



HAL
open science

Elaboration de nouveaux interrupteurs moléculaires à base de benzazolo-oxazolidine pour le visible

Augustin Ayoub

► **To cite this version:**

Augustin Ayoub. Elaboration de nouveaux interrupteurs moléculaires à base de benzazolo-oxazolidine pour le visible. Chimie organique. Université d'Angers, 2023. Français. NNT : 2023ANGE0081 . tel-04599457

HAL Id: tel-04599457

<https://theses.hal.science/tel-04599457v1>

Submitted on 3 Jun 2024

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.

THESE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITE D'ANGERS

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : Chimie Organique

Par

Augustin AYOUB

**Elaboration de nouveaux interrupteurs moléculaires à base de
Benzazolo-oxazolidine pour le visible.**

Thèse présentée et soutenue à Angers le 03/03/2023

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou – CNRS UMR 6200

Thèse N° :

Composition du Jury :

Rapporteurs :	Lucie NOREL	Professeur des Universités, Université de Rennes
	Jean-Luc POZZO	Professeur des Universités, Université de Bordeaux
Examineurs :	Benoît CHAMPAGNE	Professeur des Universités, Université de Namur
Directeur de thèse :	Lionel SANGUINET	Professeur des Universités, Université d'Angers
Co-directeur de thèse :	Philippe LERICHE	Professeur des Universités, Université d'Angers
Invité :	Nicolas ZIGON	Maître de conférences, Université d'Angers

“And however difficult life may seem, there is always something you can do, and succeed at. It matters that you don’t just give up. Remember to look up at the sky and not down at your feet.”

Professor Stephen Hawking

النجاح ليس النهاية، والفشل لا يقتل، لكن المهم هو الشجاعة في الاستمرار. النجاح هو الحظ الجيد الذي يأتي من الطموح، اليأس، التعرق والإلهام

A l'âme de Maria-Illige CHALHOUB ♥

Remerciements

Ce manuscrit ne serait jamais complet sans avoir remercié les personnes avec qui j'ai pu partager ces trois années et qui ont fait de cette thèse une expérience assez exceptionnelle et mémorable.

Tout d'abord, je tiens à remercier profondément mes deux directeurs de thèse :

- **Pr. Lionel SANGUINET**, merci de m'avoir adopté en tant que thésard et de m'avoir accordé la confiance afin de mener ces travaux de thèse. Toujours calme et patient, tu as toujours réussi à trouver le temps pour m'expliquer, m'aider ou même prendre une pause ensemble en abordant des sujets non scientifiques. Après ces trois années, je garderai toujours un souvenir de ton aide superbe, de nos discussions, et de tes blagues pour me faire comprendre un sujet scientifique ! Je te remercie fortement pour ta patience pendant ces années de thèse, même si parfois c'était difficile. J'ai beaucoup appris en travaillant à tes côtés, et de ta connaissance scientifique (et non scientifique).

- **Pr. Philippe LERICHE**, merci d'avoir été mon co-directeur de thèse. Ton suivi de travail a toujours été le bon guide de mes travaux. Je te remercie pour tes disponibilités au sein du travail. Nos petites réunions et discussions m'ont toujours donné plus de motivation et ont été utiles pour pouvoir continuer ces travaux, même avec les obstacles et difficultés rencontrés.

Je tiens remercier l'ensemble des membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'assister à ma soutenance de thèse, à commencer par **Pr. Benoît CHAMPAGNE** pour avoir accepté de présider ce jury de thèse, ainsi pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire à Namur. Je remercie également **Pr. Jean-Luc POZZO** et **Pr. Lucie NOREL**, rapporteurs de ce manuscrit, pour leur lecture attentive et leurs commentaires constructifs.

Je souhaite remercier **Philippe BLANCHARD** (directeur du laboratoire) ainsi que **Marc SALLE** (ancien directeur de laboratoire), pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOLTECH. Un grand merci également aux différents membres du laboratoire qui ont aidé à accomplir ces travaux de thèse : **Dr. Ingrid FREUZE** pour les mesures de spectrométrie de masse, **Benjamin ZIEGLER** pour les mesures RMN, **Eric LEVILAIN** et **Olivier ALEVEQUE** pour les mesures électrochimiques et spectroscopiques.

Je remercie énormément mes deux membres de CSI : **Dr. Nicolas ZIGON**, tu as toujours été présent quand j'avais une question ou un souci au labo, ou bien si je devais laver une colonne. **Dr. Chady MOUSSALLEM**, te remercier ne suffira pas, sans toi je ne serai pas là. Tu étais plus qu'un membre CSI pour moi, un vrai ami qui était toujours à mes côtés.

Bien sûr, une thèse ne se déroule pas correctement sans avoir rencontré plusieurs personnes, qui sans elles, le travail ne se déroule pas de façon normale. Mon premier remerciement ira à **Dr. Youssef AIDIBI**. Toujours présent pour moi, en tant que collègue, ami et frère, merci pour ton soutien et ton

support continu, ainsi que les merveilleux temps passés ensemble. Ensuite bien sûr je remercie **Dr. Ali YASSINE** qui n'a cessé de m'encourager et de m'apprendre des astuces chimiques. Je tiens à remercier fortement mes collègues de bureau (qui est plus une cafétéria), **Dr. Yokhan** le barbu, **Fede** la princesse italienne, **Dr. Natushka** my xabiḡi, **Dr. Maurizio** (flugzuug), **Dr. Alé** la chanteuse secrète, et spécialement, la seule personne qui a personnifié la chanson "La vie en rose" de Edith Piaf, **Chloé BILLAUX**, aka **Kouks**. A cause de toi je fais en permanence des cauchemars en rose. Un grand merci également à la petite communauté Libanaise au laboratoire, The little Beirut, qui a toujours été présente en tant qu'amis, frères et sœurs.

Un remerciement spécial à quelques personnes qui ont toujours été présentes à mes côtés, en France et au Liban, qui m'ont toujours remonté le moral et m'ont aidé. **Fadi, Jimmy, Rania, Père Jean-Marie, Dr. Stephany, Patrick, Samira, Rebecca, Farah** et spécialement **Fai**, je vous aime beaucoup et vous remercie de tout mon cœur.

Un grand remerciement très spécial ira à une personne qui ne m'a jamais laissé tomber, qui était chaque moment présente à mes côtés, qui m'a toujours remonté le moral quand je ne me sentais pas bien, qui m'a toujours motivé, qui m'a supporté, qui a chaque fois essayé de me comprendre et m'écouter, bref... **Sophia MERHEB**, je te remercie de tout mon cœur pour ton soutien continu, pour ta présence, pour ton aide, pour ta compréhension, pour ta confiance, pour ne m'avoir jamais laissé, pour ta fameuse phrase "You got this weirdo". Merci habibi.

Finalement, le dernier remerciement et mes pensées iront à ma famille. La petite famille qui m'a toujours supporté, était là à mes côtés, remonté le moral, toujours dit que je pouvais le faire et que je stresse pour rien. **Adrien**, mon frère, je suis très fier de toi, et je te remercie pour tous les temps passés à discuter ensemble et jouer à DOTA. **Dan**, mon père, mon idole, mon numéro 1 "supporter", merci de m'avoir chaque fois remonté le moral et m'avoir dit tes fameuses expressions. **Maro**, ma chère tante, qui a aussi toujours été à mes côtés, tu étais une amie plus qu'une tante, je t'aime. La meilleure pour la fin, **Mimo**, ma mère, ma chère maman qui sans toi, je n'aurais même pas fait une thèse. Merci pour ton soutien persistant avant et durant la thèse, merci pour toutes ces nuits passées, merci pour tes messages et tes appels vidéo. Je t'aime beaucoup. Que Dieu vous bénisse tous et que je puisse vous rendre hommage.

Augustin AYOUB

Table des matières	
Liste des abréviations et symboles	9
Introduction générale	11
Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multimodes	17
I) Interrupteurs Moléculaires : Définition et aperçu	19
A. Interrupteurs moléculaires acidochromiques.....	22
B. Interrupteurs moléculaires photochromiques.....	23
C. Interrupteurs moléculaires électrochromiques	25
II) Systèmes multi-adressables : interrupteur multi-états et interrupteur multi-mode.....	27
III) Les dérivés Benzazolo-oxazolidine.....	33
A. Historique	33
B. Synthèse de la Benzazolo-oxazolidine.....	36
C. Les propriétés de la BOX en tant qu'interrupteur multi-mode	40
D. Usages de la Benzazolo-oxazolidine	56
IV) Conclusion	69
Chapitre 2 : Influence du système π-conjugué sur les propriétés de commutation	78
I) Introduction.....	80
II) Synthèse	82
a. Synthèse des hydrazines	83
b. Synthèse des indoles.....	85
c. Formation du cycle oxazolidine	87
d. Formation des indolino-oxazolidines étendues	88
III) Propriétés d'interconversion	89
A. Propriétés acidochromiques.....	90
B. Propriétés photochromiques	93
C. Propriétés électrochromiques	106
IV) Rationalisation par études théoriques	113
A. Optimisations géométriques et simulations des propriétés optiques d'absorption	114
B. Rationalisation des propriétés d'interconversion forme fermé /forme ouverte	123
V) Conclusion.....	131
Chapitre 3 : Systèmes monomoléculaires de la forme BOX-PS	137
I) Introduction.....	139
II) Synthèse	142
III) Propriétés d'interconversion	146
A. Propriétés acidochromiques.....	146
B. Propriétés photochromiques	149
C. Propriétés électrochromiques	157
IV) Rationalisation par études théoriques	163

V) Conclusion.....	171
Chapitre 4 : Systèmes monomoléculaires de la forme PS–BOX.....	177
I) Introduction.....	179
II) Synthèse	180
a. Synthèse de l’ester de pinacol de l’acide boronique de la BOX de référence :.....	181
b. Formation des composés PS–BOX	182
III) Propriétés d’interconversion	185
A. Propriétés acidochromiques.....	185
B. Propriétés photochromiques	189
C. Propriétés électrochromiques	194
IV) Rationalisation par études théoriques	200
V) Conclusion.....	210
Conclusion générale	215
Experimental Parts.....	221

Liste des abréviations et symboles

Abs	Absorbance
AcOEt	Acétate d'éthyle
AcOH	Acide acétique
ACN	Acétonitrile
BOX	Benzazolo-oxazolidine
Bt	Bithiophène
d	Doublet
dd	Doublet dédoublé
CCM	Chromatographie sur couche mince
cm	Centimètre
DAE	Diaryléthène
DCM	Dichlorométhane
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DTE	Dithiényléthène
E_{ox}	Potentiel d'oxydation
E_{red}	Potentiel de réduction
Et₂O	Diéthyléther
EtOH	Ethanol
Et₃N	Triéthylamine
eV	Electronvolt
Fc⁺/Fc	Couple Ferrocénium/Ferrocène
g	Gramme
h	Heure
HOMO	Orbitale moléculaire la plus haute occupée
I	Courant électrique
k	Constante de vitesse
KJ	Kilojoules
L	Litre
LUMO	Orbitale moléculaire la plus basse non occupée
m	Multiplet
MeOH	Méthanol
MgSO₄	Sulfate de magnésium

min	Minute
mL	Millilitre
mol	Mole
mmol	Millimole
NaOH	Hydroxyde de sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaNO₂	Nitrite de sodium
nm	Nanomètre
ONL	Optique non linéaire
PhCl	Chlorobenzène
ppm	Partie par million
PS	Photosensibilisateur
Py	Pyrène
q	Quadruplet
R	Rendement / Rapport
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
s	Singulet
SeO₂	Dioxyde de sélénium
SnCl₂	Chlorure d'étain
t	Triplet
TBAPF₆	Tertabutylammonium hexafluorophosphate
THF	Tetrahydrofurane
TPA	Triphénylamine
UV	Ultraviolet
V	Volt
°C	Degré Celcius
ε	Coefficient d'extinction molaire
λ	Longueur d'onde
θ	Angle dièdre / Angle de torsion

Introduction générale

Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur le développement de matériaux intelligents capables de répondre à une stimulation extérieure. Elaborés à partir de systèmes moléculaires adressables également appelés interrupteurs moléculaires, ces systèmes sont multiréactifs et ont montré un grand intérêt en raison de leur implication dans de nombreux domaines tels que la biochimie moléculaire,^[1, 2] la biologie cellulaire^[3, 4] ou encore la chimie moléculaire et des matériaux.^[5, 6] En effet, lors de l'application d'un stimulus extérieur, ces systèmes peuvent s'interconvertir entre deux états différents métastables présentant des propriétés physico-chimiques différentes.

Afin d'augmenter les capacités de ces matériaux, une partie des recherches actuelles se focalisent sur le design et l'étude d'interrupteurs moléculaires multi-niveaux capables de présenter plus de deux états métastables mais aussi d'interrupteurs moléculaires multi-adressables capables de répondre à plusieurs types de stimulation.^[7, 8] La stratégie la plus connue afin de développer de tels systèmes consiste à associer différentes unités moléculaires commutables à l'aide d'une liaison covalente. Ces unités peuvent être de type acido-, photo- et électrocommutables. Néanmoins, l'élaboration de tels systèmes présente quelques obstacles et difficultés, notamment :

- 1- La difficulté de synthèse de ces interrupteurs comportant deux ou plusieurs unités commutables.
- 2- La difficulté de stimuler indifféremment, de manière sélective et contrôlée les unités individuelles.

Pour cela, l'élaboration de nouveaux systèmes qui présentent une interconversion entre leurs deux états métastables sous l'application indifférenciée d'un ou de plusieurs stimuli, représente un enjeu pour de nombreux chercheurs. Ces nouveaux systèmes, communément appelés interrupteurs multimodes, peuvent contribuer à contourner certaines des difficultés rencontrées avec les systèmes incorporant plusieurs unités commutables. Dans ce contexte, notre laboratoire s'est spécialisé dans l'élaboration d'interrupteurs moléculaires multimodes à base d'indolino-oxazolidines communément appelées BOX. Connues pour présenter à la fois des propriétés acido-, photo- et plus récemment électrochromiques, ces unités BOX sont particulièrement attractives. En effet, il est possible d'induire la

conversion entre leur forme fermée généralement incolore et leur forme ouverte très colorée par stimulation acide, lumineuse ou encore électrochimique de façon indifférenciée. Néanmoins, ces nouvelles espèces commutables présentent également quelques inconvénients. Ainsi, leur ouverture photochimique est aujourd'hui restreinte exclusive d'un rayonnement UV à 254 nm, ce qui est certainement le facteur le plus limitant à leur plus large utilisation.

Dans ce contexte, notre objectif au cours de ces travaux de thèse est d'explorer les différentes possibilités afin de décaler la longueur d'activation de ces unités BOX de l'UV lointain vers le proche UV voire le visible. Pour atteindre cet objectif, deux approches ont été développées. La première consiste à modifier directement le système π -conjugué de l'unité indolino-oxazolidine. La seconde stratégie mise en place est moins directe et vise à fonctionnaliser les unités BOX par des systèmes photo-actifs capables d'induire une perturbation des propriétés électroniques de cette dernière lors de leur excitation. En conséquence, ce manuscrit de thèse est organisé comme suit :

Le premier chapitre sera consacré à une présentation des différents interrupteurs moléculaires, leurs applications ainsi que les difficultés rencontrées. Par la suite, ce chapitre se focalisera sur l'introduction des interrupteurs multi-adressables et multimodes, en particuliers ceux basés sur les unités BOX en détaillant leurs différentes méthodes de synthèse, leurs propriétés d'interconversion (acido-, photo- et électro-) ainsi que leurs applications majeures. Ce premier chapitre sera suivi de trois autres consacrés à la présentation des résultats que nous avons obtenus au cours de nos recherches concernant la conception de nouveaux systèmes BOX et l'amélioration de leurs propriétés photochimiques.

Ainsi le chapitre 2 concerne l'étude de l'influence de l'extension du système π -conjugué du côté de la partie indoline du motif BOX tout en étudiant son impact sur les propriétés de commutation de ces unités. Au cours de ce chapitre, nous détaillerons la synthèse de ces nouveaux systèmes, l'étude de l'impact de l'augmentation du système π -conjugué sur les propriétés de commutation, ainsi qu'une rationalisation de leur comportement à l'aide de calculs quantiques.

Etant donné que l'utilisation d'un photosensibilisateur en solution avec la BOX aide à l'ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation lumineuse, le chapitre 3 se focalisera sur l'association

d'un photosensibilisateur en position 2 de la BOX par l'intermédiaire d'une liaison covalente. Comme dans le précédent, ce chapitre présentera en détails la synthèse de ces systèmes, l'influence des photosensibilisateurs introduits sur les propriétés de commutation et plus particulièrement sur les propriétés photochimiques, enfin une rationalisation des comportements observés par une étude en chimie théorique sera proposée.

Le dernier chapitre de cette thèse sera quant à lui consacré à l'association d'un photosensibilisateur à une unité BOX à l'aide d'une liaison covalente, mais cette fois-ci en position 5. Il couvrira les aspects de synthèses de ces systèmes moléculaires, les études physico-chimiques concernant leurs propriétés de commutation. Là encore, une partie de ce chapitre sera consacrée à la rationalisation des phénomènes observés à l'aide de la chimie théorique.

Finalement, une conclusion générale résumera le travail décrit dans ce manuscrit en soulignant les avancés de chaque chapitre.

Références:

- [1] Hörner, M.; Weber, W., Molecular switches in animal cells. *FEBS letters* **2012**, *586* (15), 2084-2096.
- [2] Hoang Trung Chau, T.; Hoang Anh Mai, D.; Ngoc Pham, D.; Thi Quynh Le, H.; Yeol Lee, E., Developments of riboswitches and toehold switches for molecular detection—biosensing and molecular diagnostics. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21* (9), 3192.
- [3] Carpena, X.; Wiseman, B.; Deemagarn, T.; Singh, R.; Switala, J.; Ivancich, A.; Fita, I.; Loewen, P. C., A molecular switch and electronic circuit modulate catalase activity in catalase-peroxidases. *EMBO reports* **2005**, *6* (12), 1156-1162.
- [4] Blok, H. J.; Kramer, F. R., Amplifiable hybridization probes containing a molecular switch. *Molecular and cellular probes* **1997**, *11* (3), 187-194.
- [5] Liu, Z.; Ren, S.; Guo, X., Switching effects in molecular electronic devices. *Molecular-Scale Electronics* **2019**, 173-205.
- [6] Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M., Chiroptical molecular switches. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1789-1816.
- [7] Kitagawa, D.; Nishi, H.; Kobatake, S., Photoinduced twisting of a photochromic diarylethene crystal. *Angewandte Chemie* **2013**, *125* (35), 9490-9492.
- [8] Beharry, A. A.; Woolley, G. A., Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (8), 4422-4437.

**Chapitre 1 : Généralités et usages
des dérivés Benzazolo-oxazolidine
en tant qu'interrupteurs
multimodes**

I) Interrupteurs Moléculaires : Définition et aperçu

Les interrupteurs moléculaires sont des systèmes moléculaires capables de passer réversiblement d'un état A à un état B (Figure 1) lorsqu'une stimulation extérieure est appliquée.^[1] Depuis leur émergence dans les années 80, l'intérêt porté à ces systèmes n'a cessé de croître. Ainsi, ces systèmes sont utilisés dans de très nombreux domaines comme par exemple en biochimie moléculaire,^[2-4] en biologie cellulaire,^[5, 6] en chimie moléculaire^[7-9] ou encore en nanosciences pour ne citer que quelques-uns d'entre eux (Figure 1). En effet, les interrupteurs moléculaires voient leurs propriétés physico-chimiques modulées *via* leur transformation de l'état A à l'état B lors de l'application d'une stimulation extérieure.

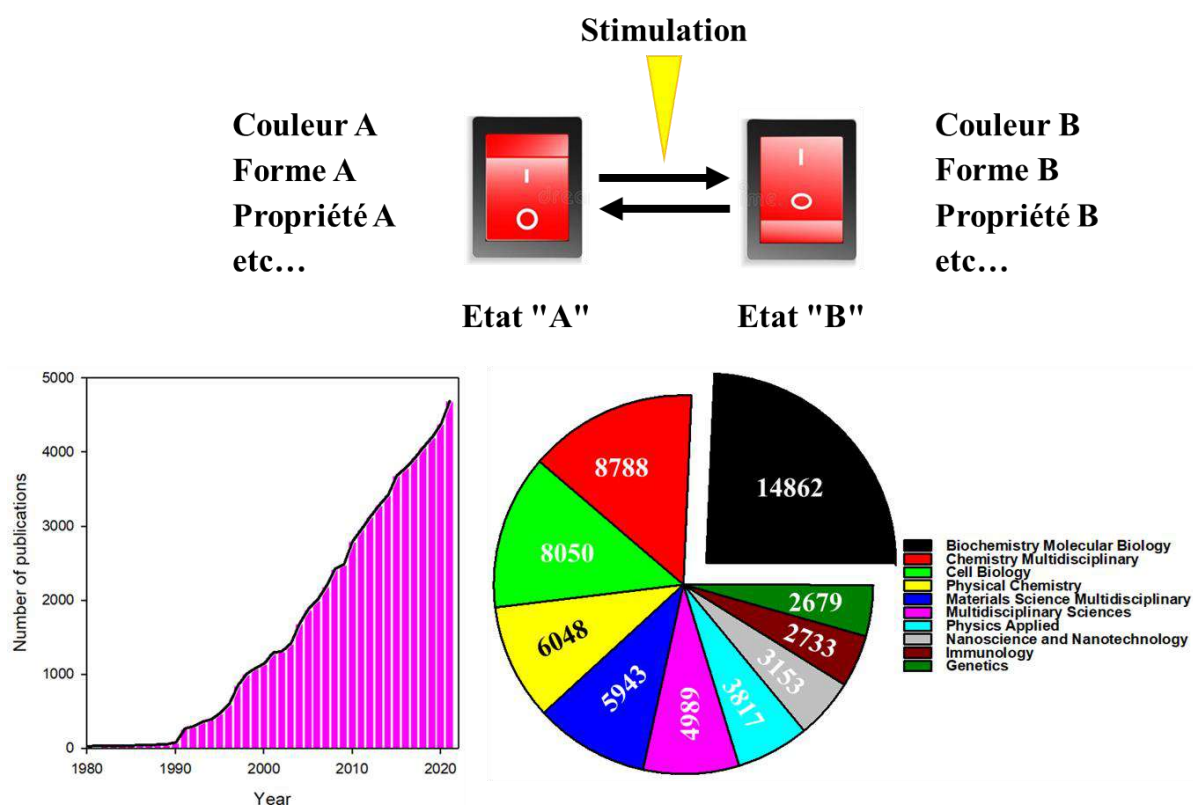


Figure 1: Représentation d'un interrupteur moléculaire sous l'effet d'un stimulus extérieur (haut) et croissance du nombre de publications au cours des années comportant le terme « interrupteurs moléculaires » et leurs répartitions en fonction des domaines d'application (selon Web of science)⁽¹⁰⁾(bas)

Certains de ces systèmes se retrouvent à l'état naturel où ils sont, par exemple, impliqués dans la régulation allostérique ou encore la vision.^[11] En complément, de très nombreux systèmes artificiels ont été également développés pour diverses applications. Parmi les applications courantes, nous pouvons

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

notamment citer les lunettes photochromiques dont les verres se teintent en fonction de l'intensité lumineuse. (Figure 2).

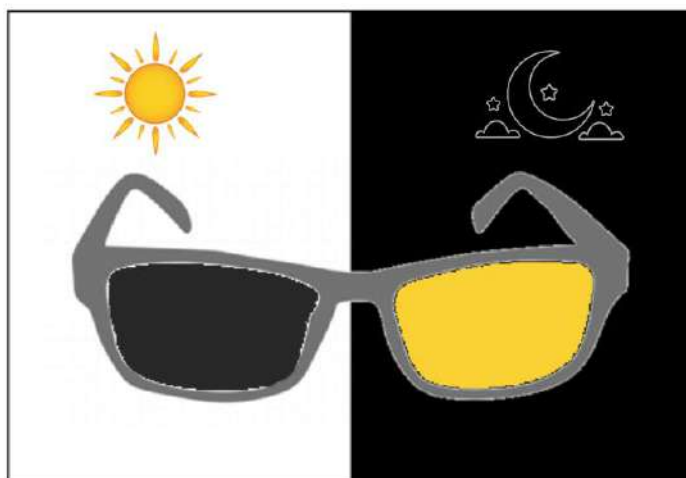


Figure 2: Lunettes photochromiques durant le jour et la nuit

Si à l'origine, ces matériaux étaient basés sur les propriétés photochromiques d'halogénures d'argent, d'autres systèmes purement organiques les ont depuis remplacés avantageusement. Ces nouveaux systèmes sont à base de colorants dichroïques comportant des unités azobenzène tel que le disperse orange 1,^[12] ou bien de systèmes polymériques comportant des unités photochromiques comme des diaryléthènes,^[13, 14] des chromènes^[15] ou encore des spiropyranes.

Enfin, et de manière plus exploratoire, ces systèmes commutables permettent d'élaborer des matériaux intelligents pour des applications dans les dispositifs de mémoire optique, pour l'électronique moléculaire ou encore dans le domaine des nanomachines. En effet, les interrupteurs moléculaires synthétiques peuvent trouver demain des applications dans le domaine de la nanotechnologie comme les ordinateurs moléculaires ou la chimie médicinale avec notamment la photothérapie.^[16]

Dans ce contexte, d'innombrables systèmes ont été reportés dans la littérature, et en fonction de leur nature, sont capables de répondre à une multitude de stimulations parmi lesquelles un changement de pH,^[17] une irradiation lumineuse,^[18-20] une modification de la température,^[21] l'application d'un potentiel électrique^[22] ou bien une stimulation chimique^[23] (présence d'ions métalliques ou autres). Cette stimulation entraîne le plus souvent un changement de structure ou bien de conformation qui se traduit par une variation des propriétés moléculaires. Parmi celles-ci, la variation

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

du spectre d'absorption et par conséquent la couleur des composés entre les deux états A et B est certainement la plus facilement perceptible et la plus étudiée.

Ces interrupteurs moléculaires sont généralement classés en fonction de la nature de la stimulation à laquelle ils répondent. Ainsi, les systèmes acidochromiques (également nommés halochromes), permettent l'observation d'un changement de couleur en fonction du pH (Figure 3). Certainement parmi les plus anciens types d'interrupteurs moléculaires,^[24, 25] leur utilisation est connue depuis le XVI^e siècle et donc antérieure à la découverte du concept d'acidité/basicité.^[26, 27] Comme souvent, les premiers systèmes acidochromes sont d'origine naturelle et issus d'extraits de plantes comme les roses, les bleuets ou encore les violettes.^[26, 27] Dans ce contexte, en 1680 Robert Boyle a été le premier à décrire l'utilisation d'extraits de plantes en tant qu'indicateur coloré pour déterminer la basicité ou l'acidité d'un milieu que ce soit en solution ou bien sur support solide (papier).^[26] A titre d'exemple, un mélange de systèmes acidochromes à base d'hydroxyphénoxazone, appelé Litmus et extrait des lichens, adsorbé sur du papier, représente une des plus anciennes formes d'indicateurs de pH.

