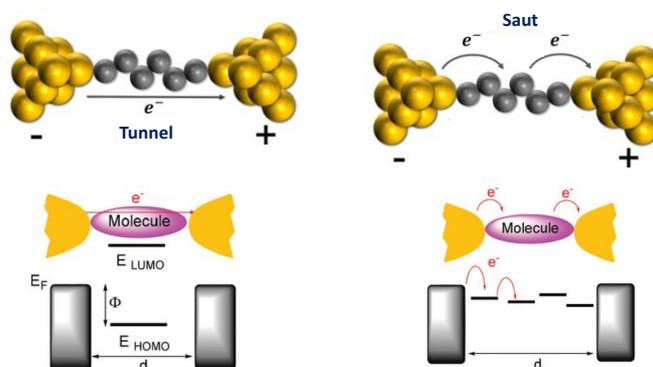


Figure 165: Représentation du mécanisme de transport de charge dans une jonction moléculaire.²⁴⁸ Reproduit avec la permission du Dalton Transactions. Copyright 2013.

Lorsque le transport de charge à travers une jonction moléculaire est dominé par effet tunnel, le courant traversant la jonction décroît de manière exponentielle avec la longueur moléculaire (d) selon l'équation : $I = I_0 e^{-\beta d}$, où d représente la distance séparant les deux électrodes et β le coefficient d'atténuation qui relie les propriétés à la structure moléculaire.²⁴⁹ Pour des systèmes organiques π conjugués, la valeur de β varie entre 2 et 3 nm⁻¹.^{250,251} Pour un mécanisme de transfert par sauts séquentiels, la conductance du film moléculaire est peu dépendante de la longueur de la distance entre les deux électrodes, ce qui se traduit par des faibles valeurs de β

(0,2 à 0,6 nm⁻¹).²⁵² A titre d'exemple, l'équipe de Rampi,²⁵³ a synthétisé un film à base des polymères de coordination d'environ 40 nm greffés sur une surface d'or par la technique de dépôt couche par couche. Ainsi, les auteurs ont mis en évidence l'effet des centres métalliques sur les propriétés de transport. Les mesures de conductivité ont été effectuées sur une jonction Au-film(terpy-M)-Hg, contenant deux métaux différents : Fe²⁺ et Co²⁺. Les résultats obtenus ont révélé que le courant traversant le film dépend fortement de la nature du métal utilisé, avec des facteurs d'atténuations β obtenus bien différents (0,01 nm⁻¹ pour les polymères de Co²⁺, 0,28 nm⁻¹ pour les polymères de Fe²⁺). Cette différence de la valeur de β , s'explique en particulier par le fait que l'énergie des orbitales frontières du complexe de Co²⁺ est proche des niveaux de Fermi des électrodes, ce qui favorise le saut des électrons, alors que dans le cas de l'ion Fe²⁺, une différence d'énergie marquée de 0,4 eV existe entre le complexe et les électrodes (**Figure 166**).

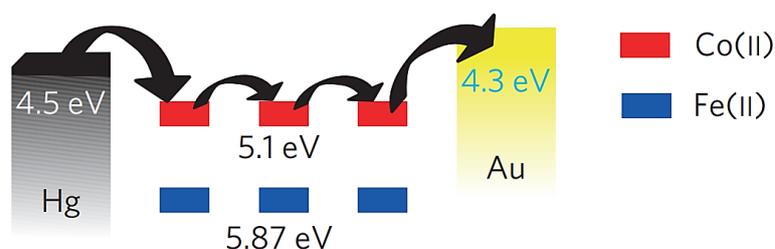


Figure 166 : Schéma du diagramme énergétique des jonctions moléculaires Au-(terpy-M²⁺)-Hg.²⁵³

Par ailleurs, Lacroix et ses collaborateurs²⁵⁴ ont comparé les propriétés de conductivité de cinq jonctions moléculaires (2-14 nm), incluant des complexes de coordination (terpy-Co²⁺ et bipy-Ru²⁺) et des jonctions purement organiques, déposées entre deux électrodes d'or et de titane/or. Le complexe de (terpy)₂-Co²⁺ a montré une grande densité de courant pour des jonctions de 2 à 14 nm, avec une valeur de β de l'ordre de 0,17 nm⁻¹, ce qui indique que le transport des électrons est presque indépendant de la longueur du film. Des mesures de conductivité en fonction de la température ont alors montré que le mécanisme de transport des électrons implique un saut séquentiel des électrons entre les électrodes à travers les centres redox.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électriques de films minces de polymères [21oFe²⁺]-ITO. Les mesures de conductivité ont été réalisées sur une jonction de films minces de polymères GaO_x/EGaIn-[21oFe²⁺]_n-ITO. Le film de poly [21oFe²⁺] a été déposé sur une électrode d'ITO et l'électrode supérieure est composée d'un mélange

d'oxyde de galium avec un alliage liquide de galium et d'indium (**Figure 167**). Cette électrode a été mise en contact direct avec les films moléculaires.

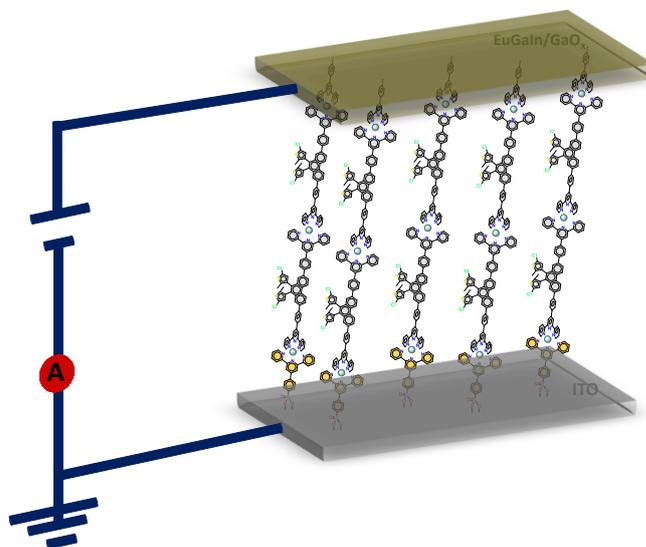


Figure 167: Représentation schématique de la jonction moléculaire $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[\mathbf{21oFe}^{2+}]-\text{ITO}$.

Les mesures de conductivité ont été effectuées en appliquant un potentiel entre -2 V et $+2\text{ V}$, avec un courant limité à 100 mA . La **Figure 168** représente les courbes I-V des films moléculaires de polymères $[\mathbf{21oFe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ contenant 2, 4, 6 et 8 couches. Pour chaque jonction, 10 contacts différents ont été effectués et pour chaque contact 10 cycles de mesures ont été enregistrés. Dans la zone des potentiels positifs ($0\text{ V}/+2\text{ V}$), le courant traversant les films moléculaires présente la même évolution, à savoir une croissance exponentielle. Dans l'enregistrement retour ($+2\text{ V}$ à 0 V), toutes les jonctions se comportent aussi de la même façon avec une décroissance exponentielle du courant. En revanche, dans la zone des potentiels négatifs deux comportements différents sont obtenus en fonction de la longueur des nanofils. Pour la jonction moléculaire $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[\mathbf{21oFe}^{2+}]_2\text{-ITO}$, constituée de deux couches, la courbe I-V obtenue est presque symétrique, et le courant enregistré est indépendant du sens du potentiel appliqué. Enfin pour les jonctions constituées de 4 à 8 couches, un comportement hystérétique est observé, ce qui permet à ces jonctions moléculaires d'afficher deux états de conductivité différente : un état OFF (non conducteur) et un état ON (conducteur).

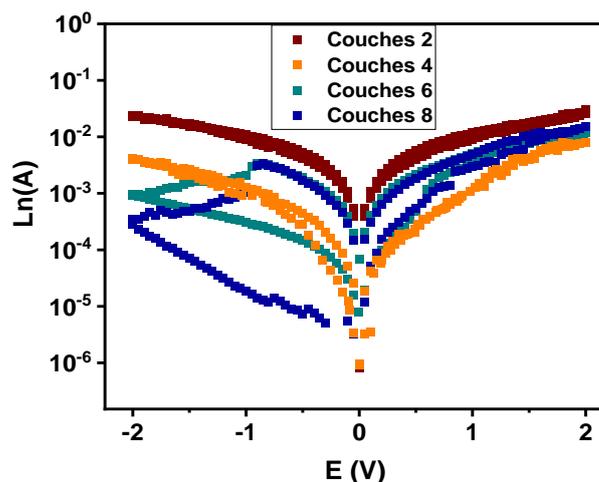
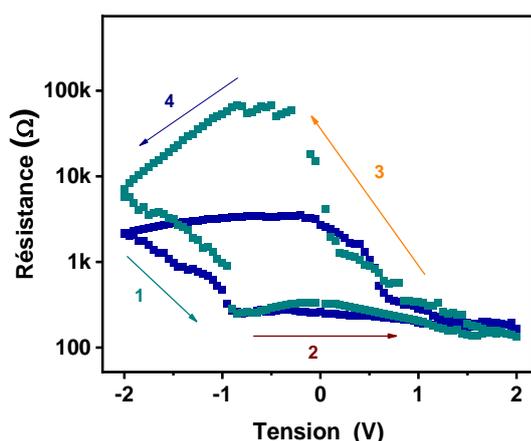


Figure 168 : Courbes V-Ln(I) des films polymères GaO_x/EGaIn-[21oFe²⁺]-ITO de 2, 4, 6 et 8 couches.

Afin d'observer clairement l'effet mémoire de ces dispositifs, les courbes résistance-tension des films moléculaires GaO_x/EGaIn-[21oFe²⁺]-ITO, contenant 4 et 8 couches sont représentées (**Figure 169**). Dans la première mesure enregistrée entre -2 V à +2 V, la résistance du dispositif diminue jusqu'à atteindre un état conducteur ON vers -1 V, puis cet état est maintenu jusqu'au potentiel maximum +2 V. Lors de la mesure inverse (+2 V à -2 V), la résistance des fils augmente jusqu'à atteindre son allure maximale, situés vers 0 V, pour les jonctions constituées de 6 et 8 couches respectivement

A)



B)

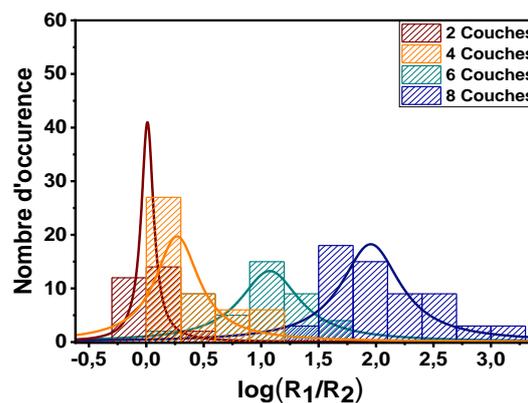


Figure 169: A) Courbe résistance-tension des jonctions moléculaires GaO_x/EGaIn-[21oFe²⁺]_n-ITO, courbe bleue (6 couches), verte (8 couches), B) présentation graphique de la distribution statique de log(R₁/R₂).

Dans le but d'évaluer la reproductibilité de ce dispositif, une analyse de la distribution du courant a été effectuée en réalisant plusieurs mesures de conductivité pour chaque jonction GaO_x/EGaIn-[21oFe²⁺]_n-ITO. La **Figure 169** représente la distribution statistique du rapport

ON/OFF enregistrée à -1 V. Après plusieurs cycles de mesures, ces jonctions moléculaires ont montré une reproductibilité de courant mesuré ce qui est la marque d'une bonne stabilité électrique. En outre, on remarque que la résistance du film moléculaire composé de 8 couches varie de deux ordres de grandeur (rapport ON/OFF $\sim 10^2$). La relation entre l'épaisseur des films moléculaires et les propriétés de transfert de charge a été évaluée en traçant la courbe $\ln(I) = f(d)$. L'évolution du courant mesuré en fonction de l'épaisseur des films moléculaires obtenus par AFM est représentée dans la **Figure 170**. La pente a permis d'obtenir un coefficient d'atténuation β de $0,45 \text{ nm}^{-1}$: cette valeur est proche de celle obtenue pour une jonction moléculaire à base de métallo-polymères de Fe^{2+} ($\beta = 0,28 \text{ nm}^{-1}$).

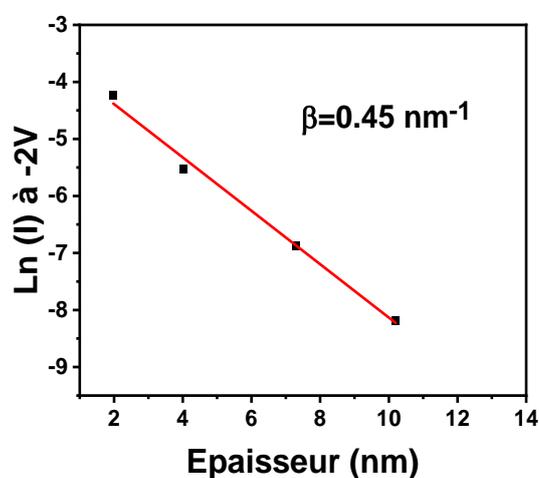


Figure 170 : Courbe de variation de $\text{Ln}(I)$ en fonction de l'épaisseur du film $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[21\text{oFe}^{2+}]_n\text{-ITO}$.

Un processus de transfert d'électrons par sauts séquentiels entre les électrodes est possible pour la jonction $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[21\text{oFe}^{2+}]_n\text{-ITO}$. Ceci est en accord avec le diagramme d'énergie de la jonction moléculaire $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[21\text{oFe}^{2+}]_n\text{-ITO}$ (**Figure 171**). Les orbitales frontières des films moléculaires ($-3,33$ et $-5,25$ eV), estimées à partir des données électrochimiques, se situent entre les niveaux de Fermi des électrodes ITO ($-5,50$ eV) et $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}$ ($-3,30$ eV).²⁵⁵

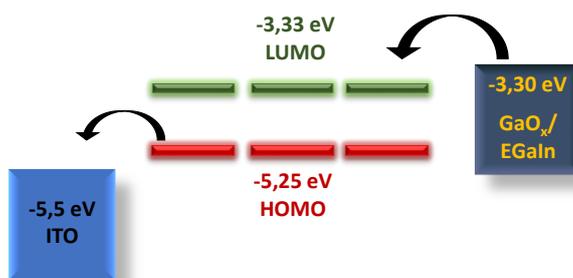


Figure 171 : Représentation de diagramme d'énergie de la jonction $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[21\text{oFe}^{2+}]_n\text{-ITO}$.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté la synthèse et la caractérisation en solution de métallo-polymères associant un ligand ditopique photochrome avec des métaux de transition. L'association des métaux de transition dans ces assemblages permet d'ajouter une propriété d'oxydoréduction supplémentaire aux systèmes. Cependant, ce caractère redox inhibe complètement le processus de photocommutation.

La deuxième partie de ce chapitre a consisté à élaborer des films minces de métallo-polymères fonctionnalisés sur un substrat d'ITO en utilisant la technique de dépôt couche par couche. Les films de coordination synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie UV-Vis, spectroscopie de photoélectrons X et électrochimie. Les analyses par AFM ont montré que l'épaisseur de ces différents matériaux varie de 2 à 13 nm, avec un angle d'inclinaison d'environ 30 °.

Les propriétés de transport électriques des films minces $[\mathbf{210Fe}^{2+}]_n$ -ITO ont été évaluées sous forme de jonctions moléculaires $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[\mathbf{210Fe}^{2+}]_n$ -ITO. L'analyse des propriétés de transport en fonction de l'épaisseur des jonctions a permis d'obtenir un coefficient d'atténuation de $0,45 \text{ nm}^{-1}$, ce qui suggère que le transfert des électrons au sein de ces jonctions implique un mécanisme par saut séquentiel à travers le film moléculaire. Les mesures de conductivité de $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[\mathbf{210Fe}^{2+}]_n$ -ITO varient en fonction du nombre de couches des films. Au-delà de 6 couches, le courant traversant les jonctions $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}-[\mathbf{210Fe}^{2+}]_n$ -ITO, affichent un profil de courant différent en fonction du sens de potentiels appliqués, ce qui permet à ces jonctions de présenter différents états de conductivité. Ces dispositifs moléculaires ont affiché également une bonne reproductibilité ainsi qu'une excellente stabilité vis-à-vis de cycles de potentiels appliqués.

Chapitre 4 : Conception de polymères de coordination solubles photo et électro activables

Les matériaux moléculaires photocommutables constituent une voie prometteuse pour la conception de dispositifs moléculaires utilisables dans des applications en électronique notamment pour le stockage d'information. Outre leur faible taille, ces matériaux peuvent exister sous plusieurs états stables, permettant de stocker une grande quantité d'information numérique. Aussi, la conception de matériaux photochromes multifonctionnels et multiadressables constitue un enjeu majeur dans le développement de matériaux « intelligents ». Comme évoqué précédemment, l'association de systèmes photochromes avec des complexes de coordination est une approche pertinente pour parvenir à des systèmes multifonctionnels présentant plusieurs états stables. Dans cette perspective, l'utilisation de ces matériaux comme composants électroniques du futur nécessite la conception de systèmes moléculaires performants, dont les processus de conversion doivent être quantitatifs, rapides et parfaitement contrôlés.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté un exemple de dithiényléthène porté par un cycle phénanthrène et lié à des unités terpyridines *via* un lien phényle. Pour ce système, le ligand libre ne présente pas de rendements quantiques d'isomérisation compétitifs. Par ailleurs, les polymères de coordination formés à partir de ce ligand voient leur processus de photoconversion totalement inhibé, en raison d'un transfert d'énergie vers les centres métalliques. Un tel comportement a été précédemment obtenu pour des complexes terpyridiniques intégrant l'unité DTE : des complexes bimétalliques homonucléaires de fer, ruthénium et d'osmium possédant un centre photochrome lié à des unités terpyridines *via* un espaceur π conjugué (**Figure 172**),²⁴⁵ ce sont révéler de mauvais photochromes. Ce même comportement a été observé pour un complexe bimétalliques de ruthénium (II) intégrant l'unité DHP (**Figure 172**).²⁴³

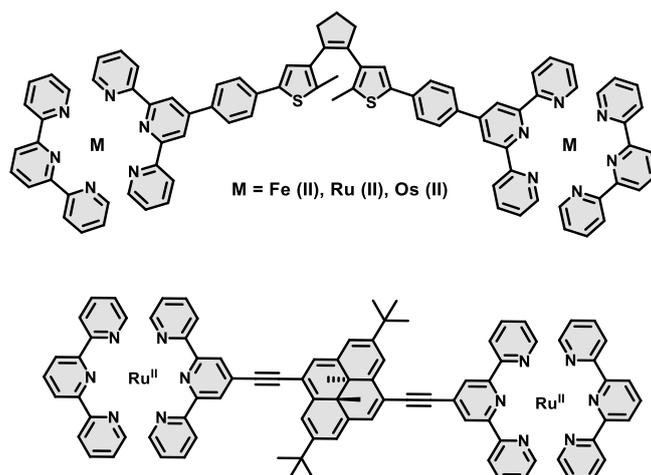


Figure 172 : Structures des complexes de coordination inactifs photochimiquement.^{243,245}

En s'inspirant des travaux réalisés sur les complexes bimétalliques intégrant l'unité dithiényléthène et dans le but d'obtenir des systèmes photochromes plus performants, nous nous sommes penchés dans la synthèse et l'étude d'un ligand ditopique **26**²⁺ dans lequel les unités terpyridine sont couplées au cœur DTE *via* un lien benzylpyridinium ayant pour effet de couper l'interaction électronique entre les unités de coordination et le cœur photochrome.

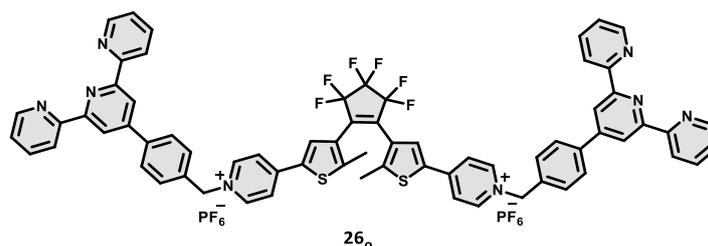


Figure 173 : Structure chimique du ligand **26**_o.

Ce ligand possède une unité DTE "classique" (perfluorocyclopentène) capable de s'isomériser photochimiquement entre sa forme ouverte et sa forme fermée. La présence des motifs pyridiniums a pour objectif de faire lien entre le cœur photochrome et les unités terpyridines. De plus, le comportement redox actif des unités pyridiniums et des complexes terpyridines peuvent conférer au système des propriétés électrochimiques additionnelles.

Dans ce chapitre, la synthèse et l'étude du ligand est décrite dans un premier temps, puis la complexation avec l'ion métallique Fe (II) est présentée et étudiée.

I. Synthèse et étude du ligand 26_o

La stratégie de synthèse suivie est présentée ci-dessous (**Figure 174**). La première étape de la synthèse consiste à protéger la position 2 du composé **12** en le traitant avec *n*-BuLi et du triméthylsilyle pour donner l'intermédiaire **22**. Après un échange métal-halogène, l'organolithien correspondant réagit avec du perfluorocyclopentène pour donner le composé **23**. Une fois que le dithiénylène protégé est isolé, il subit une réaction de déprotection en milieu acide, suivie d'une réaction de bromation en présence de dibrome pour conduire à l'intermédiaire **24** avec un rendement de 86%. Le dérivé **25** a été obtenu à partir du **24** selon une réaction de couplage croisé de type Suzuki-Miyaura en utilisant l'ester pinacole de l'acide pyridine-4-boronique et le catalyseur [Pd(PPh₃)₄] en présence du carbonate de sodium. Le composé cible **26_o** a été obtenu en faisant réagir le dérivé **25** avec du 4'-(4-(bromométhyl)phényl)-2,2':6',2''-terpyridine, dans une réaction de substitution nucléophile. Le ligand **26_o** sous forme de sel d'hexafluorophosphate a été obtenu par échange d'anion et isolé après recristallisation dans l'éther diéthylique.

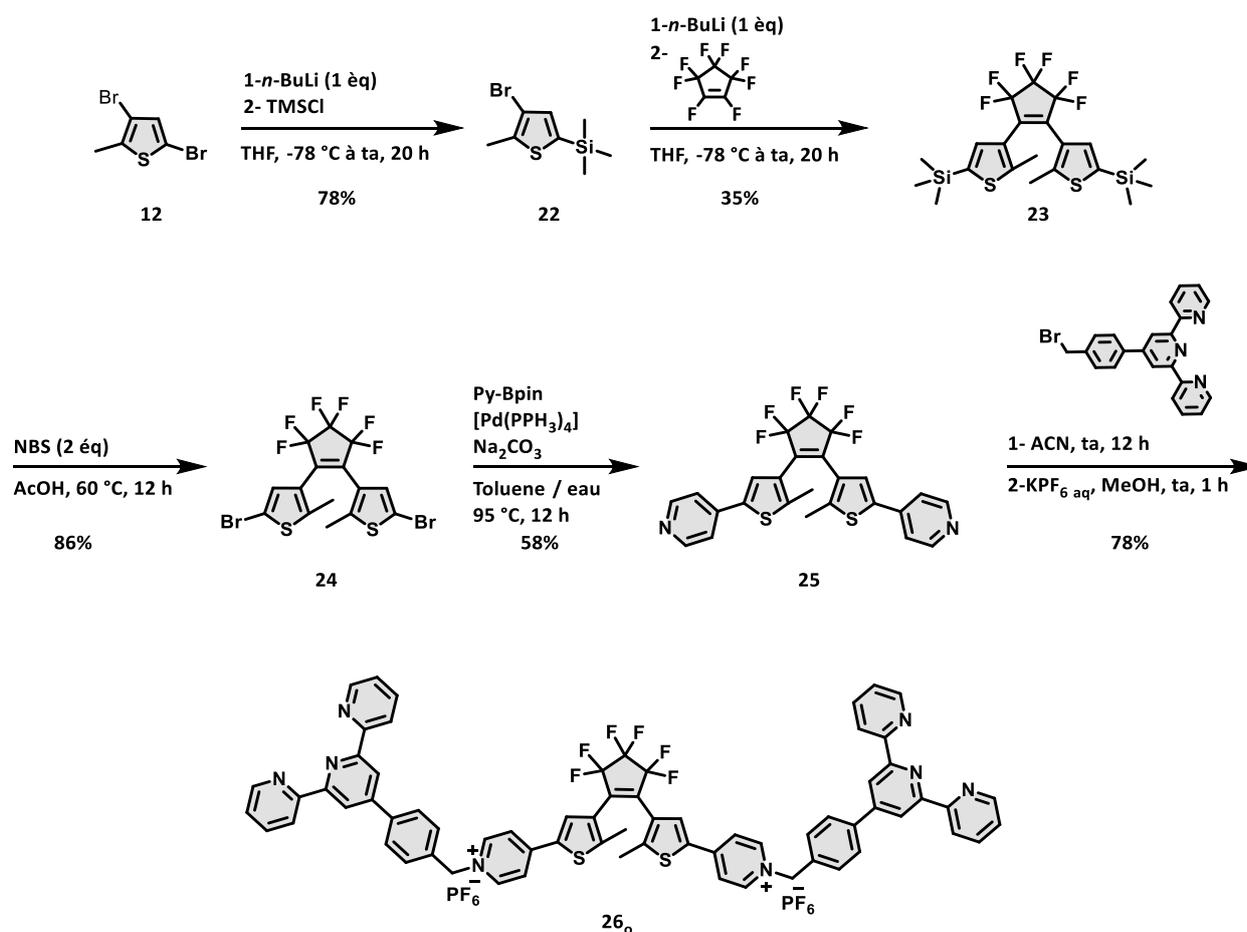


Figure 174: Schéma réactionnel pour la synthèse de 26_o.

La structure de tous ces composés a été confirmée par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F et par spectrométrie de masse. A titre d'exemple, le spectre RMN ^1H du ligand **26_o** enregistré dans l'acétonitrile (**Figure 175**), montre la présence des signaux aromatiques situés entre 7,4 et 8,7 ppm, ainsi que les singulets des groupements CH_2 et méthyles vers 5,7 et 2,1 ppm respectivement. Le signal des groupements méthyles est apparait comme un singulet unique ce qui indique que le composé existe uniquement sous forme d'un atropoisomère (anti parallèle).

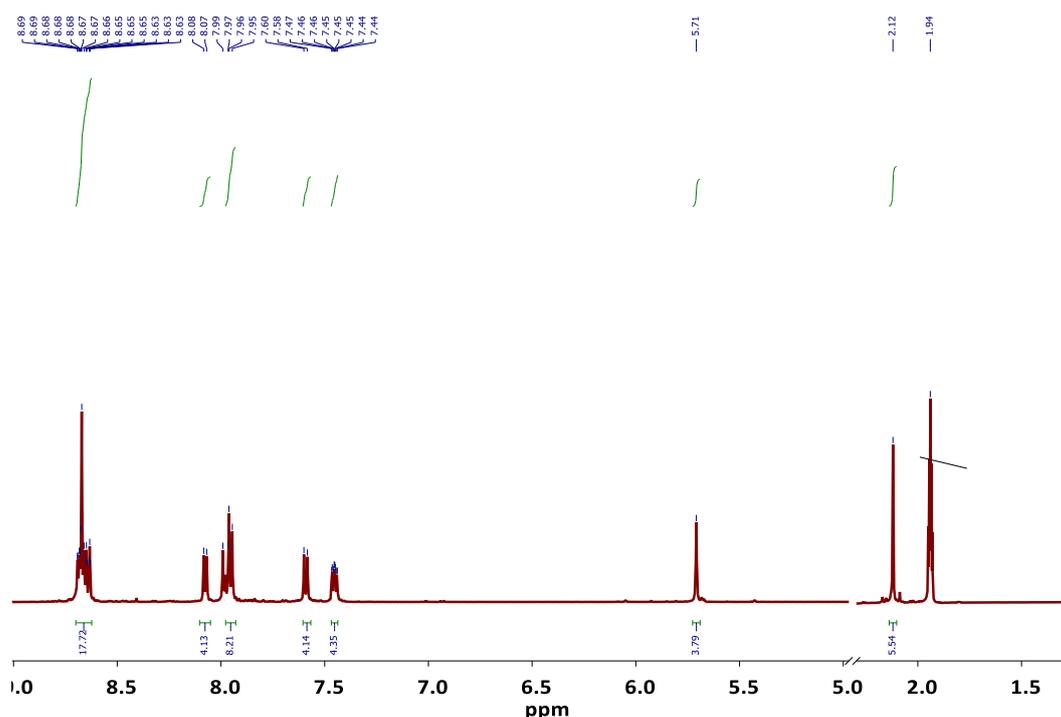


Figure 175 : Spectre RMN ^1H du ligand **26_o** enregistré dans le CDCl_3 .

II. Etudes et caractérisation des propriétés d'isomérisation du ligand **26_o**

Les propriétés de photoconversion du ligand **26_o** ont été étudiées en solution dans l'acétonitrile par spectroscopie d'absorption UV-Vis, spectroscopie de résonance nucléaire et par voltampérométrie cyclique.

II.1 Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Vis

La réaction de photocommutation entre la forme ouverte **26_o** et fermée **26_f** a été suivie par spectroscopie d'absorption UV-Vis. Ces études ont été réalisées en solution dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte. Les spectres UV-Vis enregistrés des deux formes sont représentés ci-dessous (**Figure 177**). L'ensemble des données des maxima d'absorption, des coefficients

d'extinction molaire ainsi que les rendements quantiques d'isomérisation est rapporté dans le **Tableau 16**.

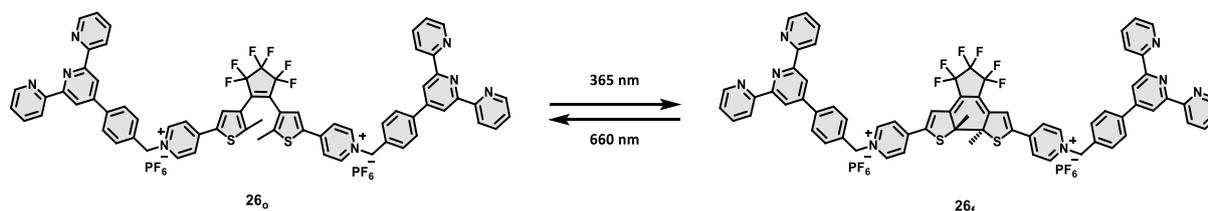


Figure 176 : Réaction de photoisomérisation du couple $26_o/26_f$.

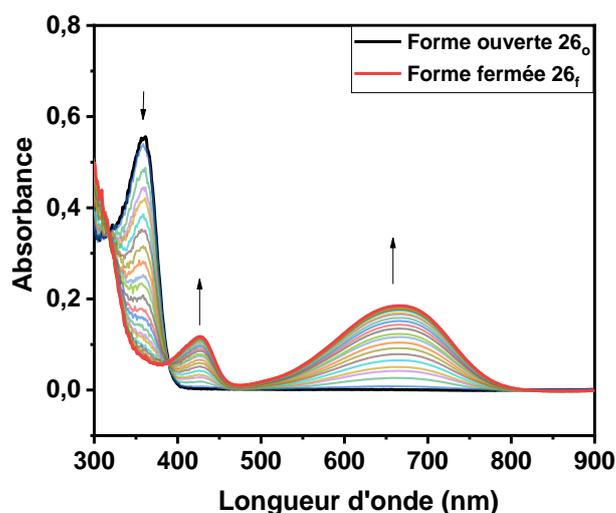


Figure 177 : Evolution du spectre d'absorption UV-Vis du ligand 26_o sous irradiation à 365 nm dans l'acétonitrile ($1,5 \times 10^{-5}$ M).

Tableau 16 : Longueurs d'onde des maxima d'absorption, coefficients d'extinction molaire et rendements quantiques d'isomérisation dans l'acétonitrile à 25 °C.

Composé	λ_{\max} (nm) et ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{o \rightarrow f}(\lambda_{exc})$	$\Phi_{f \rightarrow o}(\lambda_{exc})$
26_o	356 (3,40)	0,37 (365 nm)	-
26_f	427 (0,92), 665 (1,36)	-	0,01 (660 nm)

Le spectre UV-Vis de la forme ouverte du ligand 26_o affiche une seule bande d'absorption électronique située vers 356 nm et attribuée à une transition $\pi-\pi^*$ impliquant le premier état excité singulet ($S_0 \rightarrow S_1$) du ligand. Au cours de l'irradiation dans le domaine de l'UV (365 nm), la transition ($S_0 \rightarrow S_1$) de la forme ouverte disparaît, au profit de nouvelles bandes dans la zone du visible vers 427 et 665 nm, caractéristiques de la forme fermée 26_f (**Figure 177**). Le processus de réversibilité de ce couple photochrome a été vérifié en irradiant la forme fermée avec de la lumière rouge. Le spectre de départ est régénéré après 30 min d'irradiation de la

forme fermée à 660 nm. Il est important de noter que ce ligand commute de façon quantitative entre les deux isomères. Le rendement quantique de fermeture de cycle a été estimé à 0,37 à 365 nm. Ce résultat est du même ordre de grandeur que le composé dithiényléthène possédant deux unités *N*-méthylpyridiniums.¹⁴⁵ Concernant la réaction retour, son rendement quantique de rétrocyclisation a été calculé à 0,01 à 660 nm.

Comme pour beaucoup des dérivés de dithiényléthènes, la forme fermée du ligand **26r** est également sensible à une ouverture du cycle par voie thermique. Afin de déterminer les paramètres cinétiques et thermodynamiques de la réaction, une solution **26r** ($\sim 10^{-5}$ M) dans l'acétonitrile a été chauffée à trois températures différentes (35, 40 et 45°C). Ensuite la réaction d'ouverture de cycle a été suivie par spectroscopie UV-Vis dans l'obscurité. Les données obtenues sont regroupées dans le (Tableau 17).

Tableau 17 : Données thermodynamiques et cinétiques relatives à la réaction d'ouverture thermoinduite du **26r**.

Composé	T (°C)	k (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	E_a (kcal/mol)
26r	35	0,015 ± 0,008	43 ± 1	22 ± 3
	40	0,027 ± 0,003	25 ± 2	
	45	0,046 ± 0,001	15 ± 1	

Le composé **26r**, présente une énergie d'activation de la réaction retour du même ordre de grandeur que d'autres dérivés de dithiényléthènes ($E_a \approx 20$ kcal/mol).¹⁰³ Comme démontré précédemment, l'utilisation du groupement pyridinium a pour effet de diminuer le temps de demi-vie de la forme fermée ($t_{1/2} = 15$ h à 45 °C), comparé à celui de DTE-(Py)₂ (stable thermiquement à 60 °C).^{190,256} Cette différence de stabilité thermique s'explique par l'effet électroattracteur déstabilisant des groupements qui affaiblit la liaison carbone-carbone.

II.2 Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du proton

La réaction de photocyclisation du cœur DTE est basée sur un électrocyclisation à 6 électrons π . Cette réorganisation électronique peut être analysée et détectée par spectroscopie RMN ¹H. Les spectres RMN ¹H d'une solution millimolaire du photochrome **26** dans sa forme ouverte et fermée sont représentés ci-dessous (Figure 178).

Au cours de l'irradiation à 365 nm, on remarque la disparition complète des signaux caractéristiques de la forme ouverte **26o**, au profit de l'apparition de nouveaux signaux attribués

à la forme cyclique du ligand **26f**. En particulier, le singulet du groupement CH₂ subi un léger déblindage suite à la photocyclisation, avec un déplacement du pic de 5,74 vers 5,86 ppm. Le proton du groupement thiophène (H_{thio}) subit un léger blindage. Dans l'ensemble, les signaux aromatiques des groupements terpyridine sont peu affectés en raison de la faible connexion électronique entre les unités terpyridines et le cœur photochrome. De plus, cette analyse a permis la confirmation d'une conversion totale de la réaction de photocyclisation.

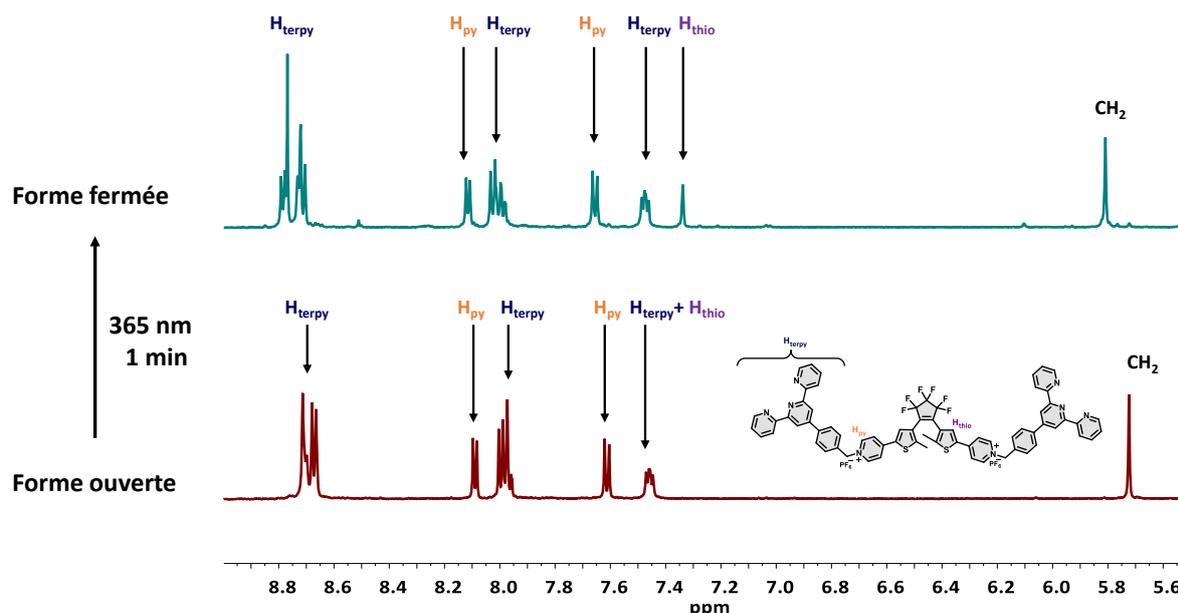


Figure 178 : Spectres RMN ¹H du composé **26** enregistrés dans CDCl₃ avant (bas) et après (haut) irradiation à 365 nm.

II.3 Caractérisation par électrochimie

Les propriétés redox du ligand **26** peuvent également être affectées par la réaction de photocyclisation. Pour cela, une solution millimolaire dans l'acétonitrile +TBAP (0,1 M) du ligand dans sa forme ouverte **26_o** a été analysée par voltampérométrie cyclique. Les courbes de voltampérométrie cyclique du ligand ont été enregistrés entre -1,6 et 0 V sous atmosphère inerte avant et après irradiation à 365 nm et sont représentées dans la **Figure 179**. La réponse électrochimique du ligand dans sa forme ouverte **26_o** affiche une signature irréversible située vers E_{pc} = -1,2 V, attribuée à la réduction des unités pyridiniums, suivie d'une vague d'oxydation d'une petite quantité de forme fermée, ce qui suggère une fermeture électrochimique du composé. Ce résultat a été précédemment observé pour un dérivé de dithiényléthène substitué par deux groupements *N*-méthylpyridinium.¹²⁷ Suite à la réaction de photocyclisation, la réponse électrochimique du composé ouvert disparaît, permettant d'afficher une nouvelle

signature réversible située à $E_{1/2} = -0,46$ V, attribuée à la réduction des unités pyridiniums de la forme fermée **26_f**. Ces observations confirment que le ligand **26_o** est également sensible à une cyclisation du cœur DTE par voie électrochimique.

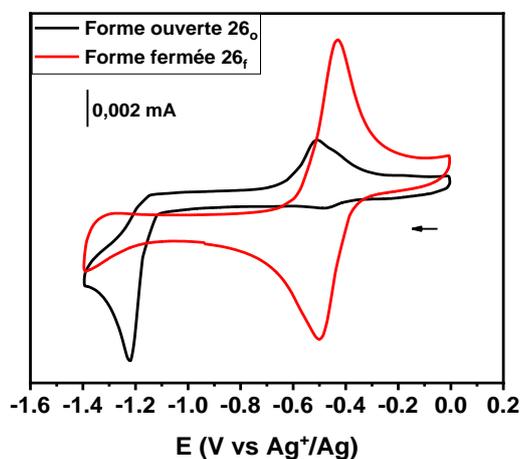
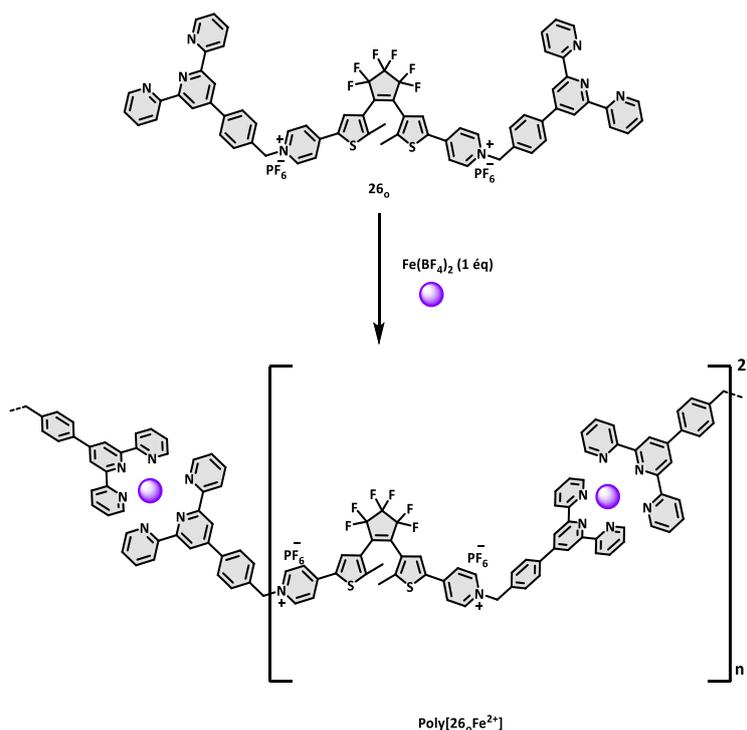


Figure 179 : Courbes de voltampérométrie cyclique du ligand sous sa forme ouverte (noir) et fermée (rouge) enregistrées dans l'acétonitrile +TBAP 0,1 M ($v = 0,1$ V/s, Electrode de travail : carbone vitreux (diamètre = 3 mm), V vs $Ag^+|Ag$ ($10^{-2}M$)).

III. Elaboration des polymères de coordination photochromes de type $[26_oFe^{2+}]$

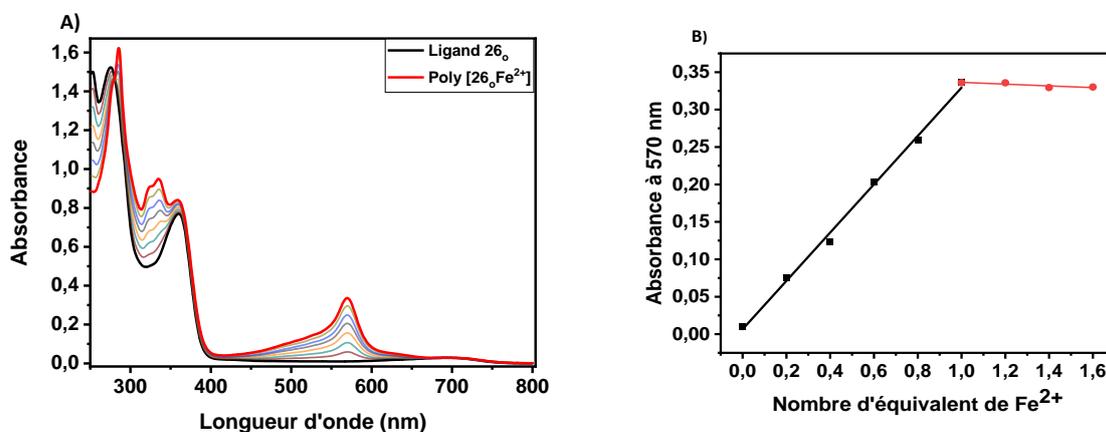
III.1 Synthèse et caractérisation de polymères de coordination $[26_oFe^{2+}]$

La synthèse des polymères de coordination $[26_oFe^{2+}]$ a été réalisée en solution dans l'acétonitrile, en ajoutant au goutte à goutte un équivalent molaire de $Fe(BF_4)_2$ à une solution de ligand (acétonitrile, 0,02 mM).