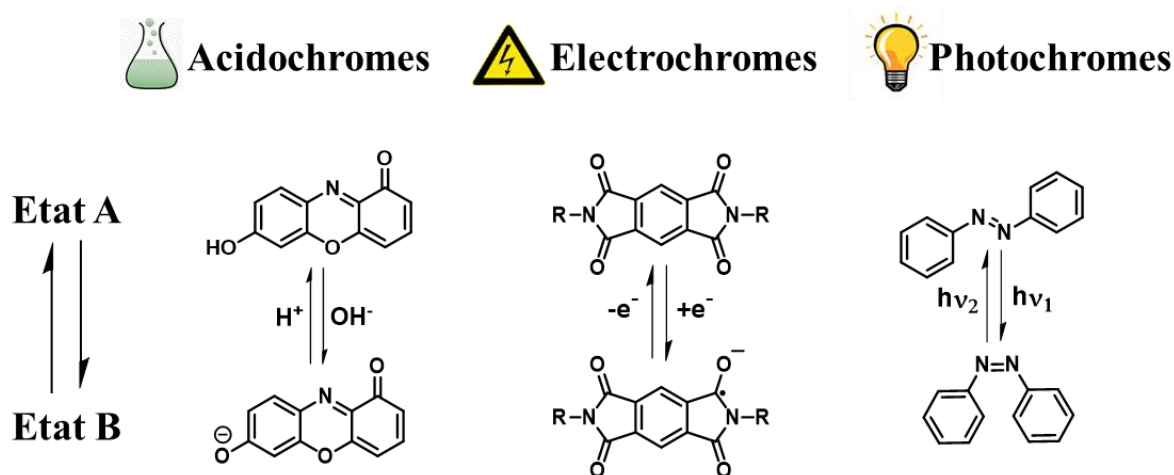


Figure 3 : Exemple de molécules Acidochromiques (7-hydroxyphénoxazone^[26]), Electrochromiques (diimide aromatique^[28]) et Photochromiques (azobenzène^[29])

Si les acidochromes^[25] sont souvent considérés comme les plus nombreux, les molécules électrochromes^[30] et photochromes^[31] sont deux autres familles d'interrupteurs moléculaires largement étudiés (Figure 3). Ils répondent respectivement à une stimulation électrochimique et à une irradiation lumineuse. Avec des temps de réponse courts et la possibilité d'un adressage spatial, ces derniers systèmes suscitent un intérêt particulier en raison de leurs nombreuses applications potentielles

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

notamment en optoélectronique, et sont d'une importance primordiale dans les phénomènes biologiques.^[32]

Pour ces raisons, ces trois familles d'interrupteurs moléculaires seront discutées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

A. Interrupteurs moléculaires acidochromiques

L'acidochromisme, également connu sous le terme d'halochromisme est défini comme étant le changement de couleur d'un composé en fonction du pH. La réaction chimique induit la transformation du composé A en un composé B et conduit à une forte modification du spectre d'absorption.^[33] Généralement, le changement de couleur de ces systèmes repose sur la modification du caractère donneur ou accepteur d'un groupement fonctionnel lors de la réaction acido-basique. Dans d'autres cas, plus rares, cette dernière est due à une forte modification du système π du chromophore.

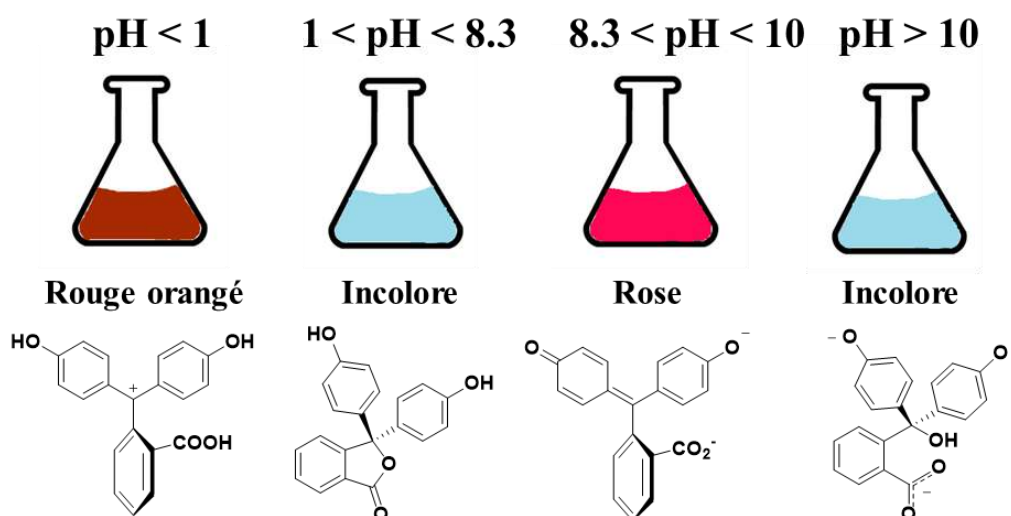


Figure 4: Différents états de la phénolphthaléine suivant le changement de pH

Parmi les nombreux systèmes halochromiques, nous pouvons citer par exemple la phénolphthaléine et ses dérivés (Figure 4) qui représentent certainement un des systèmes les plus connus. En effet, cette molécule peut présenter jusqu'à quatre formes différentes en fonction du pH, chacune d'entre elles présentant un spectre d'absorption caractéristique.^[34] A des pH très acides ($\text{pH} < 1$) la phénolphthaléine présente un cœur triphénylcarbénium fortement conjugué ce qui conduit à observer une

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

couleur rouge orangée. A des pH supérieurs ($1 < \text{pH} < 8.3$), une cyclisation est observée conduisant à la formation d'une fonction lactone et donc à une rupture de la conjugaison. Il s'en suit un fort effet hypsochromique qui a pour conséquence de déplacer la bande d'absorption dans la région du proche UV et le système devient incolore. Lorsque la basicité du milieu augmente ($8.3 < \text{pH} < 10$), la déprotonation des fonctions phénoliques entraîne l'ouverture de la lactone et restaure la conjugaison du cœur central. Le système présente alors une transition à transfert de charge qui conduit à un déplacement bathochromique et à l'apparition d'une couleur rose. En fin, à des pH très basiques ($\text{pH} > 10$), l'attaque du cœur par un ion hydroxyle conduit à la formation du carbinol correspondant et entraîne la rupture de la conjugaison. Une nouvelle fois un effet hypsochromique est observé avec un déplacement de la bande d'absorption vers le proche UV, et conduit à la décoloration du milieu.

B. Interrupteurs moléculaires photochromiques

Depuis sa découverte à la fin des années 1800,^[35, 36] le photochromisme fait l'objet d'une attention considérable. Néanmoins, ce n'est qu'en 1950 que le terme de "photochromisme" est introduit par Hirshberg à la suite de ses travaux sur les dérivés de la bianthone.^[37] Il est défini comme étant une transformation réversible induite par un rayonnement électromagnétique, d'une espèce chimique simple entre deux états A et B présentant des spectres d'absorption différents (Figure 5). En revanche, le retour à l'état initial (de B vers A) peut se faire soit de façon thermique (photochrome de type T) soit de façon photo-induite (photochrome de type P).^[38, 39]

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

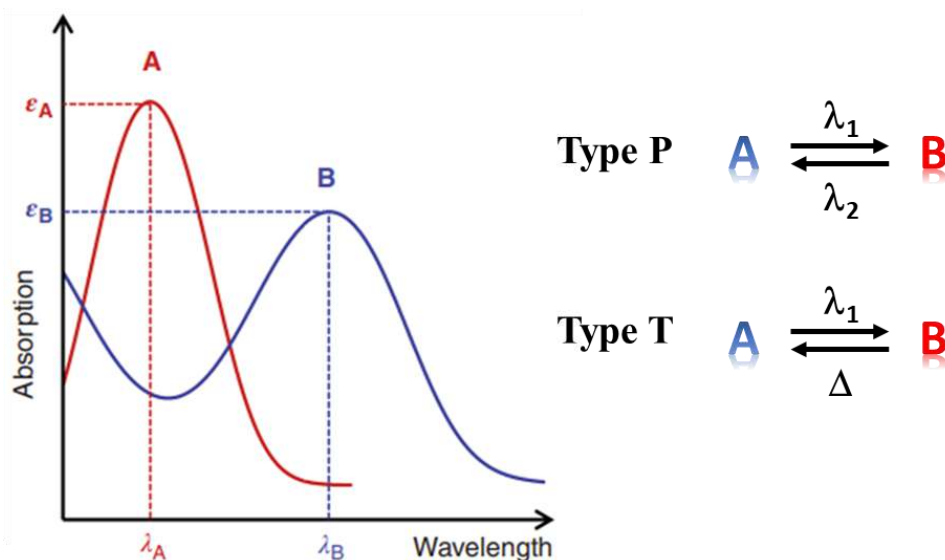


Figure 5: Différence entre les spectres d'absorption des états A et B d'une même molécule^[32] et différence entre photochromes type P et T

A ce jour, les systèmes photochromes sont parmi les plus étudiés en raison de leurs applications notamment dans les lentilles ophtalmiques et les matériaux moléculaires intelligents agissant comme interrupteurs moléculaires, pour l'auto-assemblage photosensible ou encore le stockage d'informations.

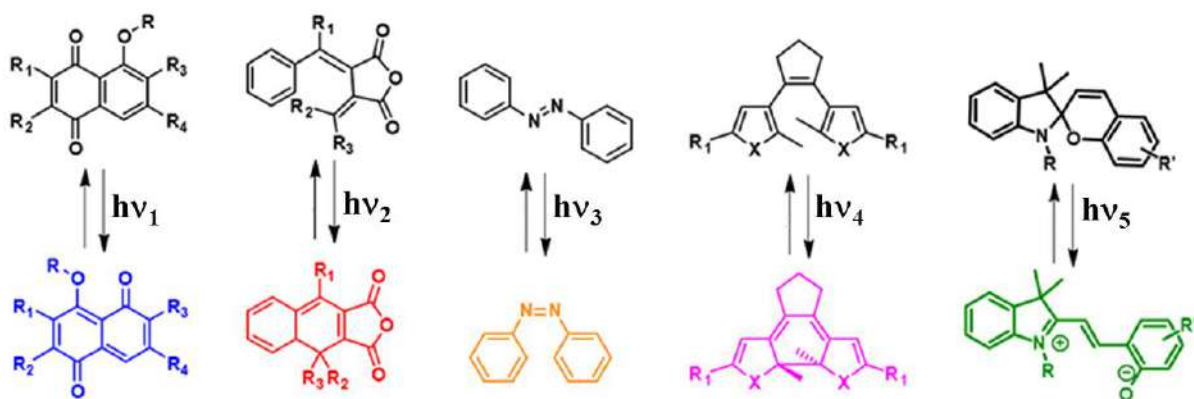


Figure 6: Représentations respectives des réactions photochimiques des quinones (tautomérisation), fulgides (péri-cyclisation), azobenzènes (isomérisation), diaryléthènes (photo-cyclisation) et spiropyranes (ouverture des cycles des composés spirohétérocycliques)

De très nombreuses familles de photochromes organiques sont présentes et étudiées dans la littérature. Elles sont généralement classées en fonction du processus photochimique^[32] mis en jeu, tels que la tautomérisation,^[40] la réaction péri-cyclique,^[41] l'isomérisation *cis* et *trans*,^[29] la photo-cyclisation,^[42] et l'ouverture des cycles des composés spirohétérocycliques par rupture hétérolytique^[43-45] (Figure 6). Dans la plupart des cas, le changement de couleur provient d'une modification du système

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

π -conjugué. Par exemple, la photocyclisation au sein des diaryléthènes, ou bien l'ouverture du cycle d'un spiropyrane, conduisent à l'extension de la conjugaison au niveau de toute la molécule, ce qui conduit à un décalage bathochromique important de la bande d'absorption de l'UV dans le domaine du visible.

C. Interrupteurs moléculaires électrochromiques

L'électrochromisme peut être défini comme étant un phénomène de changement de couleurs de certaines substances lors de l'application d'un potentiel électrique.^[46-48] Les matériaux qui révèlent des teintes colorées dans leurs états oxydés ou réduits sont appelés colorants anodiques ou cathodiques respectivement.^[49-51] Parmi les nombreux systèmes reportés dans la littérature, le bleu de Prusse découvert en 1706 par Johann Jacob von Diesbach et Johan Conrad Dippel^[52, 53] est souvent considéré comme le premier. En effet, la réduction du complexe de marron de Prusse conduit réversiblement à la formation du bleu de Prusse^[46] (Figure 7).

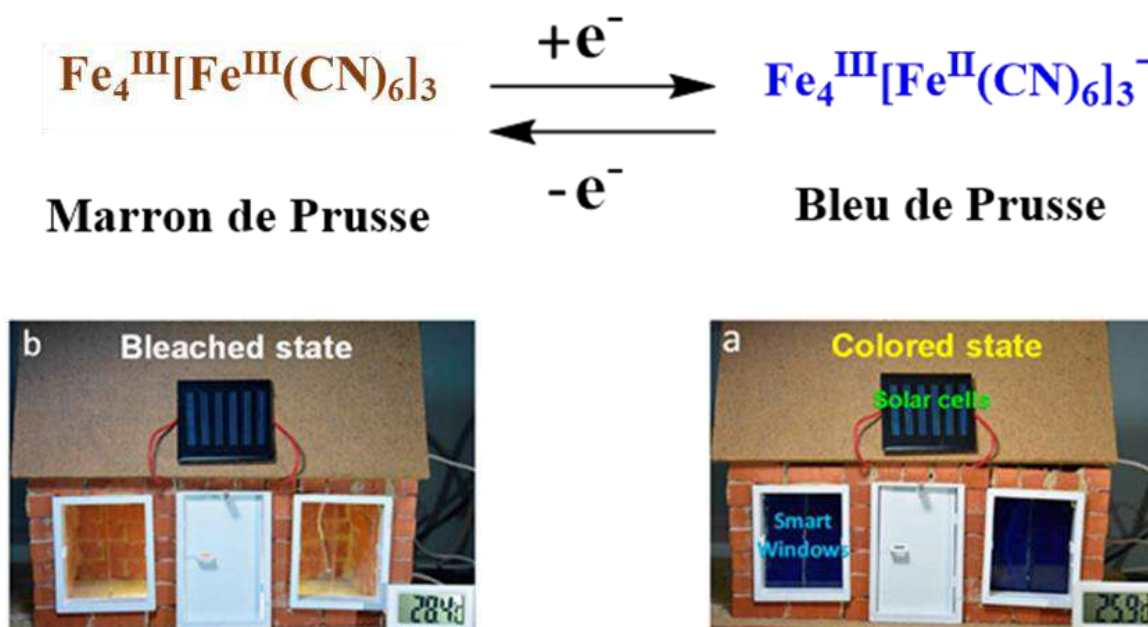


Figure 7: Réduction du marron de Prusse en bleu de Prusse

Parfois utilisés comme indicateurs redox, une multitude de systèmes électrochromiques ont été décrits. Si les composés inorganiques, comme par exemple les oxydes de tungstène,^[54] présentent une excellente stabilité et permettent ainsi une forte répétabilité des cycles, ils souffrent néanmoins d'une

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

gamme de couleur limitée. A l'inverse, les systèmes organiques offrent de plus vastes possibilités. Si leur oxydation et réduction conduisent logiquement à de fortes variations de leurs propriétés électroniques dans la plupart des cas, la faible stabilité des espèces générées réduit drastiquement leur utilisation. Dans ce contexte, les métallophthalocyanines^[55], les viologènes^[56, 57] et les dioxadiazuliporphyrines^[58] sont certainement parmi les systèmes électrochromes organiques les plus étudiés (Figure 8).

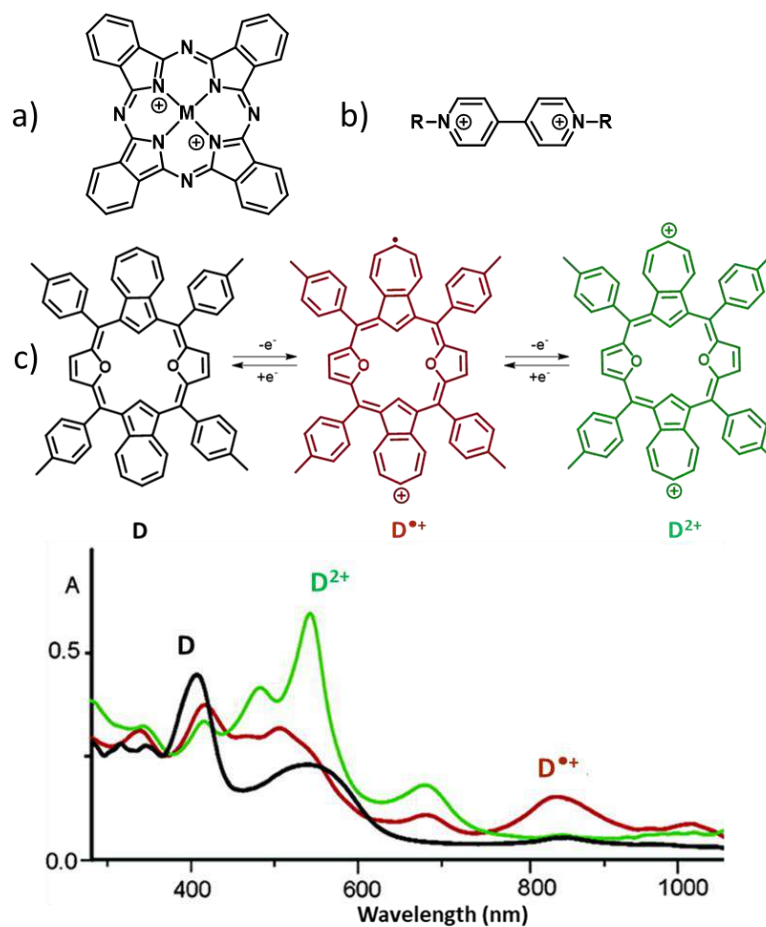


Figure 8: Représentation des a) métallophthalocyanines, b) viologènes et c) différents états redox de la Dioxadiazuliporphyrine^[58] avec ses spectres d'absorption

Parmi ces derniers, les travaux de Sprutta *et al.* sur l'oxydation de la Dioxadiazuliporphyrine (D) peuvent être cités.^[58] Comme montré sur la figure 8, l'oxydation de D en radical cation D^{•+} induit un fort déplacement bathochrome des maxima d'absorption. Ce dernier peut être expliqué par l'extension du système conjugué central induit par l'oxydation du système. A l'inverse, la suroxydation

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

de $D^{+\bullet}$ en di-cation D^{++} conduit à un déplacement hypsochrome des bandes d'absorption, notamment expliqué par une augmentation de la symétrie de la molécule.

Parmi les nombreuses applications des systèmes électrochromes, nous pouvons citer la production de vitrages électrochromes ou « Smart windows » (Figure 7),^[59, 60] ou encore l'élaboration d'afficheurs électrochromes sur papier comme systèmes anti-contrefaçon intégrés aux emballages.^[48]

Dans les exemples présentés ci-avant, ne sont décrits que des réponses d'interrupteurs moléculaires à une seule nature de stimulation. Néanmoins, il arrive qu'un même système moléculaire soit capable de répondre, de manière identique ou non, à plusieurs stimulations différentes. Nous parlons alors selon le cas, de multi-modulation ou de multi-adressabilité. Dans les deux cas, le potentiel applicatif en est alors décuplé. Dans ce contexte, ces systèmes sont présentés dans la partie suivante.

II) Systèmes multi-adressables : interrupteur multi-états et interrupteur multi-mode

Les systèmes multi-adressables, souvent plus complexes que les systèmes décrits jusqu'alors, sont capables de répondre à plusieurs stimulations différentes. Nous distinguons cependant deux types de systèmes : les interrupteurs multi-états et les interrupteurs multi-modes (Figure 9). Si les différentes stimulations génèrent des états différents, alors ils sont nommés interrupteurs multi-états. A l'opposé, si toutes les stimulations donnent la même interconversion entre deux états, alors ces systèmes seront qualifiés d'interrupteurs multi-modes.

Depuis les premiers exemples apparus au début du siècle, de nombreuses combinaisons rassemblant plusieurs unités commutables ont été envisagées. En effet, l'association de n unités commutables au sein d'une même molécule, peut conduire à un système moléculaire capable de présenter théoriquement jusqu'à 2^n états présentant des propriétés physico-chimiques différentes.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

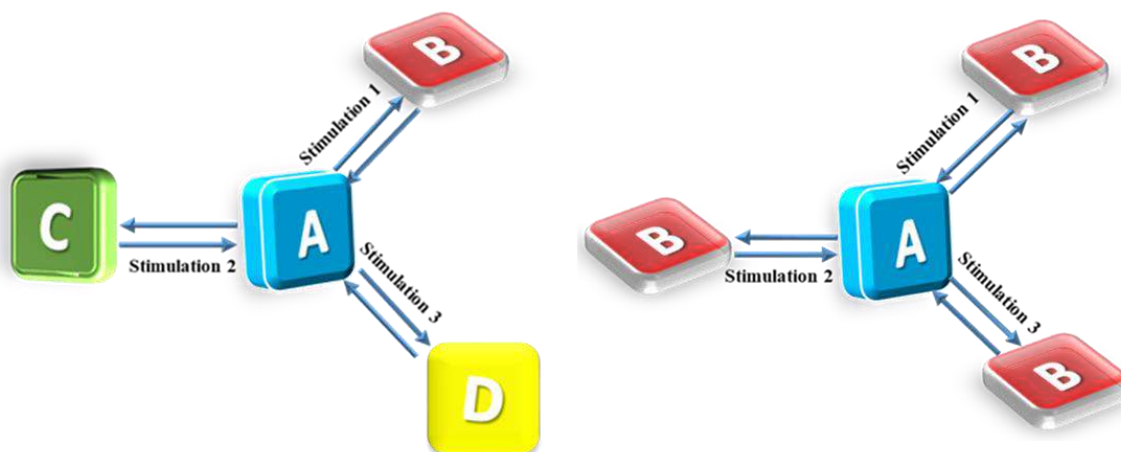


Figure 9: Différence entre interrupteur multi-état (gauche) et interrupteur multi-mode (droite)

Dans ce contexte, plusieurs types d'assemblages d'unités commutables ont été envisagés via des liaisons covalentes ou plus simplement dans des assemblages supramoléculaires. Ainsi, nous pouvons distinguer les systèmes issus de la combinaison de plusieurs motifs fonctionnels identiques ou non répondant aux mêmes types de stimulations (acido-, électro-, ou bien photochromiques). En ce qui concerne les systèmes photo-stimulables, la littérature comporte de très nombreux exemples de multimères d'unités DAE^[61] ou encore d'azobenzène.^[62] En revanche, les systèmes combinant deux unités photochromiques différentes sont quant à eux moins nombreux.

A titre d'exemple, en 2005, Frigoli *et al.* ont élaboré un système multi-état à réponse entièrement optique.^[63] Dans cette étude, les auteurs ont associé une unité dithiényléthène avec un motif naphthopyrane. Il est alors possible d'induire réversiblement l'interconversion du système entre quatre états métastables différents en fonction de la longueur d'onde choisie pour le stimuler (Figure 10).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

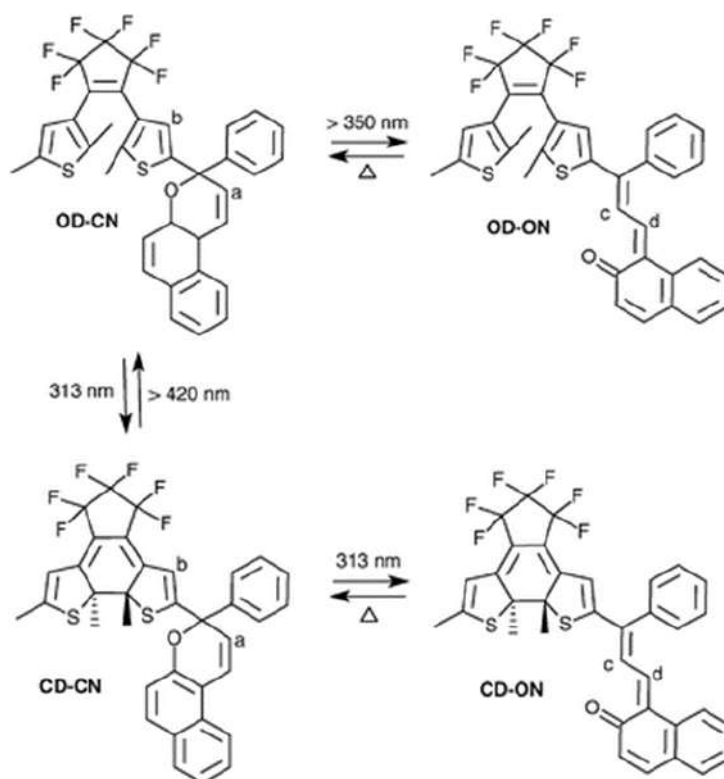


Figure 10: Les quatre états du bichromophore présenté par Frigoli et al.^[63]

Cependant, ces systèmes multi-états élaborés uniquement à partir d'unités photochromiques présentent généralement plusieurs limitations rendant leurs accès et utilisation complexes parmi lesquelles :

- i) Des propriétés différentes de celles des unités constitutives
- ii) Une disparition/atténuation de leurs propriétés photochromiques
- iii) Un accès synthétique complexe
- iv) Une individualisation de l'adressage des unités non aisée.

De ce fait, réaliser des systèmes associant une unité photochrome avec un autre type d'unité commutable telle qu'une unité acidochrome ou électrochrome peut permettre d'améliorer la sélectivité grâce à une orthogonalité des stimulations utilisées. Ces systèmes multi-états seront alors contrôlables photochimiquement mais aussi chimiquement. Dans ce contexte, nous pouvons citer à titre d'exemple le système développé par Xiao et al.^[64] en 2006. Il combine un motif dithiényléthène (**DTE**) central, en tant qu'unité photochromique, fonctionnalisé à sa périphérie par deux unités imidazo[4,5-*f*][1,10]phénantroline comme unités halochromiques (Figure 11).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

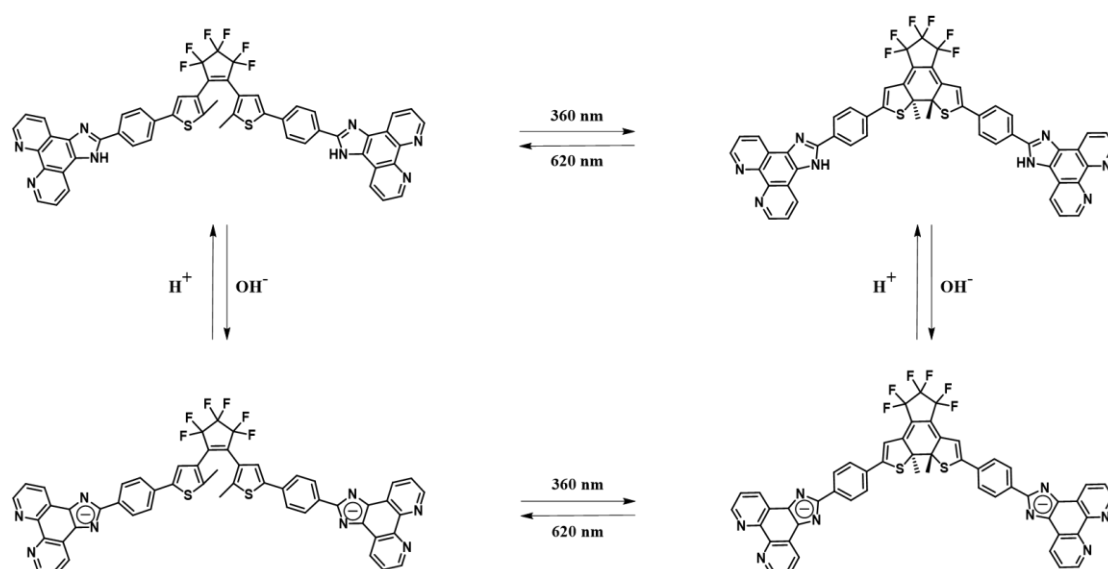


Figure 11: Les quatre états du système développé par Xiao et al. suite à une irradiation et/ou une protonation/déprotonation

Ce système, d'accès facile, permet la conservation des propriétés de commutation de chaque unité qui peut alors être sélectivement stimulée par voie optique ou chimique et évoluer sélectivement entre quatre états distincts. Ainsi en jouant sur les longueurs d'ondes d'irradiation, l'ouverture et la fermeture du DTE peut se faire respectivement à 620 et 360 nm. De façon complémentaire, l'ajout d'acide ou de base induit respectivement la protonation et la déprotonation des deux motifs imidazophénantroline.

En complément de ces systèmes multi-états associant différents types d'unités stimulables, parfois complexes à réaliser, des systèmes plus simples sont également décrits. Ils sont composés d'une unité fonctionnelle pour laquelle la même interconversion entre deux états métastables peut être obtenue en utilisant indifféremment deux ou plusieurs stimulations différentes. Ainsi, le système sous son état initial A qui subit un stimulus (1, 2 ou 3) va aboutir à sa forme B métastable peu importe la nature de la stimulation (Figure 12). Ces systèmes sont alors qualifiés d'interrupteurs multi-modes.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

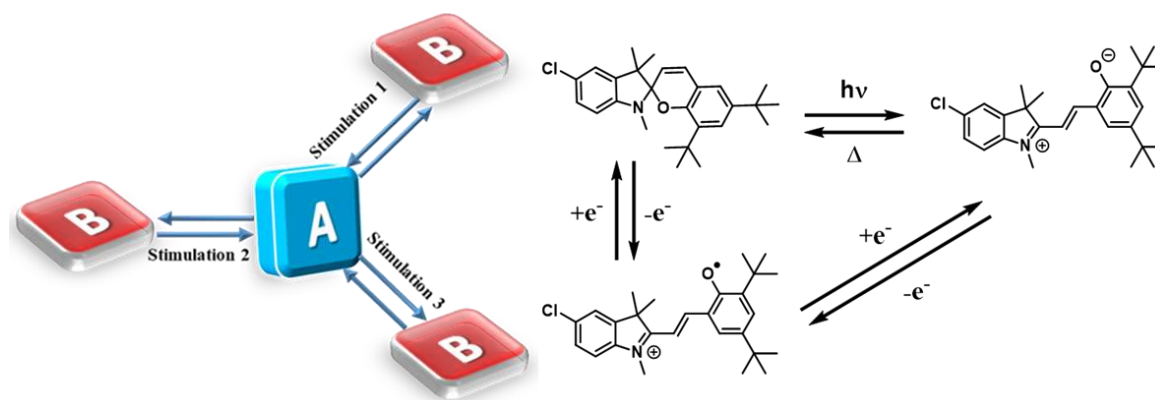


Figure 12: Représentation d'un interrupteur multi-mode de forme A subissant trois stimuli différents aboutissant à la forme B (gauche) et un exemple d'un interrupteur multi-mode^[65] (droite)

Encore peu répandus, ces systèmes se limitent, à notre connaissance, aux dérivés des spiropyranes, des diaryléthènes et plus récemment des benzazolo-oxazolidines.

Au début des années 2000, l'équipe de Raymo a démontré que les spiropyranes présentaient, en sus de leurs propriétés photochromiques découvertes dans les années 60', des propriétés acidochromes.^[66] En effet, l'ajout d'acide sur des unités spiropyranes conduit à l'ouverture du cycle pyrane pour aboutir à une forme merocyanine. Si celle-ci présente globalement le même squelette carboné que celui obtenu par irradiation UV, elle arbore une signature spectroscopique différente.^[67, 68] A titre d'exemple, l'irradiation de la molécule fermée par une lumière UV conduit à une forte coloration du système avec l'apparition d'une bande à 563 nm. L'addition d'acide sur cette espèce formée induit un déplacement hypsochromique avec la disparition de la bande à 563 nm et l'apparition d'une bande à 401 nm. Le retour à la forme fermée peut être obtenu par irradiation dans le visible de la forme ouverte protonée (Figure 13).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

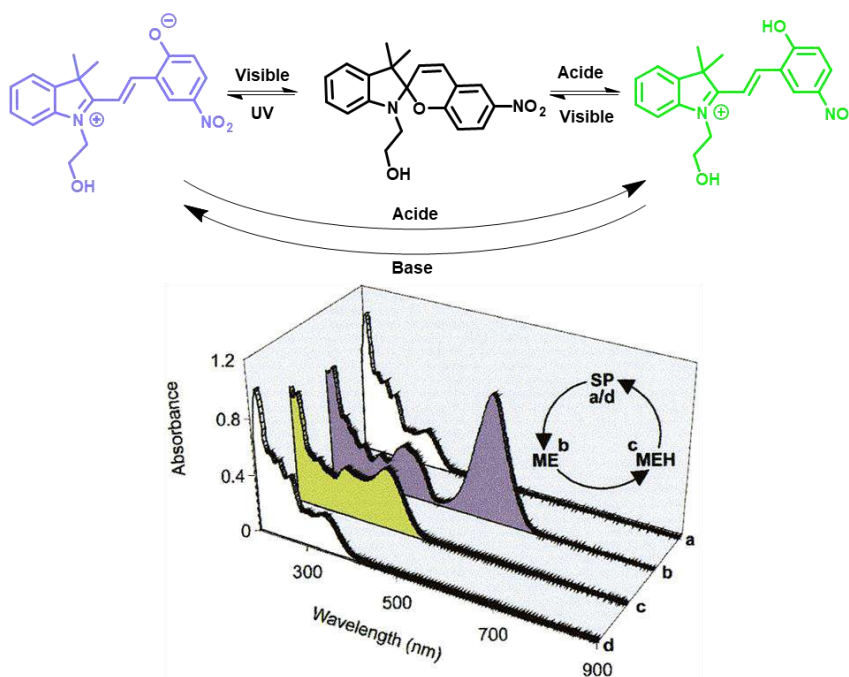


Figure 13: a) spectre d'absorption du spiropyrane à l'état initial, b) après irradiation UV, c) après addition d'un équivalent d'acide et d) après irradiation à la lumière visible^[66]

En 1993, soit 30 ans après la découverte des propriétés photochromiques des spiropyranes, des études électrochimiques ont été menées par Campredon *et al.* sur les nitrospironaphtopyranes. Les auteurs avaient en effet comme objectif d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de ces molécules tout en étudiant l'influence de la position du groupement nitro (figure 14) qui est connu pour renforcer l'activité photochromique.^[69] Ils ont ainsi étudié la formation des radicaux cations de ces molécules ce qui les a conduit à mettre en lumière les propriétés électrochromes de ces systèmes.^[70] L'ouverture de leur cycle peut en effet être induite par l'application d'un potentiel électrique. Cependant pour la molécule B, les auteurs observent en plus de cette ouverture du cycle spiro potentiométriquement contrôlée, un couplage C-C oxydatif, qui conduit à une dimérisation. Plus tard, Browne *et al.* ont revisité les propriétés électrochimiques des nitrospiropyranes et ont montré que bloquer la position 5 de l'indole permet d'éviter ces couplages C-C oxydatifs.^[65, 71]

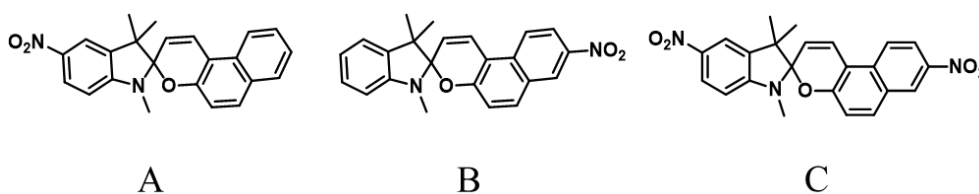


Figure 14: Les trois dérivés de spiropyrane étudiés par Campredon *et al.*

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

En sus des dérivés des spiropyranes, d'autres systèmes, tels que les diaryléthènes (**DAE**) peuvent aussi être considérés comme systèmes multi-modes. En effet, leurs propriétés électrochromes ont été démontrées pour la première fois en 1995 par Koshido et Kawai,^[72] puis étudiées par Feringa et Browne^[73-75] au début des années 2000 (Figure 15). A titre d'exemple, le passage de la forme ouverte à la forme fermée du DAE peut se faire par oxydation, comme sous irradiation lumineuse.

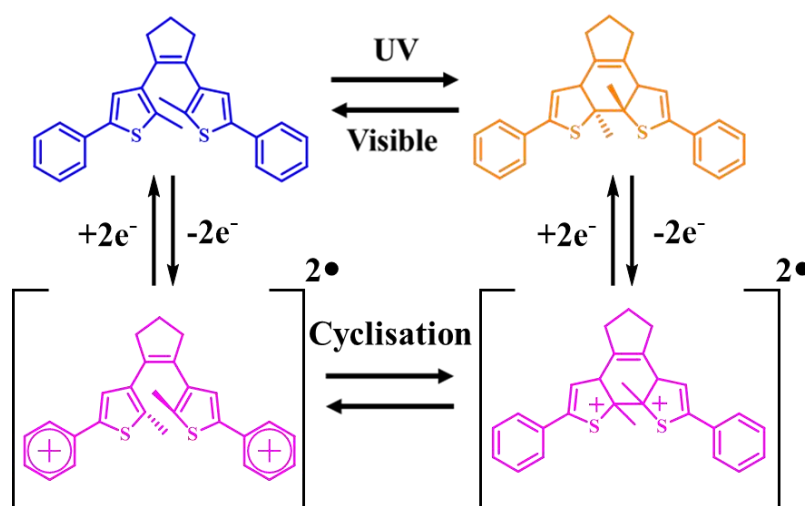


Figure 15: Interconversion d'un diaryléthène suite à une irradiation^[73, 74] ou à un processus électrochimique

Outre ces deux familles bien connues et largement étudiées, les benzazolo-oxazolidines, plus communément appelées **BOX**, représentent une nouvelle famille d'interrupteurs multi-modes. A notre connaissance, l'interconversion entre les deux états ouvert et fermé des BOX, peut être réalisée en appliquant de façon indifférenciée une stimulation chimique, lumineuse ou bien électrochimique. Sujets principaux de ces travaux de thèse, la partie suivante leur est entièrement consacrée.

III) Les dérivés Benzazolo-oxazolidine

A. Historique

Depuis la démonstration des propriétés photochromiques des indolino-spiropyranes en 1952,^[76] de nombreuses variations structurales ont été explorées conduisant à plusieurs sous-familles parmi lesquelles nous pouvons citer les spiro-oxazines,^[45] les benzo-oxazines,^[77] et les indolino-oxazolidines^[78] qui sont les plus répandues (Figure 16).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

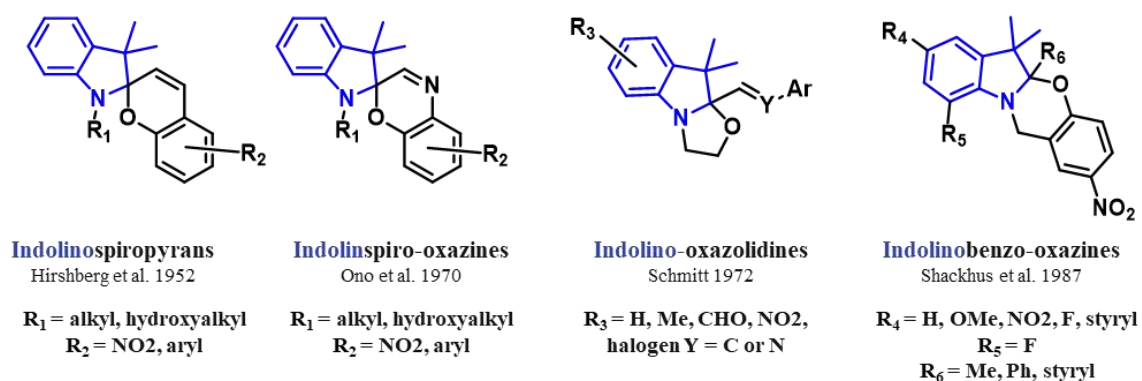


Figure 16: Indolinospiropyranes et ses sous-familles structurales^[79]

Les benzazolo-oxazolidines sont en général constituées d'une entité styrilique reliée par un carbone sp^3 à une unité indolino[2,1-*b*]oxazolidine. L'intérêt pour les composés de cette famille réside dans l'existence d'un équilibre entre leur forme fermée généralement incolore, et leur forme ouverte colorée (Figure 17).

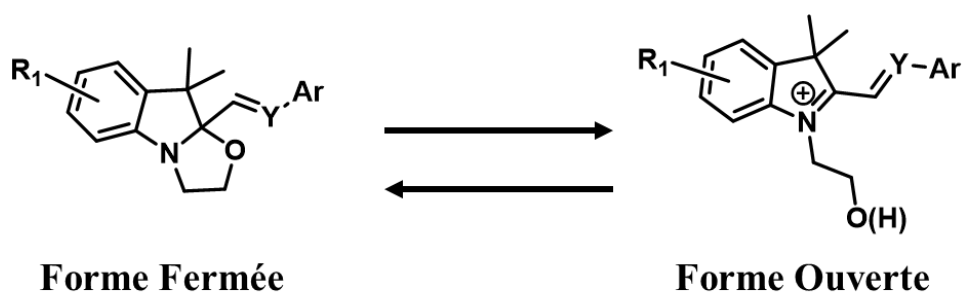


Figure 17: Formes fermée et ouverte de la Benzazolo-oxazolidine

L'obtention d'un dérivé indolino-oxazolidine a été décrite pour la première fois en 1973 par Krongauz *et al.*^[80] lors de la condensation entre la 2,3,3-triméthylindolino-oxazolidine et le 3-nitrosalicylaldéhyde. Si, avec la plupart des dérivés d'aldéhyde salicylique, cette condensation conduit aux spiropyranes correspondants, la formation du cycle pyrane n'est ici pas observée. A l'inverse, le cycle oxazolidine est maintenu et conduit à la formation du seul isomère *trans* de la 10-[2-(2-hydroxy-3-nitrophényl)éthényl]-9,9-diméthylindolino-[2,1-*b*]oxazolidine (Figure 18) avec un excellent rendement de 90%.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

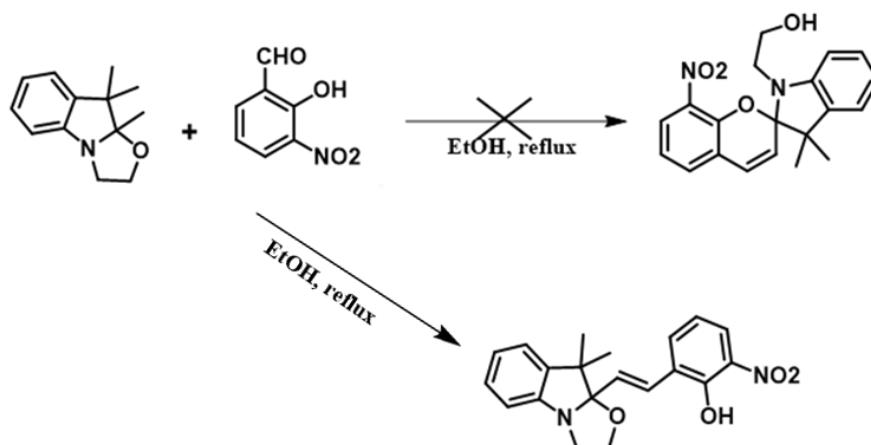


Figure 18: Synthèse du premier dérivé d'indolino-oxazolidine^[80]

Si peu de dérivés BOX sont décrits sous leur forme fermée avant 1973, à l'inverse, l'utilisation de leurs formes ouvertes, les sels d'indoléninium, est décrite depuis longtemps. Dans des brevets des années 70',^[78, 81] ils sont notamment utilisés en tant que colorants pour les cheveux, puis un peu plus tard, par la société Japonaise Matsushita Electric Industrial Co,^[82, 83] pour l'élaboration de nouveaux dispositifs d'affichage en couleur.

Dans ce contexte, Hayami et Torikoshi brevètent en 1976 une première série de 83 dérivés d'indolino-oxazolidine sous leur forme fermée présentant une large richesse de fonctionnalisation aussi bien sur la partie styrilique que sur l'indoline. Ils mettent notamment en avant plusieurs de leurs avantages par rapport à leurs équivalents indolinospiropyranes^[84] :

- Ces molécules permettent en effet une grande diversité structurale. En effet, concernant la synthèse, la réactivité du système provient de l'ouverture du cycle oxazolidine, donc de nombreuses modifications peuvent être envisagées, soit sur la partie indoline, soit sur la partie styrilique. *A priori*, n'importe quel composé nitroso ou aldéhyde aromatique et hétérocyclique peut être utilisé.
- A l'opposé des unités d'indolinospiropyranes dont les longueurs d'onde d'absorption maximales de la forme merrocyanine sont limitées (550 nm - 580 nm), les sels d'indoléninium qui correspondent aux formes ouvertes des indolino-oxazolidines, peuvent potentiellement conduire *via* différents types de modifications structurales, à

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

des agents de coloration dont la longueur d'onde d'absorption peut s'étaler de l'UV jusqu'au proche infrarouge.

Le paragraphe suivant détaille les différentes méthodes de synthèse de ces composés.

B. Synthèse de la Benzazolo-oxazolidine

La synthèse des dérivés d'indolino-oxazolidines reste très similaire à celle des spiropyranes. Elle requiert généralement quatre étapes de synthèse à partir des arylhydrazines substituées (Figure 19). Elle débute par la préparation des dérivés d'indolénine selon la synthèse de Fischer.^[85, 86] Ces derniers sont ensuite engagés dans une réaction d'alkylation avec du 2-iodoéthanol ou du 2-bromoéthanol pour aboutir au sel d'indoléninium correspondant, qui traité par une base permet de former le cycle oxazolidine.

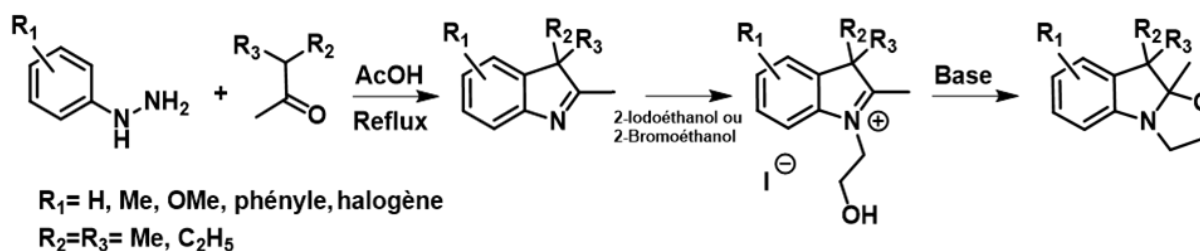


Figure 19: Synthèse des dérivés d'indolino-oxazolidine

La plupart des dérivés BOX comportent un système π conjugué en position 2. Pour les obtenir, la dernière étape consiste à réaliser la condensation entre l'indolino-oxazolidine, préalablement préparée, avec différents aldéhydes aromatiques ou composés nitroso. Concernant cette dernière étape, il est important de noter que les sels d'indoléninium peuvent être également utilisés pour réaliser cette condensation et que plusieurs conditions opératoires sont décrites.

La méthode généralement utilisée consiste à condenser l'indolino-oxazolidine avec l'aldéhyde correspondant dans des solvants alcooliques à reflux sans additifs^[79, 87] (Figure 20). Dans ces conditions réactionnelles, l'indolino-oxazolidine subit une tautomérisation pour former la base de Fischer correspondante qui a été identifiée comme intermédiaire réactionnel. Cette énamine conduit donc une

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

attaque nucléophile sur l'aldéhyde aromatique, pour aboutir à la formation des dérivés d'indolino-oxazolidine fonctionnalisés en position 2 (Figure 20).

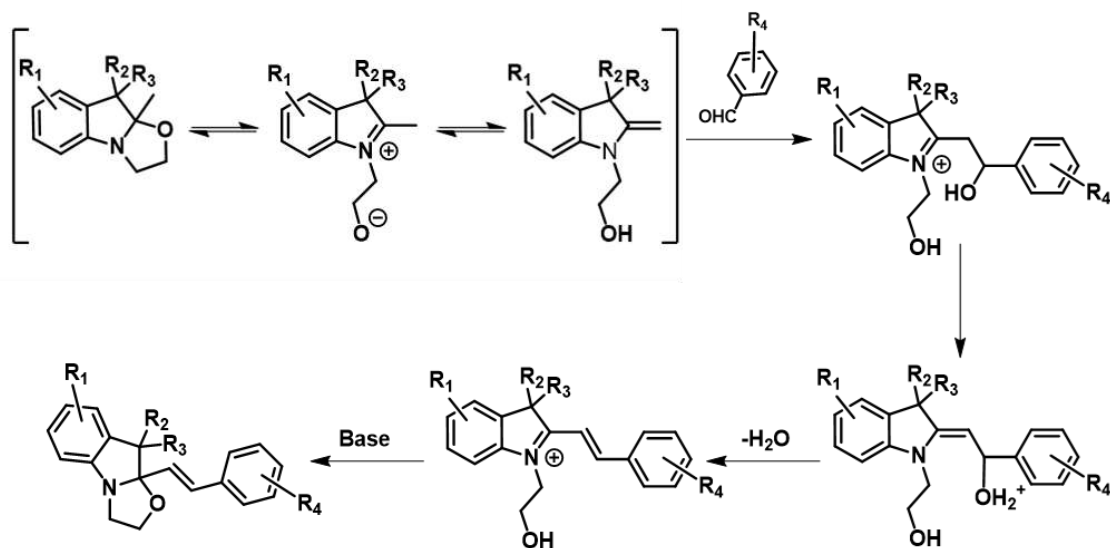


Figure 20: Mécanisme réactionnel entre l'indolino-oxazolidine et un dérivé d'arylaldéhyde

En 1976, Hayami *et al.* proposent d'autres conditions : l'ajout d'une quantité catalytique de base, et pour les cas où la réaction est difficile à réaliser, une réaction sans solvant. Les réactifs sont alors chauffés à de hautes températures jusqu'à fusion.^[84] En utilisant ces différentes méthodes, les auteurs ont pu décrire 83 dérivés d'indolino-oxazolidines fonctionnalisés que ce soit sur la partie indoline ou styrilique, dont quelques exemples sont présents ci-dessous (Figure 21).

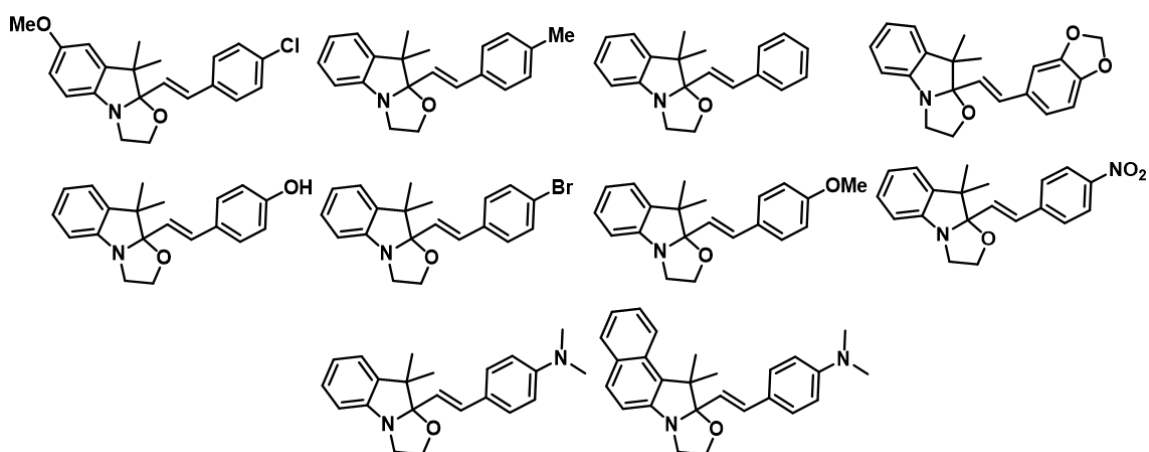


Figure 21: Quelques dérivés d'indolino-oxazolidine synthétisés par Hayami *et al.*^[84]

Par ailleurs, Bartnik *et al.* reportent en 1990 la condensation d'aldéhydes aromatiques directement à partir des sels d'indoléninium en lieu et place des indolino-oxazolidines dans des

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

conditions acides (HCl concentré ou acide acétique).^[88] Enfin en 2005, Pozzo *et al.* proposent une amélioration de cette procédure à partir des sels d'indoléninium en se plaçant au reflux de l'éthanol et en réalisant une addition lente de N-méthylmorpholine^[89] (Figure 22).

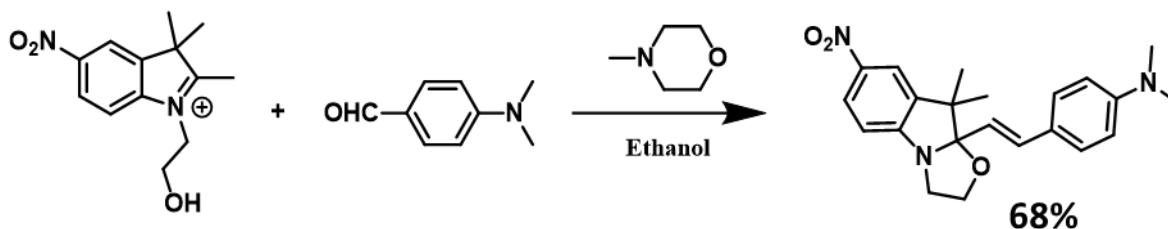


Figure 22: Synthèse d'un dérivé d'indolino-oxazolidine dans l'éthanol en présence de N-méthylmorpholine^[90]

Si ces méthodologies ont permis l'obtention de nombreux dérivés, il est important de rappeler qu'elles présentent quelques limitations.

Si elles sont adaptées à la condensation sur le cycle indolino-oxazolidine d'hydrocarbure aromatiques, seulement quelques rares exemples de réactions sont décrits à partir de fonctions carbonyle portées par un hétérocycle.^[91] Dans ce cas en effet, les rendements ne sont pas optimaux. Par exemple avec un thiophène, l'éthanol traditionnellement utilisé pour réaliser la réaction doit être remplacé par du tert-Butanol (*t*-BuOH).^[92-94] Plus encombré, il permet de limiter la formation de l'acétal, qui est une réaction secondaire traditionnellement observée dans les conditions classiques.

Bien que ces méthodes de synthèse soient généralement très efficaces et souvent quasi-quantitatives, elles restent des plus chronophages et énergivores. A titre d'exemple, la réaction entre la triméthylindolino-oxazolidine et l'anisaldéhyde exige 9 à 10 jours dans l'éthanol à reflux pour aboutir au produit désiré avec un rendement de 67%.^[79, 95] A l'opposé, certains aldéhydes montrent une réactivité trop faible et la réaction de condensation n'est pas observée.^[96]

Dans ce contexte, Szaloki et Sanguinet proposent en 2015 de nouvelles conditions opératoires pour réaliser cette étape de condensation sans solvant et utilisant de la silice amorphe non traitée comme catalyseur. D'une part, ces nouvelles conditions opératoires permettent de réduire drastiquement les temps de réaction.^[96] A titre d'exemples, le temps de réaction est réduit de plusieurs jours à seulement 10 minutes pour réaliser la condensation avec l'anisaldéhyde sans que le rendement soit affecté.^[79, 96]

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

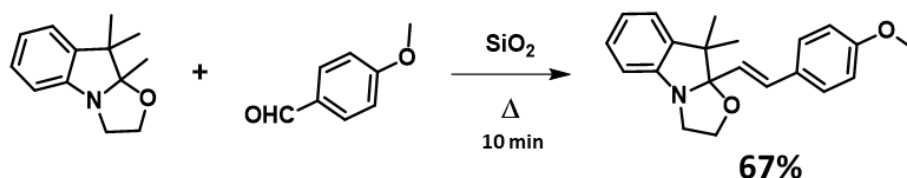


Figure 23: Réaction sur silice envisagée par Szaloki et Sanguinet^[96]

D'autre part, ces nouvelles conditions opératoires permettent d'augmenter la réactivité des indolino-oxazolidines vis-à-vis de certains aldéhydes pour lesquels la réaction de condensation n'est pas observée en solution, comme par exemple avec le ferrocène caboxaldéhyde^[96] ou encore certains dérivés de la vaniline.^[96, 97] Les auteurs expliquent ces améliorations par l'existence d'un micro-environnement présentant un réseau de liaisons Hydrogène favorisant la formation de la base de Fischer, ce qui conduit à augmenter la réactivité de la triméthylindolénine vis-à-vis des aldéhydes.