Figure 180 : Schéma de préparation des polymères de coordination [26₀Fe²⁺].

a) Caractérisation par spectroscopie UV-Vis

La formation des polymères [26₀Fe²⁺] a été suivie par spectroscopie UV-Vis. La (Figure 181A) représente l'évolution du spectre UV –Vis lors de la réaction de complexation. L'ajout progressif de l'ion métallique Fe²⁺, entraîne l'apparition d'une intense coloration violette de la solution, traduite par l'apparition d'une transition de transfert de charge située vers 570 nm ($\epsilon = 19000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Au cours de la complexation, les bandes associées au ligand libre 26₀ situées dans la zone UV disparaissent au bénéfice de nouvelles bandes situées dans les zones UV et visible du spectre.

Figure 181 : A) Evolution des spectres UV-Vis lors de la formation de poly[26₀Fe²⁺] enregistrés dans l'acétonitrile (0,02 mM), B) évolution d'absorbance de la bande MLCT à 570 nm en fonction du nombre d'équivalents d'ion Fe²⁺ ajoutés.

Le tracé de l'absorbance à 570 nm vs. le nombre d'équivalents de fer (**Figure 181B**) montre une augmentation linéaire de la bande MLCT jusqu'à une rupture de la pente au point d'équivalence. Au-delà d'un équivalent molaire d'ion ferreux ajouté, aucune évolution n'est détectée sur le spectre d'absorption UV-Vis. En effet, en raison du caractère peu labile la liaison terpyridine-Fe²⁺, (constante de stabilité de l'ordre de 10²⁰ pour [Fe(terpy)₂]²⁺ dans l'eau, t_{1/2} ~ 140 h), l'excès de l'ion métallique, n'entraîne pas une modification significative de la composition des métallo-polymères.²⁴¹

b) Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du RMN ¹H

La formation des polymères [**26**Fe²⁺] a été étudiée par spectroscopie RMN ¹H, en enregistrant un spectre pour chaque quantité de l'ion métallique Fe²⁺ ajoutée. L'évolution du spectre RMN ¹H enregistré lors de la complexation est représentée dans la **Figure 182**.

De façon générale, on remarque que l'ajout progressif de Fe²⁺ induit un déblindage des signaux aromatiques du ligand, en raison de l'effet électroattracteur de la liaison Fe²⁺ terpyridine. Lors de l'ajout de l'ion Fe²⁺, on distingue deux étapes de complexation. Entre 0 et 0,5 équivalents de Fe²⁺, la formation du complexe [Fe(terpy)]²⁺ avec des petites chaînes est favorisée par l'excès de ligand présent dans le mélange. Entre 0,5 et 1 équivalents, la concentration du métal augmente dans le milieu ce qui permet d'allonger les chaînes de polymères formées, jusqu'à l'obtention de la stœchiométrie 1 : 1. A ce stade-là, les signaux caractéristiques du ligand disparaissent ce qui indique la complexation de toutes les unités. Au-delà d'un équivalent molaire, le métal est en excès et aucune modification n'est observée dans le spectre ce qui indique également la stabilité élevée des polymères formés (**Figure 182**).

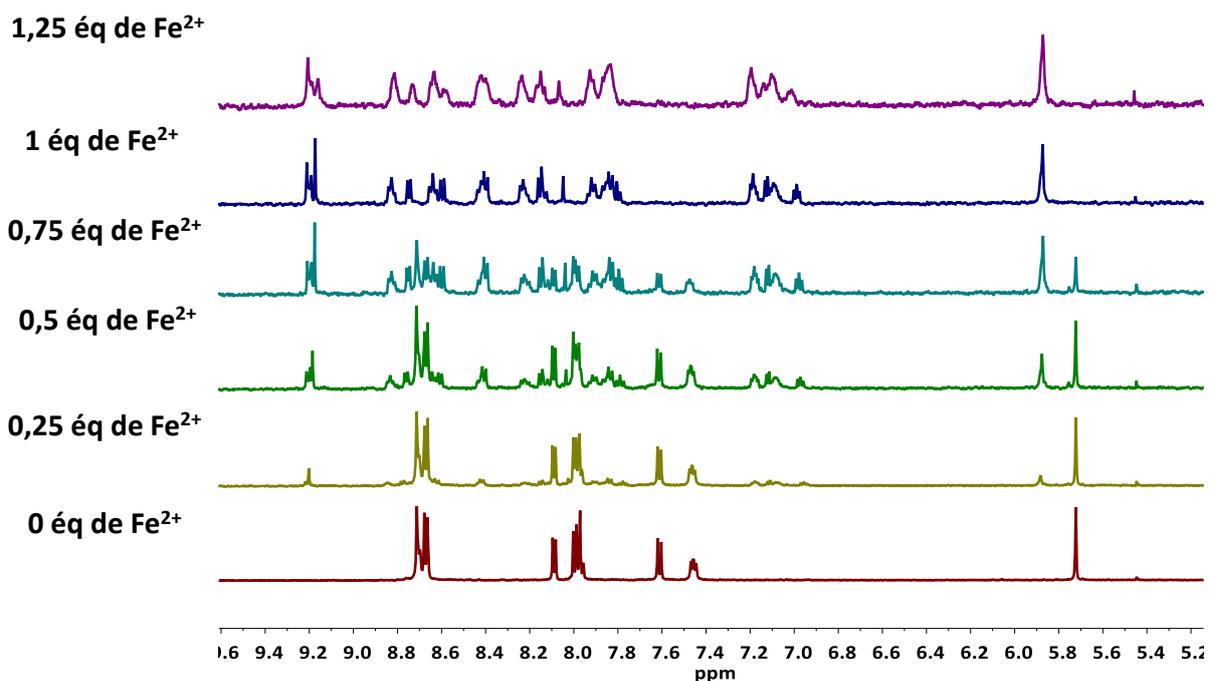


Figure 182 : Dosage par RMN ^1H de **26** (3 mM) dans CD_3CN par ajout de $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$.

Au fur et à mesure de l'addition de Fe^{2+} , un élargissement des signaux aromatiques est observé, ceux-ci devenant le seul ensemble des pics dans le spectre quand la stœchiométrie 1 : 1 est atteinte. Comme aucun signal supplémentaire ne peut être observé même après l'ajout de 1,25 équivalent de métal ajouté, on peut attribuer cet élargissement à la formation du polymère de coordination $[\mathbf{26}_0\text{Fe}^{2+}]$.²⁵⁷

III.2 Étude du processus de photocommutation des polymères $[\mathbf{26}_0\text{Fe}^{2+}]$

a) Étude par spectroscopie UV-Vis

Le processus de photoisomérisation entre la forme ouverte et fermée des polymères $[\mathbf{26}_0\text{Fe}^{2+}]$ a été étudiée en solution dans l'acétonitrile par spectroscopie UV-Vis (**Figure 183**). Pour cela, le polymère a été préparé *in situ*, en mélangeant une quantité équimolaire du ligand et $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ dans une cuve d'un trajet optique d'un centimètre. La **Figure 184A** représente l'évolution du spectre UV pendant l'irradiation à 365 nm.

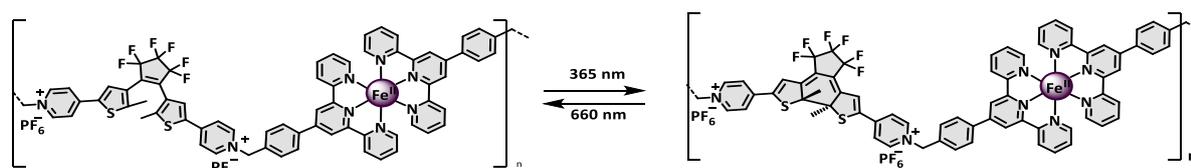


Figure 183 : Réaction de photoisomérisation du couple $[\mathbf{26}_0\text{Fe}^{2+}]/[\mathbf{26}_r\text{Fe}^{2+}]$.

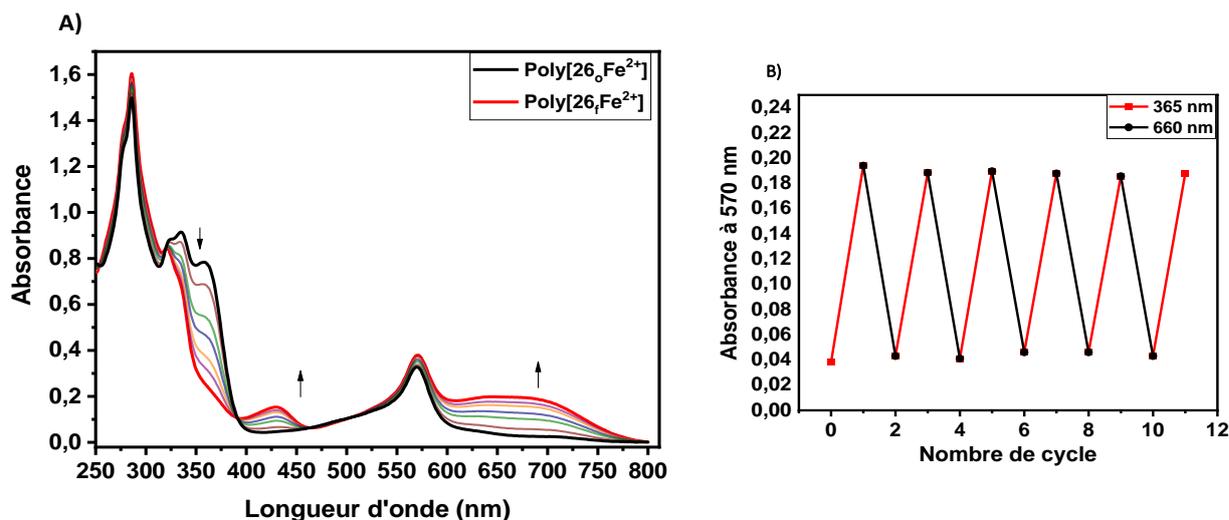


Figure 184 : A) Suivi UV-Vis du composé poly [26_oFe²⁺], concentration monomère 0.02 mM dans CH₃CN, 1 = 1 cm, irradiation UV à 365 nm, B) cycle d'irradiation du composé poly [26_oFe²⁺] à 365 nm et [26_fFe²⁺] à 660 nm.

Le spectre initial de la forme ouverte de poly [26_oFe²⁺] est caractérisé par quatre maxima d'absorption situés dans la gamme spectrale 250 et 800 nm, attribués aux transitions vers S₁, S₂, S₃ et S₄. Les transitions électroniques situées entre 250-400 nm sont associées aux transitions π - π^* , centrées sur le cœur photochrome (337 nm et 358 nm) et les unités terpyridines (286 nm), tandis que la bande d'absorption située dans le visible (570 nm) est attribuée à une transition MLCT localisée sur le complexe Fe²⁺ (Figure 184A).

Au cours de l'irradiation ultraviolette (365 nm), l'intensité des bandes d'absorption de la forme fermée diminue progressivement, au profit de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans le domaine du visible situées vers 430 et 650 nm et attribuées à la forme fermée de poly [26_fFe²⁺]. Il est important de noter qu'un état photostationnaire de 95% est atteint après 25 min d'irradiation à 365 nm. Le processus de rétrocyclisation a été effectué en exposant la forme fermée de poly [26_fFe²⁺] à la lumière visible 660 nm. La conversion retour est totale et le spectre initial est obtenue après 1,5 heure d'irradiation. La photorésistance de ce couple photochrome a été par la suite évaluée, en réalisant plusieurs cycles successifs d'ouverture et fermeture. On observe une régularité de la conversion entre les deux états, indiquant une stabilité de ces deux espèces lors de l'irradiation (Figure 184B). Au cours des processus de photoisomérisation, les spectres obtenus à la fin des cycles sont similaires à ceux obtenus initialement, indiquant l'absence de toute forme de dégradation.

Les rendements quantiques associés à ces processus ont été estimés à 365 et 660 nm en utilisant la méthode cinétique.¹⁹³ Les valeurs calculées sont regroupées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Valeurs de rendements quantiques d'isomérisation du couple [26_oFe²⁺]/[26_fFe²⁺].

Composé	λ_{irr} (nm) et ϵ ($10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{o \rightarrow f}(\lambda_{exc})$	$\Phi_{f \rightarrow o}(\lambda_{exc})$
Poly[26 _o Fe ²⁺]	356 (3,5)	7×10^{-2} (365 nm)	-
Poly[26 _f Fe ²⁺]	660 (0,95)	-	4×10^{-4} (660 nm)

Les rendements calculés sont faibles comparés aux autres complexes photochromes de la famille de dithiényléthènes.⁹⁵ Cette faible efficacité peut être associée à un transfert d'énergie entre l'état excité centré sur le ligand vers la transition centrée sur le complexe Fe²⁺-terpyridine.

La forme fermée de ces matériaux est peu stable thermiquement; elle peut également s'isomériser de façon thermique pour redonner la forme ouverte. L'énergie d'activation associée à cette transformation a été calculée à environ 10 kcal/mol, avec un temps de demi vie de l'ordre de 40 heures à 35 °C.

Tableau 19 : Données cinétiques et thermodynamique associées à la réaction retour thermoinduite de poly [26_fFe²⁺].

Composé	T (°C)	k (h ⁻¹)	$t_{1/2}$ (h)	Ea (kcal/mol)
[26 _f Fe ²⁺]	30	$0,01 \pm 0,001$	64 ± 12	10 ± 1
	35	$0,017 \pm 0,003$	41 ± 1	
	40	$0,024 \pm 0,001$	29 ± 2	

b) Caractérisation par résonance magnétique nucléaire du RMN ¹H

La **Figure 185** montre l'évolution des signaux aromatiques du spectre RMN d'une solution de Poly [26_oFe²⁺] (0,5 mM, dans CH₃CN), suite à l'irradiation par la lumière UV à 365 nm.

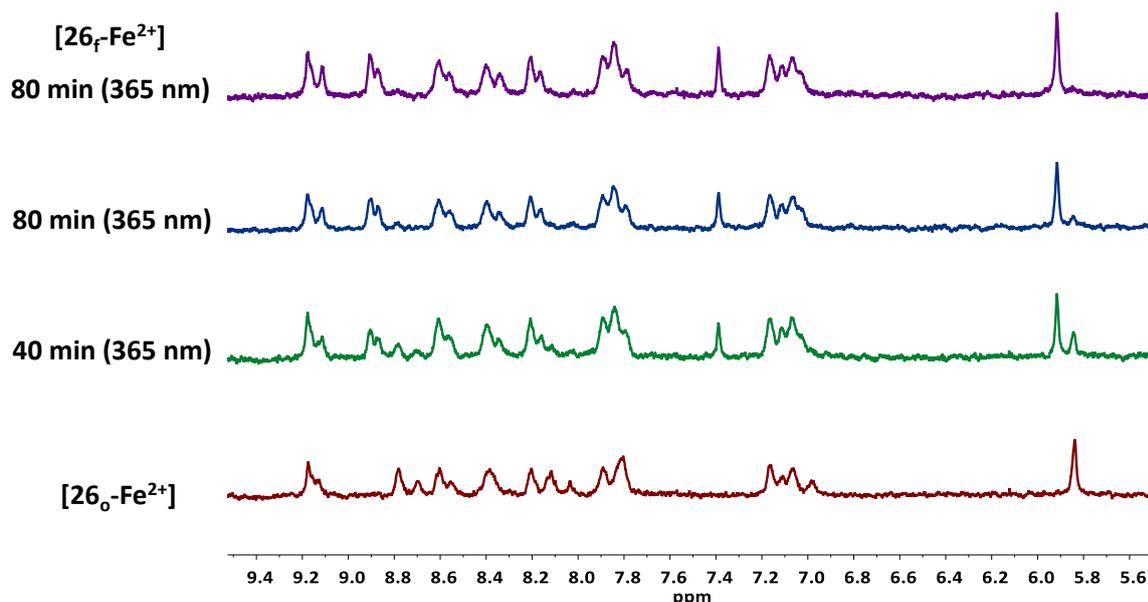


Figure 185 : Suivi du spectre RMN ¹H de poly [26_oFe²⁺] (0,5 mM dans CH₃CN deteuré) lors de l'irradiation à 365 nm.

Comme attendu, la réaction de photocyclisation est accompagnée par une modification du spectre RMN. Lors de l'irradiation, les pics caractéristiques de la forme ouverte disparaissent après 1 heure d'irradiation, au profit de l'apparition de nouveaux signaux attribués à la forme fermée. Par exemple, le signal des groupement CH₂ situé vers 5,9 ppm subit un déblindage de 0,7 ppm, suite à l'élongation de la conjugaison du système π de la molécule. Comme confirmé précédemment, la conversion entre les deux états est quantitative. De plus, aucune forme de dégradation n'a été observée même après une longue période d'irradiation (t >2,5 heures).

c) Caractérisation par électrochimie

Après avoir étudié les propriétés optiques du composé Poly [26_oFe²⁺], nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement électrochimique de ce matériau dans sa forme ouverte et fermée. Les courbes de voltampérométrie cyclique (0,1 V/s) ont été réalisées dans l'acétonitrile, en utilisant le TBAP (0,1 M) comme électrolyte support, une électrode de carbone vitreux (3 mm) comme électrode de travail et une électrode d'argent (10⁻²M) comme référence. La (Figure 186), représente les courbes de voltampérométrie cyclique des polymères avant [26_oFe²⁺] et après [26_fFe²⁺] irradiation à 365 nm.

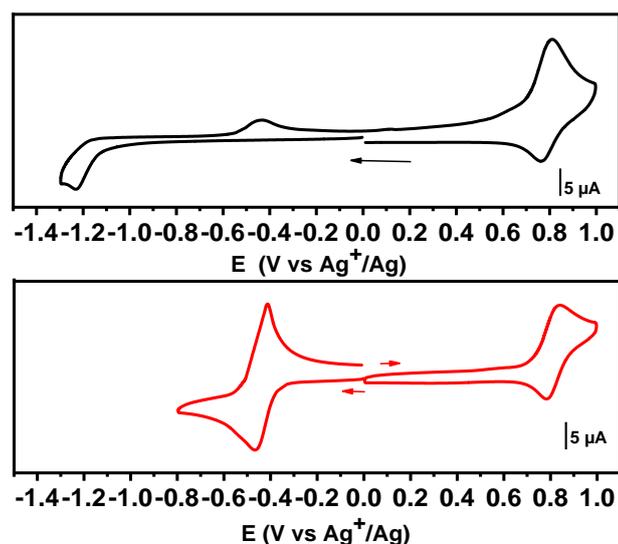


Figure 186 : A) Courbes de voltampérométrie cyclique de poly $[26_o\text{Fe}^{2+}]$ ($C = 0,1 \text{ mM}$) enregistrées dans la gamme $-1,4 \text{ V}/1,1 \text{ V}$ dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ ($0,1 \text{ M}$), ($v = 0,1 \text{ V/s}$, électrode de travail : carbone vitreux (diamètre 3 mm), $\text{V vs Ag}^+|\text{Ag } 10^{-2} \text{ M}$), B) courbes voltampérométrie cyclique de poly $[26_o\text{Fe}^{2+}]$ (noire) et $[26_f\text{Fe}^{2+}]$ (rouge) ($0,7 \text{ mM}$), ($v = 0,1 \text{ V/s}$, Electrode de travail : carbone vitreux (diamètre = 3 mm), $\text{V vs Ag}^+|\text{Ag}$ (10^{-2} M)).

De façon générale, les courbes obtenues correspondent à l'association de la réponse électrochimique des unités pyridiniums et celle du complexe de Fe^{2+} -terpyridine. La réponse électrochimique de la forme ouverte de poly $[26_o\text{Fe}^{2+}]$ montre la présence d'une vague réversible située à $E_{1/2} = +0,78 \text{ V}$, attribuée au processus redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Dans la zone des potentiels cathodiques, une vague de réduction est observée à $E_{\text{pc}} = -1,23 \text{ V}$ attribuée à la réduction des unités pyridiniums, suivie d'une vague d'oxydation retour à $E_{\text{pa}} = -0,42 \text{ V}$, attribuée à l'oxydation de la forme fermée réduite correspondante.

La courbe de voltampérométrie cyclique de la forme fermée a été enregistrée après exposition de la cellule électrochimique à la lumière UV (365 nm) pendant 2 heures. Dans la forme fermée de $[26_f\text{Fe}^{2+}]$, la signature électrochimique associée au couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, apparait au même potentiel que celle de la forme ouverte, ce qui indique une faible connexion électronique entre le cœur photochrome et les unités complexantes. En revanche, la réaction d'isomérisation vers la forme fermée est accompagnée par l'élongation du système conjuguée π ce qui permet une communication entre les unités pyridiniums se traduisant par l'apparition d'une vague de réduction réversible située vers $E_{\text{pc}} = -0,43 \text{ V}$ (Figure 186).

III.3 Combinaison de stimuli optiques et électrochimiques.

Comme évoqué dans l'introduction, ce type de systèmes peut être multifonctionnel puisqu'il peut répondre à plusieurs modes d'activation. Sur la base de résultats présentés ci-dessus, l'association de différents types d'unités actives dans le même matériau suggère que pour de tels métallo-polymères, des stimuli optiques et/ou électrochimiques peuvent être utilisés pour déclencher une commutation réversible entre plusieurs états définis. La **Figure 187** décrit le processus complet impliquant une isomérisation réversible photo et électrochimique des polymères de coordination étudiés.²⁵⁸

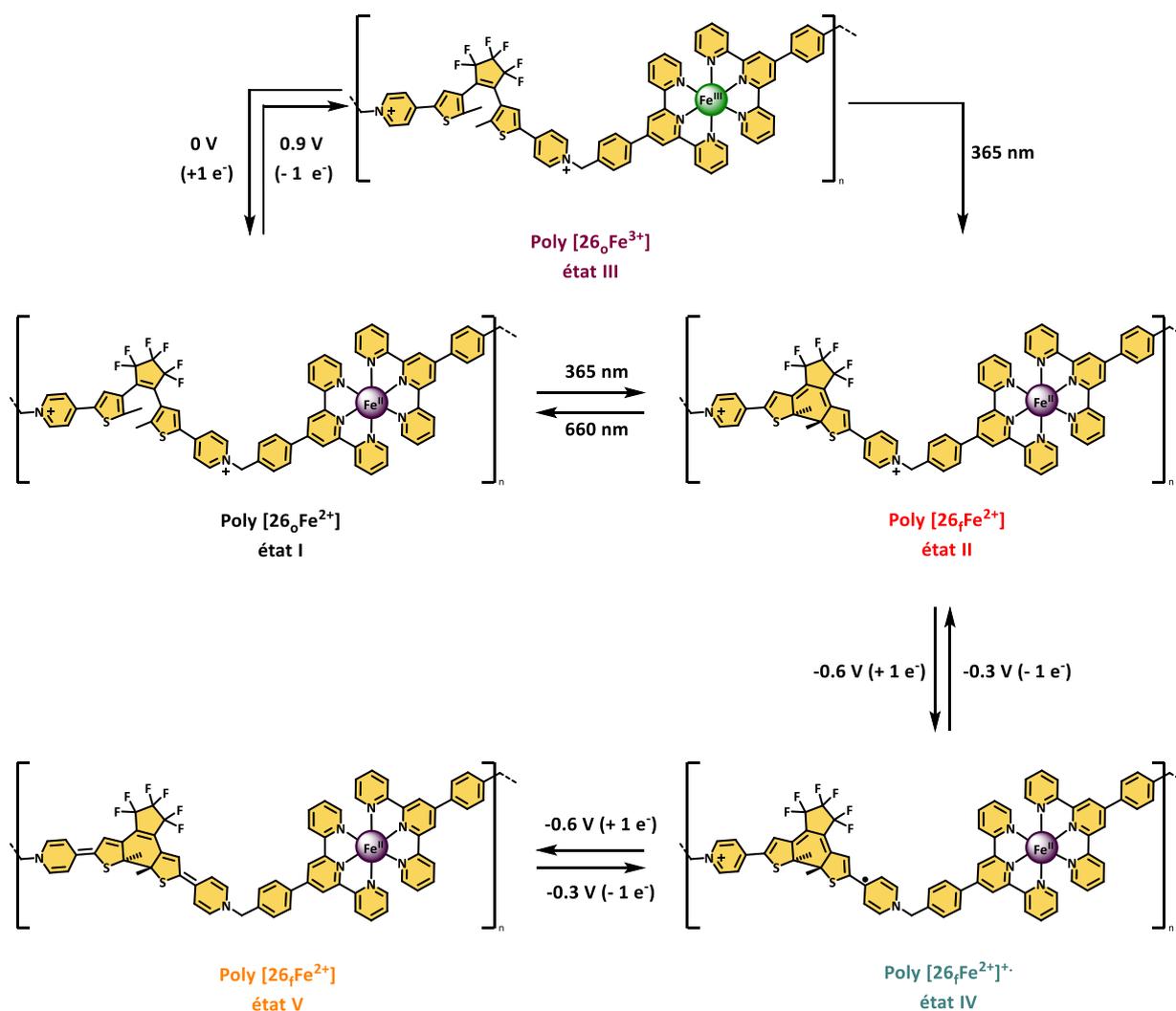


Figure 187: Représentation de réactions d'interconversion entre les différents états pour le polymère [26₀Fe²⁺].

Chaque état stable du polymère de coordination est décrit selon l'état du photochrome et les états redox (soit du métal, soit du ligand). Dans notre cas, cinq états stables ont été identifiés et sont dénommés états (I), (II), (III), (IV) et (V) (**Figure 187**)

Dans le but d'étudier les différents processus d'isomérisation, une solution de polymère dans son état ouvert [26_oFe^{2+}] (10^{-6} mol dans 10 mL d'acétonitrile + TBAP (0,1 M)) a été exposée à une série de réactions induites photo et électrochimiquement.

Conversion entre états (I) et (II)

La réaction de photocyclisation de l'isomère ouvert de poly [26_oFe^{2+}] (état I) est effectuée par irradiation à 365 nm, permettant de générer quantitativement la forme fermée correspondante (état II), caractérisée par l'apparition de nouvelles bandes dans la région de visible. La réaction retour peut se faire par irradiation de la forme fermée [26_fFe^{2+}] à 660 nm (**Figure 188**).

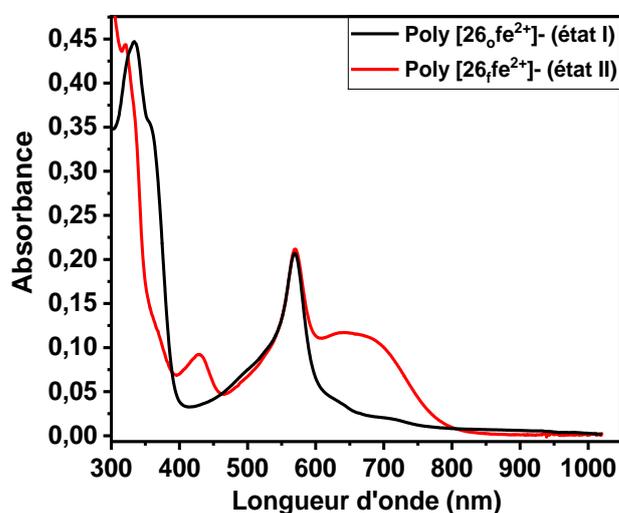


Figure 188: Spectres UV-Vis de l'interconversion entre les isomères [26_oFe^{2+}] ouvert l'état (I) et fermé [26_fFe^{2+}] (II) (10^{-6} M, dans CH_3CN).

Conversion entre états (I) et (III)

Concernant le processus redox de ce polymère, la conversion de fer (II) en fer (III) est effectuée en réalisant une électrolyse à +0,9 V (E_1 , $Q \approx 0,1$ C), permettant de convertir le poly [26_oFe^{2+}] (état I) en poly [26_oFe^{3+}] (état III). Cette transformation a été suivie par spectroscopie UV-Vis. La **Figure 189A** montre la disparition progressive de la bande MLCT située vers 570 nm lors de l'électrolyse à 0,9 V. La réduction de poly [26_oFe^{3+}] (état III) en poly [26_oFe^{2+}] (état I) a été opérée en effectuant une électrolyse ($Q \approx 0,1$ C) à 0 V. Ce processus de commutation entre les deux états (I) [26_oFe^{2+}] et (III) [26_oFe^{3+}] a pu être répété 10 fois en réalisant une succession d'électrolyse à 0,9 et 0 V sans déceler aucune forme de dégradation (**Figure 189B**). De plus, la courbe de voltampérométrie cyclique de poly [26_oFe^{2+}] ($v = 0,1$ mV/s) a été enregistrée pendant

50 cycles (**Figure 190**), montrant une régularité du processus de transformation redox, synonyme de la bonne stabilité des deux espèces au cours de la réaction

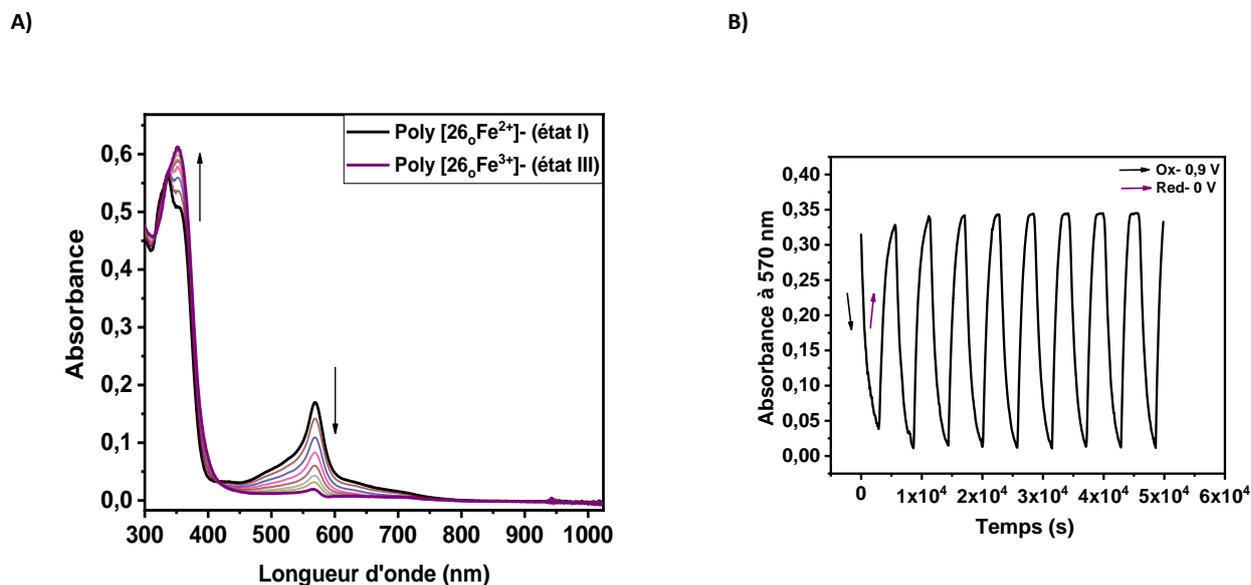


Figure 189 : A) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse de poly [26₀Fe²⁺] à 0,9 V. (C = 0,1 mM dans CH₃CN + TBAP (0,1 M), v = 0,1 V/s , Electrode de travail : carbone vitreux (diamètre = 3 mm) , V vs Ag⁺|Ag (10⁻² M)), B) evolution de l'absorbance à 570 nm lors de cycle d'oxydation/réduction.

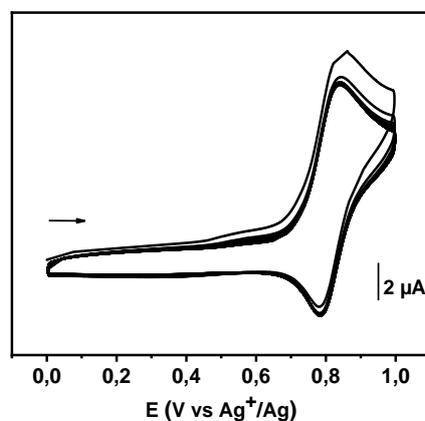


Figure 190 : Courbes de voltampérométrie cyclique (50 cycles) de poly [26₀Fe²⁺] enregistrés dans CH₃CN + TBAP (0,1 M), (v = 0,1 V/s , Electrode de travail : carbone vitreux (diamètre = 3 mm) , V vs Ag⁺|Ag (10⁻² M)).

D'autre part, l'irradiation ultraviolette (365 nm) de poly [26₀Fe³⁺] (état III) devrait conduire à la formation de son isomère fermé correspondant [26_fFe³⁺]. Cependant, cette espèce est peu stable et se réduit spontanément en donnant l'espèce [26_fFe²⁺] (état II). Le spectre obtenu après irradiation de poly [26₀Fe³⁺] (état III) correspond parfaitement à celui de poly [26₀Fe²⁺] (état II), ce qui indique l'obtention de l'état (II) (**Figure 191**).

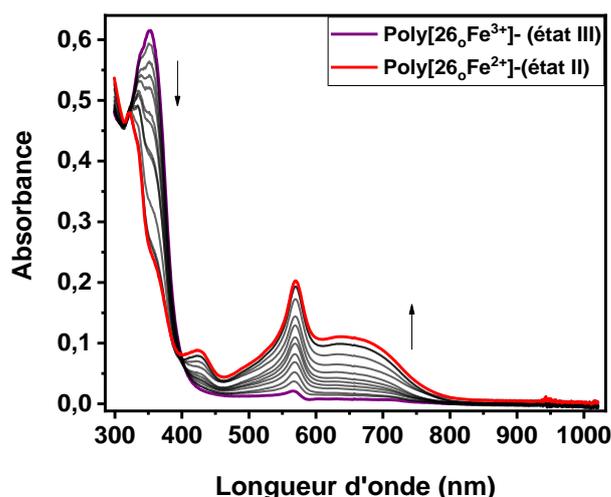


Figure 191 : Suivi UV-Vis de la réaction de photoréduction de poly $[26_r\text{Fe}^{3+}]$.

En effet, cette activité photoréductrice des dithiényléthènes a été précédemment rapportée par notre équipe.²⁵⁹ En présence d'un complexe de $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{3+}$, la réaction de photoisomérisation de la forme ouverte d'un dérivé DTE substitué par deux unités *N*-méthylpyridiniums, entraîne la formation de sa forme fermée correspondante, suivie de la réduction de l'ion Fe^{3+} en Fe^{2+} . Ce phénomène est attribué à une succession de réactions qui commencent par la formation de la forme fermée du cœur photochrome, puis suivie d'une réaction d'échange électronique pour réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} . Dans la même étude, il a été montré que cette réaction peut se faire en utilisant une quantité catalytique de l'espèce photoactive. Cette réactivité a été également étendue à un autre type de complexe à base de Ni^{2+} . En utilisant seulement 7% du dérivé DTE photoactif, le complexe de Ni^{2+} peut être transformé en sa forme réduite monocationique.²⁵⁹

Conversion entre états (II), (IV) et (V)

Les motifs *N*-méthylpyridiniums sont redox actifs, aussi il est possible de les stimuler de façon électrochimique pour générer d'autres états redox. Pour cela, le poly $[26_r\text{Fe}^{2+}]$ (état II) peut être réduit à -0,6 V (E_2 , $Q \approx 0,1$ C) pour donner l'intermédiaire paramagnétique $[26_r\text{Fe}^{2+}]^+$ (état IV) (Figure 187). Cette transformation est attribuée à la réduction à un électron d'une unité pyridinium. L'évolution de spectre UV-Vis enregistré lors de l'électrolyse de poly $[26_r\text{Fe}^{2+}]^+$ à $E_{\text{ap}} = -0,6$ V montre la disparition progressive des bandes d'absorption de $[26_r\text{Fe}^{2+}]^+$, au profit de nouvelles bandes attribuées à l'espèce radicalaire $[26_r\text{Fe}^{2+}]^{\cdot-}$ (970 nm) (Figure 192A). Finalement, en poursuivant l'électrolyse à -0,6 V (E_3 , $Q \approx 0,1$ C), l'espèce intermédiaire radicalaire $[26_r\text{Fe}^{2+}]^{\cdot-}$ peut subir une deuxième réduction pour donner l'isomère complètement réduit $[26_r\text{Fe}^{2+}]$ (état V). Cette conversion est caractérisée par spectroscopie UV-Vis : on

observe la diminution progressive de la bande d'absorption caractéristique de la forme radicalaire située vers 970 nm, tandis que, les transitions électroniques situées entre 650 et 800 nm augmentent en intensité (**Figure 192B**).

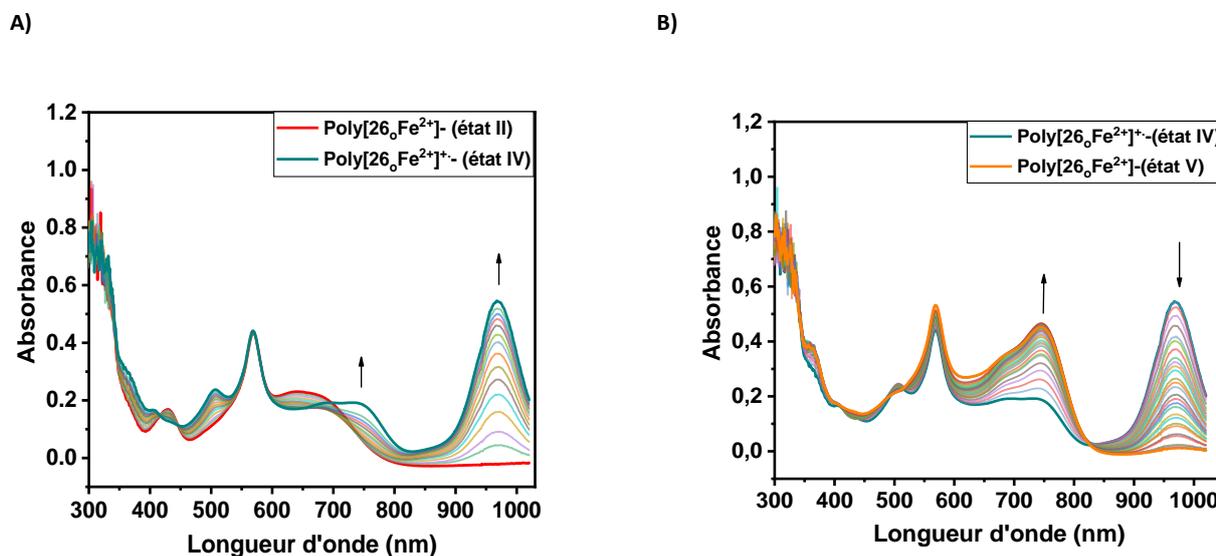


Figure 192 : A) Suivi UV-Vis lors de l'électrolyse de $[26_o\text{Fe}^{2+}]$ (état II) à $-0,6$ V ($Q \approx 0,1$ C) , B) suivi UV-Vis lors de l'électrolyse de $[26_o\text{Fe}^{2+}]^+$ (état IV) à $-0,6$ V ($Q \approx 0,1$ C). ($[C]$ 0,1 mM dans CH_3CN + TBAP 0,1 M, v : 0,1 V/s, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm) , E (V vs $\text{Ag}^+|\text{Ag}$) 10^{-2} M).

Le processus final permettant de générer l'état initial $[26_r\text{Fe}^{2+}]$ (état II) repose sur une électrolyse exhaustive à deux électrons à $E_{\text{ap}} = -0,3$ V ($Q \approx 0,2$ C). Il est important de noter que l'état (I) initial $[26_o\text{Fe}^{2+}]$ peut être obtenu à partir de la forme réduite $[26_r\text{Fe}^{2+}]^-$ (état V), en combinant un stimuli électrochimique ($E_{\text{ap}} = -0,3$ V, $Q \approx 0,2$ C) et optique (660 nm).

La résistance à la fatigue des états redox des unités pyridiniums a été étudiée par voltampérométrie cyclique. Plus de 50 cycles de réduction /oxydation ont été opérés sans détecter de dégradation significative du système (**Figure 193**).

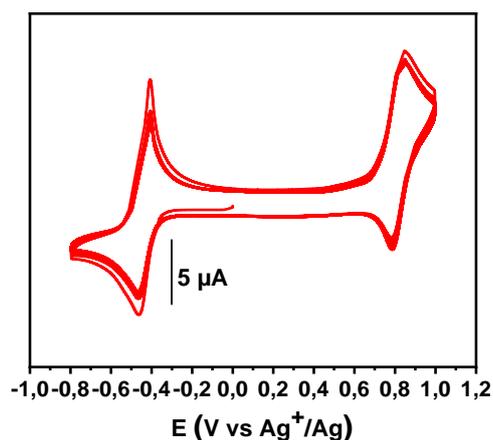


Figure 193 : Courbes de voltampérométrie cyclique (50 cycles) de $[26_0\text{Fe}^{2+}]$ enregistrées dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ (0,1 M), ($v : 0,1 \text{ V/s}$, électrode de carbone vitreux (diamètre = 3 mm), E (V vs Ag^+/Ag) 10^{-2} M).

A travers ces résultats, il apparaît que ce métallo-polymère photochrome est capable de commuter entre cinq états stables par combinaison d'un stimuli optique et redox. La **Figure 194A** illustre les différents processus d'interconversion photo et électrochimiques impliqués dans le cycle de commutation entre les cinq états.

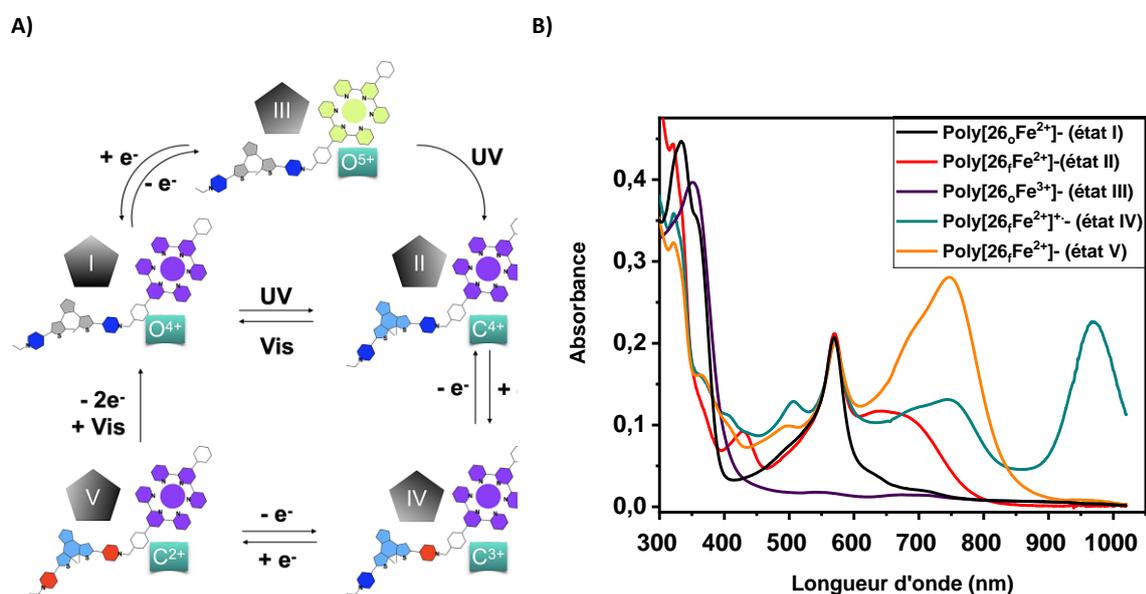


Figure 194 : A) Représentation schématique des processus d'interconversion entre les cinq états du métallo-polymères, B) spectres UV-Vis des cinq états stables.²⁵⁸ Reproduit avec la permission du Chemistry of Materials. Copyright 2022.