Si les auteurs démontrent la compatibilité de ces conditions opératoires avec une large variété de substituants et d'unités fonctionnelles, ils reportent que les rendements de conversion sont fortement influencés par la position et la nature de ces derniers. Comme attendu, plus le substituant est donneur, et spécialement sur la position *para*, plus le taux de conversion est faible ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'électrophilie du carbonyle par effet mésomère. A l'inverse, dans la plupart des cas, la nature des substituants en position 5 de la BOX affecte peu les rendements de conversion.

Ainsi, les rendements de condensation avec l'anisaldéhyde ne varient que de 7% entre la présence d'un fluor et d'un groupement méthoxy en position 5 de la BOX (57% et 64% respectivement). Par contre de façon inattendue, l'insertion d'un groupement nitro en position 5 conduit exceptionnellement à une diminution drastique du rendement (6%). Ceci est vraisemblablement dû à l'instabilité du synthon de départ rendant, dans ce cas précis, cette nouvelle méthodologie sans solvant moins performante que les conditions traditionnellement utilisées.

De plus, cette méthode sans solvant sur silice permet d'étendre largement les possibilités de synthèse de dérivés d'indolino-oxazolidine, notamment à l'insertion d'hétérocycliques en position 2 comme par exemple des unités furane, bithiophène ou encore des complexes métalliques tels que le ferrocène (Figure 24).^[94] Elle permet également d'atteindre des taux de sélectivité importants quand

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

plusieurs fonctions carbonyles sont présentes. A titre d'exemple, le ratio entre mono et bis-condensation sur l'aldéhyde téréphtalique passe de 8/2 à 3/7 en changeant simplement le nombre d'équivalents de triméthylindolino [2,1-*b*] oxazolidine de 1 à 2 respectivement.

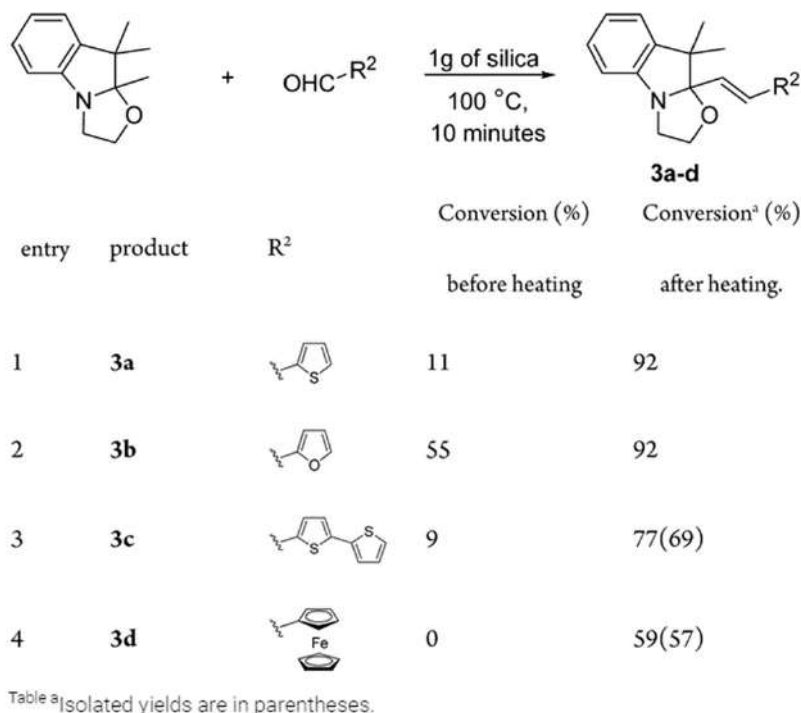


Figure 24: Taux de conversion en fonction de la nature de l'aldéhyde hétéroaromatique utilisé^[96]

En résumé, cette nouvelle méthode efficace et rapide permet de synthétiser un vaste lot de nouvelles molécules dérivées d'indolino-oxazolidine, tout en jouant soit sur le substituant en position 5 de la BOX, soit sur le substituant de l'aldéhyde mis en jeu, voire même sur la nature de l'aldéhyde aromatique, permettant d'élargir la famille d'indolino-oxazolidine.

La plupart des composés synthétisés montrent des propriétés de commutation importantes, décrites dans la partie suivante.

C. Les propriétés de la BOX en tant qu'interrupteur multi-mode

Depuis leur découverte dans les années 1970, les benzazolo-oxazolidines sont connues pour présenter des propriétés acido- et solvatochromiques^[84] dues à une interconversion entre leur forme fermée généralement incolore et une forme ouverte colorée. Si la présence d'un solvant polaire et l'addition d'acide conduisent à deux spectres d'absorption parfaitement similaires et superposables, et

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

donc permettent de qualifier ces systèmes de multi-mode, il est important de préciser que les deux formes ouvertes ne sont pas strictement identiques. Nous distinguons en effet la forme zwitterionique induite par la rupture hétérolytique de la liaison C-O et la forme protonée ouverte purement cationique qui présente elle une fonction 2-hydroxyléthyle en position 1 (Figure 25).

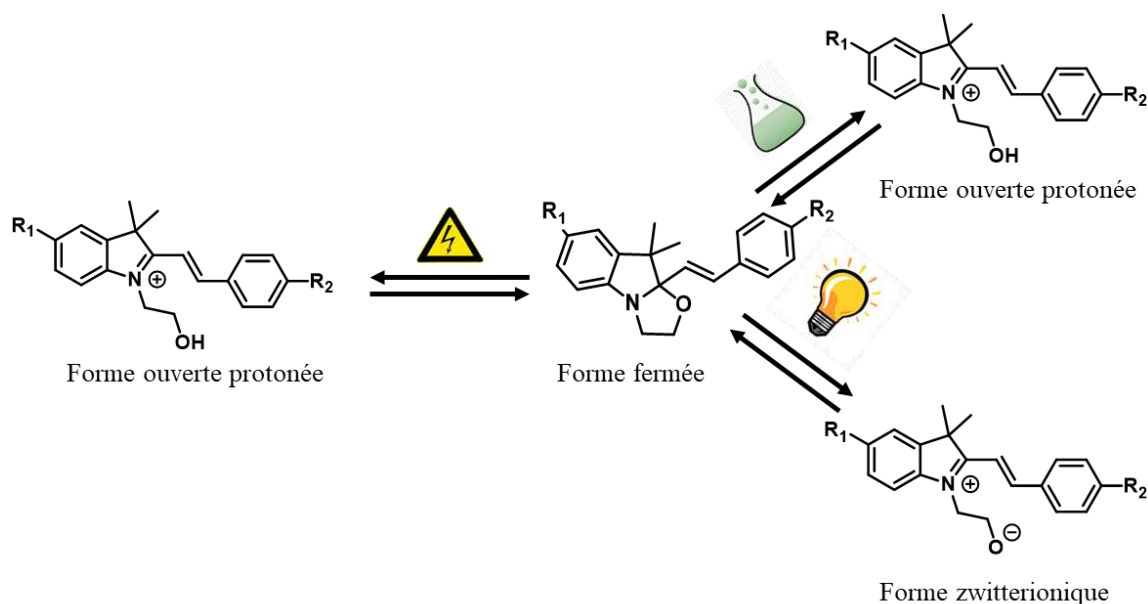


Figure 25: Schéma représentant la Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteur multi-mode

Ces possibilités d'induire une interconversion entre la forme incolore et la forme colorée ont été étendues à la fin des années 80 par Nakatsu *et al.* Ils ont montré qu'il était possible de générer réversiblement l'ouverture du cycle oxazolidine en appliquant un champ électrique.^[98] A la fin des années 90', Petkov *et al.* ont aussi démontré qu'il était possible d'induire l'ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation lumineuse, obtenant ainsi la forme ouverte zwitterionique.^[99] A notre connaissance, les unités BOX sont une des rares familles d'interrupteurs moléculaires où le passage d'une forme incolore à une forme colorée peut être induite de façon indifférenciée par un changement de pH,^[100, 101] l'application d'un champ électrique,^[100] ou par une irradiation lumineuse^[99, 101] (Figure 26). Les propriétés acidochromiques, photochromiques et électrochromiques de ces unités seront donc développées en détails ci-après.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

a. Propriétés acidochromiques et solvatochromiques

Les propriétés acidochromiques et solvatochromiques, sont les propriétés les plus connues des dérivés d'indolino-oxazolidine.^[84] En effet, les indolino-oxazolidines sont des molécules très sensibles à la polarité et à la proticité des solvants. Des variations de la longueur d'onde d'absorption maximale de plusieurs centaines de nanomètres sont observées entre deux solvants différents. A titre d'exemple, Hayami *et al.* ont reporté que la longueur d'onde d'absorption maximale de la 3,3-diméthyl-2-(*p*-diméthylaminostyryl)-indolino-[1,2-*b*]-oxazoline pouvait varier de 298 nm dans l'hexane à 550 nm dans l'éthanol^[84] (Tableau 1).

Solvant	λ_{max} (nm)
Hexane	298
<i>n</i> -Propanol	298
<i>n</i> -Octanol	298
Acétonitrile	299
Méthanol	547
Ethanol	550

Tableau 1 : Longueurs d'ondes d'absorption maximale de la 3,3-diméthyl-2-(*p*-diméthylaminostyryl)-indolino-[1,2-*b*]-oxazoline dans différents solvants^[84]

En effet, l'équilibre entre forme ouverte et fermée peut être fortement influencé par le micro-environnement de la molécule. La formation de liaisons Hydrogène avec des solvants protiques favorise notamment la stabilisation des formes ouvertes zwitterioniques. Ces dernières, fortement polaires, seront de plus fortement stabilisées dans des solvants polaires. Dans le cas de solvants protogènes comme l'eau ou encore l'acide acétique, une réaction acido-basique peut avoir lieu conduisant à la conversion de la forme ouverte zwitterionique en forme ouverte protonée. En revanche, dans les solvants apolaires et aprotiques, tel que le cyclohexane, la forme fermée incolore des indolino-oxazolidines est logiquement favorisée.

Les propriétés acidochromiques des BOX ont été décrites et reportées plus en détail par Bartnik *et al.*^[102] en 1990. Comme attendu, ils démontrent la possibilité de déplacer l'équilibre entre la forme

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

faiblement colorée (forme fermée) et la forme colorée (forme ouverte) en modifiant l'acidité du milieu^[89] (Figure 26).

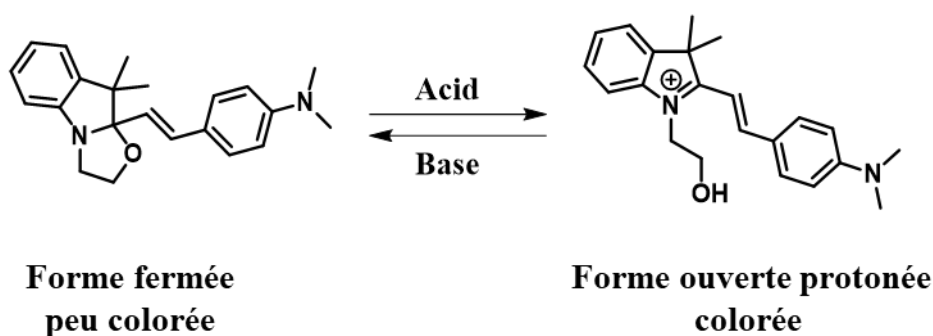


Figure 26: Exemple d'acidochromisme d'un dérivé d'indolino-oxazolidine

Au début des années 2000, Pozzo *et al.* étudient les propriétés d'acidochromisme d'un large panel de dérivés de BOX.^[89, 103, 104] Ils démontrent que ces propriétés peuvent être observées même en présence d'un hétéroatome, qui en raison de la délocalisation de la charge, permet la stabilisation de la forme ouverte (Figure 27).

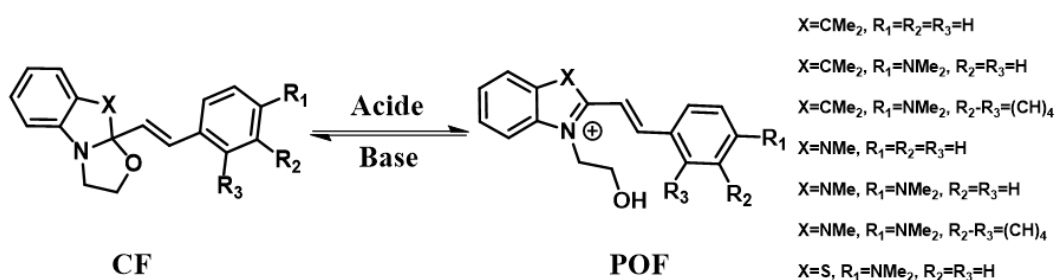


Figure 27: Différentes molécules cibles dérivés de benzazolo-oxazolidine synthétisées par Pozzo *et al.*^[103, 104]

En revanche, la question de la sélectivité de l'adressage par une stimulation acide se pose lorsque plusieurs unités BOX sont présentes au sein d'un même système moléculaire. En effet, les études menées par Pozzo et Delbaere ont montré qu'un adressage statistique est observé lorsque deux unités BOX sont reliées par une unité DAE centrale.^[93] A l'inverse, lorsque celles-ci sont en interaction électronique directe *via* un système π conjugué, un adressage séquentiel des unités BOX est atteignable. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux d'Aidibi *et al.* dans lesquels les deux unités BOX sont reliées par un bithiophène (bi-BOX, Figure 28).^[105, 106] Si à l'état initial les deux unités BOX sont sous leur forme fermée (forme CC), l'addition progressive d'acide au milieu conduit dans un premier temps à

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

l'ouverture d'une seule d'entre elles pour générer la forme **OC**. Cela se traduit par la disparition du pic d'absorbance à 378 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 529 nm accompagnée par la présence de points isobestiques confirmant l'existence d'un équilibre entre deux espèces. Lorsque la quantité d'acide dépasse un équivalent, l'ouverture de la seconde unité BOX est alors détectée générant ainsi la forme ouverte-ouverte (**OO**). Au point de vue du spectre d'absorption, cela se traduit par la complète disparition de la bande à forte énergie (378 nm), accompagnée par un fort effet hyper et bathochromique sur la bande d'absorption dans le visible. Là encore, l'observation de nouveaux points isobestiques entre 1 et 2 équivalents d'acide traduit l'équilibre entre forme **OC** et **OO** (Figure 28).

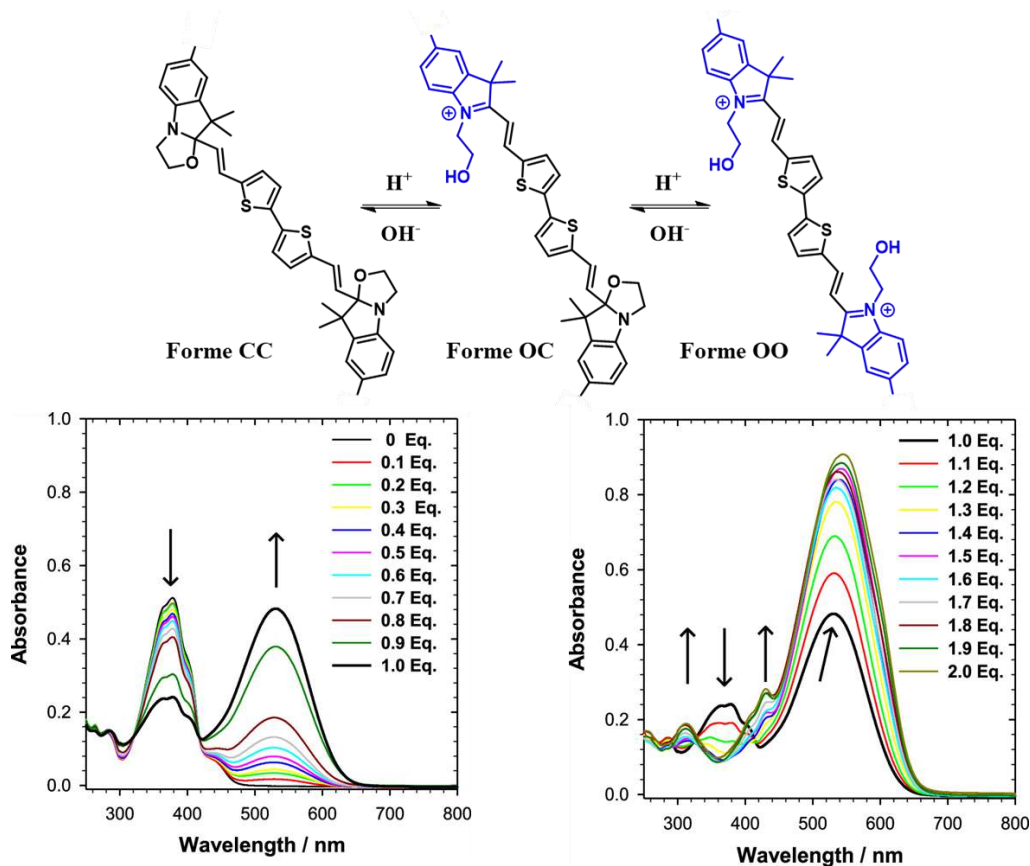


Figure 28: Représentation des trois états de la bi-BOX sous une stimulation acide avec leurs spectres d'absorption^[105]

Cette ouverture séquentielle des unités BOX lorsqu'elles sont en interaction électronique à travers un système π a pu être généralisée. En effet, Aidibi *et al.* ont étudié des systèmes où trois unités BOX sont reliées entre elles par une triarylamine centrale. Si théoriquement un tel système est susceptible de présenter jusqu'à 8 états (2^3), ce nombre est réduit à 4 pour des raisons de symétrie (de **CCC** à **OOO** en fonction du statut ouvert **O**, ou fermé **C** des trois unités BOX) lorsque les trois systèmes

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

aromatiques portés par l'azote central sont identiques (Figure 29). Comme observé dans le cas du bithiophène, les auteurs ont pu observer une nouvelle fois l'ouverture séquentielle des unités BOX en fonction de la quantité d'acide ajoutée.^[107]

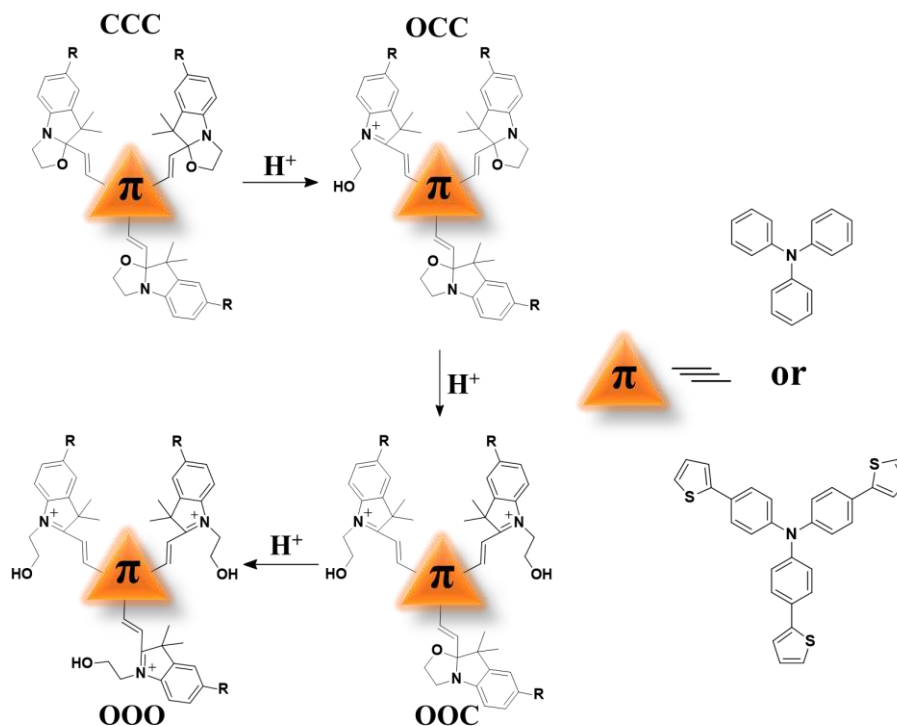


Figure 29: Représentation des quatre états CCC, OCC, OOC et OOO du système moléculaire composé de trois BOX^[107, 108]

Si l'utilisation d'une triarylamine dissymétrique comme connecteur a permis aux auteurs d'une part d'atteindre effectivement 8 états, elle permet également d'obtenir une régiosélectivité de l'adressage des trois unités BOX présentes au sein du système.^[109] En effet, une ouverture préférentielle des unités est observée en fonction de la nature du système π conjugué (phényle, 2-phénylthiophène ou biphényle) la reliant à l'atome d'azote central (Figure 30).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

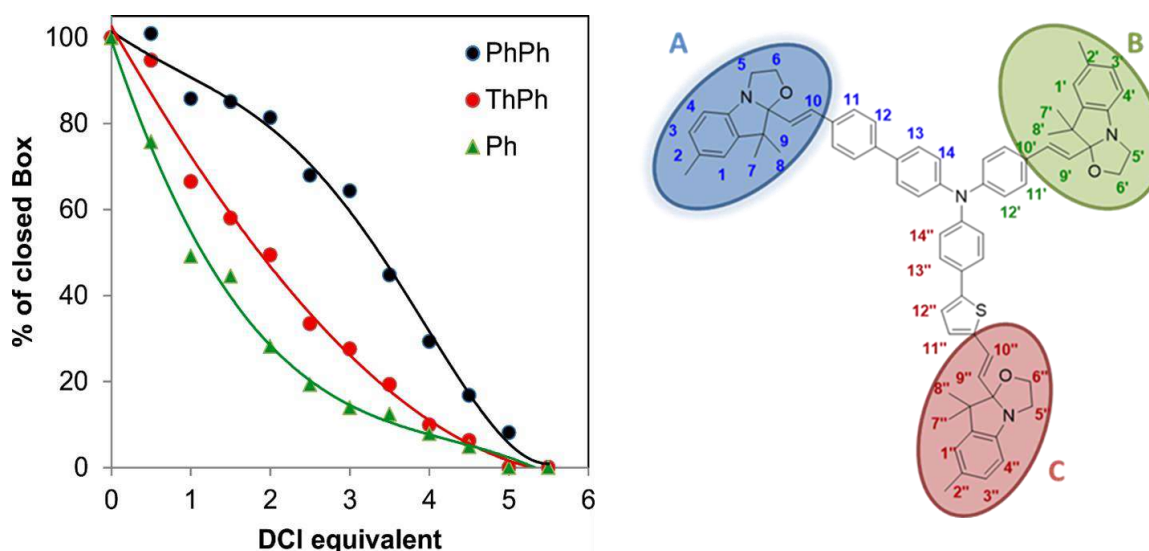


Figure 30: Titration d'un système dissymétrique comportant trois unités BOX^[109]

En effet, l'ouverture de la première unité BOX ne conduit pas à une répartition statistique entre les trois formes possibles mais se fait prioritairement sur le système le plus conjugué (forme 2, Figure 31). Ainsi, l'addition d'une quantité croissante d'acide permet de générer tour à tour et de façon préférentielle 4 états sur les 8 possibles. Ce comportement a pu être rationalisé par l'estimation des enthalpies libres de Gibbs des réactions d'ouverture par calcul *ab-initio*. Les auteurs ont ainsi montré que l'ouverture de la BOX reliée à un phényle présente l'enthalpie libre la plus faible, donc l'ouverture la plus favorable. Ensuite, l'ouverture de la BOX reliée à un phényle thiophène présente la deuxième plus petite enthalpie libre, pour à la fin finir par l'ouverture de la BOX reliée à un biphenyle^[107] (Figure 31).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

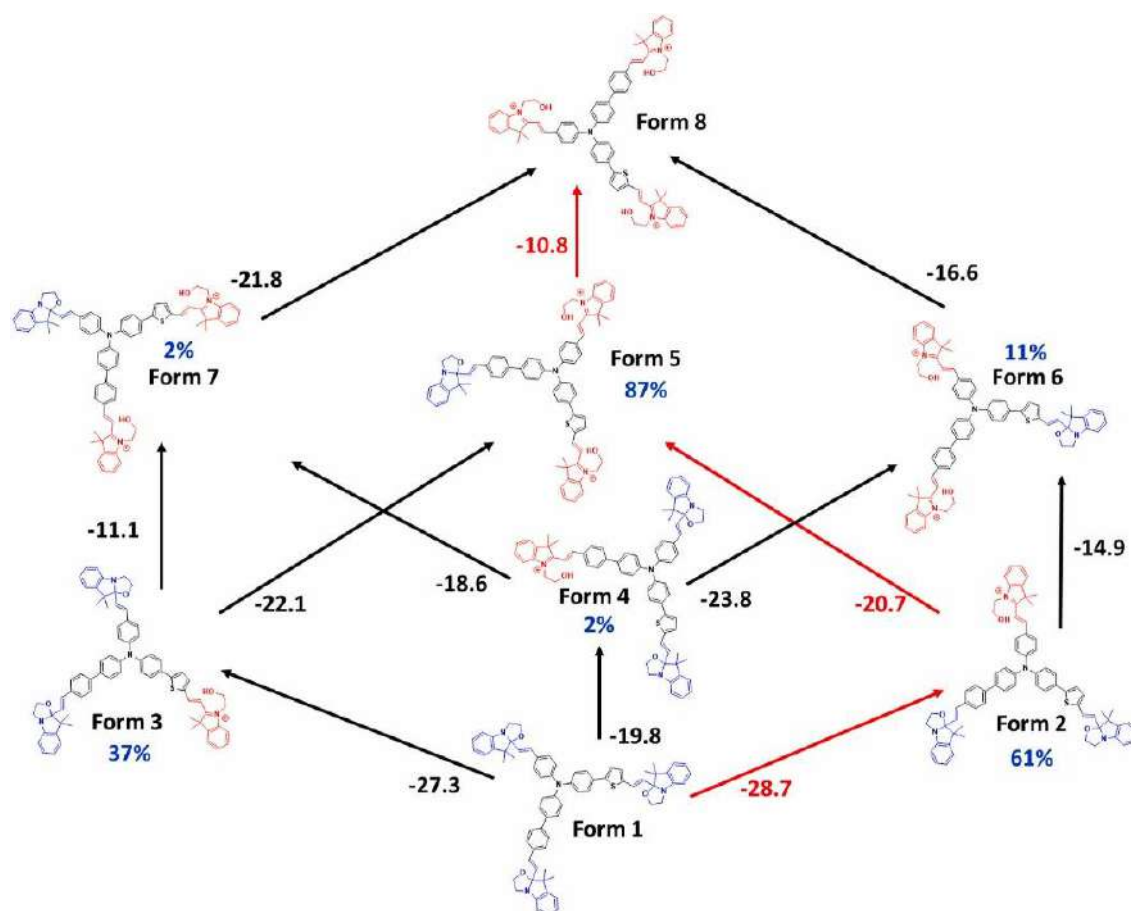


Figure 31: Enthalpies libres de Gibbs d'ouverture des réactions de protonation successives. Les flèches rouges indiquent les ouvertures les plus favorables et les formes préférentiellement formées lors de l'ajout croissant d'une quantité d'acide (calculées en ω B97X-D/6-311-G(d)/IEF-PCM (ACN))

En conclusion, les propriétés acidochromiques et solvatochromiques des benzazolo-oxazolidines sont maintenant bien établies. L'ouverture du cycle oxazolidine se traduit dans la grande majorité des cas par une variation importante de la longueur d'onde d'absorption. Fortement liée aux enthalpies libres de Gibbs de la réaction acido-basique associée, cette ouverture peut donc être modulée, voire contrôlée, grâce à la nature des substituants en position 2 notamment dans le cas où plusieurs unités BOX sont présentes dans un même système moléculaire.

b. Propriétés photochromiques

Les propriétés photochimiques des BOX ont été reportées pour la première fois par Petkov *et al.*^[99] en 1998. Au cours de ces travaux, les auteurs étudient deux dérivés d'indolino-oxazolidines (molécule A et B) présentant une variation de leur système π -conjugué central (Figure 32).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

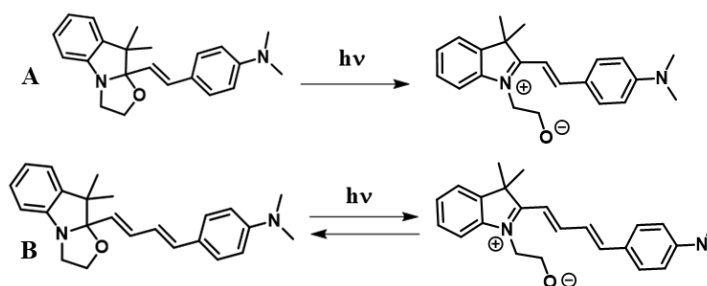


Figure 32: Les deux dérivés d'indolino-oxazolidine étudiés par Petkov et al.^[99]

Si les deux molécules sont incolores sous leur forme fermée, une irradiation à 254 nm conduit à l'apparition d'une forte coloration en solution traduisant une nouvelle fois l'augmentation de la conjugaison de la molécule avec l'ouverture du cycle oxazolidine. En spectroscopie UV-Visible, comme lors de l'ajout d'acide, il est possible d'observer simultanément avec le temps d'irradiation, la croissance d'une bande d'absorption à faible énergie et la diminution de la bande dans le proche UV. De même, la présence d'un point isobestique atteste d'un équilibre entre deux espèces.

La possibilité d'un retour à l'état initial du système par une irradiation dans le visible (à 514 nm) a également été explorée par les auteurs. Malheureusement, ils n'observent qu'une décoloration partielle de la solution dans le cas de la molécule B (Figure 33). Si ce comportement peut suggérer une re-fermeture du cycle oxazolidine, il est important de noter que des temps d'irradiation prolongés à cette longueur d'onde ne permettent pas un retour à l'état initial mais une déviation des points isobestiques. Pour expliquer ce comportement, les auteurs suggèrent la probable formation d'une nouvelle espèce issue de la décomposition du système sous sa forme ouverte.

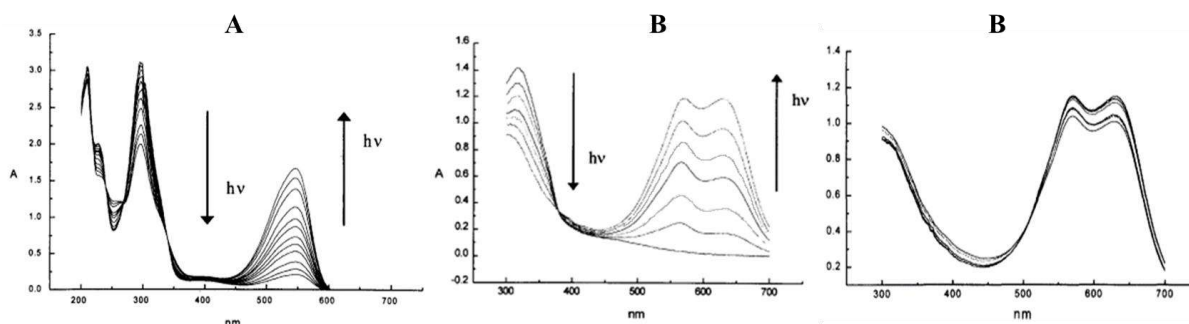


Figure 33: Spectres UV-Visible des molécules A et B à 254 nm, avec le spectre UV-Visible de B à une irradiation prolongée (spectre de droite)^[99]

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Les propriétés photochromiques de ces systèmes sont fortement dépendantes des conditions opératoires, et notamment de la nature du solvant utilisé. Les auteurs ont utilisé trois solvants différents afin de réaliser les études d'irradiation : l'éthanol, l'acétonitrile, le chlorobenzène. Dans l'éthanol par exemple, la présence de traces d'eau induit la protonation et la solvataion de la forme zwitterionique photogénérée, ce qui conduit certainement à la forme ouverte protonée empêchant ainsi la fermeture quantitative du cycle oxazolidine sous irradiation visible. En ce qui concerne le chlorobenzène, il est important de noter que même si ce solvant présente une proticité et une polarité plus faible que l'éthanol ou l'acétonitrile, la cinétique d'ouverture photo-induite dans ce solvant est supérieure d'au moins deux ordres de grandeur pour les deux composés. Le choix du solvant joue donc un rôle très important sur l'ouverture du cycle oxazolidine.

En 2015, Szaloki *et al.* ont de même suggéré un transfert d'électron photoinduit entre le chlorobenzène et les indolino-oxazolidines. En effet, le chlorobenzène est identifié, depuis les années 70', comme photosensibilisateur pour la réaction de déchloration des composés aromatiques chlorés par des dialkylamines aliphatiques ou aromatiques. La réaction est alors photoinduite, *via* un transfert d'électrons entre les composés chlorés et les dialkylamines.^[110-112] Les auteurs ont ainsi montré que l'ajout d'une faible quantité de PhCl est suffisant pour améliorer significativement les cinétiques d'ouverture photoinduite du cycle oxazolidine sous irradiation UV. En effet, ils montrent que l'ajout de 10% de chlorobenzène à une solution de BOX dans l'acétonitrile conduit à une augmentation de la constante cinétique apparente d'ouverture photoinduite d'un facteur 60.^[94] L'ajout de chlorobenzène en solution représente donc une méthode aisée afin d'augmenter la cinétique d'ouverture du cycle oxazolidine des molécules BOX. Bien que démontré expérimentalement à plusieurs reprises, ce phénomène d'augmentation de cinétique de l'ouverture des BOX photo-induite par l'emploi de chlorobenzène mériterait certainement d'être rationalisé.

Récemment, Szaloki *et al.* ont montré également que les propriétés photochromiques des dérivés BOX ne se résument pas à l'ouverture photoinduite du cycle oxazolidine sous irradiation UV. En effet, il est également possible d'observer la photo-isomérisation du pont éthylénique de la forme *trans* à la forme *cis*, que ce soit en forme fermée aussi bien qu'en forme ouverte.^[113]

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Pour une irradiation à 254 nm de la forme fermée, une concurrence entre l'ouverture du cycle et la photo-isomérisation du pont éthylénique est possible. Cependant, l'ouverture du cycle oxazolidine peut être favorisée avec l'ajout de PhCl dans la solution. De plus, à des irradiations prolongées dans le visible, une photo-isomérisation du pont éthylénique de la forme ouverte peut aussi être détectée, comme vu dans les études de Petkov *et al.* en 1998 avec la molécule B (Figure 33).^[99] Plus récemment, Szaloki *et al.* ont montré que la forme fermée subit aussi une photo-isomérisation suite à une irradiation dans le visible ce qui augmente le nombre d'états de commutation^[92, 114] (Figure 34).

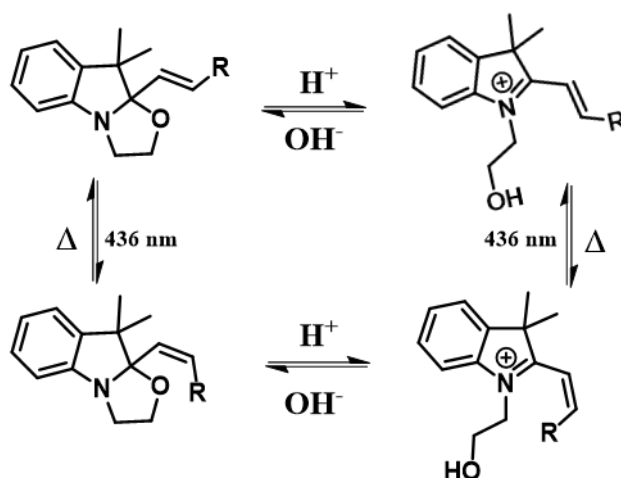


Figure 34: Les quatre états métastables de l'indolino-oxazolidine suivant la nature du stimulus^[92, 114]

Des études analogues ont été réalisées par Aidibi *et al.* sur des systèmes comportant deux unités BOX reliées par un système aromatique.^[106] Les auteurs ont pu montrer que même en présence de deux unités BOX, l'irradiation est sélective et séquentielle concernant l'isomérisation *cis-trans*. Au début de l'irradiation dans le visible, une première isomérisation du premier pont éthylénique est induite. Pour des temps d'irradiation plus prolongés, l'isomérisation du deuxième pont éthylénique est obtenue. Les irradiations dans le visible ont été réalisées sur le système avec les deux BOX en forme fermée, sur le système avec une BOX ouverte et une fermée, et sur le système où les deux BOX sont en forme ouverte. Dans les trois cas, l'irradiation dans le visible a conduit aux mêmes résultats d'isomérisation des ponts éthyléniques. Les auteurs ont ainsi pu décrire 9 états métastables du système suite au statut fermé/ouvert des unités BOX et aux isomérisations *cis-trans* des ponts éthyléniques. Ceci démontre que quel que soit

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

le statut de la BOX, la photo-isomérisation des ponts éthyléniques reste atteignable par irradiation dans le visible^[106] (Figure 35).

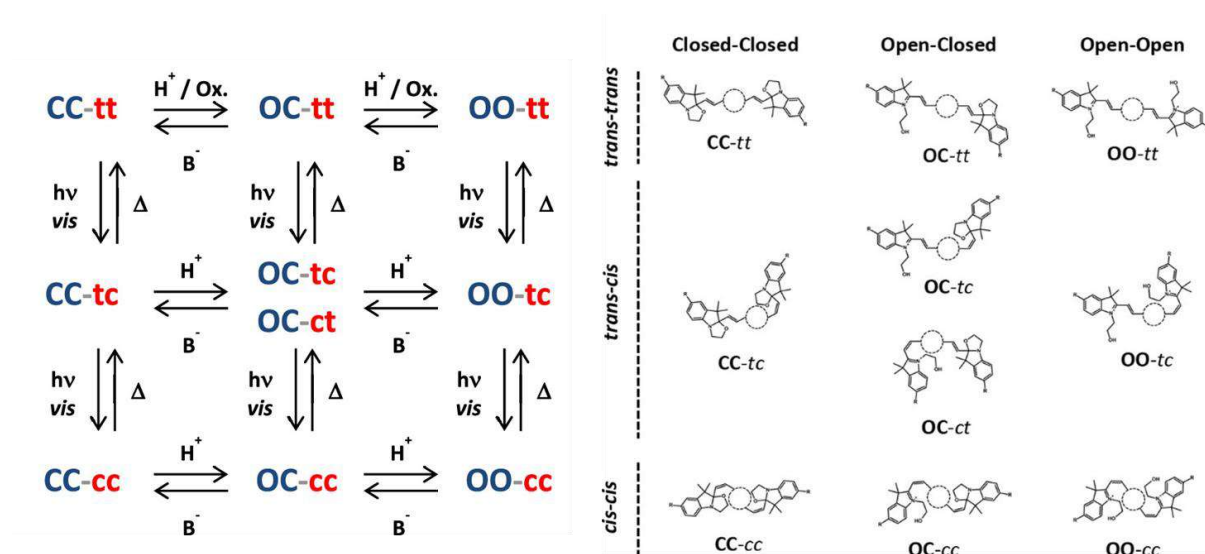


Figure 35: Représentation de l'interconversion du système biBOX avec les 9 états espérés^[106]

Toutes ces études mettent en évidence les riches propriétés photochromiques des benzazolo-oxazolidines dont l'ouverture photoinduite reste malheureusement limitée à une irradiation à 254 nm et l'efficacité fortement dépendante de la nature du solvant mis en jeu. Néanmoins, cette dernière peut être grandement favorisée *via* l'utilisation d'un photosensibilisateur. En parallèle, la possibilité d'induire la photo-isomérisation du pont éthylénique par une irradiation dans le domaine du visible, quel que soit le statut ouvert ou fermé du cycle oxazolidine, permet d'une part d'enrichir le nombre d'états métastables des systèmes, mais aussi leur adressage orthogonal.

c. Propriétés électrochromiques

Bien que les propriétés électrochromiques des spiropyranes^[70, 115, 116] aient été étudiées en détail depuis leur découverte, les études sur le comportement électrochimique des indolino-oxazolidines sont plus récentes. En effet, Nakatsu *et al.* ont été les premiers en 1987 à reporter la possibilité d'ouverture et de fermeture du cycle oxazolidine par application d'un potentiel électrochimique.^[98] Il faut attendre le début du siècle pour que soient reportées des études fines sur les processus électrochimiques mis en jeu, et la conception spécifique de systèmes électrochromes à partir de dérivés d'indolino-oxazolidine.^[94] En effet, cette ouverture du cycle peut être générée *via* deux processus distincts : soit *via*

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

l'oxydation directe de l'unité BOX lors de l'application d'un potentiel, soit *via* l'oxydation d'un médiateur redox placé en position 2.^[117]

Ainsi, en 2015, Hadji *et al.* réalisent des études plus détaillées qui se focalisent sur la modulation des propriétés électrochimiques des unités BOX^[118] et plus particulièrement sur l'influence du substituant en position 5 (substitution en *para* du cycle phényle) de la BOX. Sept dérivés de BOX portant différents substituants, tel qu'un groupement méthoxy (**OMe**), méthyl (**Me**), fluor (**F**), chlore (**Cl**), brome (**Br**), hydrogène (**H**) et aldéhyde (**CHO**) sont ainsi étudiés (Figure 36).

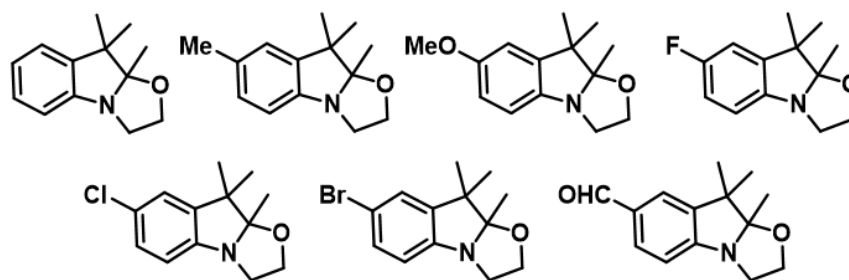


Figure 36: Différents dérivés de 2,2,3-triméthylindolino-oxazolidine décrits par Hadji *et al.*^[118]

Bien que présentant tous une vague d'oxydation entre 0,4 et 0,86 V (*vs* Fc⁺/Fc), ces dérivés d'indolino [2,1-b] oxazolidine présentent des comportements électrochimiques fortement dépendants du substituant en position 5 (aussi bien en termes de potentiel d'oxydation que de réversibilité).

En effet, l'oxydation des unités BOX conduit à la génération du radical cation correspondant. En fonction de la stabilité de celui-ci, ce dernier peut alors être impliqué dans un processus chimique conduisant à l'ouverture du cycle oxazolidine (Figure 37) qui se traduit par une vague d'oxydation irréversible en voltammétrie cyclique.^[118] Ainsi, les auteurs ont montré que la présence d'un méthyle ou d'une fonction carbonyle en position 5 ne stabilise pas le radical cation et par conséquent favorise l'ouverture du cycle. Cette ouverture du cycle se traduit notamment par l'apparition d'un signal à des potentiels cathodiques ($E_{ca} = -1,0$ V *vs* Fc⁺/Fc) lors du balayage retour. A l'inverse, les BOX substituées en position 5 par un F, Cl ou OMe présentent une plus forte réversibilité au niveau de leur vague d'oxydation et conduisent donc à des taux de conversion entre forme fermée et ouverte plus faibles.

Si aucun substituant ou qu'un atome de brome est présent en position 5, un couplage carbone-carbone oxydatif est observé sur cette position (Figure 37). Cela se traduit en voltammétrie cyclique par

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

l'apparition d'un nouveau système redox réversible à 0,4V lors du balayage retour et attribué au processus redox à deux électrons du dimère.

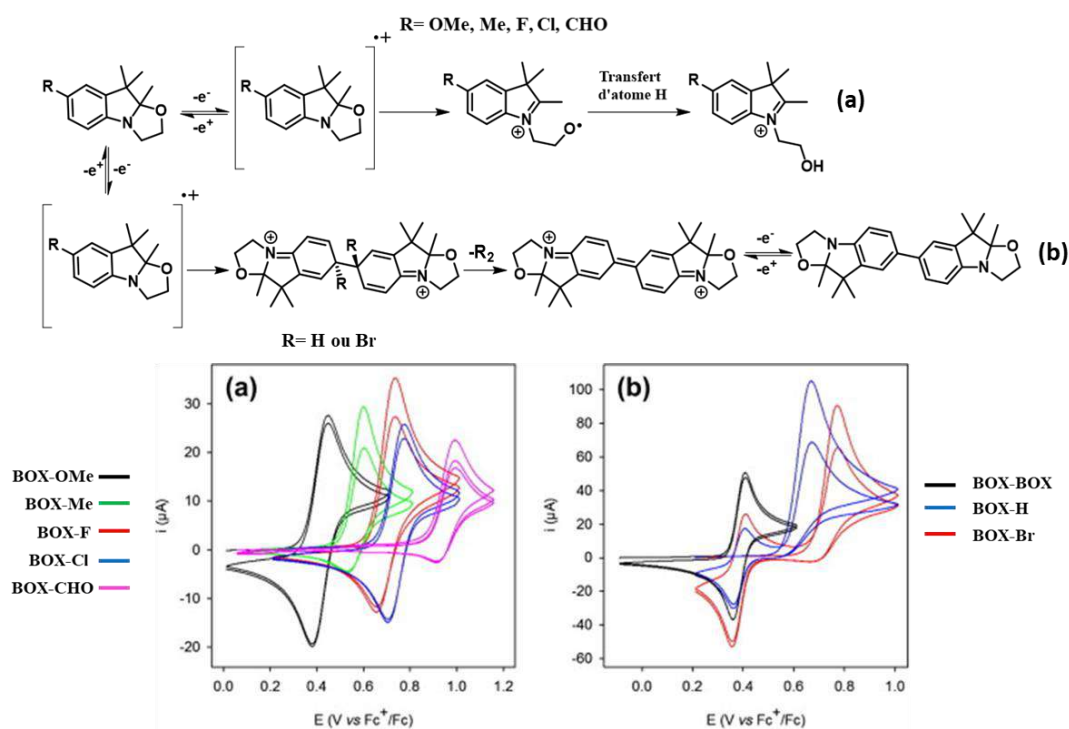


Figure 37: Mécanismes électrochimiques d'oxydation des dérivés d'indolino-oxazolidine en fonction du substituant en position 5 (haut) et les voltammétries cycliques des différents dérivés de BOX (bas)^[118]

Comme indiqué plus haut, un autre processus électrochimique peut également conduire à l'ouverture électro-induite du cycle oxazolidine. Appelé *indirect electromediated process*, ce processus nécessite la présence d'une unité redox présentant un potentiel d'oxydation plus faible que la BOX, en position 2. Un premier exemple de ce phénomène a été décrit en 2015 par Sanguinet *et al.* lors de l'association d'une unité BOX et d'une unité bithiophène (**bT**) comme système électroactif.^[94] Sous forme fermée, les deux unités ne sont pas conjuguées entre elles et vont donc se comporter indépendamment l'une de l'autre. Dans ce contexte, lorsqu'un potentiel d'oxydation est appliqué, l'unité bithiophène présentant un potentiel d'oxydation plus faible va donc s'oxyder en premier et générer le radical cation correspondant. Ce dernier peut alors se délocaliser à proximité de l'unité indolino-oxazolidine et induire l'ouverture du cycle pour former, après fixation d'un atome d'hydrogène du milieu environnant, la forme protonée ouverte. Une fois la forme ouverte générée, le système présente un processus d'oxydation réversible à des potentiels plus élevés et attribué à la forme ouverte protonée oxydée (Figure 38).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

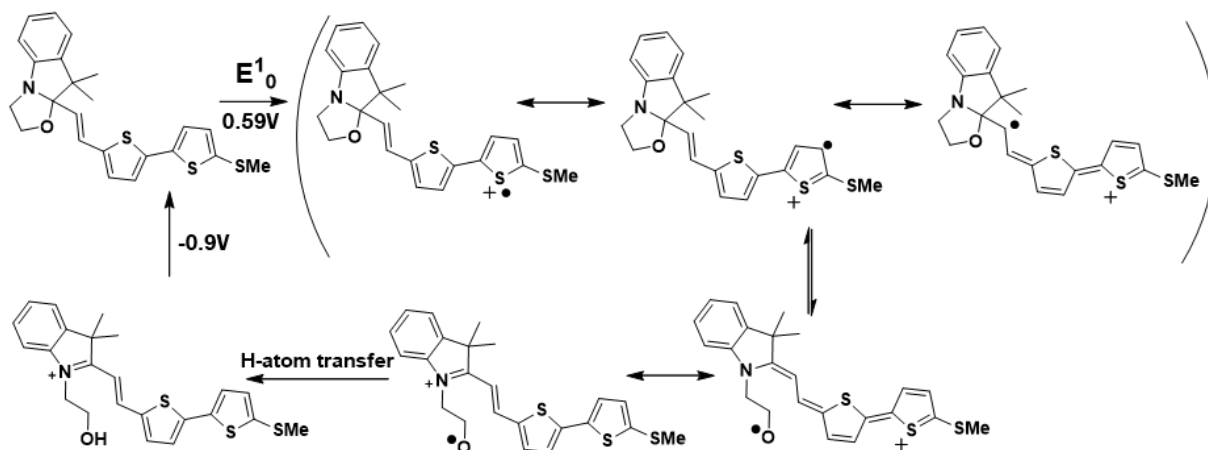


Figure 38: Mécanisme électrochimique de la dyade BOX-biT^[108]

Comme pour les propriétés acidochromiques (cf. III.C.a) et photochromiques (cf. III.C.b), la question de la sélectivité de l'adressage se pose lorsqu'une stimulation électrochimique est appliquée à un système moléculaire comportant plusieurs unités BOX. Les études menées par Aidibi *et al.* sur les comportements électrochimiques de tels systèmes ont montré dans chaque cas qu'il était possible d'obtenir une ouverture des unités BOX de façon séquentielle. De plus, les auteurs soulignent une amélioration nette de la sélectivité d'ouverture sous stimulation électrochimique par rapport à la stimulation acide ou photochimique.^[107] A titre d'exemple, nous pouvons citer leur étude sur un système composé de trois unités BOX reliées à une triphénylamine centrale et dissymétrique.

Après avoir réalisé les voltammétries cycliques, les auteurs remarquent que leur système présente deux vagues d'oxydations successives. Si la première peut être attribuée au noyau central du système comprenant la triphénylamine, la seconde peut correspondre à l'oxydation du système BOX fermé. Cependant, alors que la plupart des systèmes étendus à cœur triphénylamine présentent un processus redox réversible, ce dernier, à 0,45 V, apparaît semi-réversible ce qui suggère que la délocalisation du radical cation permettrait d'induire l'ouverture des BOX périphériques *via* un *indirect electromediated process*.^[118] Afin de vérifier cette hypothèse, la vitesse de balayage a été diminuée. La réduction de réversibilité du premier processus d'oxydation, associée à une diminution de l'intensité du second permet de conforter cette hypothèse. Cependant, l'absence d'élargissement ou de séparation de la première vague redox, ne permet pas par contre de conclure quant au séquençement du processus entre les trois BOX portées par unité (Figure 39).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

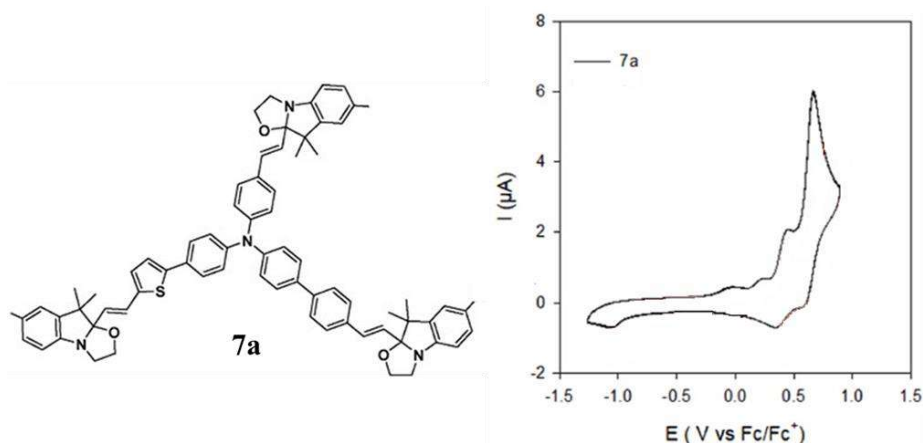


Figure 39: Voltammétrie cyclique d'un système dissymétrique comprenant trois unités BOX

Néanmoins, cette commutation séquentielle des trois unités BOX sous stimulation électrochimique a pu être confirmée par des ajouts dosés d'agent oxydant tel que le NOSbF_6 . Comme lors des ajouts d'acide, le suivi en spectroscopie UV-Visible et RMN ^1H de cette titration a permis de confirmer et de quantifier la séquentialité et la régiosélectivité d'ouverture des BOX (Figure 40).

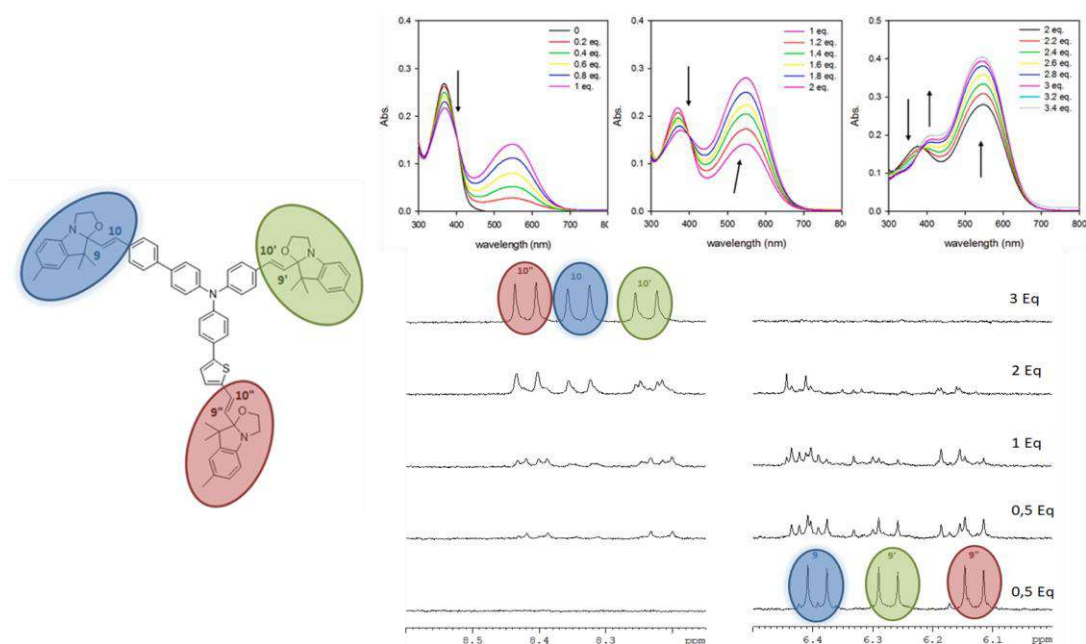


Figure 40: Évolution du spectre d'absorption du système moléculaire suite à l'ajout de NOSbF_6 , avec le spectre RMN ^1H

En effet, les protons des différents ponts éthyléniques sont de très bons marqueurs pour suivre l'évolution du système lors des différentes stimulations. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 40, l'ajout de l'agent oxydant jusqu'à 0.5 équivalent induit l'apparition de seulement deux nouveaux pics à 8.2 et 8.4 ppm. Attribués respectivement aux hydrogènes 10' et 10'', ceci met en évidence l'ouverture

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

préférentielle des deux unités BOX, celle couplée à un thiophène et celle reliée à l'azote central par un simple phényle.