III.4 Elaboration de portes logiques optiques

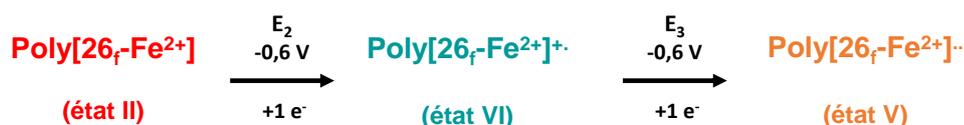
Les matériaux multistables répondant à une combinaison de stimuli peuvent servir pour la réalisation des circuits logiques en utilisant les principes booléens.²⁶⁰ Les portes logiques les plus courantes utilisent des stimuli de type chimiques, électrochimiques ou optiques.²⁶¹ Les entrées électrochimiques²⁶² et optiques²⁶³ ont l'avantage d'être efficaces, sélectives, propres et peuvent être utilisées aussi bien en solution qu'à l'état solide, au contraire des stimuli chimiques qui sont principalement utilisés en solution car ils nécessitent généralement l'ajout de composés chimiques dans une interface liquide-liquide.²⁶⁴ Certains systèmes photochromes ont déjà montré leur aptitude à réaliser des circuits logiques, notamment les dithiényléthènes^{265,266} et le couple DHP/CPD.²⁶⁷

A partir de ce système multiadressable, présentant cinq états stables et distinguables, nous suggérons alors la conception de portes logiques en utilisant des stimuli optiques (UV 365 nm) et électrochimiques (E_1 , E_2 et E_3) : en combinant ces entrées optiques et électrochimiques pour élaborer les circuits logiques, il est possible d'adresser et d'activer sélectivement et réversiblement chaque unité de notre matériau. Le rapport ou bien la différence de l'absorbance à deux longueurs d'onde différentes constitue la sortie des opérations logiques. Sur la base de nos résultats, nous proposons la conception de trois différentes opérations logiques.²⁵⁸

a) Demi-additionneur

Les différents états stables des métallo-polymères permettent de construire un circuit logique de type AND et XOR. La combinaison des portes logiques AND et XOR en utilisant un stimulus électrochimique conduit à un demi-additionneur (*Half-Adder*). Un demi-additionneur est un circuit électronique qui permet d'effectuer la somme arithmétique de deux chiffres binaires, et de fournir le résultat plus une valeur de retenue. Dans notre cas, cette porte logique est constituée de deux chiffres binaires 0 (OFF) et 1 (ON), représentés par les deux entrées électrochimiques (E_2 et E_3). Les deux processus consécutifs d'électrolyse réductrice des unités pyridiniums sont affectés à E_2 (état de chiffre "0" et "1" pour poly $[26\text{rFe}^{2+}]$ et $[26\text{rFe}^{2+}]^+$, respectivement) et E_3 (état de chiffre "0" et "1" pour $[26\text{rFe}^{2+}]^+$ et $[26\text{rFe}^{2+}]^-$, respectivement). La sortie de la porte logique qui permet la lecture de l'état du circuit est défini par les valeurs de l'absorbance à 744 et 950 nm. Si la valeur de l'absorbance est supérieure à 0,15, la sortie est chiffrée à '1' sinon, elle est chiffrée à '0'.

A)



B)

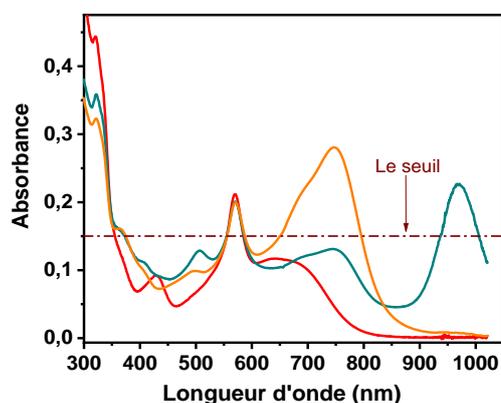


Figure 195 : A) Réactions électrochimiques impliquées dans la conception du demi-additionneur, B) spectres UV-Vis des états utilisés pour construire le demi-additionneur ($[26_r\text{Fe}^{2+}]$ ($C = 0,1 \text{ mM}$) dans $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAP}$ ($0,1 \text{ M}$)).

A)

E_2	E_3	S (A_{950})	C (A_{744})
0	0	0 (0)	0 (0.05)
0	1	1 (0.22)	0 (0.13)
1	0	1 (0.22)	0 (0.13)
1	1	0 (0.01)	1 (0.28)

B)

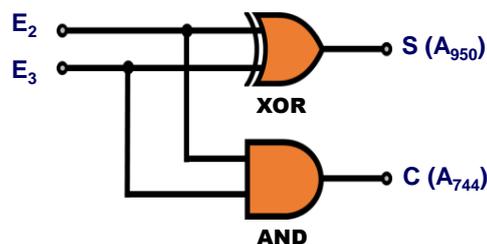


Figure 196 : A) Table de vérité de la porte logique demi-additionneur, B) représentation schématique du demi-additionneur.

Les trois états (II, IV et V) étudiés, présentent des bandes d'absorption dans la région du visible dont les valeurs d'absorbance dépendent de l'état redox du ligand (Figure 195). Par exemple, en absence de stimuli électrochimique, les deux sorties (744 et 950 nm), présentent une absorbance inférieure à la valeur seuil ($< 0,15$). La réduction à un électron ($E_2, -0,6 \text{ V}$), permet de réduire une seule unité pyridinium de poly $[26_r\text{Fe}^{2+}]$ (état II), et génère le poly $[26_r\text{Fe}^{2+}]^+$ (état IV), caractérisé par une forte absorbance à 950 nm ($> 0,15$) et une faible à 744 nm ($< 0,15$) (Figure 195). Lorsque les deux entrées électrochimiques (E_2 et $E_3, -0,6 \text{ V}$, 2 électrons) sont appliquées, les deux unités pyridiniums se réduisent donnant lieu au poly $[26_r\text{Fe}^{2+}]^-$ (état V), avec une forte absorbance à 744 nm ($> 0,15$).

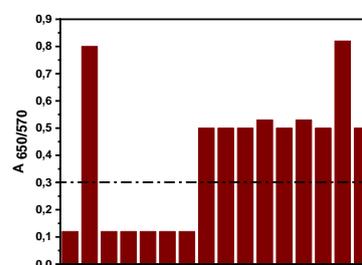
La combinaison de ces trois états, définis par deux entrées électrochimiques et deux sorties spectroscopiques, permet d'établir une table de vérité caractéristique d'un circuit logique admettant deux portes d'entrées XOR et AND et deux sorties S (somme, *sum*) et C (retenue, *carry*) liées respectivement aux deux portes d'entrées (**Figure 196**).

b) Porte logique NOT, AND et OR

Dans l'optique de combiner les cinq états stables de notre système, nous avons élaboré un circuit logique à trois portes logiques (NOT, AND et OR) et constitués de quatre entrées physicochimiques différentes : l'irradiation et l'électrolyse (**Figure 197**). En plus, des entrées électrochimiques (E_2 et E_3), l'interconversion entre l'isomère ouvert $[26_oFe^{2+}]$ (état de chiffre 0) et fermée $[26_fFe^{2+}]$ (état de chiffre 1), se fait par irradiation dans l'UV (365 nm). Ce stimulus optique constitue l'entrée UV du circuit logique. L'entrée électrochimique E_3 (0,9 V), désigne le potentiel d'oxydation de $[26_oFe^{2+}]$ (état de chiffre 0) en $[26_oFe^{3+}]$ (état de chiffre 1). La sortie de ce circuit logique est déterminée par le rapport de l'absorbance 650/570. Si ce rapport est supérieur à 0,3 la sortie vaut 1, sinon elle vaut 0. La table de vérité ainsi que le symbole associé à ce circuit logique sont représentées ci-dessous **Figure 197**.

A)

UV	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1
E_1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
E_2	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1
E_3	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1
S	0	1	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1



B)

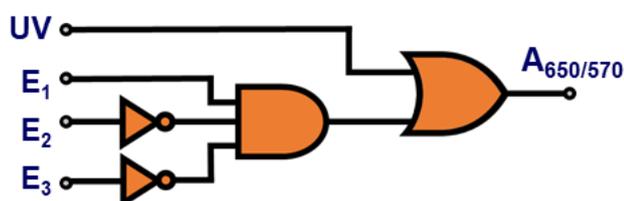


Figure 197 : Table de vérité de circuit logique NOT, AND et OR , B) symbole de circuit logique NOT, AND et OR.

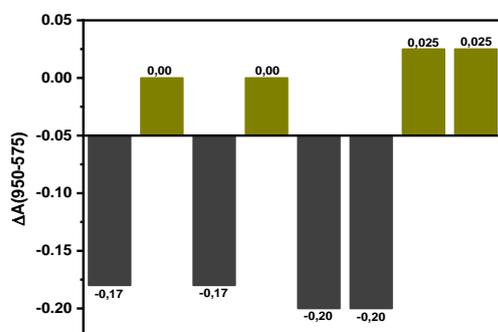
c) Multiplexeur 2 : 1

Un multiplexeur est une fonction logique combinatoire constituée de deux entrées, un sélectionneur S et une seule sortie. La fonction de ce circuit consiste à sélectionner une seule entrée à lire en fonction de l'état du sélectionneur.

Les états (I, II, III, IV) du métallo-polymère de Fe^{2+} ont été utilisés pour la conception d'un multiplexeur 2 : 1, à base de deux entrées électrochimiques E_1 (+0,9 V) et E_2 (-0,6 V) et un sélectionneur optique S_{UV} (365 nm). La sortie qui permet la lecture des entrées du circuit logique est déterminée par la différence de l'absorbance entre 950 nm et 575 nm ($\Delta A_{950-575}$), avec une valeur seuil de -0,05. Si cette valeur est supérieure à -0,05, la sortie égale '1', sinon elle est évaluée à '0' (**Figure 198**). Dans le cas du multiplexeur, l'entrée de sélection (S_{UV}) est appliquée à l'état initial de poly [26_oFe^{2+}] (état I), et détermine quelle entrée va être transmise à la sortie du circuit. Par exemple, en absence d'irradiation, l'entrée S_{UV} vaut '0', le système va lire uniquement l'entrée E_1 . En revanche, lorsque l'entrée S_{UV} est appliquée (état de l'entrée 1), le circuit va permettre uniquement la lecture de l'entrée E_2 . De plus, en absence d'irradiation ($S_{UV} = 0$), l'électrolyse à un électron par unité moléculaire à + 0,9 V conduit à la formation de poly [26_oFe^{3+}] (état III), caractérisé par une sortie du circuit supérieur à la valeur seuil '1' (**Figure 198**). En revanche, l'irradiation lumineuse ($S_{UV} = 1$) de l'état initial [26_oFe^{2+}] (état I) permet de convertir l'unité dithiényléthène en son isomère fermé [26_fFe^{2+}] (état II), présentant une sortie de circuit inférieur à la valeur seuil '0'. Par application de l'entrée électrochimique E_2 à -0,6 V, le système se convertit dans sa forme radicalaire [26_fFe^{2+}]⁺, caractérisée par une forte absorbance à 950 nm ce qui permet de commuter la sortie vers une valeur supérieure au seuil '1' (**Figure 198**). Ces différentes séquences d'interconversion photo et électrochimique illustrent comment ce polymère de coordination peut être utilisé pour construire des circuits logiques.

A)

S_{UV}	0	0	0	0	1	1	1	1
E_1	0	1	0	1	0	1	0	1
E_2	0	0	1	1	0	0	1	1



B)

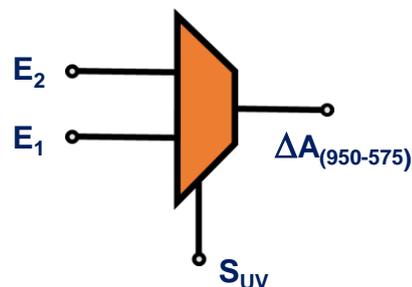


Figure 198 : A) Table de vérité de l'opération multiplexeur 2 : 1 , B) Symbole de l'opération multiplexeur 2 :1

Conclusion

Dans ce chapitre, un ligand **26** a été présenté et étudié par des techniques spectroscopiques et électrochimique. Ce ligand possède une unité de coordination de type terpyridine liée de façon covalente à un motif photochrome dithiényléthène. Le polymère de coordination à base de Fe^{2+} a été synthétisé et caractérisé en solution par des de techniques spectroscopiques et électrochimiques. Les processus d'isomérisation photo et électrochimique ont été également évalués.

Tous ces processus de photo et électrocommutation se sont avérés réversibles et stables vis-à-vis des cycles de commutation. Pour ce système, l'association d'une unité photochrome et des unités rédox permet de d'obtenir un système moléculaire présentant cinq état stables et distinguables, à partir desquels différents circuits logiques ont été construits. Du fait d'une activation par voie photochimique et électrochimique complètement réversibles et stables, et d'une sélectivité d'activation bien contrôlée, le polymère de coordination étudié ici constitue un composant actif de choix pour l'élaboration de dispositifs et matériaux intelligents. Dans le but d'intégrer ces matériaux dans des dispositifs électroniques, il serait intéressant à l'avenir d'étudier ces portes logiques à l'état solide en considérant leur immobilisation sur des surfaces par la technique du dépôt couche par couche. Ce travail est en cours au sein du laboratoire.

Chapitre 5 : Elaboration de nanofeuilles de coordination photochromes

Les nanofeuilles de coordination sont des polymères de coordination bidimensionnels présentant des épaisseurs nanométriques.²⁶⁸ Le réseau bidimensionnel emblématique est le graphène et ses propriétés uniques comme une grande mobilité électrique, une conductivité thermique très élevée et une bonne résistance mécanique.^{269,270} Le développement de la recherche sur le graphène a stimulé l'intérêt pour l'étude de nanofeuilles alternatives, telles que celles basées sur les oxydes métalliques,²⁷¹ les hydroxydes métalliques,²⁷² et le silicium.²⁷³ En effet, certains des nouveaux composés en 2D possèdent des fonctionnalités supplémentaires intéressantes comme la semiconductivité,²⁷⁴ la photoluminescence²⁷⁵ ou le magnétisme.²⁷⁶ Ces matériaux ont été préparés selon diverses approches qui reposent principalement sur deux stratégies de synthèse : *top-down* et *bottom-up*. La méthode *top-down* implique une exfoliation chimique ou mécanique de nanofeuilles à partir de matériaux cristallins. En revanche, l'approche *bottom-up* est basée sur préparation directe de nanofeuilles moléculaires à partir de petites briques moléculaires (molécules, atomes...). L'avantage de la méthode *bottom-up* est que la structure des nanofeuilles peut être adaptée, modifiée et contrôlée plus facilement, permettant de moduler les propriétés physico-chimiques recherchées.²⁶⁸

Au cours de ces dernières années, une nouvelle classe de nanofeuilles moléculaires a été développée, connue sous le nom de nanofeuilles de coordination (*en anglais : coordination nanosheets*). Cette catégorie de matériaux est basée sur des interactions non covalentes entre des ligands organiques et des ions métalliques pour former des polymères de coordination 2D. Un intérêt particulier a été porté sur ce type de matériaux monocouche pour former des films moléculaires pour des applications en électronique. En effet, ces assemblages ont été utilisés pour la conception des nanofeuilles semi-conductrices électrocommutables.^{277,278} L'échange d'électrons est la stratégie la plus employée pour stimuler et/ou moduler les propriétés des polymères. Nishihara et ses collaborateurs ont préparé des films électrochromes d'une centaine de nanomètres, en utilisant des ligands de type phénylterpyridine et des ions métalliques (Fe^{2+} , Co^{2+}) (**Figure 199**).¹⁵

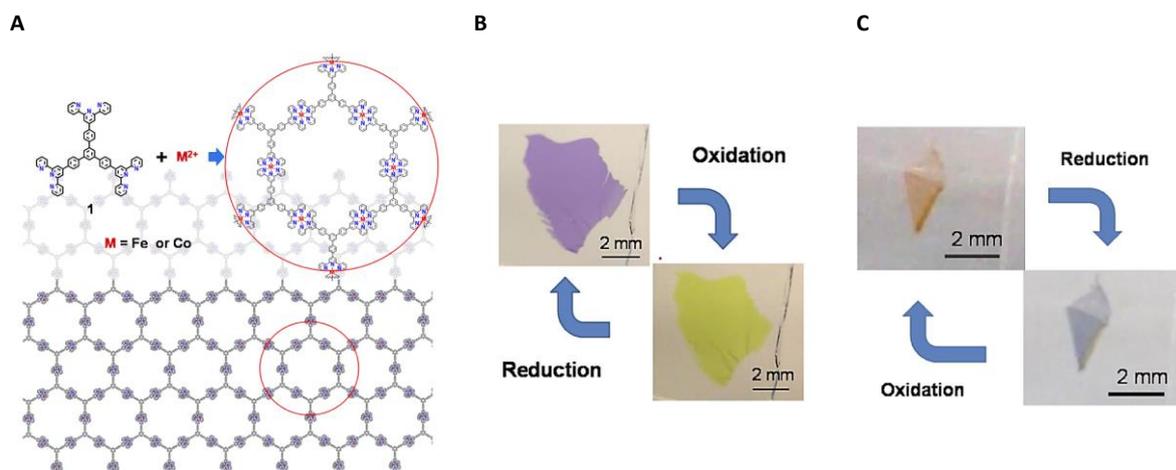


Figure 199 : A) Schématisation des nanofeuilles de coordination à base de Fe²⁺ et Co²⁺, Images illustrant l'électrochromisme des nanofeuilles de B) Fe²⁺, C) Co²⁺.¹⁵ Reproduit avec la permission du Journal Of American Chemical Society. Copyright 2015.

Dans le même contexte, Higuchi et ses collaborateurs ont associé un ligand ditopique de type bispyridine pour élaborer un film de deux dimensions électrochrome à base de fer (II) (Figure 200). Ce film a été utilisé pour la conception d'un dispositif moléculaire électrochrome, qui fonctionne pour des potentiels entre +2,5 et -2,5 et présente une réversibilité et une reproductibilité de processus de changement de couleur pendant au moins 300 cycles.²⁷⁹

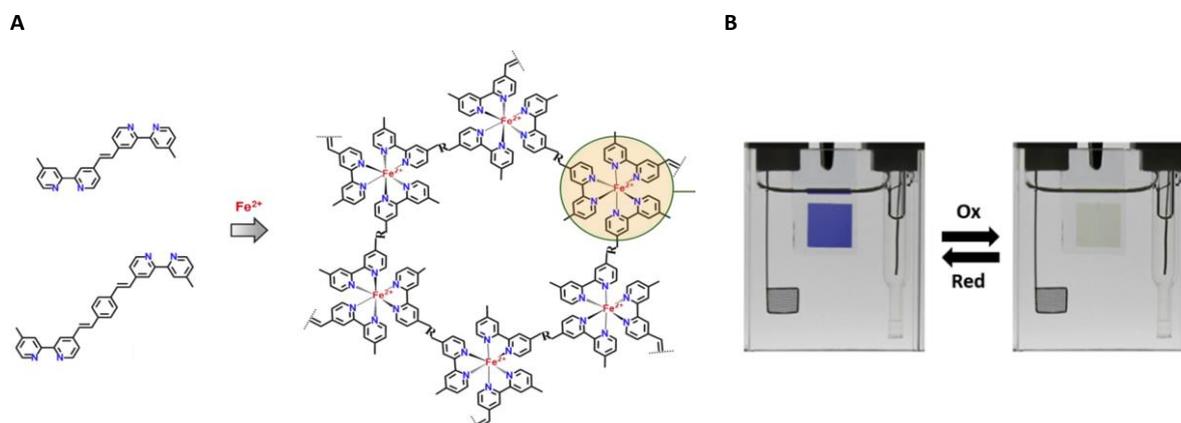


Figure 200 : A) Structure du film à base de Fer (II), B) Images illustrant le processus de changement de couleur électroinduit du film de coordination.²⁷⁹ Reproduit avec la permission du ACS applied Materials and Interfaces. Copyright 2019.

Motivés par ces travaux pionniers, nous nous sommes intéressés au développement de nouvelles nanofeuilles de coordination multifonctionnelles en introduisant un ligand ditopique présentant des propriétés de photocommutation. Profitant de la diversité des ligands organiques, nous avons choisi le ligand présenté ci-dessous (Figure 201) pour élaborer des films de coordination. Le monomère **32_o** utilisé est ainsi constitué d'une unité photochrome de type de dithiényléthène et deux unités de coordination de type bipyridine, capables de former des

liaisons de coordination avec ions métalliques (M^{2+}). Cette unité de chélation est capable de former des complexes de coordination stables avec plusieurs types de métaux.

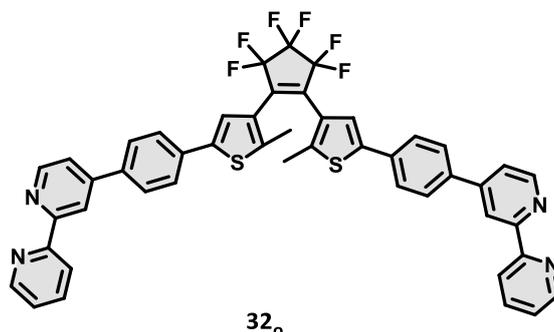


Figure 201 : Structure du ligand **32_o** utilisé pour la formation de nanofeuilles de coordination.

I. Synthèse du ligand **32_o**

Le ligand **32_o** a été préparé selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous (**Figure 202**). La première étape de synthèse est une condensation de Kröhnke entre l'iodure de 1-(2-pyridacyl)pyridinium **27**²⁸⁰ et l'acide **28**²⁸¹ en présence d'acétate d'ammonium, pour donner le sel **29**. Ce dernier subit ensuite une réaction de décarboxylation par chauffage sous pression réduite pour conduire à l'intermédiaire **30**.²⁸⁰ Ensuite, une réaction de borylation palladocatalysée a été effectuée pour former l'ester boronique **31** avec un rendement 77%. Le ligand final **32_o** a été obtenu *via* une réaction de couplage croisée entre l'ester boronique **31** et le dithiényléthène dibromé **24** en présence du palladium tetrakis(triphénylphosphine).⁹⁵

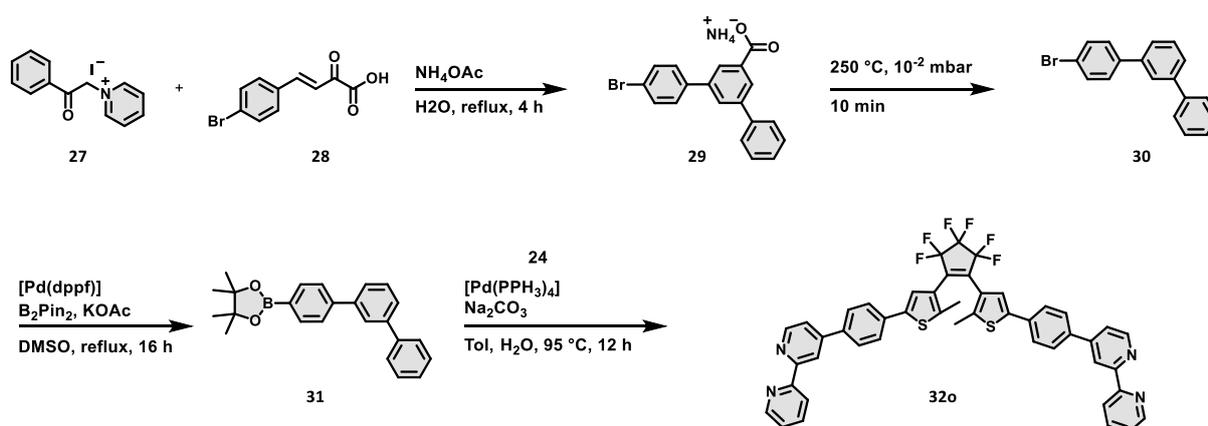


Figure 202 : Schéma de synthèse du ligand **32_o**.

Les structures de tous ces composés ont été confirmées par spectroscopie RMN (1H , ^{13}C , ^{19}F) et par spectrométrie de masse.

II. Etude des propriétés de photocommutation du ligand **32**

Les propriétés de photocommutation du ligand **32_o** ont été étudiées par spectroscopie UV-Vis. Cette étude a été réalisée en solution dans l'acétonitrile sous atmosphère inerte. Les spectres UV-Vis enregistrés des deux formes sont représentés ci-dessous (**Figure 203**).

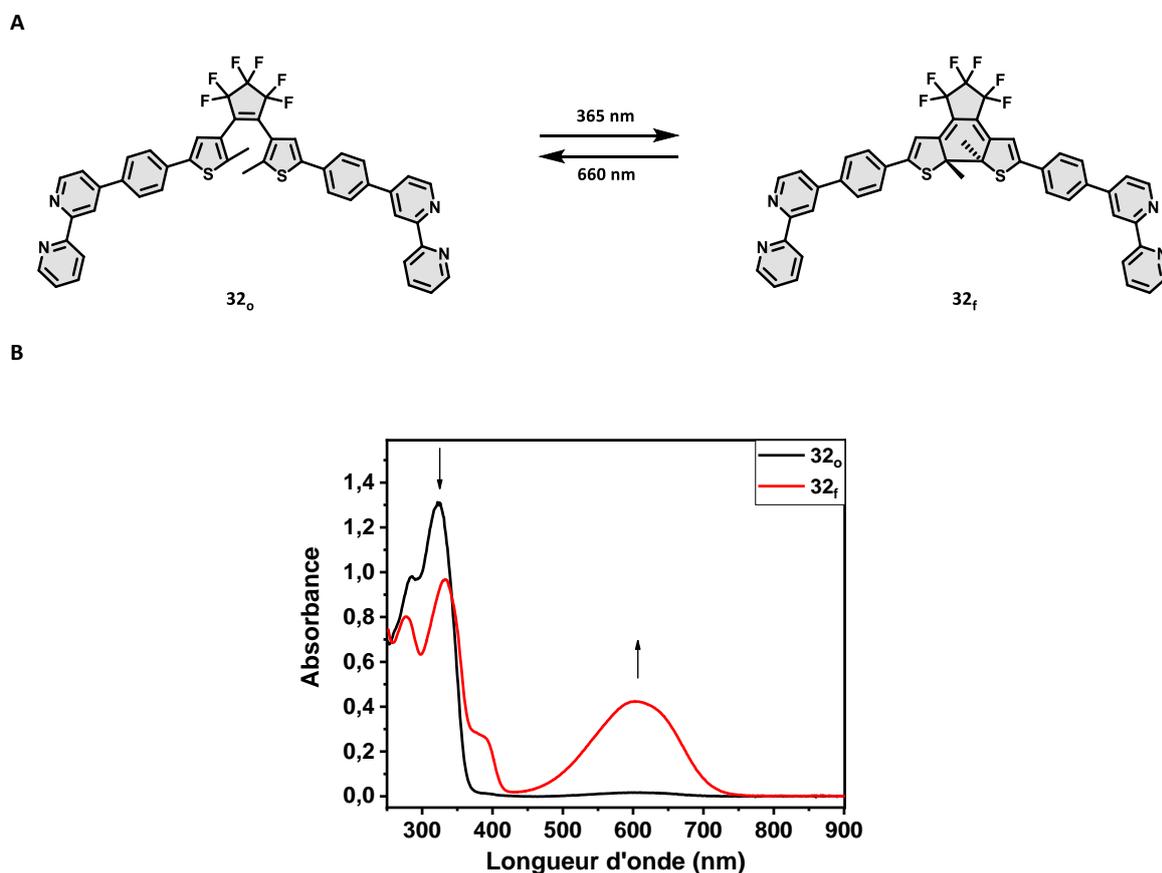


Figure 203 : A) Réaction de photoisomérisation de couple **32_o/32_f**, B) spectres UV-Vis du composé **32_o** (noir) et **32_f** (rouge) enregistrés dans l'acétonitrile à 25 °C (0,02 mM).

Le spectre UV-Vis de la forme ouverte du ligand **32_o** se caractérise par la présence de deux bandes d'absorption électroniques situées vers 285 et 322 nm et associées aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$, des unités bipyridines et du cœur photochrome. Lors de l'irradiation de la forme ouverte à 365 nm, l'intensité des bandes d'absorption situées dans le domaine UV diminuent en intensité au profit de l'apparition de nouvelles bandes situées vers 400 et 600 nm et attribuées à la forme fermée **32_f** (**Figure 203**). La réaction de photocyclisation n'est pas totale. En effet, un état photostationnaire de 96% a été atteint après irradiation à 365 nm pendant 2 min (mesure par RMN). La réaction retour a été effectuée en irradiant la forme fermée **32_f** avec de la lumière visible à 590 nm pendant 20 min, permettant ainsi de générer le spectre initial. Cependant,

aucun retour thermique n'a été observé à température ambiante, ce qui indique une bonne stabilité thermique de la forme fermée **32_f**.

Les rendements quantiques des réactions photoinduites ont été estimés en utilisant la méthode cinétique. Pour la réaction de cyclisation, l'efficacité quantique a été estimée à 65% à 365 nm, une valeur comparable à celle trouvée par actinométrie (74% (334 nm)).⁹⁵ Concernant la réaction retour, son rendement quantique a été estimé à 0,82% à 590 nm.

III. Synthèse et caractérisation des nanofeuilles de coordination photochromes

III.1 Préparation des nanofeuilles de coordination

Après avoir vérifié les propriétés de photocommutation du ligand **32**, nous avons utilisé ce dernier pour l'élaboration des polymères de coordination à base de l'ion métallique Fe^{2+} et Co^{2+} . Les films souhaités ont été préparés selon le protocole décrit par Nishihara et ses collaborateurs.¹⁵

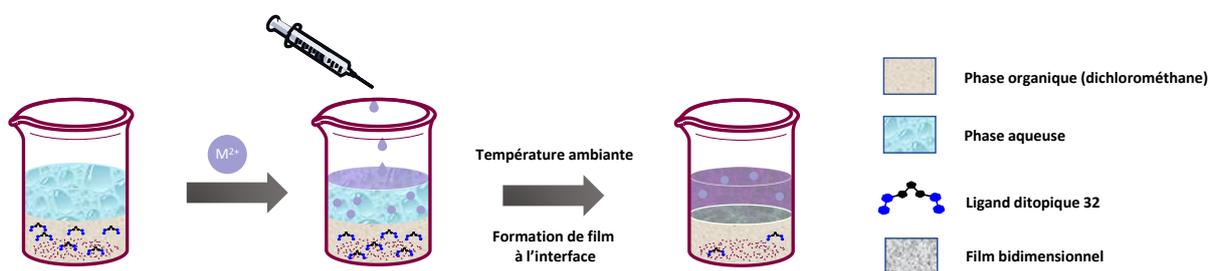


Figure 204 : Mode opératoire de préparation de film mince de polymères de coordination.

Le procédé est le suivant : dans un bécher de diamètre 4 cm, une solution de ligand (0,1 mM) dans 10 mL de dichlorométhane est ajoutée à 10 mL d'eau distillée. Le mélange est laissé à décanter pendant 2 h, puis une solution de $\text{M}(\text{BF}_4)_2$ (50 mM) dans 10 mL d'eau distillée a été ajoutée goutte à goutte à la phase aqueuse. Après 24 heures, le film du polymère de coordination est formé à l'interface eau/dichlorométhane. La phase aqueuse est remplacée par de l'eau distillée, ensuite les deux phases organiques et aqueuses sont éliminées. Le film formé de couleur bleu est ensuite lavé avec 10 mL d'éthanol : dichlorométhane 1 : 1 (v :v), puis déposé sur un substrat ITO à l'aide d'une pince et séché (**Figure 204**). Ces polymères sont insolubles dans l'eau, l'éther et dans l'éthanol ce qui indique la formation d'un réseau de coordination. La

formation de nanofeuilles de coordination a été confirmée par différentes techniques spectroscopiques, microscopiques et électrochimiques.

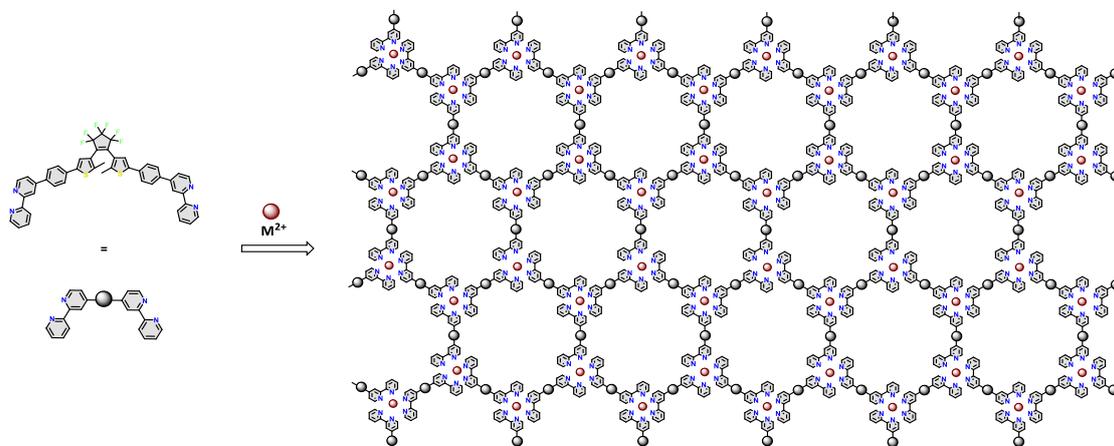


Figure 205 : Schématisation de la réaction de complexation du ligand 32o en présence du métal M²⁺ et formation de nanofeuilles de coordination.

III.2 Caractérisation par AFM des nanofeuilles de coordination [32oFe²⁺]/ITO

Les nanofeuilles de coordination [32oM²⁺]/ITO préparés ont été étudiées par microscopie de force atomique afin de déterminer leur épaisseur. Les images AFM des films des polymères [32oFe²⁺]/ITO et [32oCo²⁺]/ITO sont représentées ci-dessous (**Figure 206**).

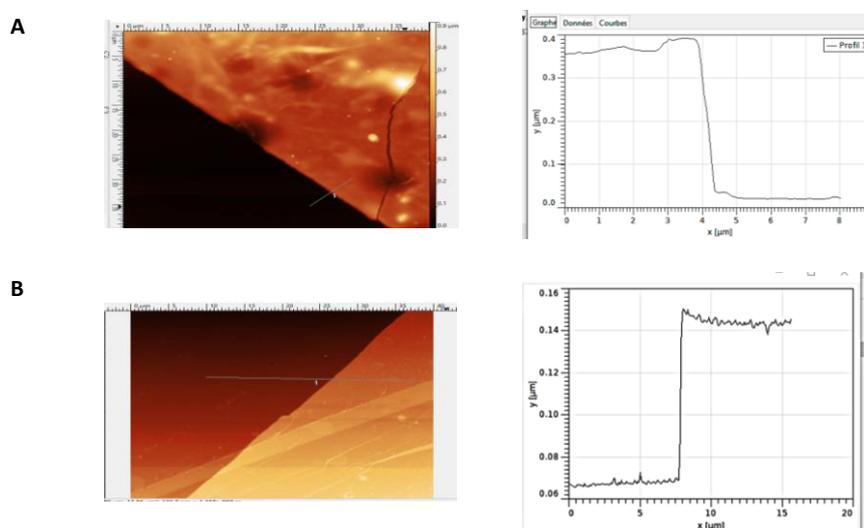


Figure 206 : Images AFM obtenues pour des nanofeuilles de coordination (à droite) tracé d'épaisseur de films (à gauche), pour A) [32oFe²⁺]/ITO , B) [32oCo²⁺]/ITO.

Les analyses par AFM de nanofeuilles [32oFe²⁺] et [32oCo²⁺] déposés sur un substrat ITO, ont montré des surfaces extrêmement homogènes avec des rugosités de l'ordre du nanomètre pour des épaisseurs d'environ 60 et 350 nm pour les polymères de [32oCo²⁺] et [32oFe²⁺] (**Figure 206**), respectivement.

III.3 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par spectroscopie de photoélectrons X

Afin de déterminer la composition chimique des nanofeuilles de coordination préparées, des analyses par spectroscopie de photoélectrons X ont été réalisées sur les films de coordination $[32_o\text{Fe}^{2+}]$ et $[32_o\text{Co}^{2+}]$ déposés sur un substrat ITO. Les spectres obtenus sont représentés ci-dessous (**Figure 207**), ainsi que les données d'énergie de liaison des différents éléments (**Tableau 20**).

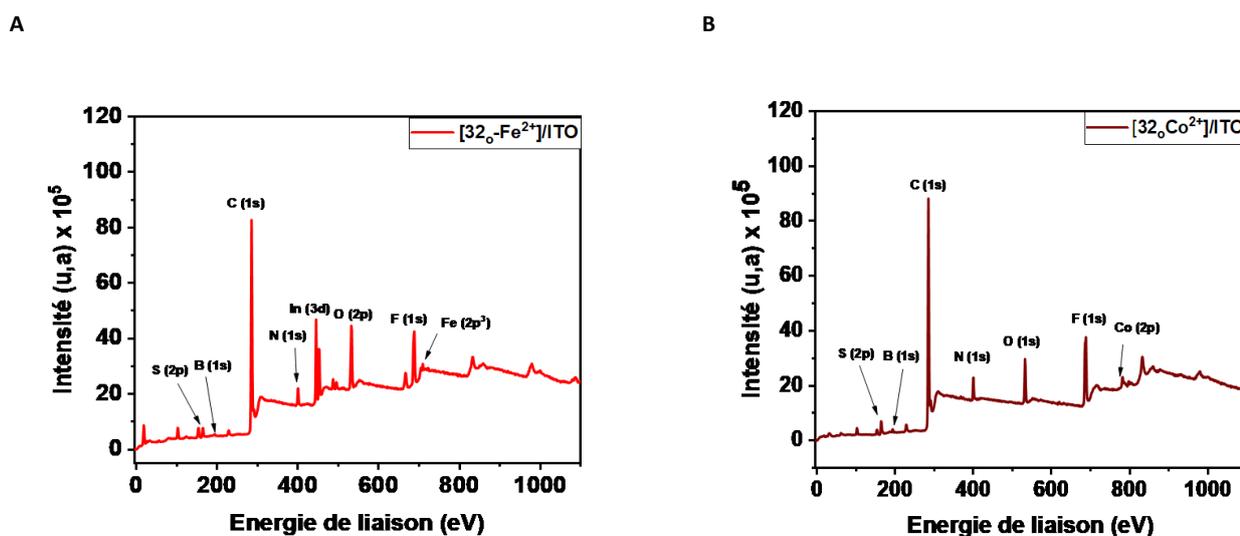


Figure 207 : Spectres XPS des nanofeuilles de coordination A) $[32_o\text{Fe}^{2+}]$ et B) $[32_o\text{Co}^{2+}]$.

Tableau 20 : Energie de liaison et composition chimique obtenue par XPS pour les nanofeuilles de coordination $[32_o\text{Fe}^{2+}]/\text{ITO}$ et $[32_o\text{Co}^{2+}]/\text{ITO}$.

Eléments	$[32_o\text{Fe}^{2+}]/\text{ITO}$		$[32_o\text{Co}^{2+}]/\text{ITO}$	
	Energie de liaison (eV)	Composition atomique (%)	Energie de liaison (eV)	Composition atomique (%)
B (1s)	193,66	1,46	193,65	2,06
C (1s)	284,81	70,37	284,90	70,34
Co (2p)	---	---	781,17	1,02
F (1s)	687,75	10,61	687,69	13,31
Fe (2p ³)	708,88	0,29	---	---
In (3d)	444,78	0,15	---	---
N (1s)	400,00	3,66	399,76	4,24
O (1s)	532,47	12,04	532,44	6,66
S (2p)	164,23	1,57	164,10	2,37

Dans les spectres XPS obtenus pour les deux polymères, on remarque la présence des signaux caractéristiques des atomes de C (1s), N (1s), F (1s) et le S (2p), présents dans le ligand **32_o**. De plus, on observe la signature de l'élément B (1s) ce qui indique la présence de l'anion BF₄⁻, ainsi que la signature caractéristique des éléments In (3d) et O (1s) présents dans le substrat ITO. Par ailleurs, on peut différencier les deux spectres par la présence du pic de l'élément Fe (2p³) dans le cas des nanofeuilles de coordination [**32_oFe²⁺**] et de Co (2p) pour les nanofeuilles de [**32_oCo²⁺**] (**Figure 207**).

III.4 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par spectroscopie UV-Vis

Les nanofeuilles de coordination préparées de type [**32Fe²⁺**] ont été caractérisées par spectroscopie UV-Vis. La photoactivité des assemblages [**32Fe²⁺**] a été évaluée en irradiant les films à 365 et 617 nm. La (**Figure 209**) représente le changement du spectre UV-Vis obtenu lors de la réaction de photoisomérisation des nanofeuilles [**32Fe²⁺**].

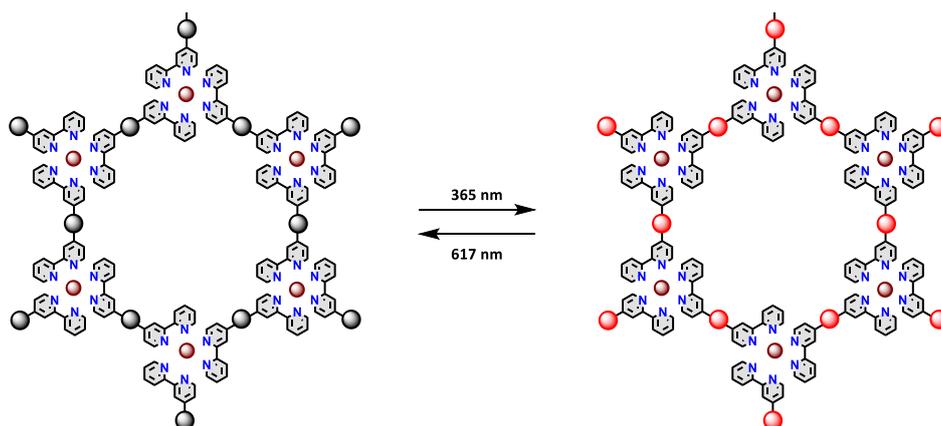


Figure 208: Schéma représentatif de la réaction de photoisomérisation des nanofeuilles de coordination

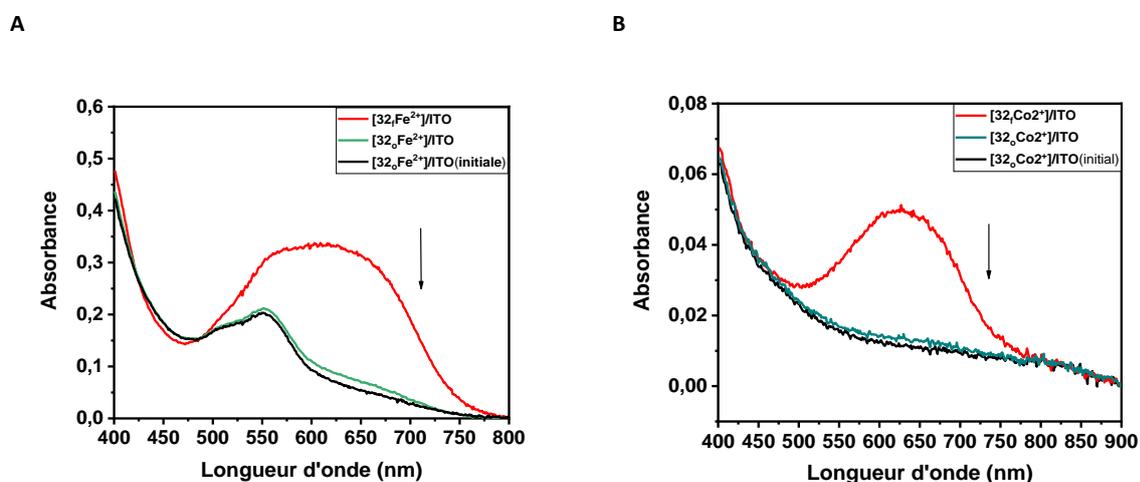


Figure 209 : Spectres UV-Vis des nanofeuilles à base de polymères de coordination A) [32_oFe²⁺]/ITO (noir), et [32_oFe²⁺]/ITO (rouge), B) [32_oCo²⁺]/ITO (noir) et [32_oCo²⁺]/ITO (rouge).