Après ajout de 1 équivalent de NOSbF_6 , les auteurs quantifient les quantités de BOX ouvertes : 51% de la BOX couplée à un phényle et 44% de la BOX couplée à un thiophène. Ceci confirme que, sous stimulation redox, les BOX couplées à un phényle puis à un thiophène s'ouvrent séquentiellement, et avant celle couplée à un biphényle.

Comme vu dans la partie dédiée aux propriétés acidochromiques, ces séquentialité et sélectivité de l'ouverture des BOX peuvent être expliquées par les calculs théoriques des enthalpies libres d'ouverture de chaque unité BOX (Figure 32).

En conclusion, deux processus d'ouverture électro-induite de la BOX sont possibles. Un processus direct qui est fortement dépendant de la nature du substituant en position 5 de la BOX (Figure 36), et un processus indirect qui dépend de la nature du système redox greffé en position 2. Dans ce second cas, la génération d'un radical cation capable de se délocaliser à proximité de la BOX est alors requis pour obtenir l'ouverture du cycle (Figure 38).

Ainsi, les molécules dérivées d'indolino-oxazolidine peuvent être réversiblement et indifféremment converties entre leurs deux formes fermée et ouverte par stimulation acido-, photo- ou électrochimique, ce qui fait de ces molécules des systèmes moléculaires multi-modes prometteurs.

D. Usages de la Benzazolo-oxazolidine

Les remarquables propriétés acido-^[92], électro-^[94] et photochromiques^[114] des benzazolo-oxazolidines permettant de basculer entre une forme fermée comportant deux systèmes π , et une forme ouverte entièrement conjuguée, elles ont été mises à profit pour de multiples utilisations.

Une des premières utilisations, largement exploitée notamment pour les indolino-oxazolidines met à profit la forte variation de coloration entre leur état ouvert et fermé pour une incorporation dans les colorants notamment pour cheveux. En effet, la société cosmétique l'Oréal avait mis au point un processus de fixation du dihydroxy-5,6-indole sur les surfaces kératiniques en milieu oxydant et acide.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Cependant, la cinétique trop lente du processus de conversion et donc de coloration ne convenait pas à la teinture de cheveux humains.^[119] Dans ce contexte en 1983, la fonctionnalisation par des groupements sulfonyles d'une famille de molécules indolino-oxazolidines résistantes à la fatigue, élaborées par Yamashita et Hayami,^[120] a ouvert un nouveau chemin d'usage pour les benzazolo-oxazolidines (Figure 41). En effet, leur utilisation en tant que coloration des fibres kératiniques humaines, fut l'objet d'études par L'Oréal^[121]. Plusieurs brevets concernant l'utilisation de la benzazolo-oxazolidine en tant que colorant pour les cheveux furent déposés. La variété des molécules dérivées d'indolino-oxazolidine permet l'obtention d'une riche palette de couleurs par modification de leur structure. Sans danger sur le plan toxicologique, ces composés présentent une bonne résistance face aux agents extérieurs tels que la lumière, les intempéries, le lavage, les frottements et la transpiration^[121].

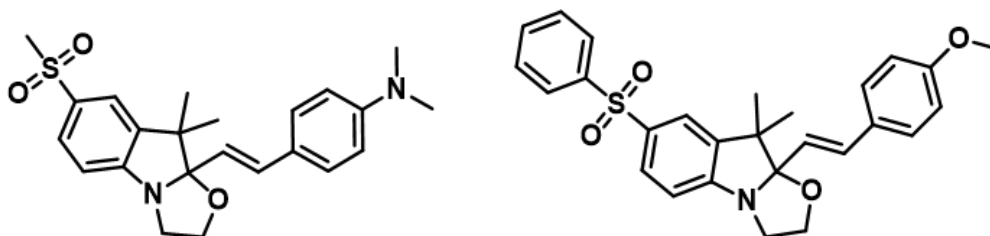


Figure 41: Exemples de deux dérivés d'indolino-oxazolidines résistants à la fatigue^[120]

Cette variation de spectre d'absorption entre forme ouverte et fermée a été également mise à profit par Sheng *et al.* en 2014 pour l'élaboration de papiers réinscriptibles à base d'interrupteurs moléculaires hydrochromiques. Ce type de matériau utilise l'eau comme déclencheur pour inscrire une information à la place du traditionnel dépôt d'encre coloré.^[122] Dans ce contexte, les impressions peuvent être effacées et réécrites plusieurs fois sans perte significative de la qualité des couleurs. Parmi les différentes molécules testées par Sheng *et al.*, la nitro-indolino-oxazolidine-diméthylaniline apparaît comme la plus efficace tant au point de vue du déplacement de l'équilibre entre les deux formes métastables lors de l'addition d'eau que de la variation de couleur entre une forme fermée incolore et une forme ouverte bleue (Figure 42).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

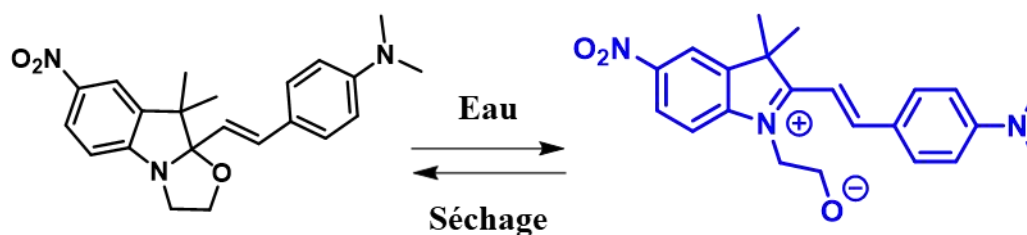


Figure 42: Réversibilité stimulée par l'eau entre la forme fermée et la forme ouverte de la molécule utilisée par Sheng *et al.*^[122]

Pour élaborer de tels matériaux, une des premières solutions testées consistait en un substrat en papier imbibé par une solution de BOX à l'état fermé dans l'éthanol. Si l'addition d'eau au substrat provoque bien l'apparition d'une forte coloration traduisant l'ouverture du cycle oxazolidine, en revanche le processus est irréversible et la couleur est persistante même après séchage. L'irréversibilité du phénomène s'explique par la présence de cellulose dans le papier agissant comme substrat polyhydroxyle et donc susceptible de former un fort réseau de liaisons Hydrogène apte à stabiliser la forme ouverte. Afin de régénérer l'état initial du matériau, ce dernier devait être traité soit par du diméthylsulfoxyde (DMSO) ou bien du polyéthylène glycol (PEG). Considérés tous deux comme bons accepteurs de liaisons Hydrogène, ils vont préférentiellement développer des interactions avec les substrats polyhydroxyles et donc réduire les interactions BOX-Cellulose permettant ainsi de déplacer l'équilibre vers la forme fermée incolore.

Plus pratique, une autre solution développée par Sheng *et al.* pour assurer la réversibilité du système repose sur l'élaboration d'un matériau composite constitué de trois couches de PEG sur un substrat en papier. En effet, une première couche de PEG permet de passiver efficacement les groupes hydroxyles du papier. Une autre couche de PEG contenant le dérivé indolino-oxazolidine avec une petite quantité de nitrate de sodium comme additif hydratant est déposée dessus. En effet, le PEG possède une excellente capacité de gonflement à l'eau, ce qui facilite la pénétration des molécules d'eau, et par conséquent augmente la vitesse de réponse du système. Enfin, une dernière couche de PEG est déposée pour empêcher non seulement la coloration indésirable causée par l'atmosphère, mais aussi pour éviter le relargage de l'indolino-oxazolidine vers le milieu extérieur (Figure 43).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

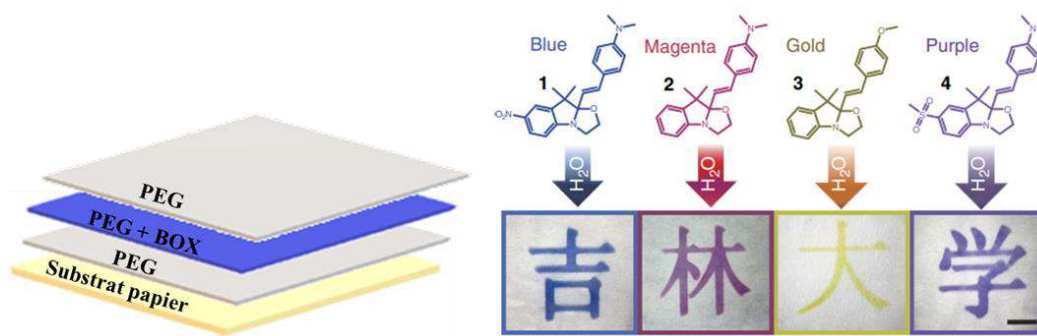


Figure 43: Structure du prototype du papier réinscriptible (gauche) et les impressions à jet d'eau avec différentes couleurs dépendant du dérivé d'indolino-oxazolidine utilisé^[122]

Connus aussi en tant qu'électrochromes, dans les mêmes brevets déposés par Yamashita et Hayami, les dérivés d'indolino-oxazolidines en solution dans le diméthylsulfoxyde ont été soumis à des courants électriques de 2 volts, ce qui générant l'ouverture de leur cycle oxazolidine, et par la suite la coloration du milieu, réversible lorsque le passage du courant électrique était arrêté. Le principal problème des molécules décrites par Yamashita et Hayami, demeurait leur faible résistance à la fatigue.^[120] En d'autres termes, la répétition des cycles de coloration et décoloration conduisait à une dégradation progressive des composés oxazolidine, donc à une perte d'efficacité du composant. Afin d'affronter le problème de fatigue et augmenter la durée de vie de ces systèmes, dans le même brevet, les auteurs proposent l'utilisation de molécules à base d'indolino-oxazolidine de structure modifiée. Des molécules, telles que des benzazolo-oxazolidines substituées en position 5 par des groupes alkyles- et arylsulfonyles, ont été utilisées (Figure 41).

Toujours dans l'exploitation de la variation de couleur entre forme ouverte et fermée par application d'une stimulation extérieure, l'utilisation de dérivés BOX a été brevetée par la société japonaise Matsushita Electric Industrial, connue à présent sous le nom de Panasonic.^[82, 83] Ces brevets proposent d'utiliser les propriétés électrochromiques des indolino-oxazolidines dans des dispositifs LCD pour l'affichage couleur.^[82] En général, les dispositifs d'affichage en couleur de type LCD permettent de moduler, par commande électrique de cristaux liquides la transmission d'une lumière polarisée.^[123] Dans les dispositifs d'affichage en couleur proposés par Panasonic, l'application du champ électrique sert d'une part à orienter les cristaux liquides présents, mais également à générer l'ouverture du cycle oxazolidine pour afficher une couleur éclatante. Une fois le champ électrique stoppé, la couleur

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

disparaît. Ainsi, dix-neuf molécules dérivées d'indolino-oxazolidine ont été testées au cours de cette étude (Figure 44). Pour réaliser ces dispositifs d'affichage couleur, une solution de cristaux liquides contenant une petite quantité de dérivés d'indolino-oxazolidine est prise en sandwich entre deux électrodes dont au moins une est transparente (Figure 44).

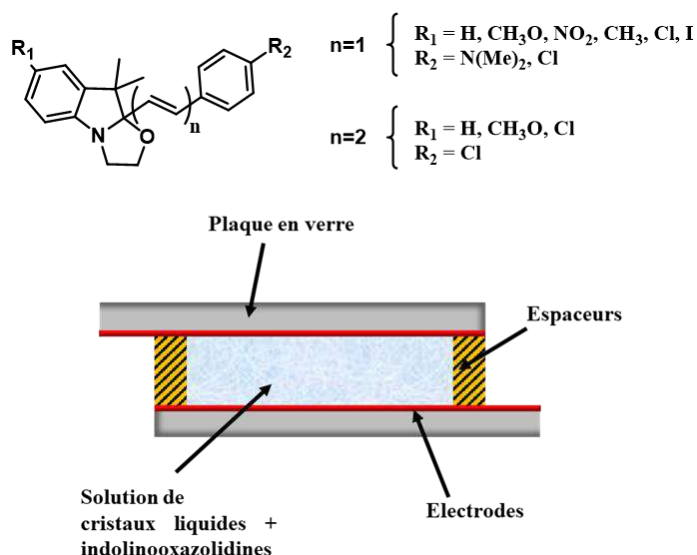


Figure 44: Les dix-neuf molécules dérivées d'indolino-oxazolidine étudiées par Yamashita *et al.*^[83](haut) et le schéma représentant le montage du dispositif d'affichage en couleurs (bas)

Ce contrôle de la couleur par ouverture et fermeture du cycle oxazolidine a été également mis à profit sur support solide. Yamashita et Hayami ont montré qu'il est possible d'induire cette commutation entre forme fermée et ouverte au sein d'une matrice cellulosique. Le chauffage, l'application d'un courant électrique alternatif ou continu, ou bien même l'irradiation avec un faisceau d'électrons ou des rayons α et γ d'un papier imprégné d'un composé à base d'indolino-oxazolidine conduit à une forte coloration du matériau.^[124] Comme observé lors des études réalisées par Sheng *et al.*, cette coloration est irréversible et peut s'expliquer une nouvelle fois par la forte stabilisation de la forme ouverte par un réseau de liaisons Hydrogène mais aussi par la conversion de la forme ouverte zwitterionique en forme protonée ouverte due à la présence d'eau dans le papier. En effet, des travaux analogues ont été menés sur des plaques de verre, pour lesquelles la coloration s'est révélée réversible et non persistante.

Outre la variation du spectre d'absorption, les propriétés électroniques des indolino-oxazolidine sont très fortement modifiées lors de l'ouverture et la fermeture du cycle oxazolidine. Comme décrit plus haut, l'ouverture s'accompagne d'une extension de la conjugaison et de la génération d'un

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

groupement indoleninium agissant comme groupement fortement attracteur d'électron. Dans ce contexte, les unités benzazolo-oxazolidines ont été également utilisées afin de moduler les propriétés de luminescence de fluorophores sur lesquels elles ont été greffées. En effet, l'association d'un groupement émissif à un dérivé des BOX peut améliorer les performances de ces dernières et ainsi élargir leurs champs d'application.^[125-127] Encore peu répandus, seuls quelques systèmes dans lesquels un fluorophore est greffé à une BOX ont été reportés. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Zhang *et al.* en 2013 dans lesquels ils associent une unité BOX et une unité tetraphénylène (TPE). Cette dernière est particulièrement connue pour ses propriétés d'émission induites par agrégation (effet AIE).^[128] En effet, l'association d'un interrupteur moléculaire avec une molécule AIE est une technique prometteuse afin de réaliser de nouveaux types de matériaux multi-stimulables luminescents.^[129]

Comme attendu, la dyade BOX-TPE regroupe l'ensemble des propriétés des deux unités et présente à la fois des propriétés AIE et halochromiques. En solution dans le THF, le système sous sa forme fermée ne présente aucune propriété d'émission. L'adjonction d'une quantité d'eau au système conduit d'une part à l'agrégation du système et l'observation d'une luminescence bleue caractérisée par un pic d'émission à 475 nm ($\lambda_{\text{ex}} = 324\text{nm}$) due aux propriétés AIE de l'unité TPE. L'ouverture du cycle oxazolidine lors de l'addition d'acide induit une forte modification de la LUMO dont la localisation passe du TPE à l'unité indoléninium octroyant de nouvelles propriétés d'émission en solution à la dyade ($\lambda_{\text{emis}} = 664\text{nm}$) *via* l'existence d'une bande à transfert de charge entre les deux unités. Contrairement à ce qui est attendu, l'adjonction d'eau à une solution de BOX-TPE sous forme ouverte dans le THF induit non seulement l'agrégation du système mais également de façon synergique la fermeture du cycle oxazolidine. Par conséquent, elle s'accompagne d'une forte variation des longueurs d'ondes émises par le système de 664 à 475 nm (Figure 45).

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

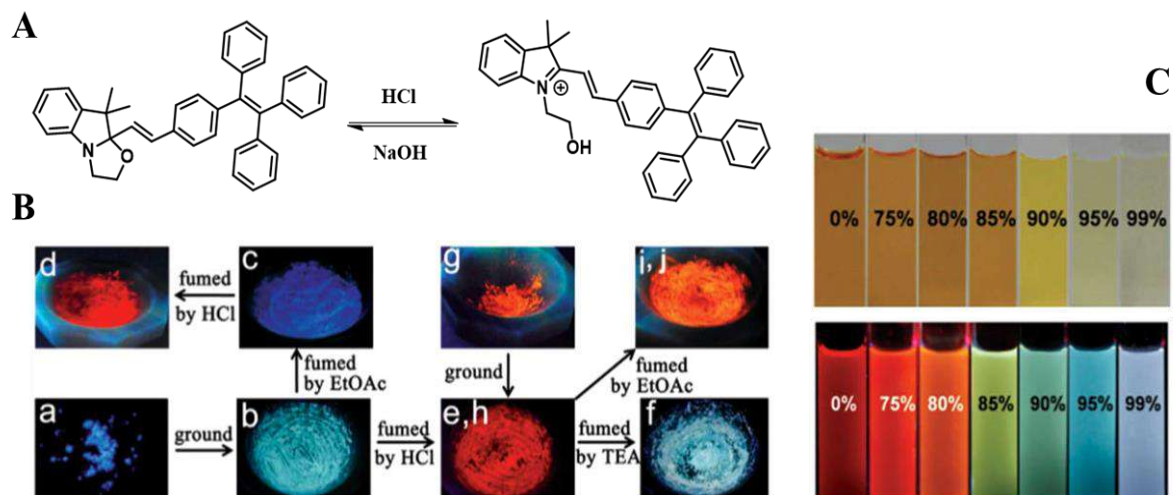


Figure 45: (A) Conversion entre CF et POF de TPE-BOX, (B) Fluorescence en état solide, (C) solutions de TPE-BOX sous lumière visible (haut) et sous lumière UV 365 nm (bas) après ouverture par HCl dans THF/Eau (v:v)^[128]

Cette modification des propriétés électroniques lors de l'ouverture/fermeture du cycle oxazolidine a été largement exploitée pour l'élaboration de systèmes moléculaires à propriétés Optique Non Linéaire (ONL) de deuxième ordre modulables.^[89, 90, 103, 104]

Pour rappel, les propriétés ONL du second ordre d'une molécule sont reliées à sa première hyperpolarisabilité β . Cette dernière est fortement dépendante de la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, mais aussi de la symétrie du système.^[130] En conséquence, les systèmes push-pull constitués d'un groupement donneur d'électrons (D) et d'un groupement accepteur d'électrons (A) reliés par un espaceur π -conjugué, représentent une classe importante de molécules organiques capables de présenter des propriétés ONL du second ordre^[131] (Figure 46).



Figure 46: Représentation d'une molécule Push-Pull.

Une stratégie pour moduler les propriétés ONL quadratiques d'une molécule push-pull consiste donc à faire varier fortement les propriétés de l'une ou de la totalité des unités fonctionnelles individuelles de ces systèmes.^[131] En conséquent, B. Coe a proposé en 1999 une classification des différents systèmes à propriétés ONL modulables en 3 types suivant ce principe (Figure 47).^[131] Ainsi,

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

les systèmes de type I regroupent les systèmes où la modulation des propriétés ONL est obtenue suite à la modification ou l'altération du groupement donneur suite à un procédé redox ou acido-basique. Les types II et III, quant à eux, correspondent respectivement à une modification de l'accepteur et à la modulation du système π le reliant au donneur (Figure 47).

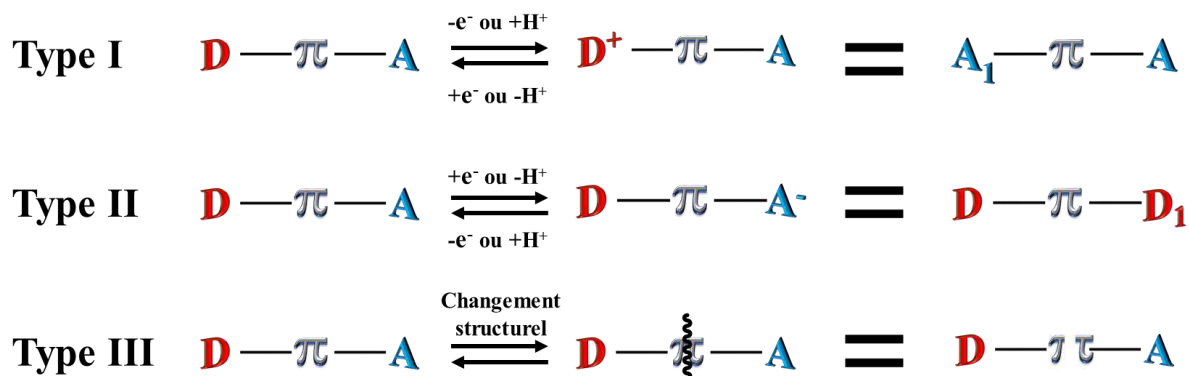


Figure 47: Schéma représentant les différents types de systèmes ONL $\mathbf{D} - \pi - \mathbf{A}$: Type I = transfert redox/proton de D ; Type II = transfert redox/proton de A ; Type III = altération de la conjugaison π

Dans ce contexte, les unités BOX permettent d'atteindre de très fortes modulations des propriétés ONL de type II entre leurs formes ouverte et fermée lorsqu'elles sont greffées sur un système conjugué portant un groupement donneur. A l'état fermé, les deux systèmes ne sont pas conjugués et se comportent de manière indépendante. Le pouvoir attracteur de la BOX se réduisant à l'effet inductif de l'azote et de l'oxygène, les systèmes présentent donc en général une faible activité ONL. A l'inverse, l'ouverture du cycle oxazolidine conduit à la génération du motif indoléninium considéré comme un groupe fortement accepteur d'électrons. De ce fait, le système sous sa forme ouverte présente toutes les caractéristiques d'un système push-pull et donc potentiellement une forte activité en ONL du second ordre (Figure 48). Ces systèmes ont été largement étudiés puis optimisés dans cette optique.^[89]

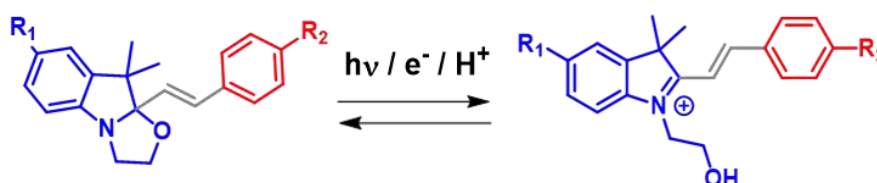


Figure 48: L'indolino-oxazolidine en tant que Push-Pull de la forme A- π -D

Ainsi, une première série de 12 composés dérivés d'indolino-oxazolidine a été décrite en 2005 par Sanguinet *et al.* Ils présentaient des propriétés photochimiques lors de leur irradiation à 330 nm en

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

solution dans l'acétonitrile^[89]. Tous les composés sous leurs formes fermées présentait des spectres d'absorption similaires caractérisés par un pic d'absorption dans le proche UV. A l'opposé, les spectres UV-Visible des formes ouvertes présentait des maxima entre 400 et 575 nm en fonction de la nature du système π -conjugué présent en position 2.

Comme attendu, l'ensemble des systèmes présente une forte variation des propriétés ONL quadratiques en fonction du statut ouvert ou fermé du cycle oxazolidine et montre des taux de contraste important. A titre d'exemple, lorsque le substituant sur la partie styrilique est un groupe diméthylamino, la première hyperpolarisabilité mesurée par diffusion hyper Rayleigh (HRS) augmente d'un facteur 20 avec l'ouverture du cycle oxazolidine.

Plus récemment, Szaloki *et al.* ont décrit en 2015 un nouveau système constitué d'une unité bithiophène fonctionnalisée par une unité BOX^[94] qui présente dans l'état de nos connaissances l'un des taux de contraste les plus élevés reportés dans la littérature. En effet, le β de la forme ouverte est 45 fois plus élevé que celui de la forme fermée (Figure 49).^[132] Présentant à la fois des propriétés acido-, électro- et photochromiques, la modulation des propriétés ONL quadratiques a pu donc être réalisée en utilisant de façon indifférenciée trois types de stimulations différentes.

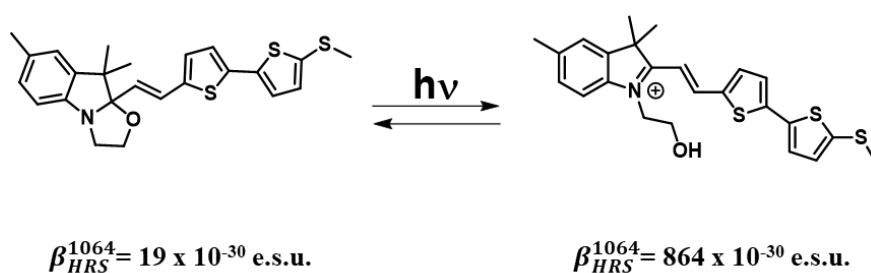


Figure 49: Différence de β entre la forme ouverte et la forme fermée^[132]

Si jusqu'alors l'utilisation des unités BOX se limitait à la modulation des propriétés optiques de systèmes moléculaires, une dernière application de ces dernières a été très récemment reportée. En 2021, Aidibi *et al.* ont développé un premier ligand comportant une unité indolino-oxazolidine.^[133] Constitué de l'association d'une pyridine et d'une unité BOX, les auteurs ont pu montrer que cette

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

fonctionnalisation ne modifie pas les propriétés de coordination de la pyridine, notamment en réalisant des complexes de zinc (II) (Figure 50).

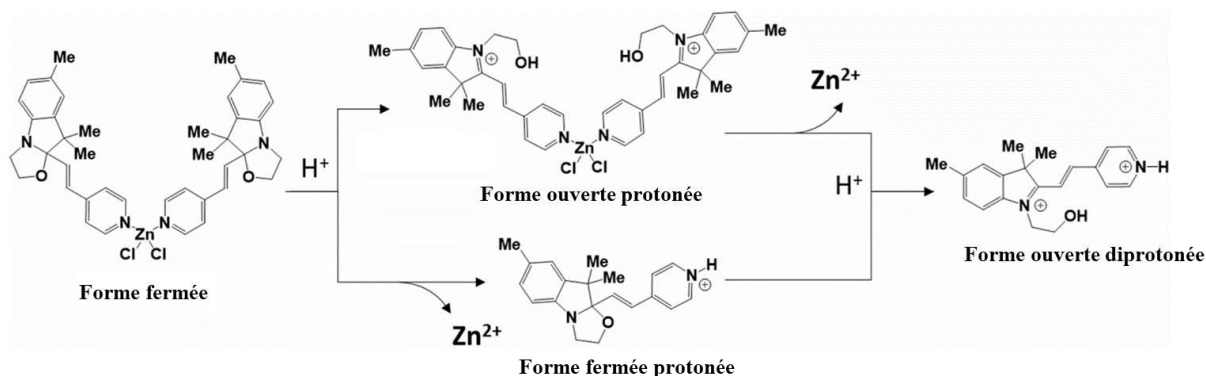


Figure 50: Schéma proposé menant à la libération de Zn(II) à partir de complexes à base de BOX sous une stimulation acide^[133]

Plus intéressant, ils ont pu mettre en évidence que l'ouverture du cycle oxazolidine lors de la stimulation du système affecte fortement la liaison de coordination avec le métal. Ainsi, la stimulation par un acide, une irradiation lumineuse ou encore un potentiel électrochimique conduisent à observer dans chaque cas la décomplexation totale du zinc (II). L'état initial du complexe peut par la suite être restauré par réduction ou traitement basique.

Aidibi *et al.* expliquent cette modulation de l'assemblage supramoléculaire par la basicité modérée de la pyridine. Lors d'une stimulation acide, l'ouverture du cycle oxazolidine et la génération de la forme protonée ouverte peut effectivement conduire à un affaiblissement de la liaison de coordination permettant alors la protonation directe de la pyridine et induire la décomplexation de l'ion métallique. Cependant, la possibilité d'induire également cette décomplexation sous stimulation lumineuse ou électrochimique leur fait suggérer l'existence d'un équilibre tautomérique entre la forme ouverte protonée et une forme fermée dans laquelle l'unité pyridine est protonée. Les deux systèmes π conjugués se comportant indépendamment l'un de l'autre, cette dernière peut une nouvelle fois être stimulée et conduire à une forme ouverte diprotonée (Figure 50).

Comme nous avons pu le voir, l'insertion d'une seule unité BOX au sein d'un système moléculaire permet de moduler principalement les propriétés optiques de ce dernier mais uniquement entre deux niveaux. Pour réaliser des systèmes présentant un niveau de modulation plus important,

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

l'utilisation de systèmes moléculaires comportant plusieurs unités BOX a été envisagée. A l'heure actuelle, deux types d'application ont été ciblées.

La première consiste en une modulation des propriétés d'absorption UV-Visible. Dans cette optique, une première stratégie a pour but d'associer une ou plusieurs unités BOX avec d'autres unités commutables. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Sevez *et al.* qui ont étudié un système moléculaire associant par liaison covalente une unité BOX avec un diaryléthène (DAE).^[87] En combinant stimulation acide et/ou irradiation lumineuse, il est alors possible de faire évoluer la couleur du système entre quatre teintes différentes (incolore, jaune, rose et vert). Plus tard, des études spectroscopiques ont montré que ce système pouvait atteindre jusqu'à huit états métastables en utilisant la photo-isomérisation *cis/trans* du pont éthylénique (Figure 51).^[114]

En 2017, l'association d'une seconde unité BOX avec le motif DAE a permis encore d'accroître ce nombre d'états métastables.^[93] Si théoriquement ce système peut présenter jusqu'à 18 états métastables, pour des raisons de symétrie, les études spectroscopiques menées, en jouant sur différentes possibilités de stimulation, ne permettront de mettre en évidence que 13 d'entre eux. Cependant, cette association entre unité DAE et BOX présente quelques limitations. En effet, des études ont montré que les propriétés photochromiques d'une unité DAE sont fortement altérées lors de l'ouverture du cycle oxazolidine d'une unité BOX qui lui est associée.^[134] Cette altération des propriétés photochromiques s'explique par une modification des propriétés électroniques du système mais aussi par un changement conformationnel de la molécule.^[135]

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

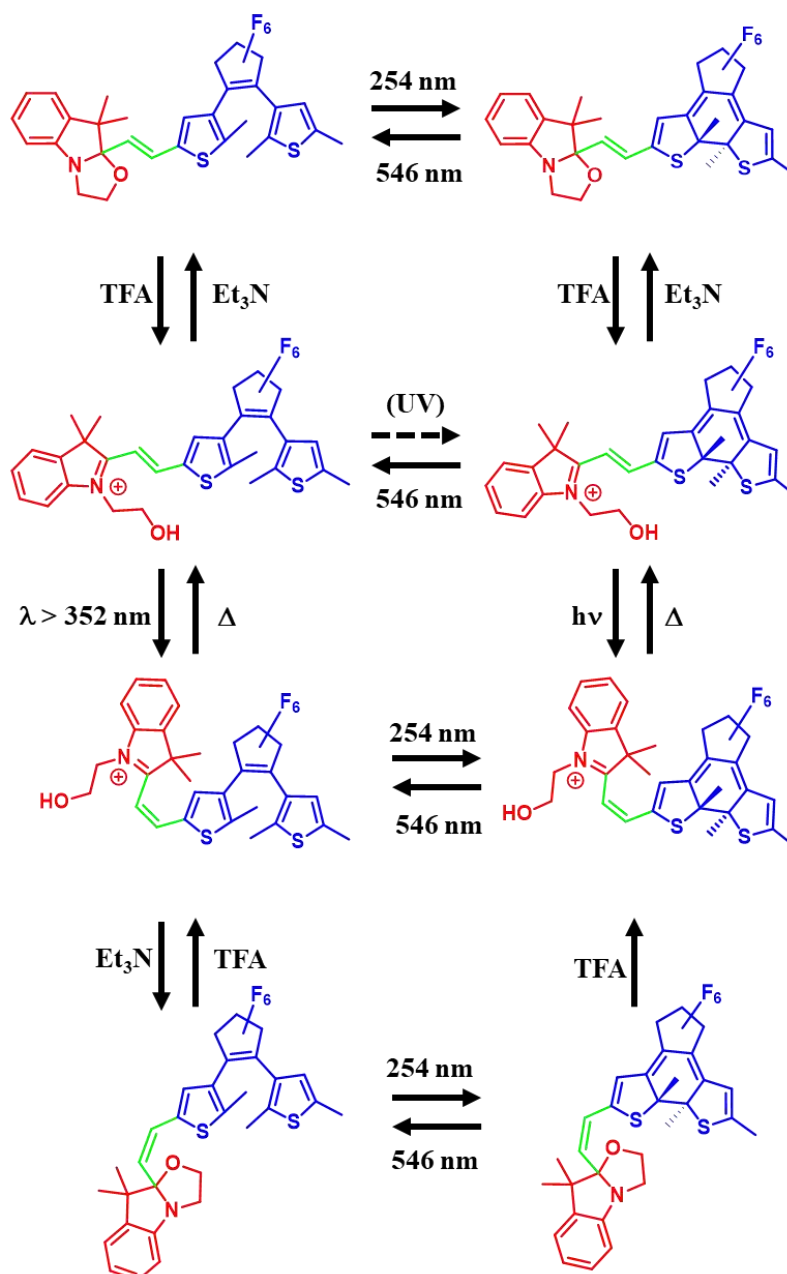


Figure 51: Système formé d'unité indolino-oxazolidine combinée à un dithiénylperfluoro-cyclopentène, et ses 8 états métastables

Outre la modulation des propriétés d'absorption UV-Visible, la modulation des propriétés ONL quadratique sur plusieurs niveaux représente logiquement la seconde utilisation connue des systèmes moléculaires incorporant plusieurs unités BOX. Dans ce contexte, les travaux récents de Quertinmont *et al.* en 2021 ont montré que deux unités BOX reliées par un système π conjugué riche en électrons, pouvait permettre d'obtenir une modulation des propriétés ONL sur trois niveaux.^[136] Les auteurs ont étudié une molécule de type BOX-bithiophène-BOX.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Cette molécule présentait trois états : l'état fermée-fermée, l'état fermée-ouverte et l'état ouverte-ouverte. Quand les deux BOX de la molécule sont fermées, la molécule est totalement centrosymétrique et ne présente aucune modulation des propriétés d'optique non linéaire, son β calculé est très faible ($\beta_{\text{HRS}} = 2064.59$ u.a.). A l'inverse, la molécule dans laquelle une des deux BOX est ouverte et l'autre fermée présente une modulation de propriétés d'optique non linéaire très importante avec un paramètre d'hyperpolarisabilité β très grand ($\beta_{\text{HRS}} = 44148.16$ u.a.). En ce qui concerne la molécule où les deux BOX sont ouvertes, bien qu'on s'attende intuitivement à enregistrer des propriétés non linéaires faibles suite à la centrosymétrie du système, des propriétés d'optique non linéaire importantes ($\beta_{\text{HRS}} = 23659.29$ u.a.) sont observées. Pour expliquer ce comportement, les auteurs, *via* des études théoriques ont démontré que l'ouverture des deux unités BOX conduisait à un système pouvant présenter à la fois une conformation anti mais aussi syn (Figure 52).

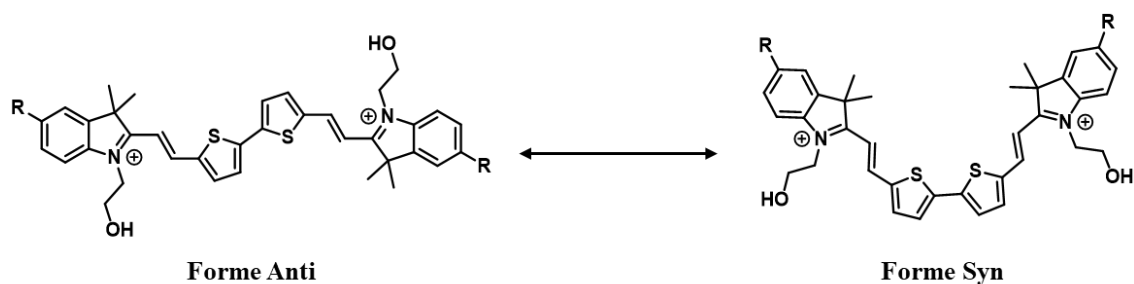


Figure 52: Les deux conformations anti et syn de la molécule en forme ouverte-ouverte

Si le conformère anti est bien centrosymétrique et inactif en ONL, le syn, non centrosymétrique, présente une bonne modulation des propriétés d'optique non linéaire.

IV) Conclusion

La pluralité des modes d'ouverture/fermeture des benzazolo-oxazolidines occasionne aujourd'hui de nombreuses recherches en particulier pour des applications dans le domaine de l'optique non linéaire. Cependant, l'ouverture photoinduite du cycle oxazolidine est fortement influencée par les conditions expérimentales telles que le choix de solvant ou bien l'utilisation de chlorobenzène en solution.^[94, 137] Bien que la compréhension du processus photochimique impliqué dans l'ouverture du cycle oxazolidine reste partielle à ce jour, la maîtrise des conditions opératoires de cette ouverture est une condition préalable pour valoriser et exploiter pleinement le comportement photochromique de l'indolino-oxazolidine. Dans ce contexte, l'objectif principal de mes travaux de thèse est d'améliorer les propriétés photochimiques du motif benzazolo-oxazolidine, qui comme d'autres, reste photo-activable uniquement sous irradiation UV. Pour cela, dans ce manuscrit, deux stratégies sont explorées. La première consiste à modifier la taille et la nature du système π -conjugué constituant la partie indole afin de diminuer l'énergie nécessaire à son activation. La deuxième consiste à associer, par l'intermédiaire d'une liaison covalente, un photosensibilisateur qui absorbe dans le visible à une unité BOX afin de générer un transfert d'électron photo-induit et par la suite entraîner l'ouverture du cycle oxazolidine via ses propriétés électrochromiques.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Références:

- [1] Liu, J.; Gómez-Kaifer, M.; Kaifer, A. E., Switchable Molecular Devices: From Rotaxanes to Nanoparticles. In *Molecular Machines and Motors*, Sauvage, J.-P., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2001; pp 141-162.
- [2] Hörner, M.; Weber, W., Molecular switches in animal cells. *FEBS letters* **2012**, *586* (15), 2084-2096.
- [3] Hoang Trung Chau, T.; Hoang Anh Mai, D.; Ngoc Pham, D.; Thi Quynh Le, H.; Yeol Lee, E., Developments of riboswitches and toehold switches for molecular detection—biosensing and molecular diagnostics. *International Journal of Molecular Sciences* **2020**, *21* (9), 3192.
- [4] Kleckner, N.; Ross, D. G., recA-dependent genetic switch generated by transposon Tn10. *J. Mol. Biol.* **1980**, *144* (2), 215-221.
- [5] Carpena, X.; Wiseman, B.; Deemagarn, T.; Singh, R.; Switala, J.; Ivancich, A.; Fita, I.; Loewen, P. C., A molecular switch and electronic circuit modulate catalase activity in catalase-peroxidases. *EMBO reports* **2005**, *6* (12), 1156-1162.
- [6] Blok, H. J.; Kramer, F. R., Amplifiable hybridization probes containing a molecular switch. *Molecular and cellular probes* **1997**, *11* (3), 187-194.
- [7] Liu, Z.; Ren, S.; Guo, X., Switching effects in molecular electronic devices. *Molecular-Scale Electronics* **2019**, 173-205.
- [8] Sinha, K.; Subburam, R.; Khetrpal, C., A theory of concentration dependent switching transition in mixed liquid crystals of opposite diamagnetic anisotropies. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1983**, *94* (3), 375-382.
- [9] Feringa, B. L.; van Delden, R. A.; Koumura, N.; Geertsema, E. M., Chiroptical molecular switches. *Chemical Reviews* **2000**, *100* (5), 1789-1816.
- [10] Webofscience Analaze results of molecular switches. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/analyze-results/94f19a66-82c8-474b-b557-0ae90929f3c0-3b9cc359>.
- [11] Czarnik, A. W., *Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition*. American Chemical Society: 1993.
- [12] Bahadur, B., Liquid Crystal Displays. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1984**, *109* (1), 3-93.
- [13] Knox, C. L.; McDonald, W. H., Photochromic article. *US7465414B2* **2003**.
- [14] Oggioni, L.; Toccafondi, C.; Pariani, G.; Colella, L.; Canepa, M.; Bertarelli, C.; Bianco, A., Photochromic polyurethanes showing a strong change of transparency and refractive index. *Polymers* **2017**, *9* (9), 462.
- [15] Guglielmetti, R.; Pozzo, J. L.; Samat, A., Heterocyclic chromenes and their use in the field of ophthalmic optics. *US5754271A* **1998**.
- [16] Viricel, W.; Mbarek, A.; Leblond, J., Switchable lipids: conformational change for fast pH-triggered cytoplasmic delivery. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (43), 12743-12747.
- [17] Liu, H.-h.; Zhang, X.; Gao, Z.; Chen, Y., Photoconversion of a Protonated Diarylethene Derivative. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116* (40), 9900-9903.
- [18] Feringa, B. L.; Koumura, N.; van Delden, R. A.; ter Wiel, M. K. J., Light-driven molecular switches and motors. *Applied Physics A* **2002**, *75* (2), 301-308.
- [19] Matsuda, K.; Irie, M., Diarylethene as a photoswitching unit. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2004**, *5* (2), 169-182.
- [20] Yun, C.; You, J.; Kim, J.; Huh, J.; Kim, E., Photochromic fluorescence switching from diarylethenes and its applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2009**, *10* (3), 111-129.
- [21] Mehta, G.; Sen, S., Towards a temperature-guided molecular switch: an unusual reversible low-temperature polymorphic phase transition in a conformationally locked environment. *Chemical Communications* **2009**, (40), 5981-5983.
- [22] Huang, T. J.; Flood, A. H.; Brough, B.; Yi, L.; Bonvallet, P. A.; Seogshin, K.; Chih-Wei, C.; Tzung-Fang, G.; Weixing, L.; Yang, Y.; Stoddart, J. F.; Chih-Ming, H., Understanding and

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

harnessing biomimetic molecular machines for NEMS actuation materials. *IEEE Transactions on Automation Science and Engineering* **2006**, 3 (3), 254-259.

[23] Knipe, P. C.; Thompson, S.; Hamilton, A. D., Ion-mediated conformational switches. *Chemical Science* **2015**, 6 (3), 1630-1639.

[24] Szabadvary, F.; Oesper, R. E., Development of the pH concept: A historical survey. *Journal of Chemical Education* **1964**, 41 (2), 105.

[25] Sun, X. D.; Fan, M. G.; Meng, X. J.; Knobbe, E. T., Acidichromic effects in spiro(1,3,3-trimethylindolo-2,3'-naphth[1,2-b]-1,4-oxazine) a photochromic compound I. Absorption characteristics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, 102 (2), 213-216.

[26] Boyle, R., *Experimenta et considerationes de coloribus* **1680**, 84-95.

[27] Fontana, F., *Journal de Physique* **1775**, 6, 280.

[28] Abdinejad, T.; Zamanloo, M. R.; Alizadeh, T.; Mahmoodi, N. O.; Pouran, S. R., Photochromic and Electrochromic Diimide Synthesized Simply from Inexpensive Compounds: A Multidisciplinary Experiment for Undergraduate Students. *Journal of Chemical Education* **2018**, 95 (9), 1642-1647.

[29] Merino, E.; Ribagorda, M., Control over molecular motion using the cis-trans photoisomerization of the azo group. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, 8, 1071-1090.

[30] Monk, P. M.; Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R., *Electrochromism: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons: 2008; p 1-203.

[31] Li, J.; Speyer, G.; Sankey, O. F., Conduction switching of photochromic molecules. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **2004**, 93 (24).

[32] Durr, H.; Bouas-Laurent, H., *Photochromism: molecules and systems*. Elsevier: 2003.

[33] Muller, P., Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). *Pure Appl. Chem.* **1994**, 66 (5), 1077-1184.

[34] Wittke, G., Reactions of phenolphthalein at various pH values. *Journal of Chemical Education* **1983**, 60 (3), 239.

[35] ter Meer, E., Ueber dinitroverbindungen der Fettreihe. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1876**, 181 (1), 1-22.

[36] Fritzsche, J., Ueber die festen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers. *Journal für praktische Chemie* **1866**, 97 (1), 290-303.

[37] Hirshberg, Y., *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **1950**, 231, 903.

[38] Barachevsky, V., Photochromic quinones. In *Organic photochromic and thermochromic compounds*, Springer: 2002; pp 267-314.

[39] Heller, H. G., Photochromics for the Future. In *Electronic Materials: From Silicon to Organics*, Miller, L. S.; Mullin, J. B., Eds. Springer US: Boston, MA, 1991; pp 471-483.

[40] Barachevsky, V. A., Synthetic and natural organic photochromic systems for optic application. *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY* **1999**, 1.

[41] Yokoyama, Y., Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (5), 1717-1740.

[42] Irie, M., Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds. Springer US: Boston, MA, 2002; pp 207-222.

[43] Bertelson, R. C., Spiropyran. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds. Springer US: Boston, MA, 2002; pp 11-83.

[44] Zhang, G. F.; Chen, T.; Li, C.; Gong, W. L.; Aldred, M. P.; Zhu, M. Q., Spiropyran-Based Molecular Photoswitches. *CHINESE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY* **2013**, 33 (5), 927-942.

[45] Maeda, S., Spirooxazines. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds. Springer US: Boston, MA, 2002; pp 85-109.

[46] Mortimer, R. J., Electrochromic materials. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26 (3), 147-156.

[47] Mortimer, R. J., Organic electrochromic materials. *Electrochim. Acta* **1999**, 44 (18), 2971-2981.

[48] Rosseinsky, D. R.; Mortimer, R. J., Electrochromic systems and the prospects for devices. *Adv. Mater.* **2001**, 13 (11), 783-793.

[49] Camurlu, P., Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. *RSC Advances* **2014**, 4 (99), 55832-55845.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

- [50] Qu, H.-Y.; Primetzhofer, D.; Arvizu, M. A.; Qiu, Z.; Cindemir, U.; Granqvist, C. G.; Niklasson, G. A., Electrochemical rejuvenation of anodically coloring electrochromic nickel oxide thin films. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9 (49), 42420-42424.
- [51] Cao, K.; Shen, D. E.; Österholm, A. M.; Kerszulis, J. A.; Reynolds, J. R., Tuning color, contrast, and redox stability in high gap cathodically coloring electrochromic polymers. *Macromolecules* **2016**, 49 (22), 8498-8507.
- [52] Kraft, A., *The History of Prussian Blue*. 2019; p 1-313.
- [53] Bartoll, J. In *The early use of Prussian blue in paintings*, Proceedings of the 9th International Conference on NDT of Art, 2008.
- [54] Deb, S., Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine* **1973**, 27 (4), 801-822.
- [55] Lu, H. N.; Shen, Y.; Gu, F.; Zheng, F.; Ying, Q.; Zhang, J. C.; Ieee, Preparation and Photoelectrical properties of poly(phenylethanone)-Zinc phthalocyanine derivative. In *2009 LASERS & ELECTRO-OPTICS & THE PACIFIC RIM CONFERENCE ON LASERS AND ELECTRO-OPTICS, VOLS 1 AND 2*, 2009; pp 818-819.
- [56] Bockman, T.; Kochi, J., Isolation and oxidation-reduction of methylviologen cation radicals. Novel disproportionation in charge-transfer salts by X-ray crystallography. *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, 55 (13), 4127-4135.
- [57] Monk, P. M. S., Comment on: 'Dimer formation of Viologen Derivatives and their electrochromic Properties'. *DYES AND PIGMENTS* **1998**, 39 (2), 125-128.
- [58] Sprutta, N.; Siczek, M.; Latos-Grażyński, L.; Pawlicki, M.; Szterenber, L.; Lis, T., Dioxadiazuliporphyrin: A Near-IR Redox Switchable Chromophore. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, 72 (25), 9501-9509.
- [59] Kraft, A.; Rottmann, M.; Heckner, K.-H., Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90 (4), 469-476.
- [60] Malekafzali Ardakan, A.; Sok, E.; Niemasz, J., Electrochromic glass vs. fritted glass: an analysis of glare control performance. *Energy Procedia* **2017**, 122, 343-348.
- [61] Kitagawa, D.; Nishi, H.; Kobatake, S., Photoinduced twisting of a photochromic diarylethene crystal. *Angewandte Chemie* **2013**, 125 (35), 9490-9492.
- [62] Beharry, A. A.; Woolley, G. A., Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chemical Society Reviews* **2011**, 40 (8), 4422-4437.
- [63] Frigoli, M.; Mehl, G. H., Multiple addressing in a hybrid biphotochromic system. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44 (32), 5048-5052.
- [64] Xiao, S.; Yi, T.; Zhou, Y.; Zhao, Q.; Li, F.; Huang, C., Multi-state molecular switches based on dithienylperfluorocyclopentene and imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline. *Tetrahedron* **2006**, 62 (43), 10072-10078.
- [65] Steen, J. D.; Duijnste, D. R.; Sardjan, A. S.; Martinelli, J.; Kortekaas, L.; Jacquemin, D.; Browne, W. R., Electrochemical Ring-Opening and-Closing of a Spiropyran. *The Journal of Physical Chemistry A* **2021**, 125 (16), 3355-3361.
- [66] Raymo, F. M.; Giordani, S., Signal Processing at the Molecular Level. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123 (19), 4651-4652.
- [67] Kortekaas, L.; Browne, W. R., The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (12), 3406-3424.
- [68] Kortekaas, L.; Chen, J.; Jacquemin, D.; Browne, W., Proton-stabilized photochemically reversible E/Z isomerization of spiropyrans. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 122 (24), 6423-6430.
- [69] Samat, A.; De Keukeleire, D.; Guglielmetti, R., Synthesis and spectrokinetic properties of photochromic spiropyrans. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1991**, 100 (9), 679-700.
- [70] Campredon, M.; Giusti, G.; Guglielmetti, R.; Samat, A.; Gronchi, G.; Alberti, A.; Benaglia, M., RADICAL IONS AND GERMANYLOXYAMINOXYLS FROM NITROSPIRO[INDOLINE-NAPHTHOPYRANS] - A COMBINED ELECTROCHEMICAL AND EPR STUDY. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-PERKIN TRANSACTIONS 2* **1993**, (11), 2089-2094.
- [71] Ivashenko, O.; van Herpt, J. T.; Rudolf, P.; Feringa, B. L.; Browne, W. R., Oxidative electrochemical aryl C-C coupling of spiropyrans. *Chem. Commun.* **2013**, 49 (60), 6737-6739.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

- [72] 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.
- [73] Browne, W. R.; Feringa, B. L., Light and redox switchable molecular components for molecular electronics. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **2010**, *64* (6), 398-403.
- [74] Browne, W. R.; de Jong, J. J.; 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. *Chemistry—A European Journal* **2005**, *11* (21), 6414-6429.
- [75] Browne, W. R.; de Jong, J. J.; 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. *Chemistry—A European Journal* **2005**, *11* (21), 6430-6441.
- [76] Fischer, E.; Hirschberg, Y., *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522-4524.
- [77] Shachkus, A. A.; Degutis, Y. A.; Urbonavichyus, A. G., Synthesis and study of 5a,6-dihydro-12H-indolo[2,1-b][1,3]-benzoxazines. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1989**, *25* (5), 562-565.
- [78] Schmitt, E., Indolenine dyes. *Germany Patent DE2064881* **1972**.
- [79] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Properties and applications of indolinoxazolidines as photo-, electro-, and acidochromic units. In *Photon-working switches*, Springer: 2017; pp 69-91.
- [80] Zaitseva, E.; Prokhoda, A.; Kurkovskaya, L.; Shifrina, R.; Kardash, N.; Drapkina, D.; Krongauz, V., Photochromy of organic substances. VI. Preparation of N-methacryloylhydroxyethyl derivatives of indoline spiropyrans. *Khim Geterotsik l* (10) **1973**, 1362.
- [81] Schmitt, E., Basic Indole dyes. *Germany Patent DE2064882* **1972**.
- [82] Yamashita, A., *Patent FR2293024* **1975**.
- [83] Yamashita, A., Color display device *Patent US4003633* **1977**.
- [84] Hayami, M.; Torikoshi, S., Color-changing compounds. DE2541666A1: 1976.
- [85] Bertelson, R., Organic photochromic and thermochromic compounds. *Plenum Press, New York* **1999**, 11.
- [86] Robinson, B., The Fischer Indole Synthesis. *Chemical reviews* **1963**, *63* (4), 373-401.
- [87] Sevez, G.; Gan, J.; Delbaere, S.; Vermeersch, G.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Pozzo, J.-L., Photochromic performance of a dithienylethene-indolinoxazolidine hybrid. *Photochemical & Photobiological Sciences* **2010**, *9* (2), 131-135.
- [88] Bartnik, R.; Mloston, G.; Cebulska, Z., Synthesis and Chain-ring Tautomerism of 1-(2-hydroxyethyl)-3, 3-dimethyl-3H-indole Derivative Cyanine dyes. *Chem. Stosow* **1990**, *34*, 3-4.
- [89] Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Castet, F.; Ducasse, L.; Champagne, B., Acido- and phototriggered NLO properties enhancement. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (22), 11139-11150.
- [90] Mancois, F.; Pozzo, J. L.; Pan, J.; Adamietz, F.; Rodriguez, V.; Ducasse, L.; Castet, F.; Plaquet, A.; Champagne, B., Two-way molecular switches with large nonlinear optical contrast. *Chemistry* **2009**, *15* (11), 2560-71.
- [91] Zheng, Y.; Meana, Y.; Mazza, M. M.; Baker, J. D.; Minnett, P. J.; Raymo, F. i. M., Fluorescence Switching for Temperature Sensing in Water. *Journal of the American Chemical Society* **2022**, *144* (11), 4759-4763.
- [92] Guerrin, C.; Szalóki, G. r.; Berthet, J. r. m.; Sanguinet, L.; Orío, M.; Delbaere, S., Indolinoxazolidine acido- and photochromic system investigated by nmr and density functional theory calculations. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (17), 10409-10419.
- [93] Sanguinet, L.; Berthet, J.; Szalóki, G.; Alévêque, O.; Pozzo, J.-L.; Delbaere, S., 13 metastable states arising from a simple multifunctional unimolecular system. *Dyes and Pigments* **2017**, *137*, 490-498.
- [94] Szalóki, G. r.; Alévêque, O.; Pozzo, J.-L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A versatile switchable unit. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [95] Dongsheng, W.; Xingchen, Q.; Haiquan, Z.; Yonghao, Z., *CN110117439A* **2019**.
- [96] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (8), 3949-3956.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