Le spectre UV-Vis de la forme ouverte $[32_o\text{Fe}^{2+}]$ est caractérisé par la présence d'une bande d'absorption située vers 550 nm et attribuée à la transition MLCT, caractéristique de la formation de liaison de coordination entre le ligand 32_o et le centre métallique Fe^{2+} (**Figure 209A**). Dans le cas du Co^{2+} , aucun maximum d'absorption n'est visible dans la gamme spectrale située entre 400-800 nm. Au cours de l'irradiation à 365 nm, l'apparition d'une large bande d'absorption située vers 630 nm, caractéristique de la forme fermée de polymères de coordination $[32_f\text{Fe}^{2+}]$ et $[32_f\text{Co}^{2+}]$. Au bout de 5 min d'irradiation, la conversion maximale est atteinte et aucune modification sur le spectre UV-Vis n'est enregistrée (**Figure 209**).

Le processus de la réaction retour de $[32_f\text{Fe}^{2+}]$ et $[32_f\text{Co}^{2+}]$ a été également étudié en soumettant l'isomère fermé à une irradiation lumineuse à 617 nm (**Figure 209**). Après une heure d'irradiation à 617 nm, on observe la diminution progressive de l'intensité de la bande caractéristique de la forme fermée située vers 630 nm. De plus, bien que la conversion maximale soit atteinte après une longue irradiation, nous n'avons pas obtenu le spectre initial. En se basant sur l'intensité des bandes, nous estimons alors un taux de conversion de la réaction retour d'environ 90 et 95 % respectivement pour les nanofeuilles de Fe^{2+} et Co^{2+} . De façon similaire au ligand, les nanofeuilles de coordination $[32_f\text{Fe}^{2+}]$ et $[32_f\text{Co}^{2+}]$ n'affichent aucune réaction retour par voie thermique, indiquant une grande stabilité thermique de leurs formes fermées. Même si ce système ne commute pas de façon quantitative entre ces deux formes photoactives, il affiche une bonne réversibilité de la réaction de photocommutation et une grande stabilité vis-à-vis des cycles d'irradiation (**Figure 210**).

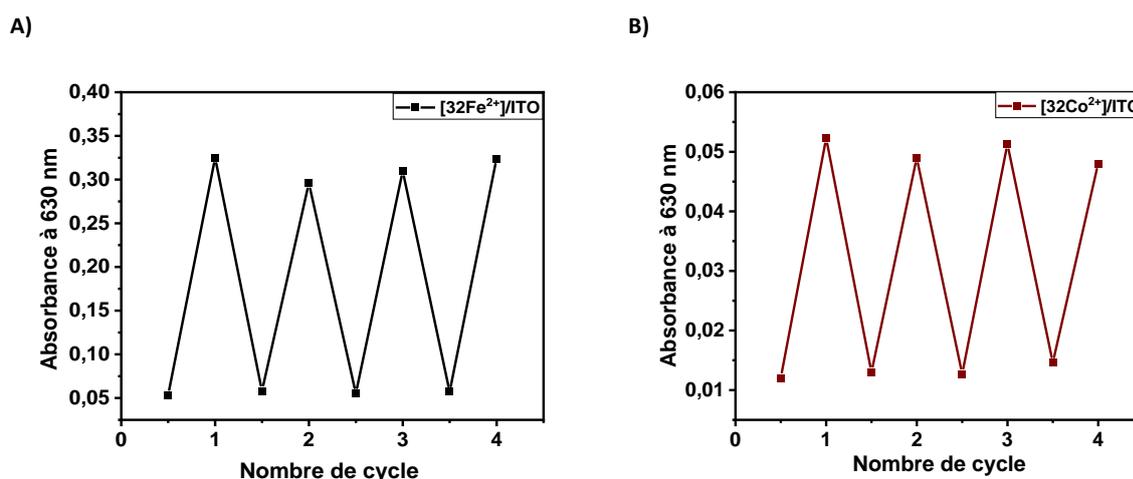


Figure 210 : Suivi de l'absorbance à 630 nm du système lors de 4 cycles consécutifs pour les systèmes A) $[32_o\text{Fe}^{2+}]/[32_f\text{Fe}^{2+}]$ et B) $[32_o\text{Co}^{2+}]/[32_f\text{Co}^{2+}]$ (irradiation à 365 nm pendant 5 min et 617 nm pendant 1 heure).

III.5 Caractérisation des nanofeuilles de coordination par électrochimie

Les propriétés électrochimiques des nanofeuilles moléculaires $[32_0\text{Fe}^{2+}]/\text{ITO}$ ont été étudiées et caractérisées par voltampérométrie cyclique en utilisant le nitrate de potassium dans l'eau (3 M) comme électrolyte support, et une électrode ($\text{Ag}^+|\text{Ag}$) comme électrode référence. Les courbes de voltampérométrie cyclique enregistrées à différentes vitesses de balayage sont représentées dans la (Figure 211A). La réponse électrochimique des nanofeuilles de coordination $[32_0\text{Fe}^{2+}]/\text{ITO}$ est caractérisée par la présence d'une signature réversible à $E_{1/2} = 1,1$ V ($v = 100$ mV/s) assignée au processus redox du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. La figure (Figure 211B) représente le tracé de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage. On remarque une augmentation linéaire en intensité du courant avec la vitesse de balayage, ce qui suggère que le transfert des électrons n'est pas limité par la diffusion (Figure 211B).⁸¹

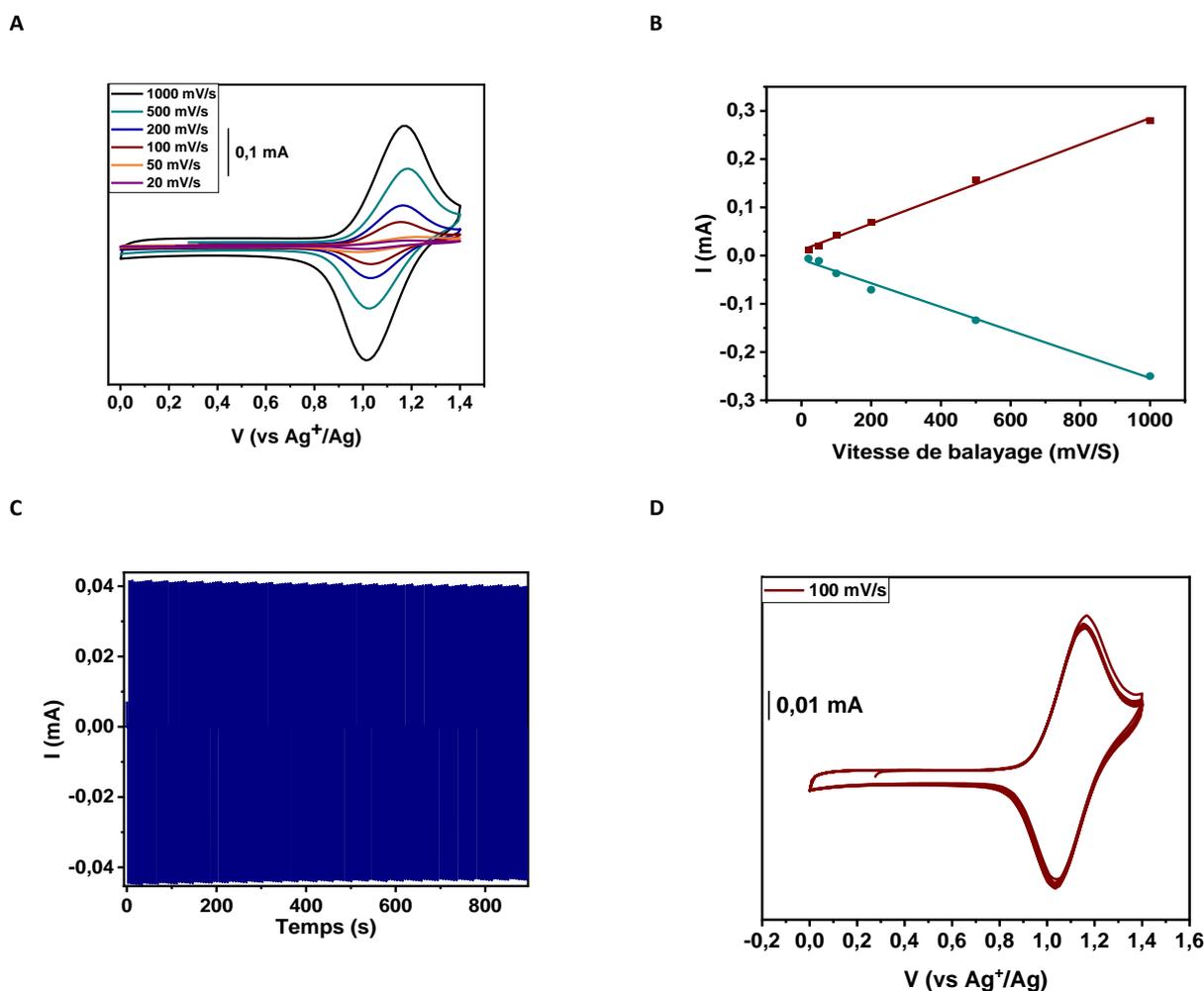


Figure 211 : A) Courbes de voltampérométrie cyclique de nanofeuilles $[32_0\text{Fe}^{2+}]$ enregistrées à 1 V/s (noir), 0,5 V/s (vert), 0,2 V/s (bleu), 0,1 V/s (marron), 0,05 (orange), 0,02 V/s (violet) dans l'eau+ KNO_3 (3 M), (électrode de travail : ITO (1 cm x 0,3 cm), électrode de référence : un fil d'argent, électrode auxiliaire : un fil de platine), B) tracé de l'intensité du courant en fonction de la vitesse de balayage pour la réaction d'oxydation (marron) et réduction (vert), C) modulation de l'intensité du courant en fonction de temps, d) courbes de voltampérométrie cycliques enregistrées à 100 mV/s pendant 10 cycles.

La stabilité et la réversibilité de film [32_0Fe^{2+}]/ITO ont été également testés en enregistrant plusieurs cycles de voltampérométrie cyclique et en suivant l'intensité du courant anodique et cathodique (**Figure 211C**). Les résultats obtenus affichent une réversibilité de la réaction d'oxydoréduction même après 150 cycles d'oxydation/réduction. On remarque également que l'intensité du courant reste stable et constante le long des cycles d'analyse réalisés, ce qui prouve une bonne stabilité et reproductibilité du processus d'oxydoréduction (**Figure 211D**).

Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre constitue une ouverture vers des nanofeuilles de coordination photochromes. Ces polymères multifonctionnels associent au sein de leur structures une unité photochrome et un complexe de coordination apportant des propriétés d'oxydoréduction additionnelles. Ces édifices moléculaires ont été construits par autoassemblage entre les unités de coordination de type bipyridine et les centres métalliques Fe^{2+} et Co^{2+} . Les nanofeuilles de coordination préparées ont été caractérisées par de techniques spectroscopiques, électrochimiques et par AFM, confirmant ainsi leur structure. Ces matériaux affichent des propriétés de photoisomérisation avec des taux de conversion quasi quantitatifs, une excellente stabilité thermique et une bonne reproductibilité et photorésistance. Les nanofeuilles à base de l'ion Fe^{2+} ont été également étudiées par des techniques électrochimiques ce qui confirme également l'activité électrochimique de ce système.

Des études électrochimiques complémentaires devront être réalisées afin de montrer le caractère électrochrome de ces matériaux pour parvenir à des systèmes multifonctionnels et multiadressables. Ainsi, ces études électrochimiques devront être étendues et évaluées sur les nanofeuilles à base de cobalt. Finalement, il serait intéressant de tester les propriétés électroniques de ces systèmes pour leur intégration dans des dispositifs électroniques.

Conclusion et perspectives

Les travaux présentés au cours de cette thèse s'inscrivent dans le domaine des matériaux moléculaires photochromes multifonctionnels pour des applications en optoélectronique. Un travail multidisciplinaire associant des techniques de synthèse organique et inorganique, de caractérisations et de conception de matériaux moléculaires a été entrepris. L'objectif visé a été d'associer une unité photochrome de type dithiényléthène à des unités fonctionnelles telles que des hydrocarbures polycycliques aromatiques ou des polymères de coordination, pour fabriquer des matériaux originaux aux propriétés modulables.

Dans un premier lieu, de nouveaux systèmes photochromes portés par un noyau phénanthrène et fonctionnalisés en différentes positions par des unités pyridines et *N*-méthylpyridiniums ont été synthétisés et caractérisés en solution. Ces systèmes ont montré des propriétés de photocommutation similaires, avec toutefois une stabilité thermique de la forme fermée bien distincte. En effet, lorsque l'unité photochrome est décorée par des unités électroattractrices, la stabilité thermique de la forme fermée se retrouve fortement perturbée. L'étude électrochimique des dérivés dithiényléthènes fonctionnalisés par des unités *N*-méthylpyridiniums a montré que ces systèmes peuvent également être stimulés réversiblement par voie électrochimique. Dans la continuité de ce travail, des systèmes supramoléculaires impliquant des dérivés photochromes disubstitués par des unités pyridines ont été préparés. Les structures cristallographiques de deux polymères de coordination à base de cuivre et de zinc (**Figure 212**) ont été obtenues, leur caractérisation physico-chimique est en cours. En effet, ces systèmes offrent des potentialités pour la capture de petites molécules, la séparation de gaz²⁸² et le stockage d'énergie²⁸³ en tant que matériaux poreux photostimulables.

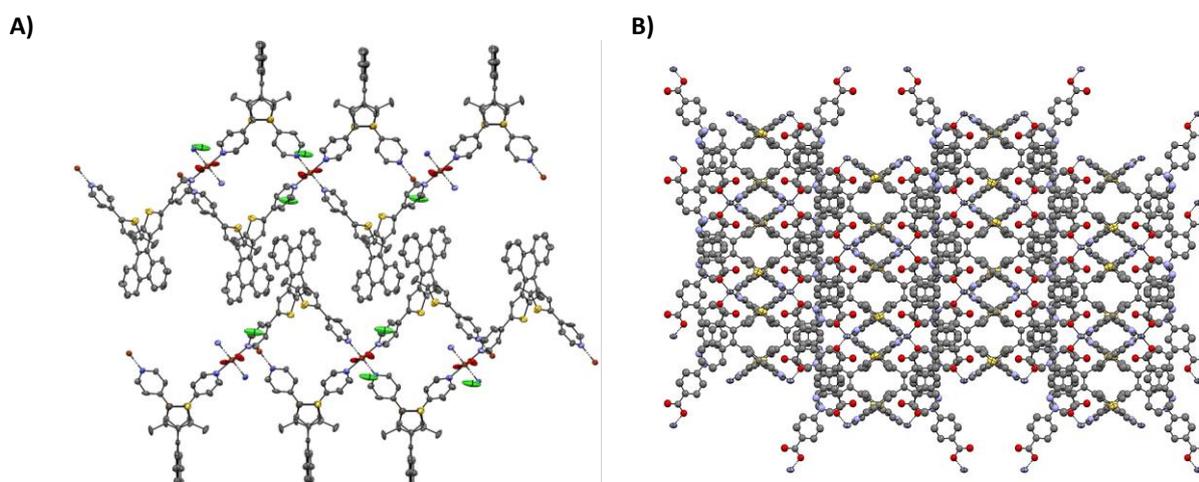


Figure 212 : Structures cristallographiques de polymères de coordination A) à base de cuivre (II) B) à base de Zinc (II)

Le deuxième chapitre présente les travaux concernant les dérivés de dithiénylpyrène. La synthèse, puis l'étude de trois dérivés des dithiényléthènes portés par un cycle pyrène et fonctionnalisés par des unités pyridines et *N*-méthylpyridiniums ont été réalisées. Nous avons pu, grâce à l'encombrement stérique généré par le cycle pyrène, séparer deux atropoisomères qui présentent une photoactivité bien distincte. Par la suite, un dérivé dithiénylpyrène portant quatre unités *N*-méthylpyridiniums sensibilisable par voie électrochimique a été investigué. Des études de modélisation moléculaire sont en cours, afin de rationaliser ces résultats expérimentaux.

Une partie de ce travail, a été mettre en évidence ces molécules photochromes pour des applications dans des dispositifs électroniques. Pour cela, le dérivé dithiénylphénanthrène dont le cœur photochrome est fonctionnalisé par deux unités pyridines a été utilisé pour élaborer une jonction moléculaire de type métal-molécule-métal. Les mesures de conductance moléculaire réalisées sur ce système, ont révélé une photomodulation de la longueur moléculaire de la jonction sans affecter la conductance des deux isomères. Cet effet original confère à ce système la propriété d'actionneur moléculaire photoactivable. Ces études devront être étendue aux autres dithiénylphénanthrène et dithiénylpyrène.

Dans la perspective de ces premiers résultats encourageante, un grand travail reste à fournir notamment en ce qui concerne l'amélioration des propriétés de photocommutation de ces systèmes ainsi que la stabilité thermique de leurs formes fermées. L'utilisation de systèmes π -conjugués faiblement aromatiques pourrait contribuer à l'amélioration de ces deux points (**Figure 213**). Ainsi, l'utilisation de systèmes π conjugués moins émissifs (tel que le paracyclène²⁸⁴ ou l'acénaphthalène²⁸⁵) pourrait diminuer la compétition entre la désactivation radiative et la photoisomérisation à l'état excité, augmentant de fait le rendement quantique d'isomérisation.

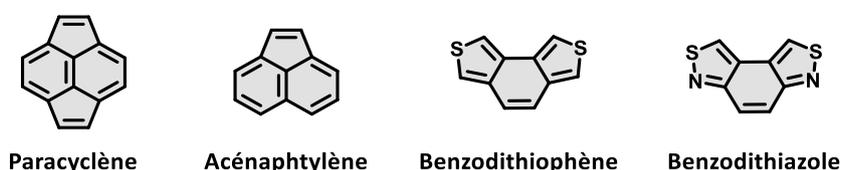


Figure 213 : Structures de systèmes cycliques π conjugués présentant une faible énergie de stabilisation aromatiques

Dans la deuxième partie de ce travail, la thématique de polymères de coordination photochromes a été abordée. Dans un premier temps, nous avons préparé et étudié un ligand organique ditopique associant l'unité dithiénylène, de type phénanthrène et deux groupements terpyridines capables de complexer des métaux de transition tel que le fer (II), le cobalt (II) et le zinc (II). Les différents polymères de coordination obtenus en solution *via* l'auto-assemblage ne présentent aucune propriété de photocommutation, probablement en raison d'une inhibition de l'énergie de l'état excité par les centres métalliques. Par la suite, ces polymères de coordination ont été mis en œuvre pour la conception de matériaux fonctionnels. Des films minces à base de métallopolyères ont été préparés en utilisant la technique de dépôt couche par couche. Si ces systèmes sont photochimiquement inactifs, l'hystérésis de la conductivité mesurée dans ces jonctions moléculaires de type GaO_x/EGaIn-[**210**Fe²⁺]_n-ITO est remarquable, permettant à ces fils moléculaires de présenter plusieurs états de conductivité (ON et OFF). Ce comportement inattendu méritera d'être étudié plus en détail et son étude soit élargie à d'autres polymères de coordination de cobalt et zinc.

Par la suite, nous nous sommes focalisé sur l'étude d'un ligand photochrome à base de perfluorocyclopentène fonctionnalisé par deux unités de coordination de type terpyridines, ainsi qu'à son correspondant polymère de coordination de fer (II). La caractérisation de ce dernier système en solution a révélé des propriétés de photocommutation et électrocommutation intéressante, applicable à la conception de matériaux multifonctionnels et multiactivables : nous avons montré que ce matériau est capable de s'isomériser réversiblement entre cinq états stables par voie photochimique et électrochimique. Finalement, ces assemblages ont été utilisés pour la conception de circuits logiques comportant plusieurs types d'entrées et de sorties. L'intégration d'autres métaux de transition redox actifs tel que le cobalt et le cuivre pourrait élargir le champ d'application de ces systèmes (**Figure 214**). Par la suite leurs études de commutation à l'état solide, sous forme de couches minces, pourraient ouvrir le champ des applications pour ce type de composés.

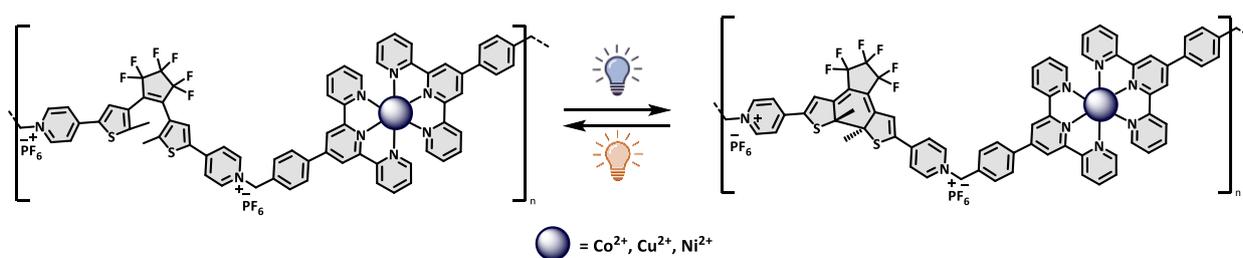


Figure 214 : Polymères de coordination photochromes à base de métaux de transitions.

La dernière partie de ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude de nanofeuilles de coordination photochromes à base d'ion métallique Fe^{2+} et Co^{2+} et d'un ligand dithiényléthènes portant deux unités phénylbipyridines. Ces systèmes d'une centaine de nanomètres ont montré une bonne réversibilité de la réaction de photocommutation à l'état solide, avec une excellente reproductibilité et stabilité thermique. En plus d'être photochromes, les nanofeuilles de coordination à base de fer (II) ont montré également des propriétés d'électrocommutation. A ce stade, il reste à valider le comportement électrochrome de ces matériaux en réalisant une étude spectro-électrochimique. Le but ultime serait leur déposition sur des dispositifs, comme des peignes interdigités, afin d'évaluer leurs propriétés de transport et d'envisager leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Experimental Part

I. Experimental Conditions and instrumentation.

I.1 General methods

All experiments were carried out under normal atmosphere, unless otherwise stated. All reaction flasks were equipped with magnetic stirring bar and reflux condenser if necessary. Reaction under inert atmosphere were performed in a Schlenk flask dried under vacuum, with a heat gun (~ 400 °C), then cooled to room temperature under argon atmosphere. Reaction were monitored by Thin-Layer Chromatography (TLC) plate (Kieselgel 60F254 - 0.2 mm). TLC plates were eluted in a closed beaker. The detection of compound on TLC plate was visualized using ultraviolet light ($\lambda = 254$ nm, 7 W) or a chamber with iodine on silica. Silica (15-40 μm , 60 Å) was employed for dry column vacuum chromatography.²⁸⁶ Nomenclature used for the experimental part is the IUPAC nomenclature generated with ChemDraw 20.

I.2 Solvents and reagents

All solvents were purchased and used as received except THF and 1,4-dioxane that were distilled over Na/Benzophenone under argon atmosphere. DMSO was dried under argon upon storage on freshly activated 3 Å molecular sieves. Triethylamine was distilled over CaH_2 . *n*-Buli and *tert*-Buli were titrated by using a solution of butanol in toluene (1M) and 1.10-phenanthroline. Water was purified by reverse osmometry with an Elgastat purification system (5 M Ω .cm). Organic and inorganic reagents used in all procedures described below were purchased from Aldrich, Acros, Fluorochem or Alfa Aesar and used without further purification. All evaporations were performed under reduced pressure with a rotary evaporator, and all organic extracts were washed with water and dried over anhydrous MgSO_4 or Na_2SO_4 . Silica gel used for dry column vacuum chromatography, refers to Merck silica gel 15-40 μm . Indium Tin Oxide (ITO) coated glass (30 Ω on glass 1.1 mm, precut 10 x 30 mm) was purchased from SOLEM S.A

I.3 Spectroscopy and Spectrometry

I.3.1 Nuclear magnetic resonance

All NMR spectra were recorded on Bruker Avance 400 or 500 MHz spectrometers at 25 °C in CDCl_3 , CD_3CN , DMF-D_7 or DMSO-D_6 (~3 mg mL^{-1} , total volume = 0.5 mL) using residual protonated solvent signals as internal standard for ^1H and ^{13}C spectra (^1H : δ (CHCl_3) = 7.26 ppm, ^1H : δ (CD_3CN) = 1.94 ppm, ^1H : δ (DMF-D_7) = 2.75, 2.92 and 8.03 ppm, ^1H : δ (DMSO-D_6) = 2.5 ppm and ^{13}C : δ (CDCl_3) = 77.16 ppm, ^{13}C : δ (CD_3CN) = 1.3 ppm and 118.2 ppm, ^{13}C : δ (DMF-D_7) = 29.76, 34.89 and 163.15 ppm, ^{13}C : δ (DMSO-D_6) = 39.5 ppm or CFCl_3 and

H₃PO₄ as external standard for ¹⁹F and ³¹P spectra (δ (CFCl₃) = 0 ppm and δ (H₃PO₄) = 0 ppm. Coupling constants values (J) are given in hertz and chemical shifts (δ) in ppm. The abbreviation used are s = singlet, d = doublet, t = triplet, qua = quadruplet, qui = quintet, dd = doublet of doublet, m = multiplet, dt = doublet of triplet, hept = heptet.

I.3.2 Mass spectrometry analysis

Mass spectrometry analyses performed by mass spectrometry service of ICMG (Institute de Chimie Moléculaire de Grenoble) with an Esquire 3000 Plus (Bruker Daltonics). The employed technique was electrospray ionisation. High-resolution mass spectrometry (HRMS) analyses were carried out at ICMG on THERMO SCIENTIFIC LTQ Orbitrap XL using ESI mode.

I.3.3 Infrared Spectroscopy

Infrared spectra (IR) were recorded on a Nicolet Impact-400 Fourier transform infrared spectrometer using ATR Attenuated Total Reflexion mode. The absorption frequency are given in cm⁻¹, and only the strongest absorptions are given.

I.3.4 UV-Vis spectroscopy

UV-Vis spectroscopy spectra were recorded using a Varian Cary 50 Scan UV-Visible spectrophotometer with temperature controller. The scans over the spectral range from 250 - 800 nm were carried out in 1 cm path length quartz cells.

I.3.5 Emission spectroscopy

Emission spectra were recorded in CH₃CN or DMF at room temperature on an Edinburgh FLS1000 fluorescence spectrometer. Samples were placed in 1 cm path length quartz cells. Luminescence lifetime measurements were performed after irradiation at $\lambda = 405$ nm and obtained by the second harmonic of a titanium: sapphire laser (picosecond Tsunami laser spectra physics 3950-M1BB and 39868-03 pulse picker doubler) at 800 kHz repetition rate. Fluorotime 200 from AMS technologies was used for the decay acquisition. It consists on a GaAs microchannel plate photomultiplier tube (Hamamatsu model R3809U-50) followed by a time-correlated single-photon counting system from Picoquant (PicoHarp300). The ultimate time resolution of the system is close to 30 ps. Luminescence decays were analysed with Fluofit software available from Picoquant.

Emission quantum yields were measured under argon at room temperature in acetonitrile dimethylformamide using actinometry method. Pyrene in cyclohexane in an air equilibrated solution was used as quantum yield standard ($\Phi = 0.32$) according to the **Equation 8**:

$$\Phi_s = \Phi_{ref} \times \left(\frac{I_s}{I_{ref}}\right) \times \left(\frac{A_{ref}}{A_s}\right) \times \left(\frac{\eta_s}{\eta_{ref}}\right)^2 \quad \text{Equation 8}$$

Where s and ref represent the sample and the reference respectively, I is the integrated photoluminescence spectral profile, A is the absorbance at the excitation wavelength and η is the refractive index of the solvent.

I.3.6 Transient absorption spectroscopy

Transient absorption spectra were acquired using a LP920K system from Edinburgh Instruments. Excitation was carried out from the third-harmonic (355 nm) of a Brilliant-Quantel Nd:YAG Laser at 6 Hz. A Xe900 pulsed Xenon Lamp was used as probe source. The photons were dispersed using monochromator, transcribed by a R928 (Hamamatsu) photomultiplier and recorded on a TDS3012C (Tektronix) oscilloscope.

I.3.7 X-ray photoelectron spectroscopy

XPS measurements were performed by XPS-UPS service of ITODYS laboratory (Université Paris cité) using a Thermofischer Scientific K alpha+system equipped with a microfocused and monochromatic Al Ka X-ray source (1486.6 eV). A 400 μm diameter X-ray beam was used at 20 mA \times 15 kV. The X-ray spot size was 500 μm . The spectra were acquired in the constant analyzer energy mode with pass energies of 150 and 40 eV for the survey and the narrow regions, respectively. Automatic charge compensation was achieved with an electron flood gun combined with an argon partial pressure. For sputtering operations, the K Alpha system is equipped with a $(\text{Ar})_n^+$ gas cluster ion beam (GCIB), Monoatomic Gas Cluster Ion Source (MAGCIS)TM. The MAGCIS source is mounted at an angle of 60° to the sample normal. The ion beam area is 1.4x2.8 mm² and, to avoid crater edge effects, an X-ray spot diameter of 400 μm was used for XPS analysis. “Avantage” Software, used for data acquisition and processing, calibration, and surface composition determination.

I.4 Irradiation procedure

The irradiation experiments were carried out in solution under inert atmosphere. The irradiations were performed in a quartz cuvette. The analytical UV/Vis-spectroscopy was performed on a Cary 50 or Cary 60 spectrometers equipped with a thermostatic cell holder at 25 °C if not stated otherwise. The UV light irradiations were carried out at room temperature using a hand-held chromatography lamp (7W) with a wavelength 254 nm or 366 nm or a THORLAB mounted Led 365 nm (M365L3), Led Output power 880 mW / 1290 mW, Bandwidth: 9 nm, Forward voltage : 3.85 V. The visible irradiation was performed with a THORLAB mounted Led:

- **530** nm (M530L4), Led Output power: 370 mW/ 480 mW, Bandwidth: 35 nm, Forward voltage: 3.6 V.
- **590** nm (M590L4), Led Output power: 230 mW/ 300 mW, Bandwidth: 15 nm, Forward voltage: 2.5 V.
- **617** nm (M617L3), Led output power: 660 mW/ 650 mW, Bandwidth: 18 nm, Forward voltage: 2.2 V.
- **660** nm (M660L4), Led Output power: 940 mW/ 1050 mW, Bandwidth: 20 nm, Forward voltage: 2.6 V.

The conversion between the open and the closed forms was analysed from UV-Vis and NMR experiments. The photo-stationary state was determined when no evolution was observed in the UV-Vis or NMR spectra. The ratio between the open and closed forms was determined by ¹H NMR from the relative integration of their characteristic peaks of the methyl groups. This ratio was also determined using UV-Vis spectroscopy using Fischer method.¹⁹²

The photostationary state was attained by irradiating two samples at the same concentration at 365 nm and 313 nm. The photostationary state was calculated according the **Equation 9**:

$$\alpha_2 = \frac{\frac{A_1}{D_1} - \frac{A_2}{D_2}}{1 + \frac{A_1}{D_1} - n(1 + \frac{A_2}{D_2})} \quad \text{Equation 9}$$

When α denote the conversion between the closed and the open form, A is the observed change in the optical density at wavelength of irradiation, D is the optical density at the irradiation wavelength, n is the ratio between the conversion at two wavelength of irradiation $n = \alpha_1 / \alpha_2$ and I and 2 denote the wavelength of irradiations.

The fatigue resistance was studied by UV-Vis spectroscopy. Spectra were recorded upon repeated irradiation cycles in the visible and UV or visible region alternatively, up to 10 cycles.

I.5 Photo-isomerisation Quantum Yield

The isomerisation quantum yields were calculated using the kinetic model developed by Maafi¹⁹³. The kinetic parameters of the photo-conversion reaction from the open to the closed forms or from the closed to the open forms were estimated by UV-Vis spectroscopy experiments. All the samples were placed in 1 cm optical path UV-Vis quartz (10^{-4} - 10^{-5} M, 3 mL, 293 K) and were irradiated under stirring and under argon with a monochromatic LED UV light (365 nm) and visible light (530nm, 590 nm, 660 nm). Under these conditions, the concentration of the excited species is supposed to be negligible and the kinetic equation for the initial form (A) to the final form (B) reaction is expressed in **Equation 10**:¹⁹³

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -\Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}} \times I_0^{\lambda_{irr}} \times \varepsilon_A^{\lambda_{irr}} \times C_A(t) \times l_{irr} \times \frac{1 - 10^{-M_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t)}}{M_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t)} \quad \text{Equation 10}$$

Where $C_A(t)$ represents the concentration of the initial isomer, l_{irr} the optical path length of the excitation light, $\Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}}$ the quantum yield of the isomerisation reaction $A \rightarrow B$, $I_0^{\lambda_{irr}}$ the incident light intensity received by the sample, $\varepsilon_A^{\lambda_{irr}}$ the molar extinction coefficient of the initial form and $M_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t)$ is the total absorbance defined by the following (**Equation 11**):

$$M_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t) = \varepsilon_A^{\lambda_{irr}} \times C_A(t) \times l_{irr} + \varepsilon_B^{\lambda_{irr}} \times C_B(t) \times l_{irr} \quad \text{Equation 11}$$

The evolution of the absorption was monitored over time at the same wavelength of irradiation: $\lambda_{irr} = \lambda_{obs} = 365$ nm was used for the UV light irradiations and $\lambda_{irr} = \lambda_{obs} = 530$ nm, $\lambda_{irr} = \lambda_{obs} = 590$ nm or $\lambda_{irr} = \lambda_{obs} = 660$ nm was used for visible light irradiations. After integration and separation of variables we obtain a kinetic law following:

$$M_{Tot}^{\lambda_{irr}}(t) = \varepsilon_B^{\lambda_{obs}} C_0 + \frac{\varepsilon_A^{\lambda_{obs}} - \varepsilon_B^{\lambda_{obs}}}{\varepsilon_A^{\lambda_{irr}}} \times \log[1 + (10^{abs^A(0)} - 1) \times e^{(-p^{A/B} \times t)}] \quad \text{Equation 12}$$

$$p^{A/B} = \Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}} \times \varepsilon_A^{\lambda_{irr}} \times l_{irr} \times I_0^{\lambda_{irr}} \times \ln 10 \quad \text{Equation 13}$$

Where $p^{A/B}$ represents the overall photoreaction rate. From the recorded absorption profiles, Levenberg-Marquardt iterative program within the Origin 6.0 software package was used for the determination of the best fit curves and the extraction of the fitting coefficient $p^{A/B}$. The quantum yield $\Phi_{A \rightarrow B}^{\lambda_{irr}}$ was calculated with the Equation 6 from the fitting parameters $p^{A/B}$ obtained and the irradiation power I_0 measured with a photodetector from Newport (818-SL) and correctly converted in $\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$ with the following Equation 14.

$$I_0^{\lambda_{irr}} (\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}) = \frac{I_0^{\lambda_{irr}} (\text{J} \cdot \text{s}^{-1})}{E^{\lambda_{irr}} (\text{J}) \times Na \times V (\text{mL}) \times 10^{-3}} \quad \text{Equation 14}$$

Where $E^{\lambda_{irr}}$ is the one photon energy at the irradiation wavelength (λ_{irr}) and Na the Avogadro constant.

I.6 Thermal opening process

The kinetic parameters of the thermal back reaction from the closed to the open isomers were obtained by UV-Visible spectroscopy experiments conducted at different temperatures. A $1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ M solution of the open isomer in CH_3CN or DMF was irradiated with UV light ($\lambda = 366$ nm) to afford the closed form in quantitative or in photostationary state. The evolution of the absorbance at λ_{max} (in visible region) was monitored over the times at different temperatures. This band is characteristic of the closed form ($\epsilon^{\text{open}} \approx 0$) and have been selected to relate the absorbance as function of time with the concentration of the closed form in solution. The concentrations for the open or closed isomers were calculated using the Lambert Beer Law (Equation 15), where Abs is the absorption, ϵ the molar absorptivity, l the path length and C the molar concentration. The total concentration (C_T) is obtained from the scan of the open isomer before irradiation.

$$\text{Abs} = \epsilon \times l \times C \quad \text{Equation 15}$$

$$C_T = C_{\text{open}} + C_{\text{closed}} \quad \text{Equation 16}$$

The kinetic constant of the thermal isomerization process is determined according to a first order chemical process (Equation 17). Integration of the kinetic equation leads to the (Equation 18). The rate constant (k) can be obtained from the slope of the curve $\text{Ln}([\text{closed}]/[\text{closed}]_0) = f(t)$.

$$v = \frac{-d[\text{closed}]}{dt} = k[\text{closed}] \quad \text{Equation 17}$$

$$\ln[\text{closed}] = -k + \ln[\text{closed}]_0 \quad \text{Equation 18}$$

The half-live ($t_{1/2}$) of the reaction back from the closed to the open form at a given temperature can be obtained by application of **Equation 19**:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad \text{Equation 19}$$

The activation energy of the process (E_a) can be calculated from the Arrhenius law (**Equation 20**) using rate constants k measured at different experimental temperatures (A being the frequency factor) and the slope of the curve $\ln(k)=f(1/T)$.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Equation 20}$$

I.7 Electrochemistry

Electrochemical measurements were conducted in a glove box or under air atmosphere according to the considered experiment, using a standard one-compartment, three electrode electrochemical cell using a Bio-logic SP300 potentiostat. Investigations were carried out at room temperature in anhydrous CH_3CN or DMF containing tetra-*n*-butylammonium perchlorate (0.1 M) as supporting electrolyte. Automatic ohmic drop compensation procedure was systematically implemented prior o recording CV data. A CH-instrument vitreous carbon ($\text{Ø}=3$ mm) working electrodes were polished with 1 mm diamond paste before each recording. A CH instrument Ag^+ electrode (0.01 M AgNO_3 , 0.1 M TBAP, CH_3CN)/Ag was used as a reference. A platinum wire was used as the counter electrode. The reference electrode was calibrated with respect to the formal potential of the Ferrocenium/Ferrocene ($\text{Fc}^+|\text{Fc}$) couple in CH_3CN (0.45 V vs $\text{Ag}|\text{Ag}^+$). UV-Visible spectroelectrochemical experiments were carried out with a photodiode array UV-visible NIR spectrometer MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss).

Electrochemical measurement of thin film were carried out on a Bio-logic SP300 potentiostat. Measurements were carried out at room temperature in water containing potassium nitrate (3 M) as supporting electrolyte. A conventional three electrode system (working electrode: thin film deposited in ITO substrate, the counter electrode: platinum flag, the reference electrode: $\text{Ag}|\text{AgCl}$) were used for CV measurement.

I.8 Crystallography

Single crystal X-ray diffraction data have been collected at 200 K on a Bruker AXS Enraf-Nonius Kappa CCD diffractometer using the Mo-K α radiation from an Incoatec microsource. Intensity data have been collected for Lorentz-polarization effects and absorption with the OLEX2 package. Structure solutions and refinements have been performed with the OLEX2 software by direct methods. All non hydrogen atoms have been refined by full matrix least squares with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms have been introduced at calculated positions as riding atoms. Crystallographic structures have been drawn using the Mercury 3.1 software.

I.9 Coordinative layer by layer assembly of thin film

Indium doped tin oxide (ITO) coated glass slides with 25-30 Ω surface resistivity and deposited on a glass of 1.1mm were purchased from Solems (France). The ITO were firstly degreased in ultra-sonic bath using a solvent series with increased polarity: dichloromethane, acetone and then ethanol for fifteen minutes each. The substrates were rinsed with pure ethanol and dried under a nitrogen stream. Secondly, the substrates were treated in an oxidising bath of NH₄OH:H₂O₂:H₂O (1:1:5) at 80°C for 30 minutes and washed thoroughly with millipore distilled water, rinsed with ethanol and then dried under nitrogen stream. 4-(2, 2', 6', 2''-terpyridine-4-yl)benzoic acid (PPTB) was used as anchoring layer to ITO surface. The first layer was formed by dipping the ITO surface at room temperature overnight into 1 mM solution of 4-(2,2':6',2''-terpyridine-4-yl)benzoic acid (PPTB) in chloroform. The substrate was then washed with ethanol and chloroform and dried with an air stream before to start the deposition cycles.

The films were formed by dipping the pre-functionalized ITO surfaces into an ethanolic solution of metal ion (0.1 M) as their tetrafluoroborate salts and into a solution of ligand (1 mM) in chloroform: ethanol 1:1 (v:v) in ambient air and at room temperature. The dipping time was 2 min in each solution. Between each dipping step, the functionalized surface was carefully rinsed with ethanol at room temperature.

I.10 Fabrication of GaO_x/EGaIn junction

The GaO_x/EGaIn is an electrode that use the eutectic metal alloy EGaIn (Ga 75.5%/ In 24.5%, W/W, from Alfa Aesar). The surface layer of the electrode (TOP) is mainly GaO_x which is in contact with the film layers supported in ITO surfaces (Down).

The EGaIn setup is a home-built system, containing a 1 mL syringe with a fixed metal needle connected to a source-meter with external current (Keithley 2450), and a camera. The camera and the source-meter are connected to an external computer and controlled using (Quickstart software). The position of the syringe needle is controlled by hand. The thin layers/ITO are placed on an adjustable surface and positioned under the tip of the syringe filled with GaO_x/EGaIn liquid.

Before starting the measurement, a little drop of GaO_x/EGaIn was suspended from the metal needle and brought in contact with a freshly prepared thin layer/ITO. By slowly lifting the micro needle out of the GaO_x/EGaIn drop in the z direction, the GaO_x/EGaIn drop deformed and provide a tip attached to the syringe needle and a drop of GaO_x/EGaIn connected to the thin layer substrate.

I.11 Conductivity measurement

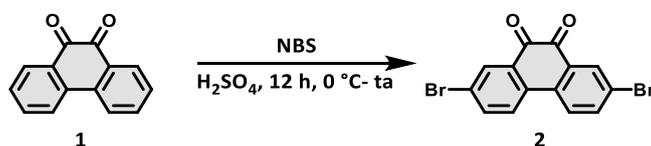
The GaO_x/EGaIn/[21oFe²⁺]_n/ITO, were used as junction and to measure the I/V characteristics. For each junction (depending of the numb of the layer), 100 traces I-V are recorded from -2 V to +2 V with a 0.2 s delay and in steps of 50 mV. The curves I-V curves mere measured using (Quickstart)

I.12 Atomic force Microscopy

AFM analyses were performed by AFM service of ICMG (Institute de Chimie Moléculaire de Grenoble). AFM images were recorded at randomly selected surface position in peak force mode using a Dimension Icon (Bruker, Santa Barbara, CA). The cantilevers SCANASYST-Air used were triangular and had a force contact of 0.4 N/m and a resonance frequency of 70 kHz at tip scan rates of 1 Hz. AFM was processed using the flattening function of the Gwyddion microscope software.

II. Synthetic procedures

Synthesis of 2,7-dibromophenanthrene-9,10-dione (**2**).²⁸⁷



N-Bromosuccinimide (9.10 g, 51.0 mmol, 2.1 eq) was slowly added to a 98% sulfuric acid (120 mL) at 0 °C and stirred for 10 min. 9,10-phenanthrenequinone (**1**) (5.00 g, 24.0 mmol, 1.0 eq) was added and the system was stirred for 12 h at room temperature. The mixture was poured into ice-cold water (600 mL). The obtained precipitate was filtered, washed with water and dried to yield to the good product (**2**) as an orange solid (7.56 g, 20.88 mmol, 87%).

M.p (°C): 334.

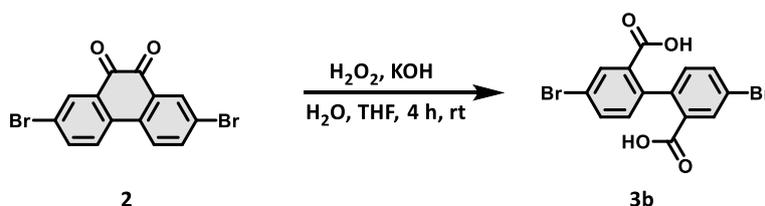
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3004, 3002, 1685, 1581, 1446, 1392, 1155.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.30 (s, 2H), 7.86 – 7.83 (m, 4H).

¹³C NMR: Was not obtained due to its limited solubility.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₄H₆Br₂O₂ 363.87. Found 366.86 [M]⁻.

Synthesis of 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarboxylic acid (**3b**).²⁸⁸



Diketone (**2**) (0.50 g, 1.36 mmol, 1.0 eq), 30% H₂O₂ (0.28 mL, 2.72 mmol, 2.0 eq), KOH (0.15 g, 2.72 mmol, 2.0 eq) in H₂O (9 mL) were added to THF (18 mL) and stirred at room temperature for 4 h. The mixture was acidified (pH= 2) using concentrated HCl (2 M), then the solution was extracted with CH₂Cl₂ (3×20 mL), washed with water (20 mL), saturated brine solution (20 mL), dried over anhydrous Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduced pressure to give the good product as a white solid (**3b**) (0.46 g, 1.1 mmol, 80%).

M.p (°C): 245.

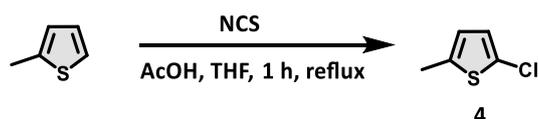
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3098, 2902, 2812, 1676, 1545, 1438, 1293, 1163, 1021, 993.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO- D_6) δ (ppm): 8.00 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.76 (dd, $J = 8.1$, 2.1 Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO- D_6) δ (ppm): 166.4, 140.8, 133.8, 132.4, 132.2, 131.8, 120.5.

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ 397.87. Found 398.64 [M-H] $^-$.

Synthesis of 2-chloro-5-methylthiophene (**4**).¹⁸¹



2-methylthiophene (10.00 mL, 0.10 mmol, 1.0 eq), *N*-chlorosuccinimide (14.13 g, 0.105 mol, 1.05 eq), THF (30 mL) and acetic acid (30 mL) were stirred for 30 min at room temperature, and then at reflux for 1 h. The solution was neutralized with a 3 M NaOH solution (300 mL) (pH = 7). The solution was extracted with Et₂O (3 x 40 mL), washed with water (50 mL), saturated brine solution (50 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated under reduce pressure to remove the solvent. The obtained yellow liquid was purified using vacuum distillation (19 Torr, 60°C) to give (**4**) as a colourless oil (10.3 g, 0.089 mol, 89%).

IR ν_{max} (cm $^{-1}$): 3044, 2925, 2853, 1540, 1460, 1215, 1155, 780.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 6.69 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.52 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 138.6, 128.4, 125.9, 124.5, 15.5.

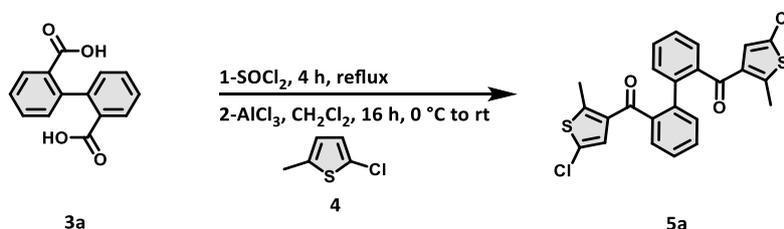
GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_5\text{H}_5\text{ClS}$ 131.98. Found 132.0 [M].

General procedure (G1) for synthesis of diketone (**5**).¹⁸¹

A round- bottom flask was charged with diacid (**3**) (1.0 eq) and SOCl₂ (20.0 eq). The solution was heated at reflux for 4 h, while protected from moisture. The excess of SOCl₂ was evaporated, and 2-chloromethyl-thiophene (**4**) (2.0 eq) in dry CH₂Cl₂ (0.8 M) was added in one portion. The solution was cooled to 0 °C and AlCl₃ (2.5 eq) was slowly added. The mixture was stirred at 0 °C for 30 min, and then the temperature was allowed to rise to room temperature and stirred for 16 h. Ice-cold water was then slowly added to destroy the unreacted AlCl₃. The organic layer was separated and the water layer extracted with ethyl acetate. The organic phases were combined, washed with water, saturated brine solution, dried over anhydrous Na₂SO₄ and

the solvent was evaporated. The crude product was purified by column chromatography (Silica gel, Cyclohexane: Ethyl acetate / 9:1) to afford (**5**).

Synthesis of [1,1'-biphenyl]-2,2'-diylbis((5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)methanone) (**5a**).¹⁸¹



Prepared according the Procedure G1: Diphenic acid (**3a**) (7.33 g, 18.3 mmol, 1.0 eq), SOCl₂ (16.36 mL, 366.0 mmol, 20.0 eq), 2-chloromethyl-thiophene (**4**) (4.83 g, 36.6 mmol, 2.0 eq) in dry CH₂Cl₂ (46 mL) and AlCl₃ (6.05 g, 45 mmol, 2.5 eq) afforded the product (**5a**) as a white solid (6.22 g, 10.06 mmol, 55%).

M.p (°C): 129.

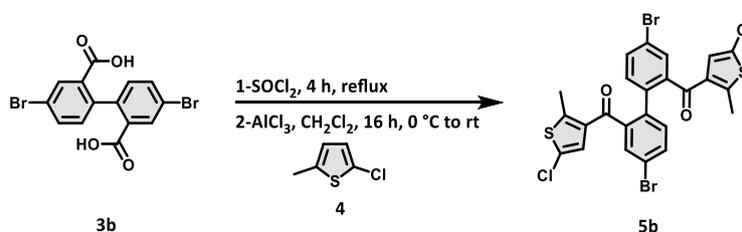
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3087, 2988, 2848, 1712, 1966, 1853, 1655, 1563, 1440, 1237, 987.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 7.56 – 7.49 (m, 2H), 7.43 – 7.35 (m, 6H), 6.74 (s, 2H), 2.50 (s, 6H).

¹³C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 192.1, 149.4, 140.3, 139.4, 135.3, 131.5, 130.8, 129.4, 128.7, 127.0, 124.0, 15.6.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₂₄H₁₆Cl₂O₂S₂ 469.99. Found 470.99 [M+H]⁺.

Synthesis of (4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis((5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)methanone) (**5b**).¹⁸⁴



Prepared according the procedure G1: 4,4' dibromodiphenic acid (**3b**) (2.00 g, 5.0 mmol, 1.0 eq), SOCl₂ (8.55 mL, 0.01 mol, 20.0 eq), 2-chloromethyl-thiophene (**4**) (1.37 g, 10.0 mmol,

2.0 eq) in dry CH_2Cl_2 (12.5 mL) and AlCl_3 (1.66 g, 12.5 mmol, 2.5 eq) afforded the product (**5b**) as a white solid (1.63 g, 2.45 mmol, 49%).

M.p ($^\circ\text{C}$): 158.

IR ν_{max} (cm^{-1}): 3091, 3055, 2954, 1694, 1569, 1518, 1449, 1347, 1204, 1078.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 7.66 (dd, $J = 8.2, 2.1$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.24 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 6.71 (s, 2H), 2.51 (s, 6H).

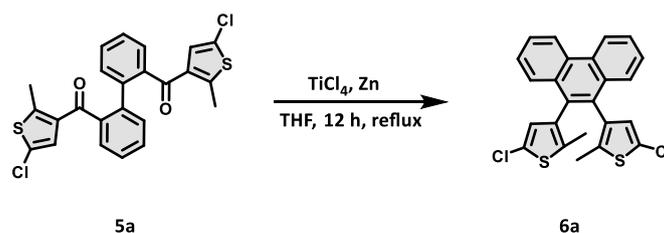
^{13}C NMR (101 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 189.2, 150.6, 140.8, 138.2, 134.5, 133.9, 133.0, 131.3, 128.8, 124.7, 121.4, 15.7.

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{S}_2$ 625.81. Found 628.82 $[\text{M}+1]^+$.

General procedure G2 of synthesis of diaryphenanthrene (**6**).¹⁸¹

TiCl_4 (1.5 eq) was added slowly under argon flux at 0°C to Zn-Dust (2.0 eq) in dry THF (0.4 M). The mixture was heated at reflux for 1 h, and then cooled to room temperature. The diketone (**5**) (1.0 eq) was added and the solution was heated at reflux for 12 h. After cooling to room temperature, the product was precipitated by adding cooled pentane, filtered and washed with Et_2O . The solvent was concentrated under pressure and the crude product was purified by column chromatography (silica gel, cyclohexane) to afford (**6**).

Synthesis of 9,10-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)phenanthrene (**6a**).¹⁸¹



Prepared according the general procedure G2: TiCl_4 (1.10 mL, 9.9 mmol, 1.5 eq), Zn-dust (0.65 g, 13.2 mmol, 2.0 eq) in dry THF (17 mL), and the diketone (**5a**) (3.13 g, 6.6 mmol, 1.0 eq), afforded the product (**6a**) as a yellow solid (1.52 g, 4.68 mmol, 52%).

M.p ($^\circ\text{C}$): 161.

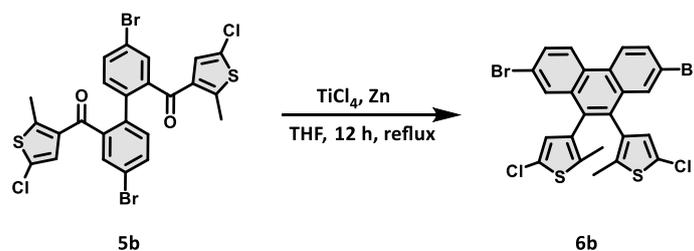
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3067, 3016, 2911, 1578, 1500, 1416, 1314, 1222, 1001.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.79 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.85 – 7.53 (m, 6H), 6.56 (s, 1H), 6.55 (s, 1H), 2.03 (s, 3H), 2.00 (s, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 135.4, 135.1, 134.9, 134.8, 132.5, 132.5, 131.3, 131.2, 130.4, 130.3, 129.2, 127.9, 127.2, 127.2, 127.1, 127.1, 125.6, 125.5, 122.8, 122.8, 14.2.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{S}_2$ 438.01. Found 438.00 [M].

Synthesis of 3,3'-(2,7-dibromophenanthrene-9,10-diyl)bis(5-chloro-2-methylthiophene) (6b).¹⁸⁴



Prepared according the general procedure G2: TiCl_4 (0.92 mL, 8.4 mmol, 1.5 eq), Zn-dust (347.53 mg, 11.2 mmol, 2.0 eq) in dry THF (14 mL), and the diketone (**5b**) (3.53 g, 5.6 mmol, 1.0 eq), afforded the product (**6b**) as a yellow solid. (1.72 g, 4.28 mmol, 51%).

M.p ($^\circ\text{C}$): 198.

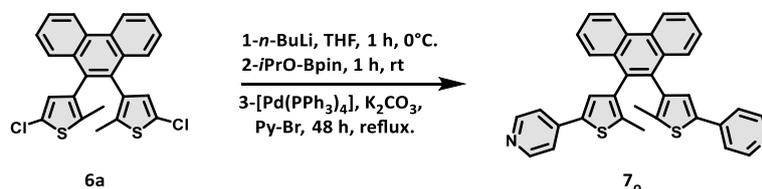
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3061, 3049, 2926, 1604, 1565, 1446, 1383, 1232, 1072, 991.

^1H NMR (500 MHz, 298K, CDCl_3) δ (ppm): 8.57 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.79 (dd, $J = 8.8, 2.1$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.50 (s, 2H), 2.03 (s, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 135.2, 134.2, 132.9, 132.8, 130.7, 129.4, 128.7, 127.5, 126.3, 124.5, 122.1, 14.3.

MS-APCI (m/z): Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ 593.82. Found 595.91 [M]⁺.

Synthesis of 9,10-bis(2-methyl-5-(pyridin-4-yl)thiophen-3-yl)phenanthrene (7o).¹⁹⁰



Under argon atmosphere, compound (**6a**) (0.50 g, 1.1 mmol, 1.0 eq) was dissolved in a dry THF (10 mL). *n*-BuLi in hexane solution (2.5 M) (0.92 mL, 2.3 mmol, 2.1 eq) was added dropwise to the solution at 0 $^\circ\text{C}$. The reaction mixture was allowed to warm to room temperature and stirred for 1 h. Then 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (0.56 mL, 2.5 mmol, 2.2 eq) was added and the reaction was stirred for 1 h at room temperature. Degassed

aq. 3 M Na₂CO₃ (2.33 mL, 6.6 mmol, 6.0 eq), [Pd(PPh₃)₄] (59.30 mg, 0.056 mmol, 0.05) and the 4-bromopyridine (446.36 mg, 2.8 mmol, 2.5 eq) were added and the mixture was heated at reflux for 12 h. After cooling to room temperature, the crude material was extracted with Et₂O (3 x 20 mL). The organic layers were combined and washed with water (15 mL), saturated brine solution (15 mL), dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated. Purification by chromatography on silica gel using the AcOEt/MeOH (100% to 9:1) afforded the product (**7_o**) as a yellow solid (0.38 g, 0.71 mmol, 65%).

M.p (°C): 187.

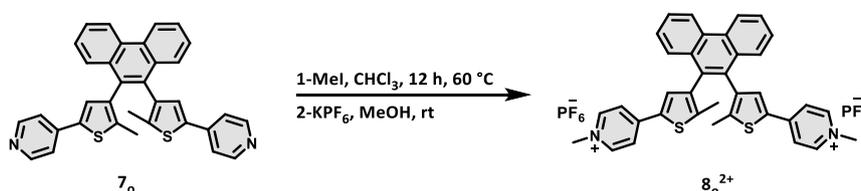
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3070, 3013, 2932, 1600, 1545, 1485, 1413, 1219.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.84 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.53 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 7.75 – 7.70 (m, 2H), 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.32 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 7.19 (s, 2H), 2.20 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 150.2, 141.5, 138.2, 137.9, 136.9, 132.7, 131.3, 130.5, 127.7, 127.3, 127.2, 127.1, 122.9, 119.4, 14.7.

HRMS-ESI (*m/z*): Calc. for C₃₄H₂₅S₂⁺ 525.14537. Found 525.14362 [M+H]⁺.

Synthesis of 4,4'-(phenanthrene-9,10-diylbis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(1-methylpyridin-1-ium) hexafluorophosphate (**8_o²⁺**).¹⁹⁰



To a stirred solution of 9, 10-bis(2-methyl-5-(pyridin-4-yl)thiophen-3-yl)phenanthrene (**7_o**) (30.50 mg, 0.057 mmol, 1.0 eq) in dry CHCl₃ (3 mL) was added methyl iodide (0.1 mL, large excess). The reaction was stirred at 60 °C for 12 h. After cooling to room temperature, the resulting suspension was filtered. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH₃OH (1 mL). Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF₆ solution. The product precipitated as a yellow powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum to give the product (**8_o²⁺**) as a yellow solid (39.0 mg, 0.046 mmol, 81%).

M.p (°C): 291.

IR ν_{max} (cm⁻¹): 3076, 3014, 2978, 1640, 1557, 1509, 1443, 1410, 1234, 1198, 818.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): 8.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.38 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.91 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.81 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.65 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.1 Hz, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 2H), 4.16 (s, 6H), 2.28 (s, 6H).

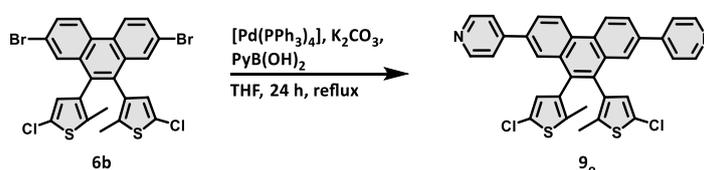
¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): 149.4, 147.5, 146.0, 140.5, 134.6, 134.2, 132.8, 131.7, 131.1, 128.7, 128.8, 127.6, 124.2, 122.6, 27.6, 15.2.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): -72.9 (d, *J* = 706.6 Hz).

³¹P NMR (202 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): -144.6 (hept, *J* = 706.2 Hz).

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₃₆H₃₀N₂S₂²⁺ 277.09197. Found 277.092001 [M-2(PF₆)]²⁺.

Synthesis of 4,4'-(9,10-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)phenanthrene-2,7-diyl)dipyridine (9_o).¹⁸⁴



In a 100 mL Schlenk tube 3,3'-(2,7-dibromophenanthrene-9,10-diyl)bis(5-chloro-2-methylthiophene) (**6b**) (80.0 mg, 0.13 mmol, 1.0 eq), 4-pyridyl boronic acid (36.2 mg, 0.29 mmol, 2.2 eq), Na₂CO₃ (82.0 mg, 0.78 mmol, 6.0 eq) and [Pd(PPh₃)₄] (9.0 mg, 0.0065 mmol, 0.03 eq) were added under argon flow to a degassed mixture of water (2 mL) and toluene (8 mL). The solution was then refluxed under argon for 24 h. The reaction was cooled to room temperature, the aqueous phase was then extracted with CH₂Cl₂ (2 x 15 mL). The organic phase was washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL). The organic phase was dried over Na₂SO₄, filtered and the solvent was evaporated under reduce pressure. The crude product was then purified by column chromatography (AcOEt/MeOH 1:0 to 9:1) to give the product (**9_o**) as a yellow solid (42 mg, 0.068 mmol 53%).

M.p (°C): 194.

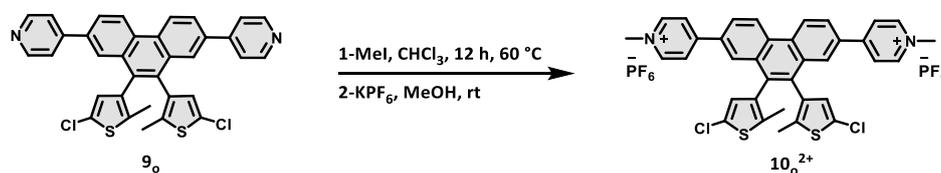
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3019, 2936, 2921, 1720, 1598, 1467, 1400, 1266, 835, 812.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 8.03 – 7.99 (m, 2H), 7.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.61 – 7.42 (m, 4H), 6.62 (s, 1H), 6.57 (s, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.05 (s, 3H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 150.6, 150.5, 150.4, 147.7, 137.2, 137.1, 135.2, 135.0, 134.7, 134.4, 133.5, 131.9, 130.3, 130.2, 128.8, 127.6, 126.3, 126.2, 125.9, 125.9, 125.5, 125.3, 124.1, 121.9, 121.8, 121.8, 14.3, 14.2.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₃₄H₂₃N₂Cl₂S₂⁺ 593.06742. Found 593.06609 [M+H]⁺.

Synthesis of 4,4'-(9,10-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)phenanthrene-2,7-diyl)bis(1-methylpyridin-1-ium) hexafluorophosphate(V) (10^{2+}).¹⁹⁰



To a stirred solution of 4, 4'-(9,10-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)phenanthrene-2,7-diyl)dipyridine (**9₀**) (30.0 mg, 0.06 mmol, 1.0 eq) in dry CHCl₃ (3 mL) was added methyl iodide (0.1 mL, large excess). The reaction was stirred at 60 °C for 12 h. After cooling to room temperature, the resulting suspension was filtered. After cooling to room temperature, the solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH₃OH (1 mL). Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF₆ solution. The product precipitated as a yellow powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum to give the product (**10²⁺**) as a yellow solid (36.8 mg, 0.048 mmol, 80%).

M.p (°C): 264.

IR ν_{max} (cm⁻¹): 3166, 3004, 2940, 1619, 1444, 1337, 1265, 916.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CD₃CN) δ : 9.18 (d, $J = 10.2$ Hz, 2H), 8.65 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 8.29 – 8.24 (m, 6H), 8.07 (dd, $J = 10.1, 2.1$ Hz, 2H), 6.81 (s, 1H), 6.73 (s, 1H), 4.31 (s, 6H), 2.11 (s, 3H), 2.06 (s, 3H).

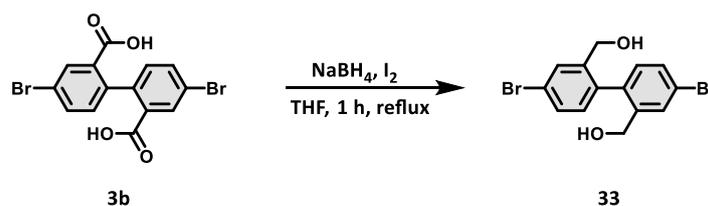
¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): 156.2, 146.2, 137.3, 135.2, 135.1, 134.8, 134.6, 133.2, 133.2, 132.5, 130.2, 128.8, 127.9, 127.8, 126.5, 126.2, 48.5, 14.3.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): -72.9 (d, $J = 706.6$ Hz).

³¹P NMR (202 MHz, 298 K, CD₃CN) δ (ppm): -144.6 (hept, $J = 706.5$ Hz).

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₃₆H₂₈N₂Cl₂S₂²⁺ 311.05300. Found 311.0561 [M-2(PF₆)]²⁺.

Synthesis of (4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)dimethanol (33**).²⁸⁹**



Diacid (**3b**) (2.00 g, 5.03 mmol, 1.0 eq) was dissolved in THF (15 mL). NaBH₄ (0.72 g, 19.03 mmol, 3.7 eq) was added slowly to the solution. After gas evolution stopped I₂ (1.30 g, 5.07 mmol, 1 eq) in THF (10 mL) was added portionwise. After stirring at reflux for 1 h, the reaction was quenched with HCl (1M, 10 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 mL). The combined organic phases were washed with NaOH (1M) (3 x 10 mL), water (10 mL) saturated brine solution (10 mL), dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under vacuum pressure. The crude product was recrystallized in cyclohexane to give the good product (**33**) as a yellow solid (1.3 g, 3.49 mmol, 70%).

M.p (°C): 138.

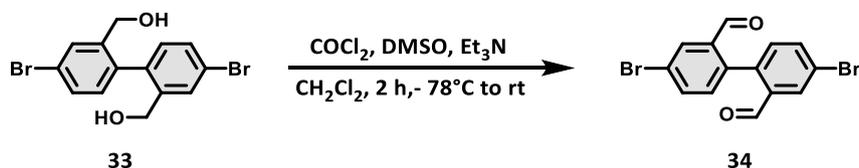
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3186, 1590, 1464, 1374, 1246, 1192, 1084, 991, 841.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, DMSO-D₆) δ (ppm): 7.70 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 8.1, 2.2 Hz, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 5.24 (t, *J* = 5.2 Hz, 2H), 4.16 (dd, *J* = 14.1, 5.1 Hz, 1H), 4.07 (dd, *J* = 14.1, 5.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO-D₆) δ (ppm): 142.5, 135.9, 131.0, 129.5, 129.2, 121.1, 60.1.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₄H₁₂Br₂O₂ 369.92. Found 370.87 [M-H]⁻.

Synthesis of 4,4'-dibromo-[1,1'-biphenyl]-2,2'-dicarbaldehyde (**34**).²⁸⁹



Oxalyl chloride (0.65 mL, 7.5 mmol, 2.8 eq) was dissolved in anhydrous and degassed CH₂Cl₂ (15 mL). The solution was then cooled to -78 °C. To this solution was added DMSO (0.76 mL, 10.7 mmol, 4 eq) and the compound (**33**) (1 g, 2.7 mmol, 1.0 eq) dissolved in anhydrous and degassed CH₂Cl₂ (15 mL). After stirring the mixture for 1 h at -78 °C, Et₃N (2.6 mL, 16.6 mmol, 6.2 eq) was added to the mixture and the temperature was allowed to rise to room temperature and stirred for an additional 1 h. The reaction was hydrolysed by 5% HCl solution (10 mL). The organic layer was washed with a saturated solution NaHCO₃ (10 mL), water (10 mL) and saturated brine solution (10 mL), and then dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under reduce pressure to give the good product (**11**) as a brown solid (890 mg, 2.5 mmol, 93%).

M.p (°C): 112.

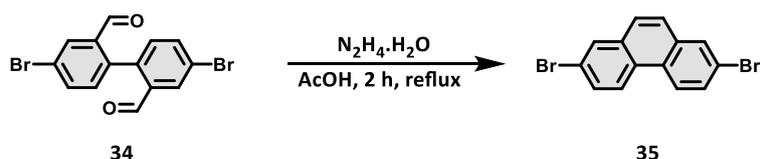
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3426, 3070, 1693, 1682, 1583, 1457, 1389, 1179, 833.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, DMSO-*D*₆) δ : 9.70 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.94 (dd, *J* = 8.2, 2.2 Hz, 2H), 7.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO-*D*₆) δ : 190.6, 138.4, 136.0, 135.5, 133.7, 131.9, 122.2.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₄H₈Br₂O₂ 365.89. Found 367.78 [M].

Synthesis of 2,7-dibromophenanthrene (35).²⁸⁹



Compound (**34**) (0.85 mg, 2.31 mmol, 1.0 eq) was dissolved in 22 mL of glacial acetic acid and heated at reflux. Hydrazine monohydrate (0.17 mL, 3.23 mmol, 1.4 eq) in glacial acetic acid (5 mL) was added dropwise to the solution, and then the reaction was refluxed for 2 h. After cooling down to room temperature, the solution was poured over ice (250 mL) and the precipitate was filtered and washed with water. The solid was then dried under high vacuum to afford the product (**35**) as an orange solid (0.715 mg, 2.12 mmol, 92%).

M.p (°C): 148.

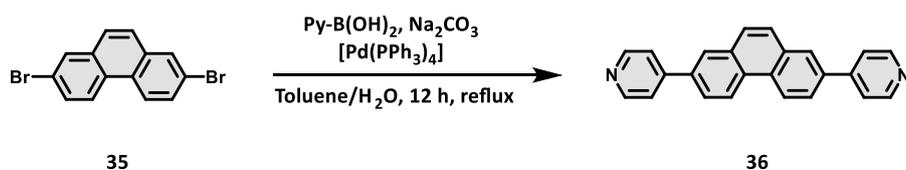
IR ν_{max} (cm⁻¹): 3126, 3065, 1639, 1581, 1545, 1384, 1263, 832.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.48 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.04 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.74 (dd, *J* = 8.9, 2.1 Hz, 2H), 7.67 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 133.4, 130.9, 130.2, 128.7, 127.1, 124.4, 121.0.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for C₁₄H₈Br₂ 333.89. Found 336.00 [M].

Synthesis of 2,7-di(pyridin-4-yl)phenanthrene (36).¹⁹⁰



2,7-dibromophenanthrene (**35**) (240 mg, 0.71 mmol, 1.0 eq), 4-pyridyl boronic acid (193 mg, 1.56 mmol, 2.2 eq), Na₂CO₃ (299 mg, 2.85 mmol, 4 eq) and [Pd(PPh₃)₄] (41 mg, 0.035 mmol,

0.03 eq) were added under argon flow to a degassed mixture water (2 mL) and toluene (10 mL). The mixture was then heated at reflux for 12 h under argon atmosphere. After cooling to room temperature, the biphasic solution was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL). The organic layer was then washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL) and dried over Na₂SO₄ and the solvent was concentrated under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography (silica gel, AcOEt/MeOH 100% to 9:1) to afford the desired product (**36**) as a white solid (150 mg, 0.46 mmol, 65%).

M.p (°C): 159.

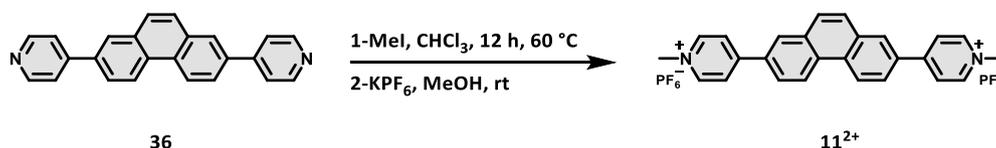
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3043, 3059, 1595, 1554, 1425, 1406, 1237, 994.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.82 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.74 (d, *J* = 6.1 Hz, 4H), 8.20 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.97 (dd, *J* = 8.5, 2.0 Hz, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.70 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 150.6, 147.6, 136.7, 132.7, 130.2, 127.7, 126.9, 125.3, 123.8, 121.6.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₂₄H₁₇N₂⁺ 333.13863. Found 333.13855 [M+H]⁺.

Synthesis of 4,4'-(phenanthrene-2,7-diyl)bis(1-methylpyridin-1-ium) hexafluorophosphate(V) (**11**²⁺).¹⁹⁰



To a stirred solution of 2,7-di(pyridin-4-yl)phenanthrene (**36**) (75.0 mg, 0.22 mmol, 1.0 eq) in dry CHCl₃ (3 mL) was added methyl iodide (0.13 mL, 2.25 mmol, 10.0 eq). The reaction was stirred at 60 °C for 12 h. After cooling, the resulting suspension was filtered. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH₃OH (1 mL). Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF₆ solution. The product precipitated as a yellow powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum to give the product (**11**²⁺) as a yellow solid (119 mg, 0.17 mmol, 80%).

M.p (°C): 209.

IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3103, 3005, 2985, 1637, 1539, 1488, 1180, 856.

¹H NMR (500 MHz, 298K, CD₃CN) δ (ppm): 9.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.69 (d, *J* = 6.3 Hz, 4H), 8.62 (s, 2H), 8.44 (d, *J* = 6.2 Hz, 4H), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.08 (s, 2H), 4.32 (s, 6H).

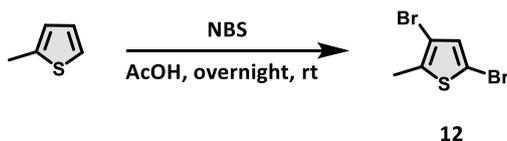
^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CD_3CN) δ (ppm): 156.3, 146.2, 134.0, 133.8, 132.6, 130.1, 129.4, 126.6, 126.1, 125.9, 48.5.

^{19}F NMR (470 MHz, 298 K, CD_3CN) δ (ppm): -72.8 (d, $J = 706.7$ Hz).

^{31}P NMR (202 MHz, 298 K, CD_3CN) δ (ppm): -144.6 (hept, $J = 706.5$ Hz).

HRMS (ESI) (m/z): Calc. for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2^{2+}$ 181.08860. Found 181.0860 $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$.

Synthesis of 2,4-Dibromo-5-methylthiophene (**12**).²⁹⁰



N-Bromosuccinimide (38.61 g, 0.21 mol, 2.1 eq) was slowly added to a solution of 2-methylthiophene (10.14 g, 0.103 mol, 1.0 eq) in glacial acetic acid (400 mL) at room temperature and stirred overnight. The solution was neutralized with aqueous NaOH until pH = 7 was achieved and extracted with Et_2O (3 x 60 mL). The organic phase was washed with water (60 mL), saturated brine solution (60 mL) and dried over Na_2SO_4 and the solvent was evaporated. The crude product was then purified by flash chromatography (cyclohexane 100%) to obtain the desired product (**16**) as a colourless oil (24.5 g, 0.95 mol, 93%).

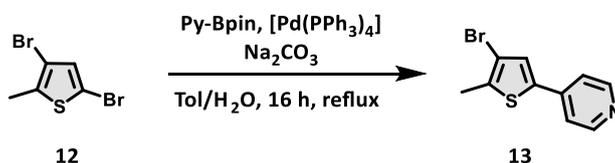
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3098, 2902, 2812, 1545, 1438, 1293, 1163, 1021, 993.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 6.85 (s, 1H), 2.33 (s, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 136.1, 132.0, 108.8, 108.6, 14.9.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}$ 253.96. Found 255.90 [M].

Synthesis of 4-(4-bromo-5-methylthiophen-2-yl)pyridine (**13**).²⁹¹



2 mL of water, 10 mL of toluene, 2,4-dibromo-5-methylthiophene (**12**) (3.0 g, 11.72 mmol, 1.0 eq), 4-pyridineboronic acid pinacol ester (2.52 g, 12.31 mmol, 1.05 eq), and Na_2CO_3 (5.96 g, 56.26 mmol, 4.8 eq) were added under an argon atmosphere to a 100 mL Schlenk tube. Tetrakis(triphenylphosphene) palladium(0) (270 mg, 0.352 mmol, 0.02 eq) was added under an argon flow. The biphasic solution was then refluxed for 16 h. After cooling down to room

temperature, the mixture was diluted in CH_2Cl_2 (15 mL), and the mixture was washed with water (10 mL) and saturated brine solution (10 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 and evaporated under reduce pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using a gradient of cyclohexane/EtOAc (1:0 to 0:1). The desired product (**13**) was obtained as a yellow powder (2.6 g, 10.31 mmol, 88%).

M.p ($^\circ\text{C}$): 86.1.

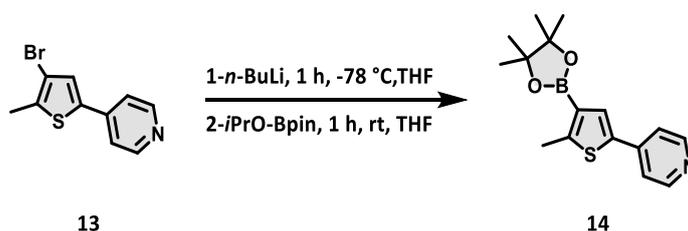
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3061, 3055, 2923, 1587, 1503, 1446, 1332, 1234, 1009

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.58 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 7.30 (s, 1H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, 2698 K, CDCl_3) δ (ppm): 150.2, 141.6, 137.2, 131.8, 119.7, 119.5, 111.0, 15.4.

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNS}$ 252.96. Found 255.91 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthesis of 4-(5-methyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophen-2-yl)pyridine (**14**).²⁹²



The product (**13**) (326 mg, 1.28 mmol, 1.0 eq) was dissolved in anhydrous THF (5 mL) under an argon atmosphere, and $n\text{-BuLi}$ (0.6 mL of 2.5 M solution in hexane, 1.41 mmol, 1.1 eq) was added slowly at -78 $^\circ\text{C}$. Then 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.2 mL, 1.54 mmol, 1.28 eq) was added at -78 $^\circ\text{C}$. Then the reaction mixture was allowed to warm to room temperature, followed by stirring for the next 1 h. the mixture was then extracted with Et_2O (3x10 mL). The combined organics layers were washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was then removed using rotatory evaporation. The product was isolated by column chromatography (Cyclohexane: AcOEt, 1:0 to 1:1). The compound (**14**) was obtained as a yellow solid (210 mg, 0.83 mmol, 65%).

M.p ($^\circ\text{C}$): 98.

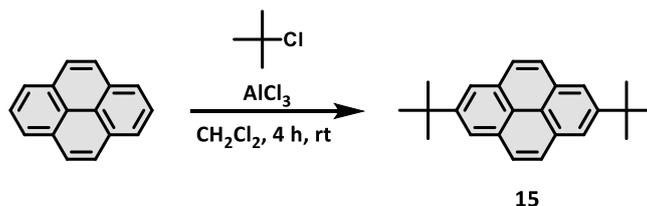
IR ν_{max} (cm^{-1}): 2994, 2954, 2854, 1603, 1556, 1486, 1322, 1251, 1136, 923.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.59 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 7.63 (s, H), 7.42 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H), 2.72 (s, 3H), 1.34 (s, 12H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 155.0, 150.2, 141.6, 137.6, 131.8, 119.7, 83.6, 25.0, 16.2.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{NBS}^+$ 302.13806. Found 302.13827 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthesis of 2,7-di-tert-butylpyrene (**15**).²⁹³



To a mixture of pyrene (10.0 g, 49.5 mmol, 1.0 eq) in CH_2Cl_2 (250 mL), were added AlCl_3 (650 mg, 4.5 mmol, 0.09 eq) and a solution of *t*-butylchloride (10.0 g, 109.0 mmol, 2.2 eq) in CH_2Cl_2 (15 mL) under a nitrogen atmosphere at 5 °C. Then the mixture was stirred for 4 h at room temperature. Removing the solvent by evaporation under reduced pressure followed by recrystallization in acetonitrile yields to (**15**) as a white solid (14.3 g, 45.4 mmol, 91%).

M.p (°C): 207.

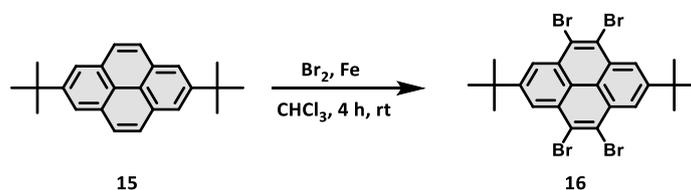
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3038, 2959, 2902, 1596, 1449, 1402, 1355, 1231, 1165.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.18 (s, 4H), 8.02 (s, 4H), 1.58 (s, 18H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 148.7, 130.9, 127.5, 123.0, 122.14, 35.3, 32.1.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}$ 314.21. Found 314.20 $[\text{M}]$.

Synthesis of 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butylpyrene (**16**).²⁹³



2,7-di-tertbutyl pyrene (**15**) (4.0 g, 12.75 mmol, 1.0 eq) were dissolved CHCl_3 (200 mL). Fe powder (4.0 g, 72.07 mmol, 5.6 eq) was added at 0 °C and bromine (3.92 mL, 76.4 mmol, 6 eq) dissolved in CHCl_3 (40 mL) was added dropwise. The mixture was stirred at room temperature for 4 h and added to an ice/water mixture. After separation of the phases the organic phase, was

washed with saturated thiosulfate solution (3x 50 mL) and water (3 x 60 mL). After drying over Na₂SO₄ and evaporation of the solvent, the resulting crude mixture was dissolved in a small amount of CH₂Cl₂ (5 mL). Excess of cold *n*-pentane was added, and the resulting solid was filtered and washed with cold *n*-pentane to obtain the product (**16**) as a white solid (5.3 g, 8.42 mmol, 66%).

M.p (°C): 295.

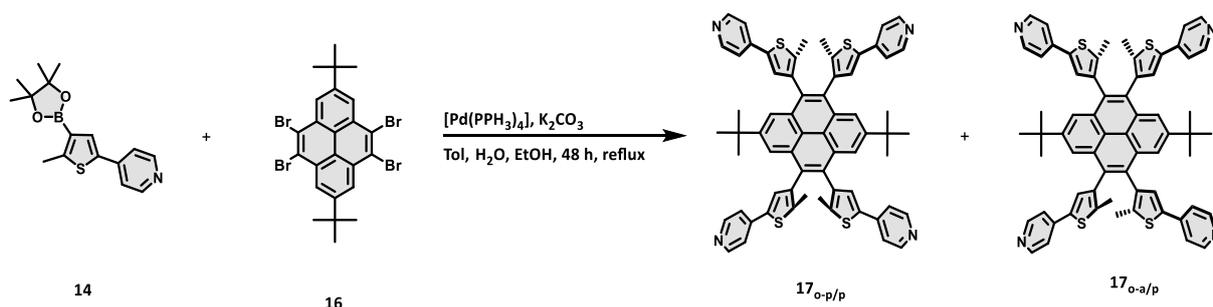
IR ν_{max} (cm⁻¹): 2905, 2865, 1590, 1466, 1421, 1363, 1244, 1199, 1034, 977, 870.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.88 (s, 4H), 1.62 (s, 18H).

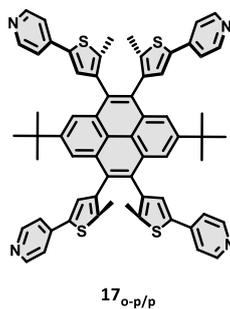
¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 151.3, 130.1, 127.0, 126.2, 122.0, 35.9, 32.0.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for C₂₄H₂₂Br₄ 625.06. Found 630.00.

Synthesis of 4,4',4'',4'''-((2,7-di-tert-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis(5-methylthiophene-4,2-diyl))tetrapyridine (**17**).



10 mL of toluene/water/ethanol (6:2:2) (v:v:v), were added into a 50 mL Schlenk tube, under argon atmosphere. Compound (**14**) (210 mg, 0.7 mmol, 8.0 eq), 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-tert-butylpyrene (**16**) (55 mg, 0.087 mmol, 1.0 eq), Na₂CO₃ (75.6 mg, 0.72 mmol, 8.2 eq), and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (10,4 mg, 0,009 mmol, 0.1 eq) were added under argon flow and the solution was degassed. The mixture was then heated at reflux for 48 h. After cooling to room temperature, the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 10 mL), washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL), and dried over Na₂SO₄. The solvent was then evaporated under reduced pressure. The crude product was then purified using silica column chromatography (AcOEt/ MeOH 1:0 to 8:20) to acquire the final product, as a yellow powder. The product was isolated as two atropisomers (**17**_{o-p/p}) as a yellow solid (16.8 mg, 0.016 mmol, 19 %) and (**17**_{o-a/p}) as a yellow solid (11.2 mg, 0.011 mmol, 13%).

Atropoisomer (17_{o-p/p}).

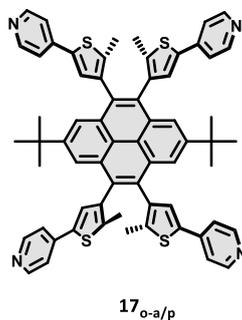
M.p (°C): 269.

IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3018, 2956, 2971, 2850, 1789, 1598, 1450, 845, 802.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.45 (d, J = 5.2 Hz, 8 H), 8.02 (s, 4H), 7.36-7.20 (m, 12H), 2.13 (s, 12H), 1.31 (s, 18H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 150.5, 149.5, 141.5, 139.3, 137.5, 137.1, 133.4, 130.29, 129.1, 122.5, 122.1, 119.5, 31.8, 14.7.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₆₄H₅₅N₄S₄⁺ 1007.33041. Found 1007.32967 [M+H]⁺.

Atropoisomer (17_{o-a/p}).

M.p (°C): 266.

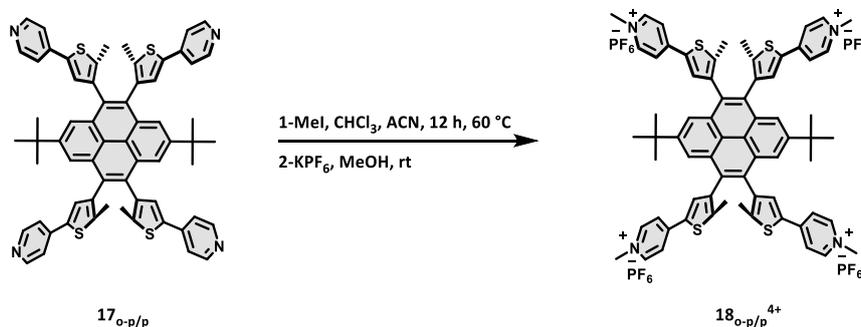
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3025, 2960, 2930, 2854, 1719, 1595, 1468, 833, 804.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.55 (d, J = 6.2 Hz, 8H), 8.04 (s, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.35 (d, J = 6.2 Hz, 8H), 7.24 (s, 2H), 7.23 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 2.32 (s, 6H), 1.37 (s, 9H), 1.37 (s, 9H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 150.2, 141.6, 138.9, 138.0, 137.2, 133.4, 130.2, 127.8, 121.8, 119.5, 31.8, 31.7, 29.7, 29.6, 14.9, 14.8.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₆₄H₅₅N₄S₄⁺ 1007.33041. Found 1007.33157 [M+H]⁺.

Synthesis of 4,4',4'',4'''-((2,7-di-tert-butylpyrene-4,5,9,10-tetrayl)tetrakis(5-methylthiophene-4,2-diyl))tetrakis(1-methyl-1H-pyridine) hexafluorophosphate(V) ($18_{o-p/p}^{4+}$).



To a stirred solution of ($17_{o-p/p}$) (12.3 mg, 0.012 mmol) in dry CHCl_3 (2 mL) and dry CH_3CN (2 mL) was added methyl iodide (0.05 mL, 0.81 mmol, 47 eq). The reaction was stirred at reflux for 12 h. After cooling to room temperature, the resulting suspension was filtered. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH_3OH . Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF_6 solution. The product precipitated as a yellow powder. It was then collected by filtration, washed with water, and dried under vacuum to give the product ($18_{o-p/p}^{4+}$) as a yellow solid (14.2 mg, 0.0086 mmol, 72%).

M.p ($^{\circ}\text{C}$): 301.

IR ν_{max} (cm^{-1}): 2998, 2902, 2869, 1620, 1406, 1250, 1123.

^1H NMR (500 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 8.40 (d, $J = 6.6$ Hz, 8 H), 8.02 (s, 4H), 8.00 (s, 4H), 7.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 8H), 4.18 (s, 12H), 2.28 (s, 12H), 1.35 (s, 18H).

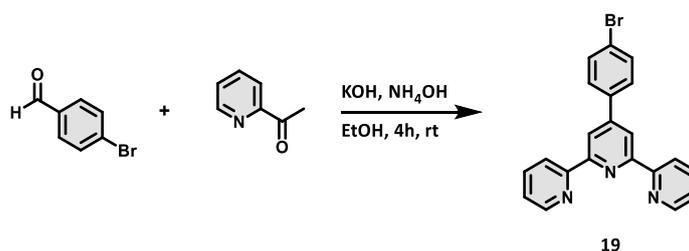
^{13}C NMR (125 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 151.5, 150.0, 148.4, 146.4, 140.3, 136.8, 134.8, 134.4, 131.4, 123.7, 123.6, 123.1, 48.2, 36.5, 32.2, 15.8.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -72.92 (d, $J = 706.6$ Hz).

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3CN) δ (ppm): -144.63 (hept, $J = 706.3$ Hz).

HRMS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{S}_4^{4+}$ 266.60371. Found 266.60380 [$\text{M}-4\text{PF}_6$] $^{4+}$.

Synthesis of 4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (19).²³⁷



4-Bromobenzaldehyde (3.7 g, 20.0 mmol, 1.0 eq), NH₄OH (25%) (60 mL, 850 mmol, 42 eq) and 2-acetylpyridine (4.84 g, 40.0 mmol, 2.0 eq) were added to a solution of KOH (3.08 g, 55 mmol, 2.75 eq) in EtOH (90 mL). The solution was stirred at room temperature for 4 h and filtered. The crude product was then recrystallized in ethanol to give **(19)** (as a white solid (4.1 g, 10.55 mmol, 52%).

M.p (°C): 158.

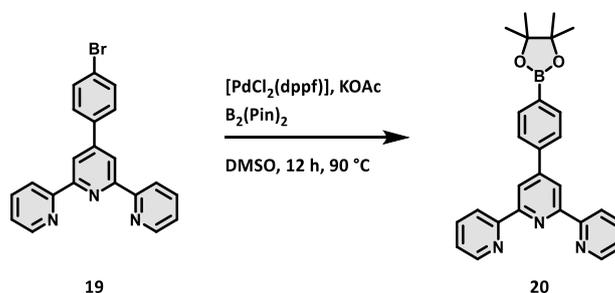
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3058, 2987, 1637, 1584, 1578, 1476, 1410, 1377, 1078, 883.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.73 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H), 8.71 (s, 2H), 8.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.89 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.80 – 7.73 (m, 2H), 7.64 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.41-7.28 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 156.2, 155.8, 149.3, 148.3, 137.0, 132.7, 136.9, 129.0, 124.1, 123.6, 121.5, 118.7.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₂₁H₁₄BrN₃ 387.04. Found 390.04 [M+H]⁺.

Synthesis of 4'-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**20**).²⁹⁴



4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**19**) (4.0 g, 10.3 mmol, 1.0 eq), oven-dried potassium acetate (3.03 g mg, 30.9 mmol, 3.0 eq), and bis(pinacolato)diboron (3.14 g, 12.3 mmol, 1.2 eq) were added to a 50 mL schlenk under an argon flux. The mixture was then flushed with argon. The catalyst [PdCl₂(dppf)] (225 mg, 0.3 mmol, 0.03 eq) and the solvent DMSO (30 mL) were added and the mixture was heated at 90 °C for 12 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with water (50 mL), extracted with CHCl₃ (3 x 15 mL). The combined organic layer was washed with water (15 mL), saturated brine solution (15 mL), dried over Na₂SO₄, and then filtered and the solvent was concentrated under reduced pressure. The crude product was recrystallized in acetonitrile to afford the good product **(20)** as a white solid (3.42 g, 7.93 mmol, 77%).

M.p (°C): 192.

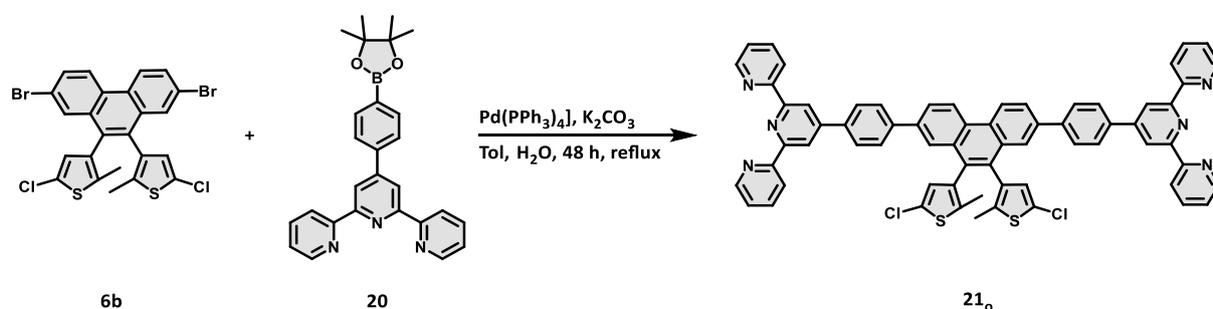
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3049, 2977, 2938, 1578, 1530, 1461, 1386, 1314, 1138, 1033, 959.

^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.76 (s, 2H), 8.74 (dd, $J = 4.8, 0.9$ Hz, 2H), 8.67 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 8.01 – 7.91 (m, 4H), 7.88 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.36 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H), 1.39 (s, 12H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 156.3, 156.1, 150.2, 149.2, 141.0, 136.9, 135.4, 126.6, 123.9, 121.5, 119.0, 84.1, 25.0.

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{BN}_3\text{O}_2$ 435.21. Found 436.24 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthesis of 4,4'-(9,10-bis(5-chloro-2-methylthiophen-3-yl)phenanthrene-2,7-diyl)dipyridine (**21_o**).



In a 100 mL Schlenk tube 3,3'-(2,7-dibromophenanthrene-9,10-diyl)bis(5-chloro-2-methylthiophene) (**6b**) (0.15 g, 0.25 mmol, 1.0 eq), 4'-(4-Pinacolatoboronphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (**20**) (228.37 mg, 0.27 mmol, 2.1 eq), Na_2CO_3 (157.5 mg, 1.5 mmol, 6 eq) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (9 mg, 0.0125 mmol, 0.03 eq) were added under argon flow to a degassed mixture of water (3 mL) and toluene (15 mL). The solution was then heated under argon at reflux for 48 h. The reaction was cooled to room temperature; the aqueous phase was then extracted with CH_2Cl_2 (3 x 15 mL). The organic phase was washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL). The organic phase was dried over Na_2SO_4 , and then purified by column chromatography (CH_2Cl_2 /Acetone 1:0 to 7:3) to give the product (**21_o**) as a white solid (137 mg, 0.13 mmol, 52%).

M.p (°C): 230.

IR ν_{max} (cm^{-1}): 3043, 2987, 2898, 1595, 1581, 1557, 1458, 1383, 985.

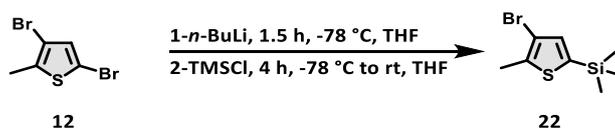
^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.85 (dd, $J = 8.8, 2.6$ Hz, 2H), 8.81 (s, 4H), 8.75 (d, $J = 4.7$ Hz, 4H), 8.68 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 8.04 – 7.96 (m, 6H), 7.93 – 7.84 (m, 6H), 7.76

(d, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.36 (dd, $J = 7.4, 4.8$ Hz, 4H), 6.63 (s, 1H), 6.61 (s, 1H), 2.12 (s, 3H), 2.07 (s, 3H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 156.3, 156.1, 149.6, 149.2, 141.3, 139.0, 137.0, 135.1, 134.9, 133.2, 131.7, 129.56, 129.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 126.3, 125.9, 125.2, 123.9, 121.4, 118.7, 14.4.

HRMS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{68}\text{H}_{43}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{S}_4^+$ 1053.23622. Found 1053.23718 [M] $^+$.

Synthesis of (4-bromo-5-methylthiophen-2-yl)trimethylsilane (**22**).²⁹⁵



2,5-dibromo-2-methylthiophene (**12**) (5 g, 19.53 mmol, 1 eq) was dissolved in dry and degassed THF (50 mL) under argon and cooled to -78 °C. To this solution *n*-Butyllithium in hexane (2.5 M) (8.6 mL, 21.5 mmol, 1.1 eq) was slowly added during 30 min. After stirring for 1h at -78 C, TMSCl (2.9 mL, 23.44 mmol, 1.2 eq) was added dropwise and the temperature was allowed to rise to room temperature. The reaction mixture was stirred overnight at room temperature and hydrolysed. THF was removed under reduced pressure, and the residue was extracted with Et_2O (3 x 10 mL), washed with water (10 mL) and saturated brine solution (10 mL). The combined organic layers were dried over Na_2SO_4 and evaporated. Column chromatography (silica, cyclohexane) of the crude material was performed to afford the compound (**22**) as yellow oil (3.8 g, 15.24 mmol, 78%).

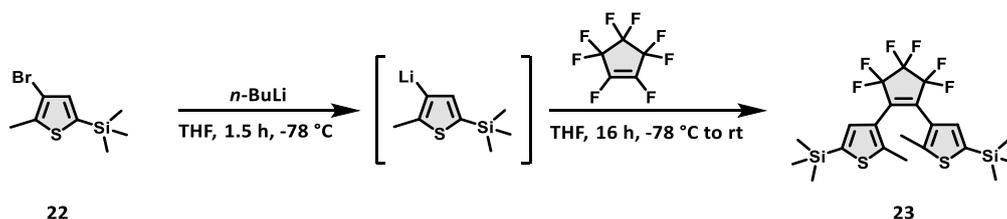
IR ν_{max} (cm^{-1}): 2975, 2954, 1486, 1323, 1206, 1165, 1033, 856.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 7.03 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 0.30 (s, 9H).

^{13}C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 139.1, 138.9, 136.4, 110.3, 14.8, 0.1.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrSSi}$ 247.96. Found 249.3 [M].

Synthesis of ((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(trimethylsilane) (23**).**²⁹⁵



(4-bromo-5-methylthiophen-2-yl)trimethylsilane (**22**) (4.0 g, 16.0 mmol, 1.0 eq) was dissolved in dry and degassed THF (50 mL). The solution was then cooled to $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and solution of *n*-butyllithium in hexane (2.5 M) (7.05 mL, 17.6 mmol, 1.1 eq) was added dropwise during 30 min. After stirring the solution for 1 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, octafluorocyclopentene (1.05 mL, 8.0 mmol, 0.5 eq) was taken from freeze and immediately added via syringe to the mixture. After stirring the reaction for 2 h at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, the solution was allowed to naturally warm to room temperature. After additional 14 h, the mixture was hydrolysed with water (30 mL), THF was removed under reduced pressure and the residue was extracted with CH_2Cl_2 (3x 10 mL). The organic layers were washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL), dried over Na_2SO_4 and the solvent was removed under reduces pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel (100%, Cyclohexane). The obtained brown solid was then recrystallize in acetonitrile to give (**23**) as white crystals (2.9 g, 5.6 mmol, 35%).

M.p ($^{\circ}\text{C}$): 97.

IR ν_{max} (cm^{-1}): 2947, 2924, 1531, 1438, 1334, 1258, 1112, 978, 833.

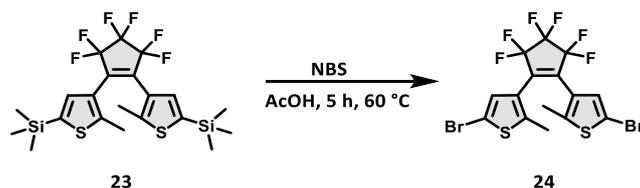
^1H NMR (400 MHz, 268 K, CDCl_3) δ (ppm): 7.04 (s, 1H), 1.90 (s, 3H), 0.27 (s, 9H).

^{13}C NMR (100 MHz, 268 K, CDCl_3) δ (ppm): 146.7, 138.9, 134.7, 133.5, 126.5, 121.3, 110.3, 14.0, 0.1.

^{19}F NMR (470 MHz, 268 K, CDCl_3) δ (ppm): -110.0 (t, $J = 5.6$ Hz, 4F), -132.0 (qui, $J = 5.8$ Hz, 2F).

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{S}_2\text{Si}_2$ 512.09. Found 512.20 [M].

Synthesis of 3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-bromo-2-methylthiophene) (**24**).²⁹⁶



N-Bromosuccinimide (1.9 g, 10.92 mmol, 2.0 eq) was added to a solution of ((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-(trimethylsilyl)-2-methylthiophene-4,2-diyl))bis(trimethylsilane) (2.8 g, 5.46 mmol, 1.0 eq) (**23**) in acetic acid (50 mL). After stirring the mixture at 60 °C for 5 h, the reaction was cooled to room temperature, poured onto excess of ice-cold water, and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The organic phase was washed with sodium carbonate aqueous solution (2 M) (30 mL), water (2 x 20 mL), saturated brine solution (20 mL), dried over Na₂SO₄, and the solvent was evaporated under reduce pressure. The residue was recrystallize in acetonitrile to give the product (**24**) as a white solid (2.48 g, 4.72 mmol, 86%).

M.p (°C): 148.

IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3021, 2932, 2941, 1548, 1454, 1431, 1326, 1271, 1180, 1060, 956.

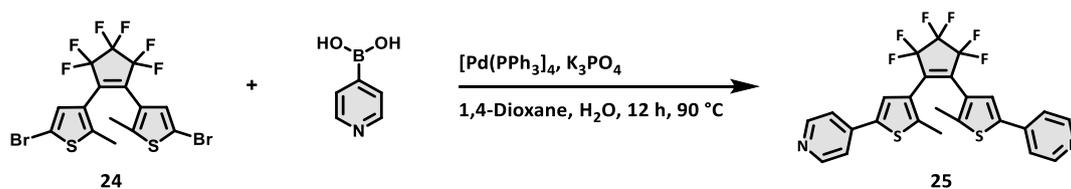
¹H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 7.01 (s, 1H), 1.89 (s, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 143.3, 135.6, 129.1, 125.2, 115.8, 110.9, 110.5, 14.4

¹⁹F NMR (470 MHz, 298K, CDCl₃) δ (ppm): -110.2 (t, *J* = 5.5 Hz, 4F), -131.8 (qui, *J* = 5.6 Hz, 2F).

GC-MS-EI (m/z): Calc. for C₁₅H₈Br₂F₆S₂ 523.83. Found 525.9 [M].

Synthesis of 4,4'-((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))dipyridine (**25**).²⁹⁷



3,3'-(perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-bromo-2-methylthiophene) (**24**) (400 mg, 0.76 mmol, 1.0 eq), pyridin-4-ylboronic acid (189.30 mg, 1.54 mmol, 2.2 eq), and K₃PO₄

(967 mg, 4.56 mmol, 6 eq) and $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (70.2 mg, 0.060 mmol, 8% mol), were dissolved in 1,4-dioxane (16 mL) and degassed distilled water (8 mL). The mixture was heated at 90 °C for 12 h. After cooling the mixture reaction to room temperature, the solution was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). The organic layer was washed with water (2 x 10 mL), saturated brine solution (10 mL), dried over Na_2SO_4 , and the solvent was evaporated under reduce pressure. The crude product was then purified by column chromatography over silica gel (Cyclohexane/AcOEt 1:0 to 0:1) to afford the product (**25**) as a white solid (230 mg, 0.44 mmol, 58%).

M.p (°C): 166.

IR ν_{max} (cm^{-1}): 2986, 2918, 2948, 1595, 1409, 1259, 1094, 795.

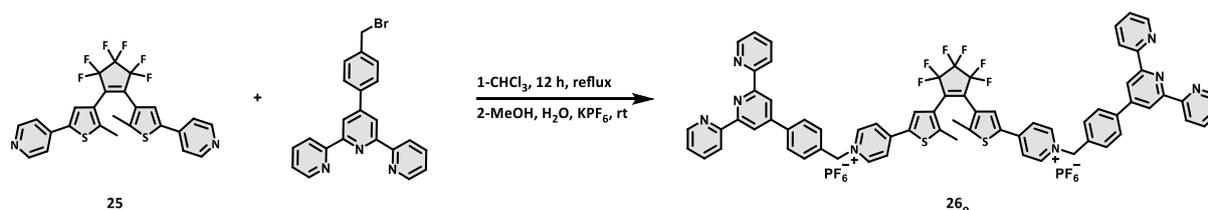
^1H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 8.60 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H), 7.46 (s, 2H), 7.39 (d, $J = 6.2$ Hz, 4H), 1.99 (s, 6H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 150.6, 143.7, 140.2, 139.4, 126.2, 124.8, 120.5, 119.9, 119.6, 14.8.

^{19}F NMR (470 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): -110.7 (t, $J = 5.5$ Hz, 4F), -131.8 (qui, $J = 5.6$ Hz, 2F).

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ 522.06. Found 523.07 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthesis of 4,4'-((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(1-(4-([2,2':6',2''-terpyridin]-4'-yl)benzyl)pyridin-1-ium hexafluorophosphate (V) (26o**)).²⁵⁸**



To a stirred solution of (**25**) (150 mg, 0.28 mmol mmol, 1.0 eq) in dry CHCl_3 (10 mL) was added 4'-4-(bromomethyl)phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine (346 mg, 0.86 mmol, 3.0 eq). The reaction was stirred at reflux for 12 h. After cooling to room temperature, the resulting suspension was filtered. The solid was collected upon filtration and dissolved in a minimum amount of hot CH_3OH . Upon the dropwise addition of an aqueous concentrated KPF_6 solution, the product (**26o**) precipitated as a yellow powder. It was then collected by filtration (327 mg, 0.22 mmol, 78%).

M.p (°C): 289.

IR ν_{max} (cm⁻¹): 3065, 2995, 2914, 1581, 1545, 1475, 1384, 1263, 832.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CD₃CN) (Open form) δ (ppm): 8.71 – 8.61 (m, 16H), 8.08 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H), 8.01 – 7.93 (m, 10H), 7.59 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.45 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 4H), 5.71 (s, 4H), 2.12 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CD₃CN) (Open form) δ (ppm): 157.1, 156.4, 151.8, 150.2, 149.9, 149.4, 145.1, 140.6, 138.4, 136.3, 135.1, 132.5, 130.8, 129.1, 127.8, 125.4, 124.0, 122.2, 119.4, 68.4, 64.0, 63.8, 26.2, 15.2.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, CD₃CN) (Open form) δ (ppm): -72.0 (d, $J = 706.4$ Hz, 12F), -110.9 (t, $J = 4.8$ Hz, 4F), -132.4 (qui, $J = 4.3$ Hz, 2F).

³¹P NMR (202 MHz, 298 K, CD₃CN) (Open form) δ (ppm): -142.8 (hept, $J = 706.5$ Hz).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CD₃CN) (Closed form) δ (ppm): 8.84 – 8.76 (m, 8H), 8.74–8.68 (m, 8H), 8.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H), 8.05 – 7.96 (m, 8H), 7.65 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.47 (ddd, $J = 7.5, 4.7, 1.2$ Hz, 4H), 7.34 (s, 2H), 5.81 (s, 4H), 2.28 (s, 6H).

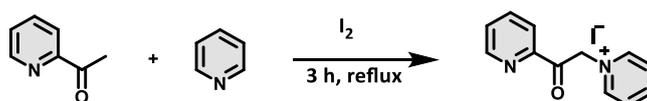
¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CD₃CN) (Closed form) δ (ppm): 157.1, 156.3, 150.2, 145.6, 145.4, 140.8, 138.3, 134.6, 131.1, 130.8, 129.1, 129.0, 126.3, 125.4, 124.3, 123.9, 122.0, 119.4, 119.4, 67.9, 64.7, 64.0, 25.6, 15.4.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, CD₃CN) (Closed form) δ (ppm): 72.9 (d, $J = 705.9$ Hz, 12F), -110.9 (t, $J = 4.8$ Hz, 4F), -132.4 (qui, $J = 4.6$ Hz, 2F).

³¹P NMR (202 MHz, 298 K, CD₃CN) (Closed form) δ (ppm): -142.4 (hept, $J = 706.1$ Hz).

HRMS-ESI (m/z): Calc. for [M-2(PF₆)] C₆₉H₄₈F₆N₈S₂²⁺ 583.16683 Found 583.16645.

Synthesis of 1-(2-oxo-2-(pyridin-2-yl)ethyl)pyridin-1-ium iodide (**27**).²⁸⁰



27

2-Acetylpyridine (5.46 g, 45 mmol, 1.0 eq) was added to a stirred solution of iodide (11.5 g, 45 mmol, 1.0 eq) in dry pyridine (30 mL, 0.7 mol, 15.5 eq). The mixture was heated at reflux for 3 h, then cooled down slowly to room temperature. The reaction flask was then cooled further in ice to give a black precipitate which was filtered and washed with Et₂O: EtOH (9:1) (v:v) (50 mL). The black solid was dissolved in boiling MeOH to which a little amount of charcoal was added. After refluxing for 1 h, the black mixture was filtered through a celite pad to give a brown yellow solution. The crude product was recrystallized in methanol to give the product (**27**) as brown crystals (9.52 g, 31 mmol, 65%).

M.p (°C): 359.

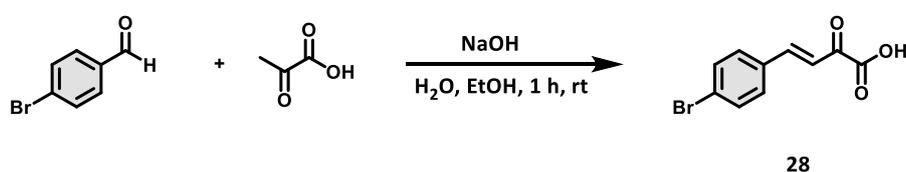
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3058, 2987, 1715, 1676, 1634, 1563, 1482, 1335, 1269, 1105.

¹H NMR (500 MHz, CD₃CN) δ : 8.80 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 8.77 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 8.68 – 8.54 (m, 1H), 8.15 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 8.10 – 7.95 (m, 2H), 7.79 – 7.65 (m, 1H), 6.43 (s, 2H).

¹³C NMR (125 MHz, CD₃CN) δ : 192.0, 151.1, 150.5, 147.05, 147.0, 138.9, 130.1, 129.0, 123.2, 67.6.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₂H₁₁N₂I 325.99. Found 199.04 [M-I]⁺.

Synthesis of 4-(4-bromophenyl)-2-oxobut-3-enoic acid (**28**).²⁸¹



To a solution of sodium pyruvate (5.3 g, 48 mmol, 1.48 eq) in water (15 mL) cooled in an ice bath, was added 4-bromo-benzaldehyde (6.0 g, 32.6 mmol, 1 eq) dissolved in EtOH (85 mL). To this stirred mixture was added an aqueous solution of NaOH (10%, w/w, 30 mL). After stirring for an additional 1 h, the mixture was acidified with HCl (2 M) and stirred for 15 min. The yellow precipitate was filtered, wash with cooled water and EtOH and dried to give the acid (**28**) as a yellow solid (6.35 g, 24.8 mmol, 76%).

M.p (°C): 142.

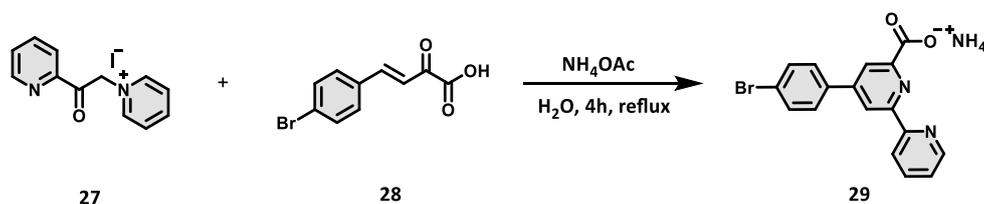
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3186, 2956, 1590, 1464, 1374, 1246, 1192, 1084, 991, 893.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, DMSO-*D*₆) δ (ppm): 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.70 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 16.2 Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO-*D*₆) δ (ppm): 186.7, 164.4, 146.0, 133.2, 132.2, 131.0, 125.1, 122.3.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₀H₇BrO₃ 253.96. Found 255.01 [M-H]⁺.

Synthesis of ammonium 4-(4-bromophenyl)-[2,2'-bipyridine]-6-carboxylat (**29**).²⁹⁸



A suspension of 2-pyridacylpyridinium iodide (**27**) (8.95 g, 27.44 mmol, 1.4 eq), of 4-(4-bromophenyl)-2-oxobut-3-enoic acid (**28**) (5.0 g, 19.6 mmol, 1.0 eq), and ammonium acetate (13.3 g, 172.5 mmol, 8.8 eq) in water (140 mL) was heated at reflux for 3 h. The resulting precipitate was filtered from the hot solution, washed with hot water (40 mL) and dried to afford the product (**29**) as a grey powder (6.14 g, 16.1 mmol, 82%).

M.p (°C): 245.

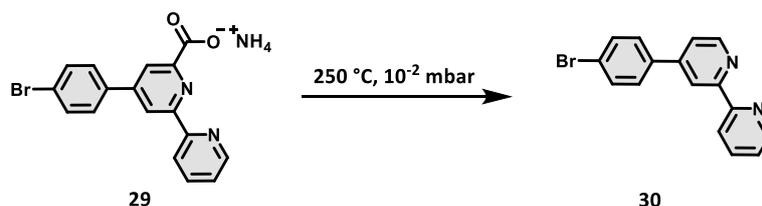
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3105, 3052, 2986, 1783, 1623, 1566, 1467, 1190, 933.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, DMSO-D₆) δ (ppm): 8.71 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.54 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.48 (dd, $J = 7.5, 4.8$ Hz, 1H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, DMSO-D₆) δ (ppm): 167.7, 162.6, 155.8, 155.2, 155.0, 149.3, 148.3, 147.61, 137.5, 136.6, 132.3, 129.1, 124.5, 123.0, 121.3, 121.2, 118.5.

MS-ESI (m/z): Calc. for C₁₇H₁₄BrN₃O₂ 371.02. Found 353.08 [M-NH₄]⁻.

Synthesis of 4-(4-bromophenyl)-2,2'-bipyridine (**29**).²⁸⁰



The ammonium 4-(4-bromophenyl)-[2,2'-bipyridine]-6-carboxylat (**29**) (4 g, 13.4 mmol, 1.0 eq) was heated at 250 °C under reduced pressure until evolution of CO₂ had finished. The solution was then cooled, suspended in Et₂O and stirred in the presence of charcoal for 15 minutes. The mixture was filtered through a celite pad, and the filtrate was then evaporated under reduced pressure. The crude product was purified using alumina by column chromatography (AcOEt/Cyclohexane 8:2) to give the product (**30**) as a white solid (3.2 g, 10.2 mmol, 76%).

M.p (°C): 112.

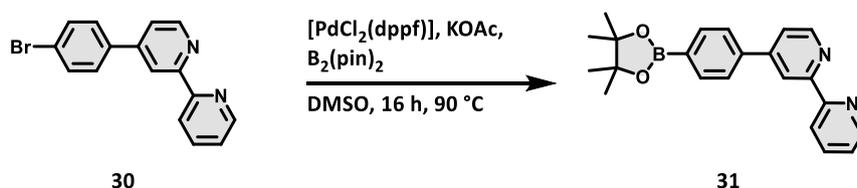
IR ν_{\max} (cm⁻¹): 3085, 1610, 1590, 1578, 1539, 1446, 1386, 824.

¹H NMR (500 MHz, 298 K, CDCl₃) δ (ppm): 8.75 – 8.68 (m, 2H), 8.67 – 8.63 (m, 1H), 8.46 (dt, $J = 8.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.85 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H), 7.64 (s, 4H), 7.50 (dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H), 7.34 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 1H).

^{13}C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): 156.9, 156.1, 149.9, 149.3, 148.2, 137.3, 137.1, 132.3, 129.4, 128.8, 124.0, 123.6, 121.4, 118.8.

GC-MS-EI (m/z): Calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$ 310.01. Found 310.10 [M].

Synthesis of 4-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,2'-bipyridine (30).²⁹⁹



4-(4-bromophenyl)-2,2'-bipyridine (**30**) (0.5 g, 1.61 mmol, 1.0 eq), oven-dried potassium acetate (473 mg, 4.82 mmol, 3.0 eq), and bis(pinacolato)diboron (0.42 g, 1.77 mmol, 1.1 eq) were added to a 50 mL Schlenk under an argon flux. The system was then flushed with argon, the catalyst $[\text{PdCl}_2(\text{dppf})]$ (35.3 mg, 0.048 mmol, 0.03 eq) and DMSO (25 mL) were added to the reaction mixture and then heated to 95 °C for 16 h. After cooling to room temperature, the solution was diluted with water (10 mL), extracted with chloroform (3 x 10 mL). The combined organic layer was washed with water (10 mL), saturated brine solution (10 mL), dried over Na_2SO_4 , and then filtered and the solvent was concentrated under reduced pressure. The crude product was recrystallized in acetonitrile to afford the product (**31**) as a white solid (421 mg, 1.22 mmol, 77%).

M.p (°C): 123.

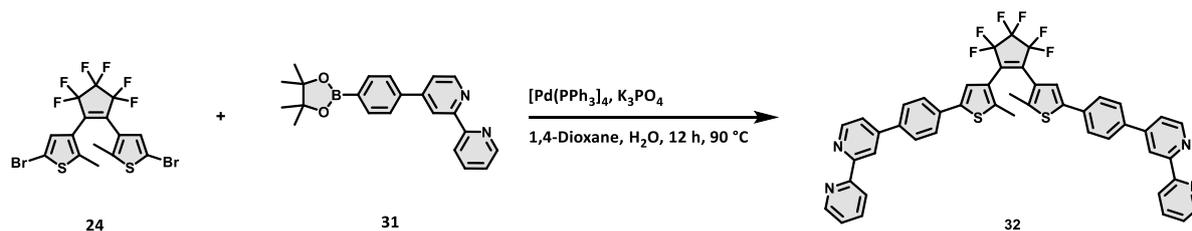
IR ν_{max} (cm^{-1}): 3061, 2983n 2917, 1592, 1581, 1446, 1392, 1355, 1323, 1138, 866.

^1H NMR (400 MHz, 298 K, CDCl_3) δ (ppm): δ 8.75 – 8.69 (m, 2H), 8.69 (m, 1H), 8.45 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.96 – 7.90 (m, 2H), 7.84 (dd, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 1H), 7.81 – 7.75 (m, 2H), 7.56 (dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 1H), 7.33 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 1H), 1.38 (s, 12H).

^{13}C NMR (125 MHz, 268 K, CDCl_3) δ (ppm): 157.6, 156.1, 150.6, 149.1, 149.1, 140.7, 136.9, 135.4, 126.3, 123.8, 121.6, 121.2, 118.9, 83.9, 83.4, 25.1, 24.8.

MS-ESI (m/z): Calc. for $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{O}_2$ 358.18. Found 359.19 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Synthesis of 4,4'-(((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-methylthiophene-4,2-diyl))bis(4,1-phenylene))di-2,2'-bipyridine (32**)⁹⁵**



3,3'-((perfluorocyclopent-1-ene-1,2-diyl)bis(5-bromo-2-methylthiophene)) (**24**) (0.1 g, 0.19 mmol, 1.0 eq), 4-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-2,2'-bipyridine (**31**) (0.14 g, 0.39 mmol, 2.05 eq), and K_3PO_4 (0.24 g, 1.14 mmol, 6.0 eq) and $[Pd(PPh_3)_4]$ (21 mg, 0.019 mmol, 0.06 mol), were dissolved in 1,4-dioxane : water (5:1) (v:v) (30 mL) under an argon atmosphere. The solution was heated at 90 °C and stirred for 12 h. After cooling down the mixture to room temperature, the mixture was filtered over celite and the resulting filtrate was diluted in CH_2Cl_2 (10 mL) and the solution was washed with water (3 x 15 mL) and saturated brine solution (2 x 10 mL). The organic phase was dried over anhydrous Na_2SO_4 and evaporated under reduced pressure. The crude product was purified by column chromatography over silica gel using a gradient of cyclohexane ethyl acetate (1:0) to (0:1) (v:v). The desired product (**32**) was obtained as a yellow powder (97 mg, 0.11 mmol, 62%).

M.p (°C): 190.

IR ν_{max} (cm⁻¹): 2988, 2918, 2853, 1625, 1578, 1450, 1246, 786.

¹H NMR (400 MHz, 298 K, $CDCl_3$) (Open form) δ (ppm): 8.78 – 8.66 (m, 6H), 8.46 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.85 (td, $J = 7.7, 1.8$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.68 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.56 (dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 2H), 7.37 (s, 2H), 7.34 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H), 2.04 (s, 6H).

¹³C NMR (125 MHz, 298 K, $CDCl_3$) (Open form) δ (ppm): 156.8, 156.1, 149.8, 149.3, 148.4, 142.04, 141.5, 137.7, 137.1, 134.1, 127.8, 127.6, 126.2, 126.1, 124.2, 124.0, 123.0, 121.6, 121.3, 118.7, 29.8, 14.8.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, $CDCl_3$) (Open form) δ (ppm): -109.9 (t, $J = 5.7$ Hz, 4F), -131.5 (qui, $J = 5.6$ Hz, 2F).

¹H NMR (500 MHz, 298 K, $CDCl_3$) (Closed form) δ (ppm): 8.77 (dd, $J = 5.1, 0.7$ Hz, 2H), 8.75 – 8.72 (m, 3H), 8.72 – 8.69 (m, 2H), 8.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.93 – 7.80 (m, 6H), 7.71 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.57 (dd, $J = 5.1, 1.9$ Hz, 2H), 7.36 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz, 2H), 6.78 (s, 2H), 2.24 (s, 6H).

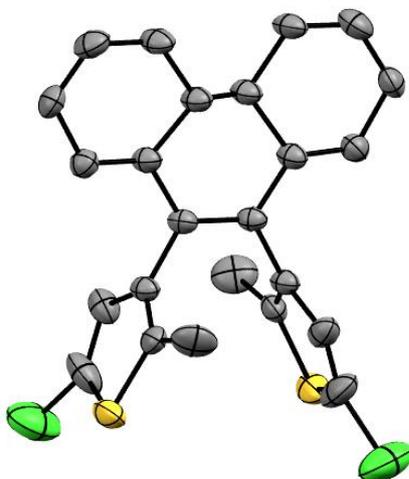
¹³C NMR (125 MHz, 298 K, CDCl₃) (Closed form) δ (ppm): 157.9, 156.5, 150.1, 149.5, 149.3, 148.0, 147.8, 146.2, 140.4, 137.2, 133.7, 130.3, 127.7, 124.1, 123.2, 121.5, 118.9, 114.6, 29.8, 25.4.

¹⁹F NMR (470 MHz, 298 K, CDCl₃) (Closed form) δ (ppm): -112.7 (t, *J* = 5.7 Hz, 4F), -133.3 (qui, *J* = 5.6 Hz, 2F).

HRMS-ESI (m/z): Calc. for C₄₇H₃₁N₄F₆S₂⁺ 829.18888. Found 829.18933 [M+H]⁺.

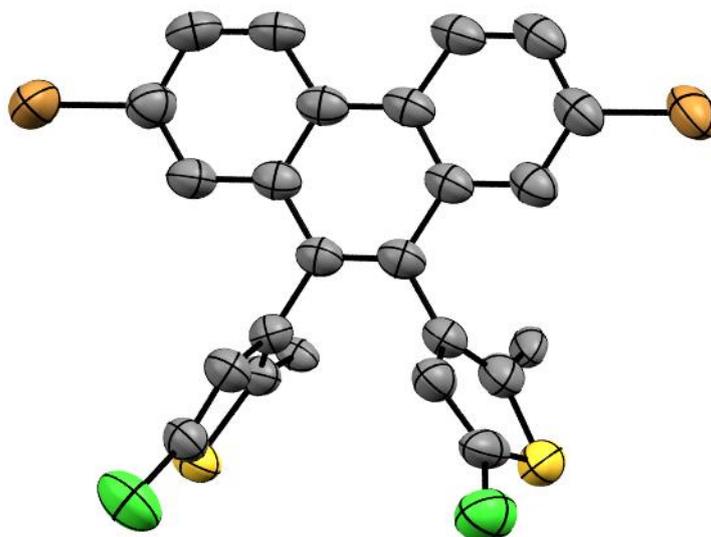
III. Crystallographic data

Compound (6a)	
Formula	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ S ₂
Fw (g.mol ⁻¹)	439.39
T (K)	200
Crystal system	monoclinic
Crystal size (mm)	0.04 x 0.28 x 0.38
Space group	P2/c
a (Å)	9.1937 (18)
B (Å)	11.016 (2)
C (Å)	11.071 (2)
A (°)	90
B (°)	112.48 (3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	1036.0 (4)
Z	2
D _x (g/cm ³) / μ (mm ⁻¹)	1.409 / 0.522
Index range	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 14
R1	0.0661
R(w) ^a	0.1547
Goodness of fit S	1.086
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e·Å ⁻³)	-0.754 / 1.176

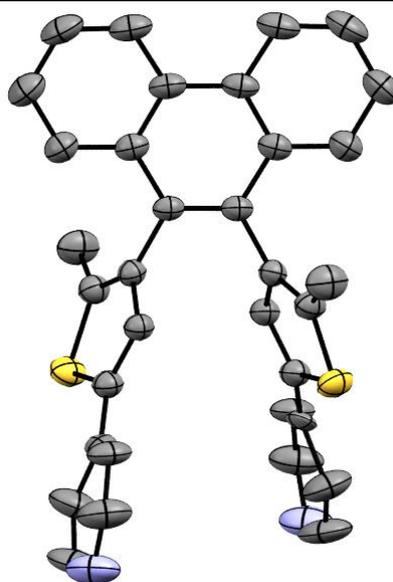


Compound (6b)

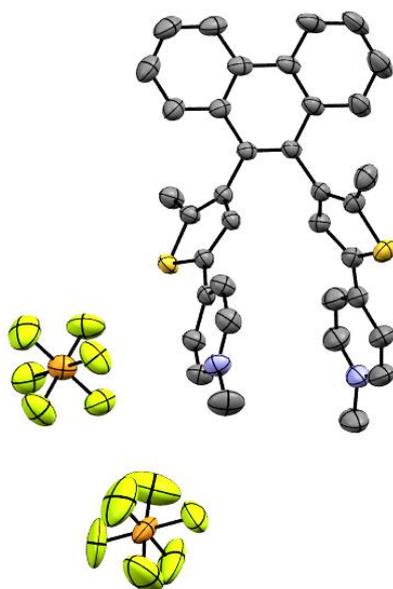
Formula	C ₂₄ H ₁₄ Br ₂ Cl ₂ S ₂
Fw (g.mol⁻¹)	597.19
T (K)	200
Crystal system	triclinic
Crystal size (mm)	0.26 x 0.28 x 0.30
Space group	P-1
a (Å)	7.6500 (16)
B (Å)	12.183 (23)
C (Å)	12.7284 (13)
α (°)	79.480 (15)
β (°)	82.757 (11)
γ (°)	73.079 (17)
Volume (Å³)	1112.5 (4)
Z	2
D_x (g/cm³) / μ (mm⁻¹)	1.783 / 4.082
Index range	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
R1	0.0707
R(w)^a	0.2192
Goodness of fit S	1.063
Δρ_{min}/Δρ_{max} (e·Å⁻³)	-1.008 / 1.238



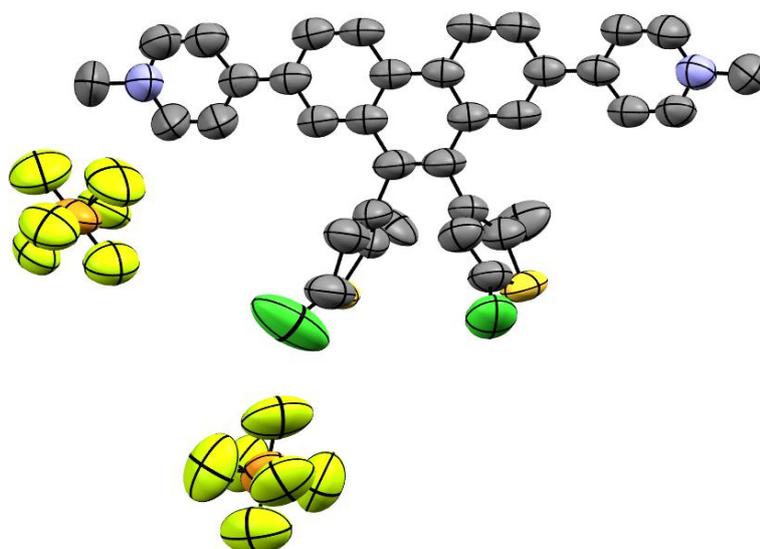
Compound (7 _o)	
Formula	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ S ₂
Fw (g.mol ⁻¹)	524.67
T (K)	200
Crystal system	monoclinic
Crystal size (mm)	0.14 x 0.30 x 0.40
Space group	C2/c
a (Å)	11.667 (2)
b (Å)	27.523 (6)
c (Å)	9.0779 (18)
α (°)	90
β (°)	110.18 (3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2736.0 (11)
Z	4
D _x (g/cm ³) / μ (mm ⁻¹)	1.274 / 0.221
Index range	-13 ≤ h ≤ 15, -35 ≤ k ≤ 35, -11 ≤ l ≤ 11
R1	0.0452
R(w) ^a	0.1133
Goodness of fit S	1.097
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e·Å ⁻³)	-0.199 / 0.257



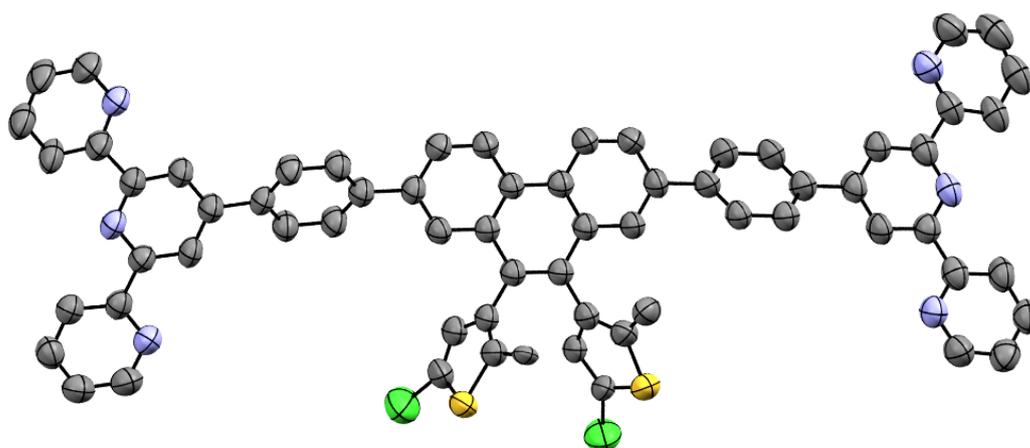
Compound (8_o²⁺)	
Formula	C ₃₈ H ₃₅ F ₁₂ N ₂ O _{0.5} P ₂ S ₂
Fw (g.mol⁻¹)	881.74
T (K)	200
Crystal system	orthorhombic
Crystal size (mm)	0.14 x 0.30 x 0.40
Space group	Pbcn
a (Å)	27.895 (6)
b (Å)	17.735 (4)
c (Å)	16.682 (3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å³)	8253 (3)
Z	8
D_x (g/cm³) / μ (mm⁻¹)	1.419 / 0.292
Index range	-36 ≤ h ≤ 36, -20 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21
R1	0.0935
R(w)^a	0.2690
Goodness of fit S	1.118
Δρ_{min}/Δρ_{max} (e·Å⁻³)	-0.611 / 1.417



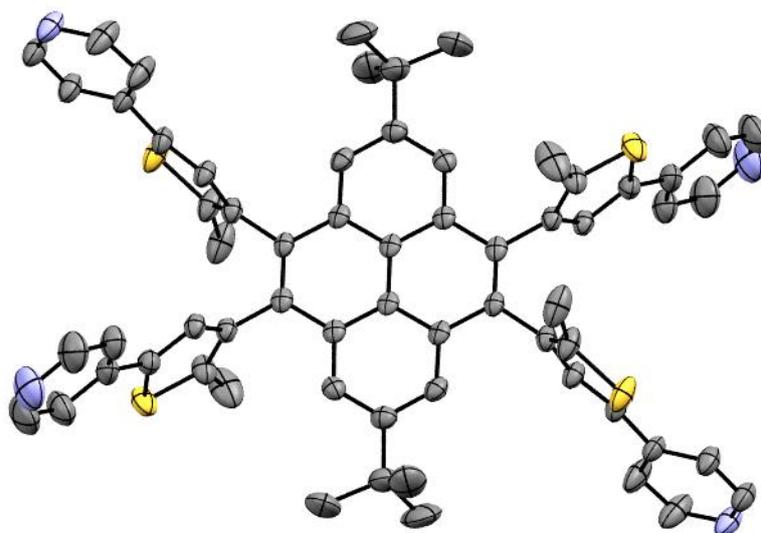
Compound (10 ²⁺)	
Formula	C ₃₆ H ₂₈ Cl ₂ F ₁₂ N ₂ P ₂ S ₂
Fw (g.mol⁻¹)	913.56
T (K)	200
Crystal system	monoclinic
Crystal size (mm)	0.25 x 0.30 x 0.30
Space group	P2 ₁ /c
a (Å)	12.433 (3)
B (Å)	15.564 (3)
C (Å)	21.710 (4)
α (°)	90
β (°)	97.49 (3)
γ (°)	90
Volume (Å³)	4084.8 (14)
Z	4
D_x (g/cm³) / μ (mm⁻¹)	1.486 / 0.424
Index range	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25
R1	0.1331
R(w)^a	0.3993
Goodness of fit S	1.510
Δρ_{min}/Δρ_{max} (e·Å⁻³)	-0.378 / 0.564



Compound (21 _o)	
Formula	C ₆₇ H ₄₃ Cl ₂ N ₆ S ₂
Fw (g.mol ⁻¹)	1173.44
T (K)	200
Crystal system	triclinic
Crystal size (mm)	0.26 x 0.24 x 0.1
Space group	P-1
a (Å)	11.720 (2)
b (Å)	13.399 (3)
c (Å)	18.591 (4)
α (°)	88.44 (3)
β (°)	73.07 (3)
γ (°)	84.55 (3)
Volume (Å ³)	2780.3 (11)
Z	2
D _x (g/cm ³) / μ (mm ⁻¹)	1.486 / 0.386
Index range	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 21
R1	0.0938
R(w) ^a	0.2343
Goodness of fit S	1.071
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e·Å ⁻³)	-0.386 / 0.379

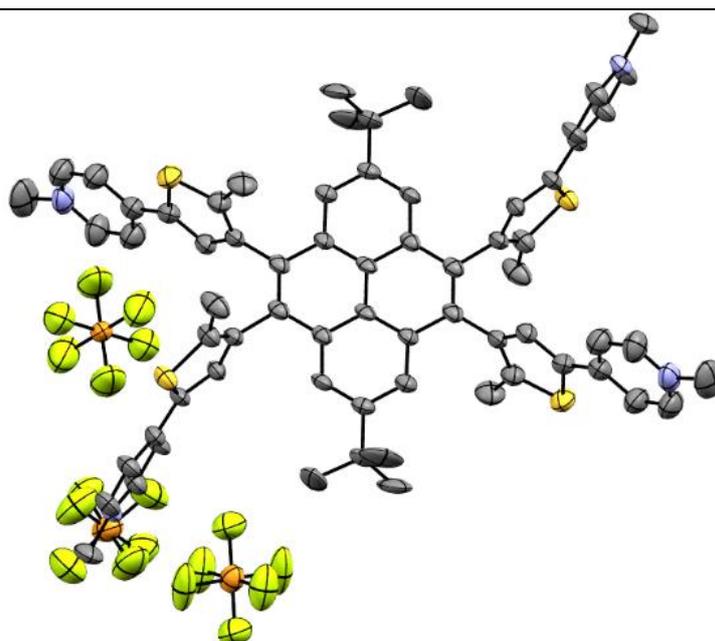


Compound (17 _{o-p/p})	
Formula	C ₆₄ H ₅₄ N ₄ S ₄
Fw (g.mol ⁻¹)	1007.35
T (K)	200
Crystal system	triclinic
Crystal size (mm)	0.26 x 0.24 x 0.1
Space group	P-1
a (Å)	6.7197 (13)
b (Å)	13.017 (3)
c (Å)	15.739 (3)
α (°)	84.9 (3)
β (°)	84.57 (3)
γ (°)	86.53 (3)
Volume (Å ³)	1363.2 (5)
Z	1
D _x (g/cm ³) / μ (mm ⁻¹)	1.227 / 0.218
Index range	-7 ≤ h ≤ 7, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
R1	0.0671
R(w) ^a	0.1560
Goodness of fit S	1.299
Δρ _{min} /Δρ _{max} (e·Å ⁻³)	-0.390 / 0.344



Compound (18_{o-p/p})

Formula	C ₇₂ H ₇₂ F ₂₄ N ₄ P ₄ S ₄
Fw (g.mol⁻¹)	1729.47
T (K)	200
Crystal system	triclinic
Crystal size (mm)	0.26 x 0.1 x 0.1
Space group	P-1
a (Å)	6.8686 (14)
b (Å)	18.519 (4)
c (Å)	20.041 (4)
α (°)	112.35 (3)
β (°)	93.85 (3)
γ (°)	99.96 (3)
Volume (Å³)	2297.3 (9)
Z	1
D_x (g/cm³) / μ (mm⁻¹)	1.250 / 0.261
Index range	-8 ≤ h ≤ 8, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23
R1	0.0994
R(w)^a	0.2711
Goodness of fit S	1.081
Δρ_{min}/Δρ_{max} (e·Å⁻³)	-0.573 / 1.482



Références

- (1) *Molecular Nanoelectronics*; Reed, M. A., Lee, T., Eds.; American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, CA, 2003.
- (2) Schulz, M. The End of the Road for Silicon? *Nature* **1999**, *399* (6738), 729–730. <https://doi.org/10.1038/21526>.
- (3) Song, B.; Shao, W.; Jung, J.; Yoon, S.-J.; Kim, J. Organic Light-Emitting Diode Employing Metal-Free Organic Phosphor. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (5), 6137–6143. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b20181>.
- (4) Schlesinger, R.; Bianchi, F.; Blumstengel, S.; Christodoulou, C.; Ovsyannikov, R.; Kobin, B.; Moudgil, K.; Barlow, S.; Hecht, S.; Marder, S. R.; Henneberger, F.; Koch, N. Efficient Light Emission from Inorganic and Organic Semiconductor Hybrid Structures by Energy-Level Tuning. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6754. <https://doi.org/10.1038/ncomms7754>.
- (5) Seeboth, A.; Löttsch, D.; Ruhmann, R.; Muehling, O. Thermochromic Polymers—Function by Design. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (5), 3037–3068. <https://doi.org/10.1021/cr400462e>.
- (6) Tamaki, H.; Watanabe, H.; Kamiyama, S.; Oaki, Y.; Imai, H. Size-Dependent Thermochromism through Enhanced Electron-Phonon Coupling in 1 Nm Quantum Dots. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (40), 10706–10709. <https://doi.org/10.1002/anie.201406330>.
- (7) Gütlich, P.; Hauser, A. Thermal and Light-Induced Spin Crossover in Iron(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 1–22. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(90\)80076-6](https://doi.org/10.1016/0010-8545(90)80076-6).
- (8) Ludwig, E.; Naggert, H.; Kalläne, M.; Rohlf, S.; Kröger, E.; Bannwarth, A.; Quer, A.; Rossnagel, K.; Kipp, L.; Tuczek, F. Iron(II) Spin-Crossover Complexes in Ultrathin Films: Electronic Structure and Spin-State Switching by Visible and Vacuum-UV Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (11), 3019–3023. <https://doi.org/10.1002/anie.201307968>.
- (9) Real, J. A.; Andrés, E.; Muñoz, M. C.; Julve, M.; Granier, T.; Bousseksou, A.; Varret, F. Spin Crossover in a Catenane Supramolecular System. *Science* **1995**, *268* (5208), 265–267. <https://doi.org/10.1126/science.268.5208.265>.
- (10) Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; Vol. 235, pp 221–249. <https://doi.org/10.1007/b95429>.
- (11) Day, J. H. Thermochromism. *Chem. Rev.* **1963**, *63* (1), 65–80. <https://doi.org/10.1021/cr60221a005>.
- (12) Korgel, B. A. Composite for Smarter Windows. *Nature* **2013**, *500* (7462), 278–279. <https://doi.org/10.1038/500278a>.
- (13) Deb, S. K. A Novel Electrophotographic System. *Appl. Opt.* **1969**, *8* (101), 192–195. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>.
- (14) Granqvist, C. G. Electrochromic Tungsten Oxide Films: Review of Progress 1993–1998. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, *60* (3), 201–262. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4).

-
- (15) Takada, K.; Sakamoto, R.; Yi, S.-T.; Katagiri, S.; Kambe, T.; Nishihara, H. Electrochromic Bis(Terpyridine)Metal Complex Nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (14), 4681–4689. <https://doi.org/10.1021/ja510788b>.
- (16) Zhang, Y.-M.; Wang, X.; Zhang, W.; Li, W.; Fang, X.; Yang, B.; Li, M.; Zhang, S. X.-A. A Single-Molecule Multicolor Electrochromic Device Generated through Medium Engineering. *Light Sci. Appl.* **2015**, *4* (2), e249–e249. <https://doi.org/10.1038/lsa.2015.22>.
- (17) Wu, J.-H.; Liou, G.-S. High-Efficiency Fluorescent Polyimides Based on Locally Excited Triarylamine-Containing Dianhydride Moieties. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (29), 5225–5232. <https://doi.org/10.1039/C5PY00883B>.
- (18) Chudov, K. A.; Levchenko, K. S.; Poroshin, N. O.; Shchegol'kov, A. V.; Shmelin, P. S.; Grebennikov, E. P. Synthesis and Properties of New Electrochromic Derivatives of 3-Aryl-4,5-Bis(Pyridin-4-Yl)Oxazole. *Russ. Chem. Bull.* **2019**, *68* (8), 1565–1569. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2593-1>.
- (19) Zhang, W.; Li, H.; Hopmann, E.; Elezzabi, A. Y. Nanostructured Inorganic Electrochromic Materials for Light Applications. *Nanophotonics* **2021**, *10* (2), 825–850. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0474>.
- (20) Wang, S.; Cai, S.; Cai, W.; Niu, H.; Wang, C.; Bai, X.; Wang, W.; Hou, Y. Organic-Inorganic Hybrid Electrochromic Materials, Polysilsesquioxanes Containing Triarylamine, Changing Color from Colorless to Blue. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 14627. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15337-1>.
- (21) Tian, H.; Zhang, J. *Photochromic Materials Preparation, Properties and Applications*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
- (22) Fritzsche, M. Note sur les carbures d'hydrogène solides, tirés du goudron de houille. *C. R. Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035.
- (23) Meer, E. ter. Ueber Dinitroverbindungen Der Fettreihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1876**, *181* (1), 1–22. <https://doi.org/10.1002/jlac.18761810102>.
- (24) Marckwald, W. Ueber Phototropie. *Z. Phys. Chem.* **1899**, *30* (1), 140–145. <https://doi.org/10.1515/zpch-1899-3007>.
- (25) Exelby, R.; Grinter, R. Phototropy (or Photochromism). *Chem. Rev.* **1965**, *65* (2), 247–260. <https://doi.org/10.1021/cr60234a005>.
- (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. <https://doi.org/10.1021/ja01310a001>.
- (27) Hirshberg, Y.; Knott, E. B.; Fischer, E. Environmental Influences and the Colour of Some Merocyanines. *J. Chem. Soc.* **1955**, *12*, 3313–3321. <https://doi.org/10.1039/JR9550003313>.
- (28) Hirshberg, Y. Photochromie de la série de la bianthrone. *C. R. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903–904.
- (29) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyranes at Low Temperatures. Part I. *J. Chem. Soc.* **1954**, 297–303. <https://doi.org/10.1039/JR9540000297>.
- (30) *Molecular Switches*; Feringa, B. L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim ; Chichester, 2001.
-

-
- (31) Hoshino, M.; Ebisawa, F.; Yoshida, T.; Sukegawa, K. Refractive Index Change in Photochromic Diarylethene Derivatives and Its Application to Optical Switching Devices. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *105* (1), 75–81. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00024-5).
- (32) Lin, C.; Maisonneuve, S.; Theulier, C.; Xie, J. Synthesis and Photochromic Properties of Azobenzene-Derived Glycomacrolactones. *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019* (8), 1770–1777. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201801832>.
- (33) Tsujioka, T.; Irie, M. Electrical Functions of Photochromic Molecules. *J. Photochem. Photobiol. C* **2010**, *11* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2010.02.001>.
- (34) Irie, M. Photochromism: Memories and Switches Introduction. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1683–1684. <https://doi.org/10.1021/cr980068l>.
- (35) Lewis, F. D.; Bedell, A. M.; Dykstra, R. E.; Elbert, J. E.; Gould, I. R.; Farid, S. Photochemical Generation, Isomerization, and Oxygenation of Stilbene Cation Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (22), 8055–8064. <https://doi.org/10.1021/ja00178a031>.
- (36) Stranius, K.; Börjesson, K. Determining the Photoisomerization Quantum Yield of Photoswitchable Molecules in Solution and in the Solid State. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 41145. <https://doi.org/10.1038/srep41145>.
- (37) 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. <https://doi.org/10.1039/A809410A>.
- (38) Palczewski, K. G Protein–Coupled Receptor Rhodopsin. *Annu. Rev. Biochem.* **2006**, *75* (1), 743–767. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.75.103004.142743>.
- (39) Palczewski, K. Chemistry and Biology of Vision. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287* (3), 1612–1619. <https://doi.org/10.1074/jbc.R111.301150>.
- (40) Flors, C.; Hotta, J.; Uji-i, H.; Dedecker, P.; Ando, R.; Mizuno, H.; Miyawaki, A.; Hofkens, J. A Stroboscopic Approach for Fast Photoactivation–Localization Microscopy with Dronpa Mutants. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (45), 13970–13977. <https://doi.org/10.1021/ja074704l>.
- (41) Andresen, M.; Stiel, A. C.; Trowitzsch, S.; Weber, G.; Eggeling, C.; Wahl, M. C.; Hell, S. W.; Jakobs, S. Structural Basis for Reversible Photoswitching in Dronpa. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (32), 13005–13009. <https://doi.org/10.1073/pnas.0700629104>.
- (42) Henzl, J.; Mehlhorn, M.; Gawronski, H.; Rieder, K.-H.; Morgenstern, K. Reversible Cis–Trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (4), 603–606. <https://doi.org/10.1002/anie.200502229>.
- (43) Waldeck, D. H. Photoisomerization Dynamics of Stilbenes. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (3), 415–436. <https://doi.org/10.1021/cr00003a007>.
- (44) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-Driven Monodirectional Molecular Rotor. *Nature* **1999**, *401* (6749), 152–155. <https://doi.org/10.1038/43646>.
- (45) 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. <https://doi.org/10.1021/ja503016b>.
- (46) 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. <https://doi.org/10.1021/jo502206g>.
- (47) 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. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01722>.
- (48) Joshi, H. C.; Antonov, L. Excited-State Intramolecular Proton Transfer: A Short Introductory Review. *Molecules* **2021**, *26* (5), 1475. <https://doi.org/10.3390/molecules26051475>.
- (49) Kumar, S.; Watkins, D. L.; Fujiwara, T. A Tailored Spirooxazine Dimer as a Photoswitchable Binding Tool. *Chem. Commun.* **2009**, *29*, 4369–4371. <https://doi.org/10.1039/b909496b>.
- (50) Inagaki, Y.; Kobayashi, Y.; Mutoh, K.; Abe, J. A Simple and Versatile Strategy for Rapid Color Fading and Intense Coloration of Photochromic Naphthopyran Families. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (38), 13429–13441. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06293>.
- (51) 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. <https://doi.org/10.1021/ol801135g>.
- (52) Yokoyama, Y. Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1717–1740. <https://doi.org/10.1021/cr980070c>.
- (53) Matsushima, R.; Sakaguchi, H. Comparison of the Photochromic Properties of Fulgides and Fulgimides. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *108* (2–3), 239–245. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00095-6](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00095-6).
- (54) 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. <https://doi.org/10.1021/ja01465a044>.
- (55) Irie, M.; Mohri, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (4), 803–808. <https://doi.org/10.1021/jo00239a022>.
- (56) Mitscherlich, E. Ueber das Stickstoffbenzid. *Ann. Phys. Chem.* **1834**, *108* (15), 225–227. <https://doi.org/10.1002/andp.18341081502>.
- (57) HARTLEY, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. *Nature* **1937**, *140* (3537), 281–281. <https://doi.org/10.1038/140281a0>.
- (58) Koshima, H.; Ojima, N.; Uchimoto, H. Mechanical Motion of Azobenzene Crystals upon Photoirradiation. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (20), 6890–6891. <https://doi.org/10.1021/ja8098596>.
- (59) Merino, E.; Ribagorda, M. Control over Molecular Motion Using the *Cis* – *Trans* Photoisomerization of the Azo Group. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090. <https://doi.org/10.3762/bjoc.8.119>.
- (60) Huang, X.; Shangguan, Z.; Zhang, Z.-Y.; Yu, C.; He, Y.; Fang, D.; Sun, W.; Li, Y.-C.; Yuan, C.; Wu, S.; Li, T. Visible-Light-Induced Reversible Photochemical Crystal–Liquid Transitions of Azo-Switches for Smart and Robust Adhesives. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (6), 2636–2644. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03881>.

- (61) Nishikawa, H.; Sano, K.; Araoka, F. Anisotropic Fluid with Phototunable Dielectric Permittivity. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 1142. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28763-1>.
- (62) Lin, M.; Zou, S.; Li, T.; Karges, J.; Chen, Y.; Zhao, Y.; Ji, L.; Chao, H. Chiral Rhodium(III)–Azobenzene Complexes as Photoswitchable DNA Molecular Locks. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (27), 4324–4327. <https://doi.org/10.1039/D2CC00932C>.
- (63) Shiraishi, Y.; Itoh, M.; Hirai, T. Thermal Isomerization of Spiropyran to Merocyanine in Aqueous Media and Its Application to Colorimetric Temperature Indication. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (41), 13737. <https://doi.org/10.1039/c0cp00140f>.
- (64) Levitus, M.; Glasser, G.; Neher, D.; Aramendía, P. F. Direct Measurement of the Dipole Moment of a Metastable Merocyanine by Electromechanical Interferometry. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277* (1–3), 118–124. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00826-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00826-9).
- (65) Nunes, C. M.; Pereira, N. A. M.; Fausto, R. Photochromism of a Spiropyran in Low-Temperature Matrices: Unprecedented Bidirectional Switching between a Merocyanine and an Allene Intermediate. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *acs.jpca.2c01105*. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01105>.
- (66) Kanj, A. B.; Chandresh, A.; Gerwien, A.; Grosjean, S.; Bräse, S.; Wang, Y.; Dube, H.; Heinke, L. Proton-Conduction Photomodulation in Spiropyran-Functionalized MOFs with Large on–off Ratio. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (5), 1404–1410. <https://doi.org/10.1039/C9SC04926F>.
- (67) Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. Photochromic Materials: More Than Meets The Eye. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 378–399. <https://doi.org/10.1002/adma.201201521>.
- (68) Yang, Y.; Chen, Y.; Li, Y.; Wang, Z.; Zhao, H. Acid-, Mechano- and Photochromic Molecular Switches Based on a Spiropyran Derivative for Rewritable Papers. *Mater. Chem. Front.* **2022**, *6* (7), 916–923. <https://doi.org/10.1039/D1QM01637G>.
- (69) 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. <https://doi.org/10.1021/ja01079a031>.
- (70) Mitchell, R. H.; Chen, Y. Synthesis of the Elusive Dibenzannelated Dihydropyrene Dibenzo[e,l]Dimethyldihydropyrene, a Molecular Photo-Switch. *Tetrahedron Letters* **1996**, *37* (30), 5239–5242. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01074-X](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01074-X).
- (71) Robinson, S. G.; Sauro, V. A.; Mitchell, R. H. Oligothiophene Functionalized Dimethyldihydropyrenes I: Syntheses and Photochromicity. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (17), 6592–6605. <https://doi.org/10.1021/jo901070y>.
- (72) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. The Conservation of Orbital Symmetry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8* (11), 781–853. <https://doi.org/10.1002/anie.196907811>.
- (73) 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]-Annulated Dihydropyrenes. Two and Three Way π -Switches Based on the Dimethyldihydropyrene–Metacyclophanediene Valence Isomerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (10), 2974–2988. <https://doi.org/10.1021/ja0288136>.
- (74) 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. <https://doi.org/10.1021/jo070452v>.

- (75) 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. <https://doi.org/10.1021/jo7019459>.
- (76) 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. <https://doi.org/10.1021/ja401484j>.
- (77) Ganji, M. D. Azopyridine Molecular Conductor: A Superior Device for Molecular Switch Technology. *Electron. Mater. Lett.* **2012**, *8* (6), 565–570. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2077-z>.
- (78) He, J.; Chen, F.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Straight, S. D.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Li, J.; Sankey, O. F.; Lindsay, S. M. Switching of a Photochromic Molecule on Gold Electrodes: Single-Molecule Measurements. *Nanotechnology* **2005**, *16* (6), 695–702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/012>.
- (79) Cobo, S.; Lajolet, 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. <https://doi.org/10.1039/C5CC04763C>.
- (80) Irie, M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (5), 1685–1716. <https://doi.org/10.1021/cr980069d>.
- (81) Stoermer, R. Über Die Umlagerung Stabiler Stereoisomerer Äthylenkörper in Labile Durch Ultraviolettes Licht (I). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42* (4), 4865–4871. <https://doi.org/10.1002/cber.190904204108>.
- (82) Kellogg, R. M.; Groen, M. B.; Wynberg, H. Photochemically Induced Cyclization of Some Furyl- and Thienylethenes. *J. Org. Chem.* **1967**, *32* (10), 3093–3100. <https://doi.org/10.1021/jo01285a035>.
- (83) 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**, *3*, 206–207. <https://doi.org/10.1039/C39920000206>.
- (84) Irie, M. Discovery and Development of Photochromic Diarylethenes. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (7), 617–626. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0208>.
- (85) Miyasaka, H.; Nobuto, T.; Murakami, M.; Itaya, A.; Tamai, N.; Irie, M. Solvent Viscosity Effects on Photochromic Reactions of a Diarylethene Derivative As Revealed by Picosecond Laser Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106* (35), 8096–8102. <https://doi.org/10.1021/jp0206626>.
- (86) Nakamura, S.; Irie, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (26), 6136–6138. <https://doi.org/10.1021/jo00261a035>.
- (87) 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. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01165-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01165-6).

- (88) Hamdi, I.; Buntinx, G.; Tiwari, A. K.; Delbaere, S.; Takeshita, M.; Aloïse, S. Cyclization Dynamics and Competitive Processes of Photochromic Perfluorocyclopentene Dithienylethylene in Solution. *ChemPhysChem* **2020**, *21* (19), 2223–2229. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000516>.
- (89) Aloïse, S.; Yibin, R.; Hamdi, I.; Buntinx, G.; Perrier, A.; Maurel, F.; Jacquemin, D.; Takeshita, M. The Photochemistry of Inverse Dithienylethene Switches Understood. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (48), 26762–26768. <https://doi.org/10.1039/C4CP03641G>.
- (90) Ern, J.; Bens, A. T.; Martin, H.-D.; Mukamel, S.; Schmid, D.; Tretiak, S.; Tsiper, E.; Kryschi, C. Reaction Dynamics of Photochromic Dithienylethene Derivatives. *Chem. Phys.* **1999**, *246* (1–3), 115–125. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(99\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(99)00183-4).
- (91) Ern, J.; Bens, A.; Martin, H.-D.; Mukamel, S.; Schmid, D.; Tretiak, S.; Tsiper, E.; Kryschi, C. Femtosecond Reaction Dynamics of a Photochromic Dithienylethene Derivative. *J. Lumin.* **2000**, *87–89*, 742–744. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(99\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(99)00382-8).
- (92) Ern, J.; Bens, A. T.; Bock, A.; Martin, H.-D.; Kryschi, C. Femtosecond Transient Absorption Studies on Photochromism of Dithienylethene Derivates. *J. Lumin.* **1998**, *76–77*, 90–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00269-X](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00269-X).
- (93) Boggio-Pasqua, M.; Ravaglia, M.; Bearpark, M. J.; Garavelli, M.; Robb, M. A. Can Diarylethene Photochromism Be Explained by a Reaction Path Alone? A CASSCF Study with Model MMVB Dynamics. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (50), 11139–11152. <https://doi.org/10.1021/jp036862e>.
- (94) Asano, Y.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Goldberg, A.; Guillaumont, D.; Yabushita, S.; Irie, M.; Nakamura, S. Theoretical Study on the Photochromic Cycloreversion Reactions of Dithienylethenes; on the Role of the Conical Intersections. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (38), 12112–12120. <https://doi.org/10.1021/ja035035o>.
- (95) Jukes, R. T. F.; Adamo, V.; Hartl, F.; Belser, P.; De Cola, L. Photochromic Dithienylethene Derivatives Containing Ru(II) or Os(II) Metal Units. Sensitized Photocyclization from a Triplet State. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (9), 2779–2792. <https://doi.org/10.1021/ic035334e>.
- (96) Hamdi, I.; Buntinx, G.; Perrier, A.; Devos, O.; Jaïdane, N.; Delbaere, S.; Tiwari, A. K.; Dubois, J.; Takeshita, M.; Wada, Y.; Aloïse, S. New Insights into the Photoswitching Mechanisms of Normal Dithienylethenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (40), 28091–28100. <https://doi.org/10.1039/C6CP03471C>.
- (97) Salazar, E.; Reinink, S.; Faraji, S. Providing Theoretical Insight into the Role of Symmetry in the Photoisomerization Mechanism of a Non-Symmetric Dithienylethene Photoswitch. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *10.1039.D2CP00550F*. <https://doi.org/10.1039/D2CP00550F>.
- (98) Jukes, R. T. F.; Adamo, V.; Hartl, F.; Belser, P.; De Cola, L. Electronic Energy Transfer in a Dinuclear Ru/Os Complex Containing a Photoresponsive Dithienylethene Derivative as Bridging Ligand. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249* (13–14), 1327–1335. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.12.015>.
- (99) Yam, V. W.-W.; Ko, C.-C.; Zhu, N. Photochromic and Luminescence Switching Properties of a Versatile Diarylethene-Containing 1,10-Phenanthroline Ligand and Its

- Rhenium(I) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12734–12735. <https://doi.org/10.1021/ja047446q>.
- (100) Indelli, M. T.; Carli, S.; Ghirotti, M.; Chiorboli, C.; Ravaglia, M.; Garavelli, M.; Scandola, F. Triplet Pathways in Diarylethene Photochromism: Photophysical and Computational Study of Dyads Containing Ruthenium(II) Polypyridine and 1,2-Bis(2-Methylbenzothiophene-3-Yl)Maleimide Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (23), 7286–7299. <https://doi.org/10.1021/ja711173z>.
- (101) Fredrich, S.; Göstl, R.; Herder, M.; Grubert, L.; Hecht, S. Switching Diarylethenes Reliably in Both Directions with Visible Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (3), 1208–1212. <https://doi.org/10.1002/anie.201509875>.
- (102) Hou, L.; Larsson, W.; Hecht, S.; Andréasson, J.; Albinsson, B. A General Approach for All-Visible-Light Switching of Diarylethenes through Triplet Sensitization Using Semiconducting Nanocrystals. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (42), 15833–15842. <https://doi.org/10.1039/D2TC03582K>.
- (103) Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (24), 12174–12277. <https://doi.org/10.1021/cr500249p>.
- (104) 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. *Eur. J. Chem.* **1995**, *1* (5), 275–284. <https://doi.org/10.1002/chem.19950010504>.
- (105) Kitagawa, D.; Sasaki, K.; Kobatake, S. Correlation between Steric Substituent Constants and Thermal Cycloreversion Reactivity of Diarylethene Closed-Ring Isomers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84* (2), 141–147. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20100274>.
- (106) Jean-Ruel, H.; Cooney, R. R.; Gao, M.; Lu, C.; Kochman, M. A.; Morrison, C. A.; Miller, R. J. D. Femtosecond Dynamics of the Ring Closing Process of Diarylethene: A Case Study of Electrocyclic Reactions in Photochromic Single Crystals. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (45), 13158–13168. <https://doi.org/10.1021/jp205818h>.
- (107) Higashiguchi, K.; Matsuda, K.; Kobatake, S.; Yamada, T.; Kawai, T.; Irie, M. Fatigue Mechanism of Photochromic 1,2-Bis(2,5-Dimethyl-3-Thienyl)Perfluorocyclopentene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73* (10), 2389–2394. <https://doi.org/10.1246/bcsj.73.2389>.
- (108) Patel, D. G. (Dan); Walton, I. M.; Cox, J. M.; Gleason, C. J.; Butzer, D. R.; Benedict, J. B. Photoresponsive Porous Materials: The Design and Synthesis of Photochromic Diarylethene-Based Linkers and a Metal–Organic Framework. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (20), 2653–2656. <https://doi.org/10.1039/C3CC49666J>.
- (109) 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. <https://doi.org/10.1021/ja513027s>.
- (110) 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: *Cis*-1,2-Dicyano-1,2-Bis(2,4,5-Trimethyl-3-Thienyl)Ethene Revisited. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013* (34), 7809–7814. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201301143>.
- (111) Taniguchi, H.; Shinpo, A.; Okazaki, T.; Matsui, F.; Irie, M. Special Articles on Organic and Inorganic Optical Materials. Photodegradation Mechanism of Photochromic

- Diarylethene Derivatives. *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, *10*, 1138–1140. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1992.1138>.
- (112) Hassan, S. Z.; Yu, S. H.; So, C.; Moon, D.; Chung, D. S. End-Functionalization of Diarylethene for Opto-Electronic Switching with High Fatigue Resistance. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (1), 403–412. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04219>.
- (113) Irie, M.; Uchida, K.; Eriguchi, T.; Tsuzuki, H. Photochromism of Single Crystalline Diarylethenes. *Chem. Lett.* **1995**, *24* (10), 899–900. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.899>.
- (114) Kobatake, S.; Uchida, K.; Tsuchida, E.; Irie, M. Single-Crystalline Photochromism of Diarylethenes: Reactivity–Structure Relationship. *Chem. Commun.* **2002**, *23*, 2804–2805. <https://doi.org/10.1039/B208419H>.
- (115) Asano, Y.; Murakami, A.; Kobayashi, T.; Kobatake, S.; Irie, M.; Yabushita, S.; Nakamura, S. Theoretical Study on Novel Quantum Yields of Dithienylethenes Cyclization Reactions in Crystals. *J. Mol. Struct.* **2003**, *625* (1–3), 227–234. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00025-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00025-3).
- (116) Ohara, H.; Morimoto, M.; Irie, M. Photochromism of Dithienylethene Single Crystals Having Anthracene Substituents. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9* (8), 1079. <https://doi.org/10.1039/c0pp00083c>.
- (117) Ishida, S.; Kitagawa, D.; Kobatake, S.; Kim, S.; Kurihara, S.; Fukaminato, T. Efficient “Turn-off” Fluorescence Photoswitching in a Highly Fluorescent Diarylethene Single Crystal. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (40), 5681–5684. <https://doi.org/10.1039/C9CC02441G>.
- (118) Li, Z.; Dai, Y.; Lu, Z.; Pei, Y.; Chen, H.; Zhang, L.; Duan, Y.; Guo, H. Efficient Green Light-Excited Switches Based on Dithienylethenes with BF₂-Doped π -Conjugated Systems. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (89), 13430–13433. <https://doi.org/10.1039/C9CC06838D>.
- (119) Ouhenia-Ouadahi, K.; Laurent, G.; Barrez, E.; Yu, P.; Métivier, R.; Débarre, A. Spectroscopic Investigation of Diarylethene Photochromes Linked to Silica Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (12), 6984–6995. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00396>.
- (120) Xi, H.; Zhang, Z.; Zhang, W.; Li, M.; Lian, C.; Luo, Q.; Tian, H.; Zhu, W.-H. All-Visible-Light-Activated Dithienylethenes Induced by Intramolecular Proton Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (46), 18467–18474. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07357>.
- (121) Fukaminato, T.; Hirose, T.; Doi, T.; Hazama, M.; Matsuda, K.; Irie, M. Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (49), 17145–17154. <https://doi.org/10.1021/ja5090749>.
- (122) Koshido, T.; Kawai, T.; Yoshino, K. Optical and Electrochemical Properties of Cis-1,2-Dicyano-1,2-Bis(2,4,5-Trimethyl-3-Thienyl)Ethene. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (16), 6110–6114. <https://doi.org/10.1021/j100016a055>.
- (123) Peters, A.; Branda, N. R. Electrochromism in Photochromic Dithienylcyclopentenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (12), 3404–3405. <https://doi.org/10.1021/ja028764x>.
- (124) Lee, S.; You, Y.; Ohkubo, K.; Fukuzumi, S.; Nam, W. Mechanism and Fluorescence Application of Electrochromism in Photochromic Dithienylcyclopentene. *Org. Lett.* **2012**, *14* (9), 2238–2241. <https://doi.org/10.1021/ol300604n>.

- (125) Calupitan, J. P.; Nakashima, T.; Hashimoto, Y.; Kawai, T. Fast and Efficient Oxidative Cycloreversion Reaction of a π -Extended Photochromic Terarylene. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (29), 10002–10008. <https://doi.org/10.1002/chem.201600708>.
- (126) Léaustic, A.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Maurel, F.; Midelton, S.; Guillot, R.; Métivier, R.; Nakatani, K.; Yu, P. Photochromic and Reductive Electrochemical Switching of a Dithiazolylethene with Large Redox Modulation. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17* (7), 2246–2255. <https://doi.org/10.1002/chem.201002451>.
- (127) 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. <https://doi.org/10.1002/anie.200353029>.
- (128) Kleinwächter, M.; Teichmann, E.; Grubert, L.; Herder, M.; Hecht, S. Oxidative and Reductive Cyclization in Stiff Dithienylethenes. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2812–2821. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.259>.
- (129) Sicard, L.; Lafolet, F.; Boggio-Pasqua, M.; Bucher, C.; Royal, G.; Cobo, S. New Insights into the Redox Properties of Pyridinium Appended 1,2-Dithienylcyclopentenes. *ChemPhysChem* **2022**, *23* (9), e202200004. <https://doi.org/10.1002/cphc.202200004>.
- (130) Peters, A.; Branda, N. R. Electrochemically Induced Ring-Closing of Photochromic 1,2-Dithienylcyclopentenes. *Chem. Commun.* **2003**, No. 8, 954–955. <https://doi.org/10.1039/b211378c>.
- (131) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. Electrochemical Cyclization/Cycloreversion Reactions of Diarylethenes. *Org. Lett.* **2005**, *7* (15), 3315–3318. <https://doi.org/10.1021/ol051149o>.
- (132) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; Feringa, B. L. Oxidative Electrochemical Switching in Dithienylcyclopentenes, Part 1: Effect of Electronic Perturbation on the Efficiency and Direction of Molecular Switching. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (21), 6414–6429. <https://doi.org/10.1002/chem.200500162>.
- (133) Browne, W. R.; de Jong, J. J. D.; Kudernac, T.; Walko, M.; Lucas, L. N.; Uchida, K.; van Esch, J. H.; Feringa, B. L. Oxidative Electrochemical Switching in Dithienylcyclopentenes, Part 2: Effect of Substitution and Asymmetry on the Efficiency and Direction of Molecular Switching and Redox Stability. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11* (21), 6430–6441. <https://doi.org/10.1002/chem.200500163>.
- (134) 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. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600902>.
- (135) Baggi, N.; Léaustic, A.; Groni, S.; Anxolabéhère-Mallart, E.; Guillot, R.; Métivier, R.; Maurel, F.; Yu, P. A Photo- and Redox-Driven Two-Directional Terthiazole-Based Switch: A Combined Experimental and Computational Investigation. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (50), 12866–12876. <https://doi.org/10.1002/chem.202101945>.
- (136) Park, J. M.; Jung, C. Y.; Jang, W.-D.; Jaung, J. Y. Effect of Donor- π -Acceptor Structure on Photochromism of Dithienylethene-Based Dyes. *Dyes Pigm.* **2020**, *177*, 108315. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108315>.
- (137) Areephong, J.; Browne, W. R.; Katsonis, N.; Feringa, B. L. Photo- and Electro-Chromism of Diarylethene Modified ITO Electrodes—towards Molecular Based Read–

- Write-Erase Information Storage. *Chem. Commun.* **2006**, *37*, 3930–3932. <https://doi.org/10.1039/B608502D>.
- (138) Baron, R.; Onopriyenko, A.; Katz, E.; Lioubashevski, O.; Willner, I.; Wang, S.; Tian, H. An Electrochemical/Photochemical Information Processing System Using a Monolayer-Functionalized Electrode. *Chem. Commun.* **2006**, *20*, 2147. <https://doi.org/10.1039/b518378b>.
- (139) Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Shao, Q.; Hu, B.; Norel, L.; Rigaut, S.; Chen, X. Orthogonally Modulated Molecular Transport Junctions for Resettable Electronic Logic Gates. *Nat. Commun.* **2014**, *5* (1), 3023. <https://doi.org/10.1038/ncomms4023>.
- (140) Uchida, K.; Tsuchida, E.; Aoi, Y.; Nakamura, S.; Irie, M. Substitution Effect on the Coloration Quantum Yield of a Photochromic Bisbenzothienylethene. *Chem. Lett.* **1999**, *28* (1), 63–64. <https://doi.org/10.1246/cl.1999.63>.
- (141) Takeshita, M.; Yamaguchi, S. Synthesis and Photochromic Properties of [2.2]Thiophenophan-8-Ene-1,2-Diol. *Chem. Lett.* **2011**, *40* (6), 646–647. <https://doi.org/10.1246/cl.2011.646>.
- (142) Fukumoto, S.; Nakashima, T.; Kawai, T. Photon-Quantitative Reaction of a Dithiazolylarylene in Solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (7), 1565–1568. <https://doi.org/10.1002/anie.201006844>.
- (143) Morinaka, K.; Ubukata, T.; Yokoyama, Y. Structurally Versatile Novel Photochromic Bisarylindenone and Its Acetal: Achievement of Large Cyclization Quantum Yield. *Org. Lett.* **2009**, *11* (17), 3890–3893. <https://doi.org/10.1021/ol901497t>.
- (144) Li, W.; Jiao, C.; Li, X.; Xie, Y.; Nakatani, K.; Tian, H.; Zhu, W. Separation of Photoactive Conformers Based on Hindered Diarylethenes: Efficient Modulation in Photocyclization Quantum Yields. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (18), 4603–4607. <https://doi.org/10.1002/anie.201310438>.
- (145) Matsuda, K.; Shinkai, Y.; Yamaguchi, T.; Nomiya, K.; Isayama, M.; Irie, M. Very High Cyclization Quantum Yields of Diarylethene Having Two *N*-Methylpyridinium Ions. *Chem. Lett.* **2003**, *32* (12), 1178–1179. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.1178>.
- (146) Irie, M.; Sayo, K. Solvent Effects on the Photochromic Reactions of Diarylethene Derivatives. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96* (19), 7671–7674. <https://doi.org/10.1021/j100198a035>.
- (147) Yamaguchi, T.; Uchida, K.; Irie, M. Photochromic Properties of Diarylethene Derivatives Having Benzofuran and Benzothiophene Rings Based on Regioisomers. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, *81* (5), 644–652. <https://doi.org/10.1246/bcsj.81.644>.
- (148) Sumi, T.; Takagi, Y.; Yagi, A.; Morimoto, M.; Irie, M. Photoirradiation Wavelength Dependence of Cycloreversion Quantum Yields of Diarylethenes. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (30), 3928. <https://doi.org/10.1039/c4cc00396a>.
- (149) Ishibashi, Y.; Umesato, T.; Kobatake, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. Femtosecond Laser Photolysis Studies on Temperature Dependence of Cyclization and Cycloreversion Reactions of a Photochromic Diarylethene Derivative. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4862–4869. <https://doi.org/10.1021/jp2107632>.
- (150) Honick, C. R.; Peters, G. M.; Young, J. D.; Tovar, J. D.; Bragg, A. E. Core Structure Dependence of Cycloreversion Dynamics in Diarylethene Analogs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (6), 3314–3328. <https://doi.org/10.1039/C9CP05797H>.

- (151) Takami, S.; Kawai, T.; Irie, M. Photochromism of Dithiazolylethenes Having Methoxy Groups at the Reaction Centers. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2002 (22), 3796–3800. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200211\)2002:22<3796::AID-EJOC3796>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200211)2002:22<3796::AID-EJOC3796>3.0.CO;2-X).
- (152) Morimitsu, K.; Kobatake, S.; Nakamura, S.; Irie, M. Efficient Photocycloreversion Reaction of Diarylethenes by Introduction of Cyano Substituents to the Reactive Carbons. *Chem. Lett.* **2003**, 32 (9), 858–859. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.858>.
- (153) Hirshberg, Y.; Knott, E.; Fischer, E. Environmental Influences and the Colour of Some Rnerocyanines. *E. J. Chem. Soc* **1955**, 12 (78), 1535.
- (154) Uchida, K.; Yamanoi, Y.; Yonezawa, T.; Nishihara, H. Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (24), 9239–9241. <https://doi.org/10.1021/ja203269t>.
- (155) Ramakrishna, B.; Narayanaswamy, K.; Singh, S. P.; Bangal, P. R. Reversible Fluorescence Modulation in a Dyad Comprising Phenothiazine Derivative and Spiropyran. *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7 (11), 2254–2262. <https://doi.org/10.1002/ajoc.201800338>.
- (156) Eppig, T.; Speck, A.; Gillner, M.; Nagengast, D.; Langenbacher, A. Photochromic Dynamics of Ophthalmic Lenses. *Appl. Opt.* **2012**, 51 (2), 133. <https://doi.org/10.1364/AO.51.000133>.
- (157) Morimoto, M.; Kobatake, S.; Irie, M. Multicolor Photochromism of Two- and Three-Component Diarylethene Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (36), 11080–11087. <https://doi.org/10.1021/ja035277o>.
- (158) Avella-Oliver, M.; Morais, S.; Puchades, R.; Maquieira, Á. Towards Photochromic and Thermochemical Biosensing. *Trends Anal. Chem.* **2016**, 79, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.11.021>.
- (159) Roubinet, B.; Bossi, M. L.; Alt, P.; Leutenegger, M.; Shojaei, H.; Schnorrenberg, S.; Nizamov, S.; Irie, M.; Belov, V. N.; Hell, S. W. Carboxylated Photoswitchable Diarylethenes for Biolabeling and Super-Resolution RESOLFT Microscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (49), 15429–15433. <https://doi.org/10.1002/anie.201607940>.
- (160) Uno, K.; Bossi, M. L.; Irie, M.; Belov, V. N.; Hell, S. W. Reversibly Photoswitchable Fluorescent Diarylethenes Resistant against Photobleaching in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (41), 16471–16478. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b08748>.
- (161) Cotella, G. F.; Bonasera, A.; Carnicella, G.; Minotto, A.; Hecht, S.; Cacialli, F. Diarylethenes in Optically Switchable Organic Light-Emitting Diodes: Direct Investigation of the Reversible Charge Carrier Trapping Process. *Adv. Opt. Mater.* **2022**, 10 (2), 2101116. <https://doi.org/10.1002/adom.202101116>.
- (162) Hou, L.; Leydecker, T.; Zhang, X.; Rekab, W.; Herder, M.; Cendra, C.; Hecht, S.; McCulloch, I.; Salleo, A.; Orgiu, E.; Samorì, P. Engineering Optically Switchable Transistors with Improved Performance by Controlling Interactions of Diarylethenes in Polymer Matrices. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (25), 11050–11059. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02961>.
- (163) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 16, 578–580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.

- (164) Naibi Lakshminarayana, A.; Ong, A.; Chi, C. Modification of Acenes for N-Channel OFET Materials. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6* (14), 3551–3563. <https://doi.org/10.1039/C8TC00146D>.
- (165) Koezuka, H.; Tsumura, A.; Ando, T. Field-Effect Transistor with Polythiophene Thin Film. *Synthetic Metals* **1987**, *18* (1), 699–704. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(87\)90964-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(87)90964-7).
- (166) Pron, A.; Rannou, P. Processible Conjugated Polymers: From Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors. *Progress in Polymer Science* **2002**, *27* (1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00043-0).
- (167) Rekab, W.; Leydecker, T.; Hou, L.; Chen, H.; Kirkus, M.; Cendra, C.; Herder, M.; Hecht, S.; Salleo, A.; McCulloch, I.; Orgiu, E.; Samorì, P. Phototuning Selectively Hole and Electron Transport in Optically Switchable Ambipolar Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (5), 1908944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908944>.
- (168) Gemayel, M. E.; Börjesson, K.; Herder, M.; Duong, D. T.; Hutchison, J. A.; Ruzié, C.; Schweicher, G.; Salleo, A.; Geerts, Y.; Hecht, S.; Orgiu, E.; Samorì, P. Optically Switchable Transistors by Simple Incorporation of Photochromic Systems into Small-Molecule Semiconducting Matrices. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 6330. <https://doi.org/10.1038/ncomms7330>.
- (169) Pärs, M.; Hofmann, C. C.; Willinger, K.; Bauer, P.; Thelakkat, M.; Köhler, J. An Organic Optical Transistor Operated under Ambient Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (48), 11405–11408. <https://doi.org/10.1002/anie.201104193>.
- (170) Li, Q.; Zhang, Y.; Xie, Z.; Zhen, Y.; Hu, W.; Dong, H. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Based Organic Semiconductors: Ring-Closing Synthesis and Optoelectronic Properties. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (7), 2411–2430. <https://doi.org/10.1039/D1TC04866J>.
- (171) Islam, K.; Narjinari, H.; Kumar, A. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Bearing Polyethynyl Bridges: Synthesis, Photophysical Properties, and Their Applications. *Asian Journal of Organic Chemistry* **2021**, *10* (7), 1544–1566. <https://doi.org/10.1002/ajoc.202100134>.
- (172) Yun, H.-J.; Chung, D. S.; Kang, I.; Park, J. W.; Kim, Y.-H.; Kwon, S.-K. Novel Triethylsilylethynyl Anthracene-Based Organic Semiconductors for High Performance Field Effect Transistors. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (47), 24924–24929. <https://doi.org/10.1039/C2JM34160C>.
- (173) Elkington, D.; Cooling, N.; Belcher, W.; Dastoor, P. C.; Zhou, X. Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors. *Electronics* **2014**, *3* (2), 234–254. <https://doi.org/10.3390/electronics3020234>.
- (174) Chernichenko, K. Yu.; Sumerin, V. V.; Shpanchenko, R. V.; Balenkova, E. S.; Nenajdenko, V. G. “Sulflower”: A New Form of Carbon Sulfide. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (44), 7367–7370. <https://doi.org/10.1002/anie.200602190>.
- (175) Martin, C. J.; Gil, B.; Perera, S. D.; Draper, S. M. Thienyl Directed Polyaromatic C–C Bond Fusions: S-Doped Hexabenzocoronenes. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (12), 3616–3618. <https://doi.org/10.1039/C0CC05231K>.
- (176) Mishra, A.; Ma, C.-Q.; Bäuerle, P. Functional Oligothiophenes: Molecular Design for Multidimensional Nanoarchitectures and Their Applications. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (3), 1141–1276. <https://doi.org/10.1021/cr8004229>.

- (177) Kawai, T.; Iseda, T.; Irie, M. Photochromism of Triangle Terthiophene Derivatives as Molecular Re-Router. *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 72–73. <https://doi.org/10.1039/B311334E>.
- (178) Nakashima, T.; Atsumi, K.; Kawai, S.; Nakagawa, T.; Hasegawa, Y.; Kawai, T. Photochromism of Thiazole-Containing Triangle Terarylenes. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007* (19), 3212–3218. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200700074>.
- (179) 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. <https://doi.org/10.1039/D0NJ04457A>.
- (180) Mörtel, M.; Witt, A.; Heinemann, F. W.; Bochmann, S.; Bachmann, J.; Khusniyarov, M. M. Synthesis, Characterization, and Properties of Iron(II) Spin-Crossover Molecular Photoswitches Functioning at Room Temperature. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (21), 13174–13186. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01952>.
- (181) Walko, M.; Feringa, B. L. The Isolation and Photochemistry of Individual Atropisomers of Photochromic Diarylethenes. *Chem. Commun.* **2007**, *17*, 1745. <https://doi.org/10.1039/b702264f>.
- (182) Walton, I. M.; Cox, J. M.; Benson, C. A.; Patel, D. (Dan) G.; Chen, Y.-S.; Benedict, J. B. The Role of Atropisomers on the Photo-Reactivity and Fatigue of Diarylethene-Based Metal–Organic Frameworks. *New J. Chem.* **2016**, *40* (1), 101–106. <https://doi.org/10.1039/C5NJ01718A>.
- (183) Walton, I. M.; Cox, J. M.; Mitchell, T. B.; Bizier, N. P.; Benedict, J. B. Structural Response to Desolvation in a Pyridyl-Phenanthrene Diarylethene-Based Metal–Organic Framework. *CrystEngComm* **2016**, *18* (41), 7972–7977. <https://doi.org/10.1039/C6CE01783E>.
- (184) Jin, G.-X.; Wang, T.; Sun, Y.; Li, Y.-L.; Ma, J.-P. Photochromic Rhenium-Based Molecular Rectangles: Syntheses, Structures, Photophysical Properties, and Electrochemistry. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (20), 15019–15027. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01845>.
- (185) Yamada, M.; Sawazaki, T.; Fujita, M.; Asanoma, F.; Nishikawa, Y.; Kawai, T. Tetrathienyl Corannulene Compounds with Highly Sensitive Photochromism. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28* (49), e202201286. <https://doi.org/10.1002/chem.202201286>.
- (186) Samachetty, H. D.; Branda, N. R. Photomodulation of Lewis Basicity in a Pyridine-Functionalized 1,2-Dithienylcyclopentene. *Chem. Commun.* **2005**, No. 22, 2840. <https://doi.org/10.1039/b501779c>.
- (187) Samachetty, H. D.; Lemieux, V.; Branda, N. R. Modulating Chemical Reactivity Using a Photoresponsive Molecular Switch. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8292–8300. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.05.050>.
- (188) He, J.; Wang, T.; Chen, S.; Zheng, R.; Chen, H.; Li, J.; Zeng, H. Phenanthrene-Bridged Diarylethenes: Synthesis, Photochromism and Non-Destructive Readout. *J. Photochem. Photobiol. A* **2014**, *277*, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.11.016>.
- (189) Suzuki, A. Synthetic Studies via the Cross-Coupling Reaction of Organoboron Derivatives with Organic Halides. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63* (3), 419–422. <https://doi.org/10.1351/pac199163030419>.

- (190) Chatir, E.; Boggio-Pasqua, M.; Loiseau, F.; Philouze, C.; Royal, G.; Cobo, S. Synthesis of Redox-Active Photochromic Phenanthrene Derivatives. *Eur. J. Chem.* **2022**, *28* (7), e202103755. <https://doi.org/10.1002/chem.202103755>.
- (191) Lai, Y.-Y.; Huang, V.-H.; Lee, H.-T.; Yang, H.-R. Stacking Principles on π - and Lamellar Stacking for Organic Semiconductors Evaluated by Energy Decomposition Analysis. *ACS Omega* **2018**, *3* (12), 18656–18662. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02713>.
- (192) Fischer, E. Calculation of Photostationary States in Systems A .Dblarw. B When Only A Is Known. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71* (11), 3704–3706. <https://doi.org/10.1021/j100870a063>.
- (193) Maafi, M.; Brown, R. G. The Kinetic Model for AB(1 ϕ) Systems. *J. Photochem. Photobiol. A* **2007**, *187* (2–3), 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.10.030>.
- (194) 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. <https://doi.org/10.1002/chem.201404858>.
- (195) Kitagawa, D.; Nakahama, T.; Nakai, Y.; Kobatake, S. 1,2-Diarylbenzene as Fast T-Type Photochromic Switch. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7* (10), 2865–2870. <https://doi.org/10.1039/C8TC05357J>.
- (196) Bird, C. L.; Kuhn, A. T. Electrochemistry of the Viologens. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10* (1), 49–82. <https://doi.org/10.1039/CS9811000049>.
- (197) Striepe, L.; Baumgartner, T. Viologens and Their Application as Functional Materials. *Eur. J. Chem.* **2017**, *23* (67), 16924–16940. <https://doi.org/10.1002/chem.201703348>.
- (198) Jia, C.; Wang, J.; Yao, C.; Cao, Y.; Zhong, Y.; Liu, Z.; Liu, Z.; Guo, X. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (33), 8666–8670. <https://doi.org/10.1002/anie.201304301>.
- (199) Cao, Y.; Dong, S.; Liu, S.; Liu, Z.; Guo, X. Toward Functional Molecular Devices Based on Graphene–Molecule Junctions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (14), 3906–3910. <https://doi.org/10.1002/anie.201208210>.
- (200) 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. <https://doi.org/10.1021/ja401484j>.
- (201) Tam, E. S.; Parks, J. J.; Shum, W. W.; Zhong, Y.-W.; Santiago-Berríos, M. B.; Zheng, X.; Yang, W.; Chan, G. K.-L.; Abruña, H. D.; Ralph, D. C. Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules. *ACS Nano* **2011**, *5* (6), 5115–5123. <https://doi.org/10.1021/nn201199b>.
- (202) He, J.; Chen, F.; Liddell, P. A.; Andréasson, J.; Straight, S. D.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Li, J.; Sankey, O. F.; Lindsay, S. M. Switching of a Photochromic Molecule on Gold Electrodes: Single-Molecule Measurements. *Nanotechnology* **2005**, *16* (6), 695–702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/6/012>.

- (203) Xiang, D.; Jeong, H.; Lee, T.; Mayer, D. Mechanically Controllable Break Junctions for Molecular Electronics. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (35), 4845–4867. <https://doi.org/10.1002/adma.201301589>.
- (204) Rashid, U.; Chatir, E.; Sandonas, L. M.; Sreelakshmi, P.; Dianat, A.; Gutierrez, R.; Cuniberti, G.; Cobo, S.; Kaliginedi, V. Dithienylethene-Based Single Molecular Photothermal Linear Actuator. *Angew. Chem. Int. Ed.* e202218767. <https://doi.org/10.1002/anie.202218767>.
- (205) Kaliginedi, V.; Moreno-García, P.; Valkenier, H.; Hong, W.; García-Suárez, V. M.; Buitter, P.; Otten, J. L. H.; Hummelen, J. C.; Lambert, C. J.; Wandlowski, T. Correlations between Molecular Structure and Single-Junction Conductance: A Case Study with Oligo(Phenylene-Ethynylene)-Type Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (11), 5262–5275. <https://doi.org/10.1021/ja211555x>.
- (206) Jia, W.-L.; McCormick, T.; Liu, Q.-D.; Fukutani, H.; Motala, M.; Wang, R.-Y.; Tao, Y.; Wang, S. Diarylamino Functionalized Pyrene Derivatives for Use in Blue OLEDs and Complex Formation. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (22), 3344. <https://doi.org/10.1039/b410330k>.
- (207) Justin Thomas, K. R.; Lin, J. T.; Tao, Y.-T.; Ko, C.-W. Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (38), 9404–9411. <https://doi.org/10.1021/ja010819s>.
- (208) Oniwa, K.; Kikuchi, H.; Shimotani, H.; Ikeda, S.; Asao, N.; Yamamoto, Y.; Tanigaki, K.; Jin, T. 2-Positional Pyrene End-Capped Oligothiophenes for High Performance Organic Field Effect Transistors. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (26), 4800–4803. <https://doi.org/10.1039/C6CC00948D>.
- (209) Lukeš, V.; Ilčín, M.; Kollár, J.; Hrdlovič, P.; Chmela, Š. On the Geometrical Structure and Spectral Properties of Pyrene Monomer and Sterically Constrained Intramolecular Pyrene Dimers. *Chem. Phys.* **2010**, *377* (1–3), 123–131. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2010.09.002>.
- (210) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27* (1), 89–112. <https://doi.org/10.1002/anie.198800891>.
- (211) Kolomiets, E.; Buhler, E.; Candau, S. J.; Lehn, J.-M. Structure and Properties of Supramolecular Polymers Generated from Heterocomplementary Monomers Linked through Sextuple Hydrogen-Bonding Arrays. *Macromolecules* **2006**, *39* (3), 1173–1181. <https://doi.org/10.1021/ma0523522>.
- (212) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymers. *MRS Bull.* **2000**, *25* (4), 49–53. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.29>.
- (213) Peurifoy, S. R.; Guzman, C. X.; Braunschweig, A. B. Topology, Assembly, and Electronics: Three Pillars for Designing Supramolecular Polymers with Emergent Optoelectronic Behavior. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (31), 5529–5539. <https://doi.org/10.1039/C5PY00420A>.
- (214) Shen, Y.; Wang, Y.; Hamley, I. W.; Qi, W.; Su, R.; He, Z. Chiral Self-Assembly of Peptides: Toward the Design of Supramolecular Polymers with Enhanced Chemical and Biological Functions. *Progress in Polymer Science* **2021**, *123*, 101469. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101469>.

- (215) Yoon, H.-J.; Jang, W.-D. Polymeric Supramolecular Systems for Drug Delivery. *J. Mater. Chem.* **2009**, *20* (2), 211–222. <https://doi.org/10.1039/B910948J>.
- (216) Lehn, J.-M. Supramolecular Chemistry — Molecular Information and the Design of Supramolecular Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *69* (1), 1–17. <https://doi.org/10.1002/masy.19930690103>.
- (217) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. Macromolecules Containing Bipyridine and Terpyridine Metal Complexes: Towards Metallosupramolecular Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (16), 2892–2926. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020816\)41:16<2892::AID-ANIE2892>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020816)41:16<2892::AID-ANIE2892>3.0.CO;2-6).
- (218) Du, L.; Xu, Z.-Y.; Fan, C.-J.; Xiang, G.; Yang, K.-K.; Wang, Y.-Z. A Fascinating Metallo-Supramolecular Polymer Network with Thermal/Magnetic/Light-Responsive Shape-Memory Effects Anchored by Fe₃O₄ Nanoparticles. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 705–715. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02641>.
- (219) Ahmadi, M.; Panahi, F.; Bahri-Laleh, N.; Sabzi, M.; Pareras, G.; Falcone, B. N.; Poater, A. PH-Responsive Gelation in Metallo-Supramolecular Polymers Based on the Protic Pyridinedicarboxamide Ligand. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (13), 6155–6169. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01346>.
- (220) Gasnier, A.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Terech, P. Redox-Responsive Metallo-Supramolecular Polymers and Gels Containing Bis-Terpyridine Appended Cyclam Ligand. *Macromolecular Symposia* **2011**, *304* (1), 87–92. <https://doi.org/10.1002/masy.201150612>.
- (221) Zhang, Q.; Qu, D.-H.; Tian, H. Photo-Regulated Supramolecular Polymers: Shining Beyond Disassembly and Reassembly. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7* (16), 1900033. <https://doi.org/10.1002/adom.201900033>.
- (222) Rath, B. B.; Vittal, J. J. Mechanical Bending and Modulation of Photoactuation Properties in a One-Dimensional Pb(II) Coordination Polymer. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (12), 4621–4627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01124>.
- (223) Wu, Y.-B.; Fu, L.; Dong, G.-Y. A Multi-Responsive Luminescent Sensor Based on a Cd(II) Coordination Polymer with Turn-on Sensing toward Al³⁺ and Cr³⁺ as Well as Ratiometric Response to Norfloxacin. *Polyhedron* **2022**, *225*, 116037. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2022.116037>.
- (224) Liu, Y.; Ren, L.; Cui, G.-H. Two Co(II)-Based Coordination Polymers as Multi-Responsive Luminescent Sensors for the Detection of Levofloxacin, Benzaldehyde and Fe³⁺ Ions in Water Media. *CrystEngComm* **2021**, *23* (42), 7485–7495. <https://doi.org/10.1039/D1CE01169C>.
- (225) Ahmed, F.; Datta, J.; Dutta, B.; Naskar, K.; Sinha, C.; Alam, S. M.; Kundu, S.; Ray, P. P.; Mir, M. H. Cation Dependent Charge Transport in Linear Dicarboxylate Based Isotypical 1D Coordination Polymers. *RSC Adv.* **2017**, *7* (17), 10369–10375. <https://doi.org/10.1039/C7RA00165G>.
- (226) 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. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17513>.

- (227) Hatai, J.; Bandyopadhyay, S. Photoreversible Assembly-Disassembly of a Polymeric Structure by Using an Azobenzene Photoswitch and Al³⁺ Ions. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (32), 10020–10026. <https://doi.org/10.1002/chem.201402321>.
- (228) Kim, J.; You, Y.; Yoon, S.-J.; Kim, J. H.; Kang, B.; Park, S. K.; Whang, D. R.; Seo, J.; Cho, K.; Park, S. Y. Bistable Solid-State Fluorescence Switching in Photoluminescent, Infinite Coordination Polymers. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (42), 10017–10022. <https://doi.org/10.1002/chem.201701656>.
- (229) Han, Y.; Nickle, C.; Zhang, Z.; Astier, H. P. A. G.; Duffin, T. J.; Qi, D.; Wang, Z.; del Barco, E.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A. Electric-Field-Driven Dual-Functional Molecular Switches in Tunnel Junctions. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (8), 843–848. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0697-5>.
- (230) Ling, Q.; Song, Y.; Ding, S. J.; Zhu, C.; Chan, D. S. H.; Kwong, D.-L.; Kang, E.-T.; Neoh, K.-G. Non-Volatile Polymer Memory Device Based on a Novel Copolymer of N-Vinylcarbazole and Eu-Complexed Vinylbenzoate. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (4), 455–459. <https://doi.org/10.1002/adma.200401048>.
- (231) Yang, X.; Wang, C.; Shang, J.; Zhang, C.; Tan, H.; Yi, X.; Pan, L.; Zhang, W.; Fan, F.; Liu, Y.; Chen, Y.; Liu, G.; Li, R.-W. An Organic Terpyridyl-Iron Polymer Based Memristor for Synaptic Plasticity and Learning Behavior Simulation. *RSC Adv.* **2016**, *6* (30), 25179–25184. <https://doi.org/10.1039/C6RA02915A>.
- (232) Richardson, J. J.; Cui, J.; Björnmalm, M.; Braunger, J. A.; Ejima, H.; Caruso, F. Innovation in Layer-by-Layer Assembly. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (23), 14828–14867. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00627>.
- (233) Rydzek, G.; Ji, Q.; Li, M.; Schaaf, P.; Hill, J. P.; Boulmedais, F.; Ariga, K. Electrochemical Nanoarchitectonics and Layer-by-Layer Assembly: From Basics to Future. *Nano Today* **2015**, *10* (2), 138–167. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2015.02.008>.
- (234) Maeda, H.; Sakamoto, R.; Nishihara, H. Interfacial Synthesis of Electrofunctional Coordination Nanowires and Nanosheets of Bis(Terpyridine) Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *346*, 139–149. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.02.013>.
- (235) Bakkar, A.; Lafolet, 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. <https://doi.org/10.1039/C7NR09551A>.
- (236) Hnid, I.; Gremppka, A.; Khettabi, A.; Sun, X.; Lacroix, J. C.; Lafolet, F.; Cobo, S. Combining Photomodulation and Rectification in Coordination Molecular Wires Based on Dithienylethene Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (48), 26304–26309. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08233>.
- (237) Tu, S.; Jia, R.; Jiang, B.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Yao, C.; Ji, S. Kröhnke Reaction in Aqueous Media: One-Pot Clean Synthesis of 4'-Aryl-2,2':6',2''-Terpyridines. *Tetrahedron* **2007**, *63* (2), 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.10.069>.
- (238) Aspley, C. J.; Williams, J. A. G. Palladium-Catalysed Cross-Coupling Reactions of Ruthenium Bis-Terpyridyl Complexes: Strategies for the Incorporation and Exploitation of Boronic Acid Functionality. *New J. Chem.* **2001**, *25* (9), 1136–1147. <https://doi.org/10.1039/B103062K>.

- (239) Takeshita, M.; Irie, M. Enhancement of the Photocyclization Quantum Yield of 2,2'-Dimethyl-3,3'-(Perfluorocyclopentene-1,2-Diyl)Bis(Benzo[b]-Thiophene-6-Sulfonate) by Inclusion in a Cyclodextrin Cavity. *Chemical Communications* **1997**, 0 (23), 2265–2266. <https://doi.org/10.1039/A705677J>.
- (240) Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (11), 4775–4777. <https://doi.org/10.1063/1.1558471>.
- (241) Holyer, R. H.; Hubbard, C. D.; Kettle, S. F. A.; Wilkins, R. G. The Kinetics of Replacement Reactions of Complexes of the Transition Metals with 2,2',2''-Terpyridine. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5* (4), 4.
- (242) Laschuk, N. O.; Ahmad, R.; Ebraldize, I. I.; Poisson, J.; Easton, E. B.; Zenkina, O. V. Multichromic Monolayer Terpyridine-Based Electrochromic Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (37), 41749–41757. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11478>.
- (243) Muratsugu, S.; Nishihara, H. π -Conjugation Modification of Photochromic and Redox-Active Dimethyldihydropyrene by Phenyl- and Ethynyl-Terpyridines and Ru(Bis-Terpyridine) Complexes. *New J. Chem.* **2014**, *38* (12), 6114–6124. <https://doi.org/10.1039/C4NJ01462F>.
- (244) Bakkar, A.; Cobo, S.; Lafolet, F.; Roldan, D.; Jacquet, M.; Bucher, C.; Royal, G.; Saint-Aman, E. Dimethyldihydropyrene–Cyclophanediene Photochromic Couple Functionalized with Terpyridyl Metal Complexes as Multi-Addressable Redox- and Photo-Switches. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (35), 13700–13708. <https://doi.org/10.1039/C6DT00843G>.
- (245) Zhong, Y.-W.; Vila, N.; Henderson, J. C.; Flores-Torres, S.; Abruña, H. D. Dinuclear Transition-Metal Terpyridine Complexes with a Dithienylcyclopentene Bridge Directed toward Molecular Electronic Applications. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (25), 10470–10472. <https://doi.org/10.1021/ic701784b>.
- (246) Spampinato, V.; Tuccitto, N.; Quici, S.; Calabrese, V.; Marletta, G.; Torrisi, A.; Licciardello, A. Functionalization of Oxide Surfaces by Terpyridine Phosphonate Ligands: Surface Reactions and Anchoring Geometry. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8400–8406. <https://doi.org/10.1021/la9048314>.
- (247) Tao, N. J. Electron Transport in Molecular Junctions. *Nature Nanotech* **2006**, *1* (3), 173–181. <https://doi.org/10.1038/nnano.2006.130>.
- (248) Rigaut, S. Metal Complexes in Molecular Junctions. *Dalton Trans.* **2013**, *42* (45), 15859–15863. <https://doi.org/10.1039/C3DT51487K>.
- (249) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4248–4286. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00595>.
- (250) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4318–4440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- (251) Amdursky, N.; Marchak, D.; Sepunaru, L.; Pecht, I.; Sheves, M.; Cahen, D. Electronic Transport via Proteins. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (42), 7142–7161. <https://doi.org/10.1002/adma.201402304>.
- (252) Luo, L.; Choi, S. H.; Frisbie, C. D. Probing Hopping Conduction in Conjugated Molecular Wires Connected to Metal Electrodes. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (3), 631–645. <https://doi.org/10.1021/cm102402t>.

- (253) Tuccitto, N.; Ferri, V.; Cavazzini, M.; Quici, S.; Zhavnerko, G.; Licciardello, A.; Rampi, M. A. Highly Conductive ~40-Nm-Long Molecular Wires Assembled by Stepwise Incorporation of Metal Centres. *Nature Mater* **2009**, *8* (1), 41–46. <https://doi.org/10.1038/nmat2332>.
- (254) van Nguyen, Q.; Tefashe, U.; Martin, P.; Della Rocca, M. L.; Lafalet, F.; Lafarge, P.; McCreery, R. L.; Lacroix, J.-C. Molecular Signature and Activationless Transport in Cobalt-Terpyridine-Based Molecular Junctions. *Advanced Electronic Materials* **2020**, *6* (7), 1901416. <https://doi.org/10.1002/aelm.201901416>.
- (255) Reus, W. F.; Thuo, M. M.; Shapiro, N. D.; Nijhuis, C. A.; Whitesides, G. M. The SAM, Not the Electrodes, Dominates Charge Transport in Metal-Monolayer//Ga₂O₃/Gallium–Indium Eutectic Junctions. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 4806–4822. <https://doi.org/10.1021/nn205089u>.
- (256) 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. *Eur. J. Chem.* **1995**, *1* (5), 275–284. <https://doi.org/10.1002/chem.19950010504>.
- (257) Dobrawa, R.; Lysetska, M.; Ballester, P.; Grüne, M.; Würthner, F. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks. *Macromolecules* **2005**, *38* (4), 1315–1325. <https://doi.org/10.1021/ma047737j>.
- (258) Chatir, E.; Khettabi, A.; Lafalet, F.; Jouvenot, D.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Cobo, S. Photochromic Metallopolymers Based on Dithienylethene as a Molecular Calculator. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (13), 5912–5918. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00819>.
- (259) Khettabi, A.; Gremppka, A.; Lafalet, F.; Chatir, E.; Leconte, N.; Collomb, M.-N.; Jouvenot, D.; Cobo, S. Catalytic Light-Triggered Reduction Promoted by a Dithienylethene Derivative. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (59), 13359–13362. <https://doi.org/10.1002/chem.201905825>.
- (260) Raymo, F. m. Digital Processing and Communication with Molecular Switches. *Advanced Materials* **2002**, *14* (6), 401–414. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020318\)14:6<401::AID-ADMA401>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020318)14:6<401::AID-ADMA401>3.0.CO;2-F).
- (261) Erbas-Cakmak, S.; Kolemen, S.; Sedgwick, A. C.; Gunnlaugsson, T.; James, T. D.; Yoon, J.; Akkaya, E. U. Molecular Logic Gates: The Past, Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (7), 2228–2248. <https://doi.org/10.1039/C7CS00491E>.
- (262) Gupta, T.; van der Boom, M. E. Redox-Active Monolayers as a Versatile Platform for Integrating Boolean Logic Gates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (29), 5322–5326. <https://doi.org/10.1002/anie.200800830>.
- (263) Chai, X.; Fu, Y.-X.; James, T. D.; Zhang, J.; He, X.-P.; Tian, H. Photochromism and Molecular Logic Gate Operation of a Water-Compatible Bis-Glycosyl Diarylethene. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (68), 9494–9497. <https://doi.org/10.1039/C7CC04427E>.
- (264) Margulies, D.; Melman, G.; Shanzer, A. A Molecular Full-Adder and Full-Subtractor, an Additional Step toward a Moleculator. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (14), 4865–4871. <https://doi.org/10.1021/ja058564w>.
- (265) Straight, S. D.; Liddell, P. A.; Terazono, Y.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. All-Photonic Molecular XOR and NOR Logic Gates Based on Photochemical Control of

- Fluorescence in a Fulgimide–Porphyrin–Dithienylethene Triad. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (5), 777–785. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600802>.
- (266) 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. <https://doi.org/10.1021/ja203456h>.
- (267) Straight, S. D.; Andréasson, J.; Kodis, G.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. Molecular AND and INHIBIT Gates Based on Control of Porphyrin Fluorescence by Photochromes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (26), 9403–9409. <https://doi.org/10.1021/ja051218u>.
- (268) Sakamoto, R.; Takada, K.; Sun, X.; Pal, T.; Tsukamoto, T.; Phua, E. J. H.; Rapakousiou, A.; Hoshiko, K.; Nishihara, H. The Coordination Nanosheet (CONASH). *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *320–321*, 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.12.001>.
- (269) Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 201–204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>.
- (270) Zhou, S.; Bongiorno, A. Origin of the Chemical and Kinetic Stability of Graphene Oxide. *Sci Rep* **2013**, *3* (1), 2484. <https://doi.org/10.1038/srep02484>.
- (271) Etgar, L.; Gao, P.; Xue, Z.; Peng, Q.; Chandiran, A. K.; Liu, B.; Nazeeruddin, Md. K.; Grätzel, M. Mesoscopic CH₃NH₃PbI₃/TiO₂ Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (42), 17396–17399. <https://doi.org/10.1021/ja307789s>.
- (272) Ida, S.; Shiga, D.; Koinuma, M.; Matsumoto, Y. Synthesis of Hexagonal Nickel Hydroxide Nanosheets by Exfoliation of Layered Nickel Hydroxide Intercalated with Dodecyl Sulfate Ions. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (43), 14038–14039. <https://doi.org/10.1021/ja804397n>.
- (273) Lu, Z.; Zhu, J.; Sim, D.; Zhou, W.; Shi, W.; Hng, H. H.; Yan, Q. Synthesis of Ultrathin Silicon Nanosheets by Using Graphene Oxide as Template. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (24), 5293–5295. <https://doi.org/10.1021/cm202891p>.
- (274) Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. Electronic Band Structure of Titania Semiconductor Nanosheets Revealed by Electrochemical and Photoelectrochemical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (18), 5851–5858. <https://doi.org/10.1021/ja0394582>.
- (275) Okamoto, H.; Kumai, Y.; Sugiyama, Y.; Mitsuoka, T.; Nakanishi, K.; Ohta, T.; Nozaki, H.; Yamaguchi, S.; Shirai, S.; Nakano, H. Silicon Nanosheets and Their Self-Assembled Regular Stacking Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (8), 2710–2718. <https://doi.org/10.1021/ja908827z>.
- (276) Lee, H. S.; Min, S.-W.; Park, M. K.; Lee, Y. T.; Jeon, P. J.; Kim, J. H.; Ryu, S.; Im, S. MoS₂ Nanosheets for Top-Gate Nonvolatile Memory Transistor Channel. *Small* **2012**, *8* (20), 3111–3115. <https://doi.org/10.1002/smll.201200752>.
- (277) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Hoshiko, K.; Takada, K.; Miyachi, M.; Ryu, J.-H.; Sasaki, S.; Kim, J.; Nakazato, K.; Takata, M.; Nishihara, H. π -Conjugated Nickel Bis(Dithiolene) Complex Nanosheet. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (7), 2462–2465. <https://doi.org/10.1021/ja312380b>.
- (278) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H. Redox Control and High Conductivity of Nickel Bis(Dithiolene) Complex π -Nanosheet: A Potential

- Organic Two-Dimensional Topological Insulator. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (41), 14357–14360. <https://doi.org/10.1021/ja507619d>.
- (279) Bera, M. K.; Mori, T.; Yoshida, T.; Ariga, K.; Higuchi, M. Construction of Coordination Nanosheets Based on Tris(2,2'-Bipyridine)–Iron (Fe^{2+}) Complexes as Potential Electrochromic Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (12), 11893–11903. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22568>.
- (280) Priimov, G. U.; Moore, P.; Maritim, P. K.; Butalanyi, P. K.; Alcock, N. W. Synthesis of Two Covalently Linked Bis(2,2':6',2''-Terpyridine) (Terpy) Chelating Ligands with Different Length Spacers, Comparison of the Crystal Structures of Their Mononuclear Nickel(II) Complexes, and Kinetic and Mechanistic Studies of the Reaction of One Ligand with $[\text{Fe}(\text{Terpy})_2]^{2+}$. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, No. 4, 445–449. <https://doi.org/10.1039/A907543G>.
- (281) Berg, K. E.; Tran, A.; Raymond, M. K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H. Covalently Linked Ruthenium(II)–Manganese(II) Complexes: Distance Dependence of Quenching and Electron Transfer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (4), 1019–1029.
- (282) Luo, F.; Fan, C. B.; Luo, M. B.; Wu, X. L.; Zhu, Y.; Pu, S. Z.; Xu, W.-Y.; Guo, G.-C. Photoswitching CO_2 Capture and Release in a Photochromic Diarylethene Metal–Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (35), 9298–9301. <https://doi.org/10.1002/anie.201311124>.
- (283) Huang, Q.; Wu, C. Photoswitching Metal Organic Frameworks Development and Applications on Environmental Related Topics. *Materials Today Sustainability* **2022**, *18*, 100149. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100149>.
- (284) Freiermuth, B.; Gerber, S.; Riesen, A.; Wirz, J.; Zehnder, M. Molecular and Electronic Structure of Pyracylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (2), 738–744. <https://doi.org/10.1021/ja00158a037>.
- (285) Dunsbach, R.; Schmidt, R. Photophysical Properties of Some Polycyclic Conjugated Hydrocarbons Containing Five-Membered Rings. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *83* (1), 7–13. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03879-1](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03879-1).
- (286) Pedersen, D. S.; Rosenbohm, C. Dry Column Vacuum Chromatography. *Synthesis* **2001**, *2001* (16), 2431–2434. <https://doi.org/10.1055/s-2001-18722>.
- (287) Liu, W.; Luo, X.; Bao, Y.; Liu, Y. P.; Ning, G.-H.; Abdelwahab, I.; Li, L.; Nai, C. T.; Hu, Z. G.; Zhao, D.; Liu, B.; Quek, S. Y.; Loh, K. P. A Two-Dimensional Conjugated Aromatic Polymer via C–C Coupling Reaction. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (6), 563–570. <https://doi.org/10.1038/nchem.2696>.
- (288) Zhan, J. L.; Wu, M. W.; Wei, D.; Wei, B. Y.; Jiang, Y.; Yu, W.; Han, B. 4-HO-TEMPO-Catalyzed Redox Annulation of Cyclopropanols with Oxime Acetates toward Pyridine Derivatives. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (5), 4179–4188. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00832>.
- (289) Bösch, C. D.; Langenegger, S. M.; Häner, R. Light-Harvesting Nanotubes Formed by Supramolecular Assembly of Aromatic Oligophosphates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (34), 9961–9964. <https://doi.org/10.1002/anie.201604508>.
- (290) Chung, J. W.; Yoon, S.-J.; Lim, S.-J.; An, B.-K.; Park, S. Y. Dual-Mode Switching in Highly Fluorescent Organogels: Binary Logic Gates with Optical/Thermal Inputs.

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (38), 7030–7034. <https://doi.org/10.1002/anie.200902777>.
- (291) Presa, A.; Brissos, R. F.; Caballero, A. B.; Borilovic, I.; Korrodi-Gregório, L.; Pérez-Tomás, R.; Roubeau, O.; Gamez, P. Photoswitching the Cytotoxic Properties of Platinum(II) Compounds. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (15), 4561–4565. <https://doi.org/10.1002/anie.201412157>.
- (292) Fredrich, S.; Bonasera, A.; Valderrey, V.; Hecht, S. Sensitive Assays by Nucleophile-Induced Rearrangement of Photoactivated Diarylethenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (20), 6432–6440. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02982>.
- (293) Hu, J.-Y.; Ni, X.-L.; Feng, X.; Era, M.; Elsegood, M. R. J.; Teat, S. J.; Yamato, T. Highly Emissive Hand-Shaped π -Conjugated Alkynylpyrenes: Synthesis, Structures, and Photophysical Properties. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (11), 2255–2262. <https://doi.org/10.1039/C2OB06865F>.
- (294) Rajwar, D.; Liu, X.; Lim, Z. B.; Cho, S. J.; Chen, S.; Thomas, J. M. H.; Trewin, A.; Lam, Y. M.; Sum, T. C.; Grimsdale, A. C. Novel Self-Assembled 2D Networks Based on Zinc Metal Ion Co-Ordination: Synthesis and Comparative Study with 3D Networks. *RSC Adv.* **2014**, *4* (34), 17680–17693. <https://doi.org/10.1039/C3RA47377E>.
- (295) Becker, D.; Konnertz, N.; Böhning, M.; Schmidt, J.; Thomas, A. Light-Switchable Polymers of Intrinsic Microporosity. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (23), 8523–8529. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02619>.
- (296) San Jose, B. A.; Ashibe, T.; Tada, N.; Yorozuya, S.; Akagi, K. Helicity Control of π -Stacked Assemblies of Oligo(Para-Phenylene) Derivatives Using Photoresponsive Chiral Moieties at Terminal Sites. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (39), 6166–6171. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401453>.
- (297) Han, M.; Luo, Y.; Damaschke, B.; Gómez, L.; Ribas, X.; Jose, A.; Peretzki, P.; Seibt, M.; Clever, G. H. Light-Controlled Interconversion between a Self-Assembled Triangle and a Rhombicuboctahedral Sphere. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (1), 445–449. <https://doi.org/10.1002/anie.201508307>.
- (298) Berg, K. E.; Tran, A.; Raymond, M. K.; Abrahamsson, M.; Wolny, J.; Redon, S.; Andersson, M.; Sun, L.; Styring, S.; Hammarström, L.; Toftlund, H.; Åkermark, B. Covalently Linked Ruthenium(II)–Manganese(II) Complexes: Distance Dependence of Quenching and Electron Transfer. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001* (4), 1019–1029. [https://doi.org/10.1002/1099-0682\(200104\)2001:4<1019::AID-EJIC1019>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200104)2001:4<1019::AID-EJIC1019>3.0.CO;2-6).
- (299) Welter, S.; Salluce, N.; Benetti, A.; Rot, N.; Belser, P.; Sonar, P.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; De Cola, L. Rodlike Bimetallic Ruthenium and Osmium Complexes Bridged by Phenylene Spacers. Synthesis, Electrochemistry, and Photophysics. *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (13), 4706–4718. <https://doi.org/10.1021/ic0483141>.

Elaboration de matériaux moléculaires photo et électrocommutables intégrant l'unité photochrome dithiényléthène pour des applications en optoélectronique

Le travail présenté dans ce mémoire porte sur la synthèse et l'étude de systèmes moléculaires photocommutables multiadressables de type dithiényléthène pour des applications en optoélectronique. La première partie de ce travail est dédiée à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux systèmes photochromes de type dithiényléthène basés sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Deux dérivés dithiénylphénanthrène fonctionnalisés par des unités pyridine ont été étudiés en solution et présentent des propriétés de photocommutation, avec une stabilité thermique de leurs formes fermées différentes. Concernant les dithiénylphénanthrènes portant des unités pyridiniums, l'étude de leur comportement électrochimique a révélé que la fermeture du cœur photochrome par voie électrochimique peut s'effectuer uniquement lorsque les unités pyridiniums sont liées aux unités thiényles. Des dérivés de dithiénylpyrène fonctionnalisés par des unités pyridine ont été synthétisés et étudiés ainsi que leurs analogues pyridiniums. Pour ces systèmes, la présence d'une contrainte stérique entre les unités thiényles et le cycle pyrène a permis de séparer et d'étudier de façon individuelle deux atropoisomères qui présentent des propriétés optiques et photophysiques bien distinctes. D'autre part, un exemple de dithiénylphénanthrène fonctionnalisé par deux unités pyridine a également été exploité comme dispositif moléculaire en utilisant la technique MCBJ. Cette jonction à molécule unique peut servir comme actionneur moléculaire activé par voie photochimique.

La seconde partie traite la synthèse et la caractérisation des polymères de coordination photochromes. Ces édifices moléculaires ont été synthétisés par auto assemblage entre les unités terpyridines et les ions métalliques. Ces assemblages sont mis en œuvre pour l'élaboration de films minces ordonnés obtenus par autoassemblage de métallo-polymères déposés sur des surfaces solides en utilisant la technique de dépôt couche par couche. Les films obtenus possèdent des propriétés de conductivité originales permettant d'afficher plusieurs états de conductivité. Les propriétés de photo et électrocommutation d'un ligand de type dithiényléthène modifié avec des unités redox actives de type pyridinium et des unités coordinantes de type terpyridine ont été étudiées. Ce ligand peut être utilisé pour construire des polymères de coordination à base de Fer (II) capables de s'isomériser en solution entre cinq états distincts, stables, photo et électrochimiquement. Enfin, la conception d'un matériau sous forme de nanofeuilles de coordination possédant des propriétés de photo et électrocommutation est présentée.

Mots-clés : Commutateur moléculaire, Dithiényléthènes, Photochromisme, Polymères de coordination, Electrochimie, Dispositif moléculaire.

Design of photo and electro switchable molecular materials integrating the dithienylethene photochromic unit for optoelectronic applications

This work involves the design and investigation of photoswitchable molecular materials containing dithienylethene photochromic unit for optoelectronic applications. The first part focuses on the synthesis and characterization of new photochromic materials based on polycyclic aromatic hydrocarbons. In this work, a series of photochromic phenanthrene derivatives containing pyridine or pyridinium units were synthesized and fully characterized. Two dithienylphenanthrene derivatives functionalized with pyridine units were studied in solution and exhibit similar photoswitching properties, with a different thermal reactivity of their closed isomer. In the case of dithienylphenanthrene derivatives substituted with pyridinium units, the electrochemical cyclization of the dithienylphenanthrene moiety proceeds only when the pyridinium core is directly attached to the photochromic unit. On other hand, we synthesized a new photochromic compound based on a pyrene core. For this system, the presence of a steric constraint between the thienyl units and the pyrene ring has made it possible to separate and study individually two atropoisomers which present distinct optical and photophysical properties. Finally, an example of dithienylphenanthrene functionalized by two pyridine units has also been investigated as a molecular device using the MCBJ technique. It has been observed that this single molecule junction can be used as a photochemically activated molecular linear actuator.

The second part deals with the synthesis and study of a coordination polymer based on a dithienylethene unit. These materials were obtained by self-assembly of metallopolymer in solution or immobilized onto an ITO surface using the layer by layer method. The obtained thin films display a reproducible hysteretic behaviour of their electrical conductivity. We also describe the synthesis and the ability of a novel coordination polymer based on dithienylethene appended iron (II) bis-terpyridine unit to be used as molecular logic gates. This compound shows how the combination of photo and/or redox switching moieties can be used to build up a multi-switchable readable system. Finally, we present the synthesis and characterization of a novel coordination nanosheet that exhibits a photochromic and electrochromic behaviour.

Keywords: Molecular switch, Dithienylethene, Photochromism, Coordination polymers, Electrochemistry, Molecular electronic devices