- [97] Fong, D.; Yeung, J.; Meichsner, E.; Adronov, A., Reactive, Aqueous-Dispersible Polyfluorene-Wrapped Carbon Nanotubes Modulated with an Acidochromic Switch via Azide-Alkyne Cycloaddition. *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, *1* (4), 797-803.
- [98] Kawami, S.; Yoshioka, H.; Nakatsu, K.; Okazaki, T.; Hayami, M., X-Ray Structures of Electrochromic Compounds. Colorless 3,3-Dimethyl-2-(p-dimethylaminostyryl)indolino-[1,2-b]oxazoline and Colored 2-(p-Dimethylaminostyryl)-1-hydroxyethyl-3,3-dimethylindolinium Bromide. *Chem. Lett.* **1987**, *16* (4), 711-714.
- [99] Sertova, N.; Nunzi, J. M.; Petkov, I.; Deligeorgiev, T., Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *112* (2), 187-190.
- [100] Szaloki, G.; Aleveque, O.; Pozzo, J. L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A Versatile Switchable Unit. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [101] Szaloki, G.; Sanguinet, L., Properties and Applications of Indolinoxazolidines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. In *PHOTON-WORKING SWITCHES*, 2017; pp 69-91.
- [102] Bartnik, R.; Lesniak, S.; Mloston, G.; Zielinski, T.; Gebicki, K., Cationic Dye Derivatives of 1-(2-hydroxyethyl)-2-styryl-3,3-dimethyl-3H-indole. *Chem. stosow* **1990**, *34*, 3-4.
- [103] Mançois, F.; Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Ducasse, L.; Castet, F., Acido-triggered nonlinear optical switches: Benzazolo-oxazolidines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (33), 9795-9802.
- [104] Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Castet, F.; Ducasse, L.; Maury, E.; Soulié, J.; Mançois, F.; Adamietz, F., Acidoswitchable NLO-phores: Benzimidazolo [2, 3-b] oxazolidines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (22), 10672-10682.
- [105] Aidibi, Y.; Guerrin, C.; Alévêque, O.; Leriche, P.; Delbaere, S.; Sanguinet, L., BT-2-BOX: An Assembly toward Multimodal and Multilevel Molecular System Simple as a Breeze. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (18), 11823-11832.
- [106] Guerrin, C.; Aidibi, Y.; Sanguinet, L.; Leriche, P.; Aloise, S.; Orio, M.; Delbaere, S., When Light and Acid Play Tic-Tac-Toe with a Nine-State Molecular Switch. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (48), 19151-19160.
- [107] Aidibi, Y.; Beaujean, P.; Quertinmont, J.; Stiennon, J.; Hodée, M.; Leriche, P.; Berthet, J.; Delbaere, S.; Champagne, B.; Sanguinet, L., A molecular loaded dice: When the π conjugation breaks the statistical addressability of an octastate multimodal molecular switch. *Dyes and Pigments* **2022**, 110270.
- [108] Aidibi, Y. Development of multi-modal and multi-level molecular systems. Angers, 2019.
- [109] Aidibi, Y.; Beaujean, P.; Quertinmont, J.; Stiennon, J.; Hodée, M.; Leriche, P.; Berthet, J.; Delbaere, S.; Champagne, B.; Sanguinet, L., A molecular loaded dice: When the π conjugation breaks the statistical addressability of an octastate multimodal molecular switch. *Dyes and Pigments* **2022**, *202*, 110270.
- [110] Bunce, N. J.; Pilon, P.; Ruzo, L. O.; Sturch, D. J., Electron transfer on photolysis of 1-chloronaphthalene in alkane solvents. *The Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41* (18), 3023-3025.
- [111] Ohashi, M.; Tsujimoto, K., Amine assisted photodechlorination of 4-chlorobiphenyl. a comment on the mechanism. *Chem. Lett.* **1983**, *12* (4), 423-426.
- [112] Chesta, C.; Cosa, J.; Previtali, C., The N, N-dimethylaniline-photosensitized dechlorination of chlorobenzenes. *Journal of photochemistry* **1986**, *32* (2), 203-215.
- [113] Kawami, S., H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Okazaki and M. Hayami. *Chem. Lett* **1987**, 711.
- [114] Szalóki, G. r.; Sevez, G.; Berthet, J.; Pozzo, J.-L.; Delbaere, S., A simple molecule-based octastate switch. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (39), 13510-13513.
- [115] Komissarov, V. N.; Kharlanov, V. A.; Ukhin, L. Y.; Minkin, V. I., *Dokl. Phys. Chem.* **1988**, *301*, 692.
- [116] Zhi, J. F.; Baba, R.; Fujishima, A., An electrochemical study of some spirobenzopyran derivatives in dimethylformamide. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1996**, *100* (11), 1802-1807.
- [117] Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Streubel, R., π -Electron Redox Systems of Heavier Group 15 Elements. *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* **2016**, 563-578.
- [118] Hadji, R.; Szalóki, G.; Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L., The stepwise oxidation of indolino [2, 1-b] oxazolidine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *749*, 1-9.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

- [119] L'Oréal.; Seemuller, J. R.; Pigerol, C., Processes and compositions for dyeing hair and similar fibres. *US3194734A* **1982**.
- [120] Yamashita, A.; Hayami, M., Styryl-like compounds showing a color-developing and bleaching behavior with improved stability and prolonged lifetime. *US4380629A* **1983**.
- [121] L'Oréal, Use of a tinctorial composition in a medium, comprising styrylic or iminic type dye compounds, for coloring keratinous fibers. *FR2888747A1* **2007**.
- [122] Sheng, L.; Li, M. J.; Zhu, S. Y.; Li, H.; Xi, G.; Li, Y. G.; Wang, Y.; Li, Q. S.; Liang, S. J.; Zhong, K.; Zhang, S. X. A., Hydrochromic molecular switches for water-jet rewritable paper. *Nature Communications* **2014**, *5*.
- [123] Hattori, N.; Saigusa, K., Liquid crystal composition and liquid crystal display device. *US20130062560A1* **2010**.
- [124] Yamashita, A.; Hayami, M., Colour display device capable of displaying a change of colour upon application of external stimuli. *GB1522174A* **1978**.
- [125] Tomasulo, M.; Deniz, E.; Alvarado, R. J.; Raymo, F. M., Photoswitchable fluorescent assemblies based on hydrophilic BODIPY–spiropyran conjugates. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (21), 8038-8045.
- [126] Tomasulo, M.; Sortino, S.; Raymo, F. M., Amplification of the coloration efficiency of photochromic oxazines. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (4), 832-835.
- [127] Guo, X.; Zhang, D.; Zhou, Y.; Zhu, D., Synthesis and spectral investigations of a new dyad with spiropyran and fluorescein units: toward information processing at the single molecular level. *The Journal of organic chemistry* **2003**, *68* (14), 5681-5687.
- [128] Qi, Q.; Fang, X.; Liu, Y.; Zhou, P.; Zhang, Y.; Yang, B.; Tian, W.; Zhang, S. X.-A., A TPE-oxazoline molecular switch with tunable multi-emission in both solution and solid state. *RSC advances* **2013**, *3* (38), 16986-16989.
- [129] Li, C.; Gong, W.-L.; Hu, Z.; Aldred, M. P.; Zhang, G.-F.; Chen, T.; Huang, Z.-L.; Zhu, M.-Q., Photoswitchable aggregation-induced emission of a dithienylethene–tetraphenylethene conjugate for optical memory and super-resolution imaging. *RSC advances* **2013**, *3* (23), 8967-8972.
- [130] Khan, R. U.; Kwon, O. P.; Tapponnier, A.; Rashid, A. N.; Günter, P., Supramolecular ordered organic thin films for nonlinear optical and optoelectronic applications. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (2), 180-188.
- [131] Coe, B. J., Molecular materials possessing switchable quadratic nonlinear optical properties. *Chemistry—A European Journal* **1999**, *5* (9), 2464-2471.
- [132] Bondu, F.; Hadji, R.; Szalóki, G. r.; Alévêque, O.; Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Cavagnat, D.; Buffeteau, T.; Rodriguez, V., Huge electro-/photo-/acidoinduced second-order nonlinear contrasts from multiaddressable indolinoxazolodine. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (22), 6758-6765.
- [133] Aidibi, Y.; Allain, M.; El-Ghayoury, A.; Leriche, P.; Sanguinet, L., Elaboration of multimodal ligands based on BOX units: Toward full zinc release in Zn (II) complexes by external stimulation. *Dyes and Pigments* **2021**, *193*, 109476.
- [134] Sanguinet, L.; Delbaere, S.; Berthet, J.; Szalóki, G.; Jardel, D.; Pozzo, J. L., Dithienylethene-Based Gated Ambichromic Dyads. *Advanced Optical Materials* **2016**, *4* (9), 1358-1362.
- [135] Hadj Mohamed, S.; Quertinmont, J.; Delbaere, S. p.; Sanguinet, L.; Champagne, B., Assessing the structure of octastate molecular switches using ¹H NMR density functional theory calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (3), 1800-1808.
- [136] Quertinmont, J.; Beaujean, P.; Stiennon, J.; Aidibi, Y.; Leriche, P.; Rodriguez, V.; Sanguinet, L.; Champagne, B., Combining benzazolo-oxazolidine twins toward multi-state nonlinear optical switches. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125* (15), 3918-3931.
- [137] Murov, S.; Carmichael, I.; Hug, G., Handbook of Photochemistry. Marcel Decker. Inc., New York **1973**, 124.

Chapitre 1 : Généralités et usages des dérivés Benzazolo-oxazolidine en tant qu'interrupteurs multi-modes

Chapitre 2 : Influence du système π - conjugué sur les propriétés de commutation

I) Introduction

Comme mentionné précédemment, le développement de nouveaux interrupteurs moléculaires photo-activables représente un intérêt particulier notamment en électronique organique et constitue un domaine important de la recherche sur les systèmes multi-adressables. Si à l'heure actuelle les azobenzènes^[1] et les diaryléthènes^[2] sont parmi les familles de photochromes les plus largement étudiées, notre équipe s'est engagée depuis plusieurs années dans le développement de systèmes multi-modes à base de motif benzazolo-oxazolidine (**BOX**). Malheureusement, comme la plupart des photochromes, ces composés sont pour l'instant uniquement activables à l'aide d'une irradiation UV, typiquement à 254 nm,^[3, 4] ce qui représente une limitation à leur utilisation pour de nombreuses applications. Moduler la longueur d'onde d'activation de ces systèmes représente donc un challenge d'envergure.

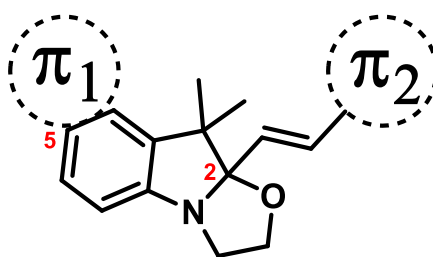


Figure 53 : Représentation d'une unité BOX avec les positions 2 et 5

Si diverses voies peuvent être envisagées pour atteindre cet objectif, la première approche consiste à apporter diverses modifications structurales sur le motif BOX de départ comme par exemple l'insertion d'un motif électrodonneur ou encore l'extension du système π -conjugué, que ce soit à partir du système π adjacent en position 2 ou bien du motif indoline en lui-même (Figure 53). Certaines de ces modifications structurales sont effectivement connues pour influencer sur les propriétés photochromiques du système. En effet, des études antérieures réalisées au laboratoire ont montré que l'ouverture photo-induite par une irradiation UV (254 nm) est d'autant plus efficace que le système π adjacent en position 2 est riche en électron. Une photo-conversion complète du système est effectivement obtenue lorsque ce dernier est constitué d'une unité styrilique substituée en *para* par un groupement diméthylamino, alors que l'emploi de chlorobenzène comme photosensibilisateur est nécessaire quand cette dernière est

substituée par un groupement méthoxy.^[5-7] Cependant, dû à l'hybridation sp^3 du carbone en position 2 qui induit une rupture de conjugaison entre les deux parties de la molécule, cette modification structurale n'a que très peu d'influence sur le spectre d'absorption des systèmes sous leur forme fermée et donc ne permet pas de moduler efficacement les longueurs d'ondes utilisables pour induire la photo-conversion du système. De la même façon, la modification de l'hétérocycle indoline par la substitution du carbone *gem*-diméthyle par un hétéroatome tel qu'un soufre ou bien un azote a également été explorée.^[8, 9] Dans ce dernier cas, l'ouverture spontanée du cycle oxazolidine est observée dans les solvants polaires sans qu'aucune irradiation lumineuse ne soit nécessaire. Résultant vraisemblablement d'une plus forte stabilisation de la charge positive par mésomérie que dans leurs analogues indolino, cette conversion spontanée ne permet pas l'observation des propriétés photochromiques des dérivés de benzothiazolo- et benzimidazolo-oxazolidine.

Dans ce contexte, nous avons choisi de développer une première approche inédite consistant à étendre le système π -conjugué du côté de la partie indoline et à en étudier l'impact sur les propriétés de commutation des unités BOX (Figure 54). En effet, l'extension de ce système π conjugué devrait conduire logiquement à un déplacement bathochrome du spectre d'absorption et donc à une augmentation de la longueur d'onde d'activation de la BOX. Inversement, cette extension peut également permettre une forte stabilisation de la forme fermée de la benzazolo-oxazolidine au détriment de sa forme ouverte, et donc conduire à une perte, notamment, des propriétés photochimiques.

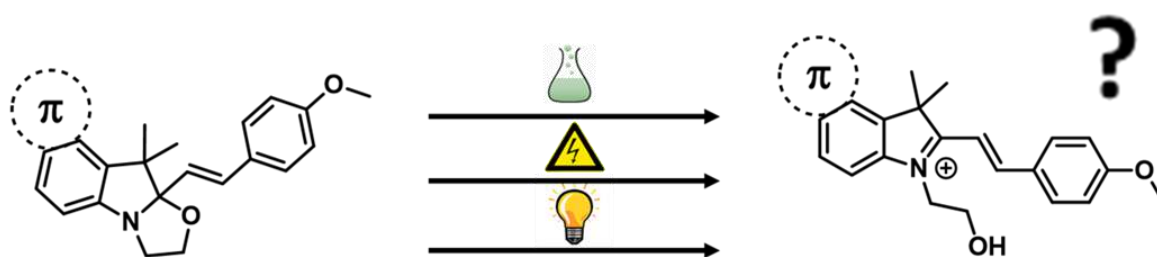


Figure 54 : Schéma représentant un motif BOX étendu par un système π -conjugué et ses propriétés d'interconversion (acido-, électro- et photochromiques)

Dans ce contexte, après la description détaillée de la synthèse des molécules à système π -étendu ciblées, ce chapitre détaille les caractérisations menées afin d'étudier les propriétés d'interconversion entre forme fermée et ouverte (spectroscopie d'absorption UV-Visible, spectroscopie RMN

voltammétrie cyclique). Enfin, les résultats expérimentaux obtenus sont rationalisés à l'aide de calculs théoriques DFT et TD-DFT.

II) Synthèse

Afin d'obtenir des composés présentant une extension du système π -conjugué de l'indoline, deux approches synthétiques peuvent être envisagées (Figure 55) : l'extension π peut être introduite avant ou après la genèse du système hétérocyclique.

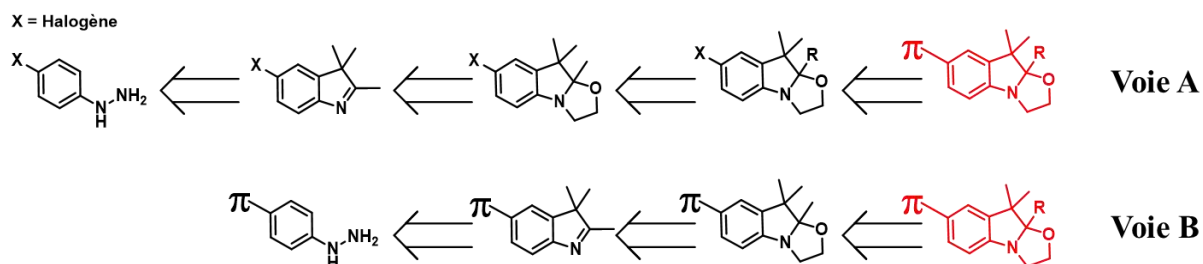


Figure 55 : Les deux stratégies de synthèse des benzazolo-oxazolidines à système π -étendu

La première approche, (voie A, Figure 55), consiste en une extension du système π conjugué par un greffage palladocatalysé (réaction de Stille, Suzuki...) sur une BOX déjà constituée et fonctionnalisée en conséquence. A notre connaissance, le seul exemple reporté dans la littérature concerne la synthèse d'un dimère de BOX par couplage de Suzuki entre une BOX préalablement bromée en position 5 et une autre fonctionnalisée par un ester boronique également en position 5.^[10] S'il est effectivement possible d'obtenir le dimère souhaité par cette voie, il est important de noter qu'en raison des nombreuses étapes de synthèse impliquées et de difficultés de purification, ce dernier n'est isolé qu'avec un très faible rendement (29%).

Permettant potentiellement de limiter ces difficultés de purification, la deuxième approche (voie B, Figure 55) apparaît plus simple et consiste à adapter une synthèse "classique" des benzazolo-oxazolidines à partir d'indoles préalablement fonctionnalisés comme par exemple un benzoindole. Pour préparer ce dernier selon la méthode de Fischer,^[11] la synthèse des hydrazines correspondantes à partir d'amines primaires aromatiques doit être réalisée au préalable. Une fois l'indole obtenu, une étape de quaternarisation avec le 2-iodoéthanol donne accès au sel d'indoléninium qui est alors traité par une base pour générer le cycle oxazolidine. Enfin, une dernière étape implique la condensation de l'indolino-

oxazolidine avec un aldéhyde aromatique^[12] pour former la benzazolo-oxazolidine étendue correspondante (Figure 55 (B)).

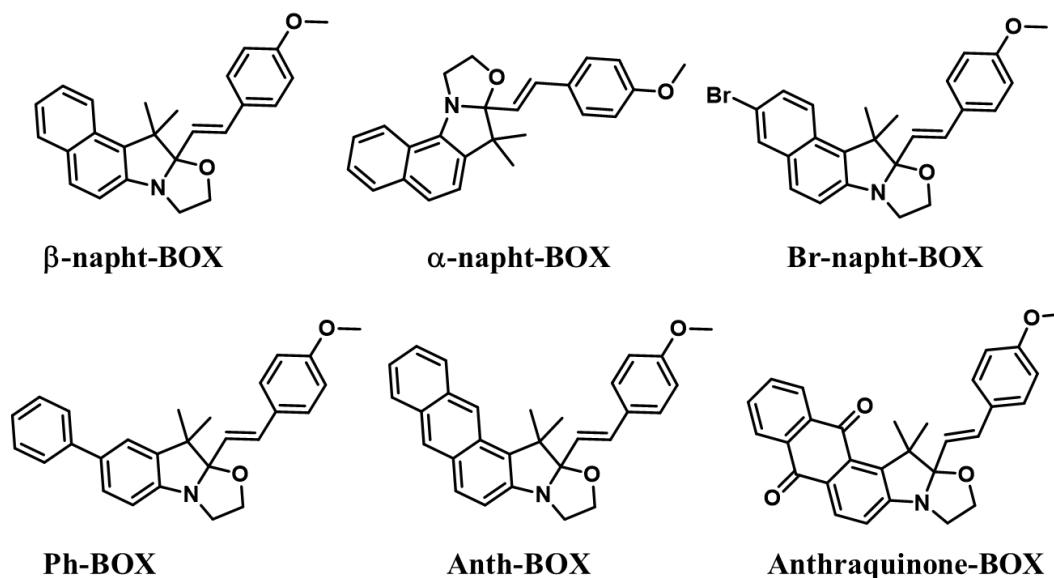


Figure 56: Molécules étendues envisagées

Afin de vérifier l'intérêt de l'extension du système π -conjugué côté indoline pour la modulation de la longueur d'onde d'absorption de nos composés, la synthèse et l'étude d'une première série de systèmes a été menée (Figure 56). Si de multiples possibilités d'extension du système π conjugué de l'indoline peuvent être envisagées, nous nous sommes concentrés sur la modulation du système π par l'incorporation d'un nombre croissant de groupes phényles fusionnés ou non tout en conservant un système adjacent introduit en position 2 identique (p-méthoxystyryl). La synthèse de ces composés suivant la voie B, *a priori* plus facile à mettre en œuvre et bien maîtrisée au laboratoire, est décrite ci-après et démarre donc par la synthèse des hydrazines correspondantes.^[13-19]

a. Synthèse des hydrazines

La préparation des dérivés de indolino-oxazolidine est réalisée à partir d'hydrazines aromatiques qui ont été synthétisées au laboratoire en partant des amines correspondantes. Plusieurs synthèses de sels de 2-arylhydrazine possédant des systèmes π conjugués étendus sont déjà reportées dans la littérature.^[16-19] La plupart de ces approches reposent sur une diazotation de l'amine primaire par du nitrite de sodium (NaNO_2) en solution aqueuse en milieu fortement acide (HCl). Le sel de diazonium

formé dans ces conditions est alors réduit par du chlorure d'étain (SnCl_2) pour conduire à l'hydrazine correspondante (Figure 57).

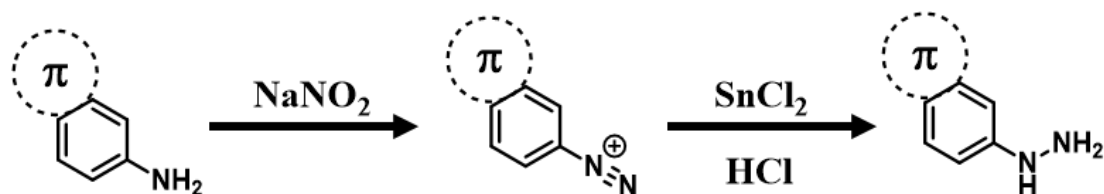


Figure 57 : Schéma de synthèse de l'hydrazine

Malheureusement, la stricte reproduction des conditions réactionnelles décrites dans la littérature conduit à des mélanges complexes à purifier/utiliser et ne permet pas l'obtention des cibles. De nombreux essais ont donc été réalisés afin de mettre en place une méthodologie permettant d'obtenir les sels d'hydrazine de manière plus reproductible. Lors de nos premiers essais, nous avons pu constater que l'addition de la solution de nitrite de sodium dans le milieu réactionnel conduit à une élévation de température et entraîne la formation de sous-produits indésirables compliquant la purification. En effet, la stabilité thermique des sels de diazonium, comme par exemple celle du chlorure de benzènediazonium dont la décomposition thermique conduit principalement en milieu aqueux à la formation du phénol correspondant, a été largement étudiée.^[20, 21] Afin de limiter cette évolution de température du milieu réactionnel, un strict contrôle de la vitesse d'addition est donc nécessaire tout particulièrement lorsque les quantités de réactifs mises en jeu sont importantes. Cette constatation est d'autant plus vraie que la stabilité thermique des sels de diazonium présentant un système aromatique diminue avec l'augmentation de la taille du système π conjugué.^[22, 23] Ainsi, en contrôlant la vitesse d'addition afin que la température du milieu réactionnel se maintienne à 0°C , il a été possible de synthétiser à partir des amines aromatiques de départ la plupart des hydrazines visées avec de bons rendements allant de 48 à 82% en fonction de la nature du substituant aromatique (Figure 58).

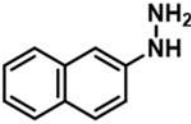
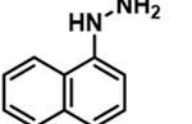
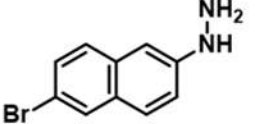
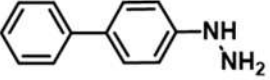
Hydrazines obtenues			
			
β -naphthylhydrazine 77%	α -naphthylhydrazine 48%	6-bromonaphthylhydrazine 79%	Biphényl-4-hydrazine 82%

Figure 58 : Tableau regroupant les hydrazines obtenues

Malheureusement, malgré nos efforts, les synthèses des 2-anthrylhydrazine, et 2-anthraquinonylhydrazine suivant notre procédure n'ont pas abouti. Ceci peut notamment s'expliquer par la très faible solubilité en milieu aqueux des sels d'ammonium correspondants qui prévient leur réaction avec le nitrite de sodium.

b. Synthèse des indoles

Une fois les hydrazines préparées, les indoles correspondants ont été synthétisés par réaction avec la méthyl-isopropylcétone dans l'acide acétique à reflux selon la méthode de Fischer^[11] dont le mécanisme est rappelé ci-dessous(Figure 59) :

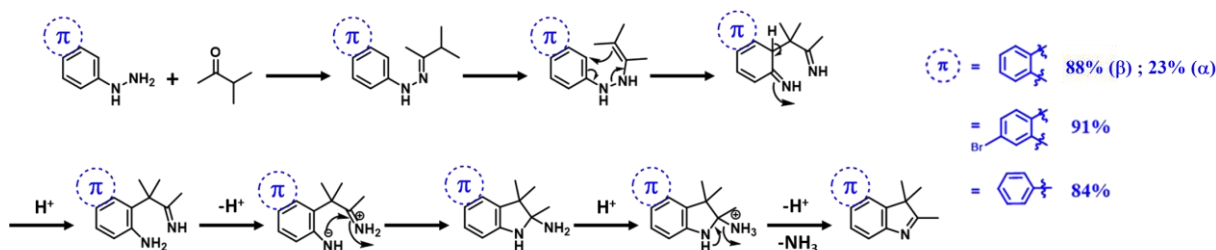


Figure 59 : Mécanisme réactionnel de synthèse de l'indole par la méthode de Fischer

Avec la majorité des hydrazines préparées précédemment, la réaction ne pose pas de problème et permet d'obtenir la plupart des indoles correspondants avec des rendements allant de 84 à 91%. Seul la α -naphthylhydrazine montre une réactivité différente dans nos conditions expérimentales (acide acétique, 130°C). En effet, en lieu et place de l'indole attendu, une huile noire visqueuse, correspondant à un mélange de sous-produits et qui rend la purification difficile à réaliser, est obtenue. Le remplacement des conditions opératoires par de plus douces (éthanol/acide sulfurique)^[24] permet de contourner partiellement cette difficulté mais n'aboutit à l'obtention de l'indole désiré qu'avec un

rendement modeste de 23%. Cette réactivité particulière de la α -naphtylhydrazine peut s'expliquer par la faible électrophilie des positions β par rapport aux positions α . Cette hypothèse est notamment supportée par la formation d'un seul isomère lors de l'utilisation de la 2-naphtylhydrazine. Dans nos conditions (acide acétique, 130°C), la réaction aboutit à isoler le 2,2,3-triméthylbenzo[*e*]indole avec un rendement de 88% sans que la formation du 2,3,3-triméthylbenzo[*f*]indole ne soit détectée. Si la préparation de ce dernier a été reportée dans la littérature grâce à des conditions plus douces (éthanol-acide sulfurique)^[24] en ce qui nous concerne, ce changement des conditions expérimentales aboutit comme précédemment à la formation unique du 2,2,3-triméthylbenzo[*e*]indole mais avec un rendement de 56% (Figure 60).

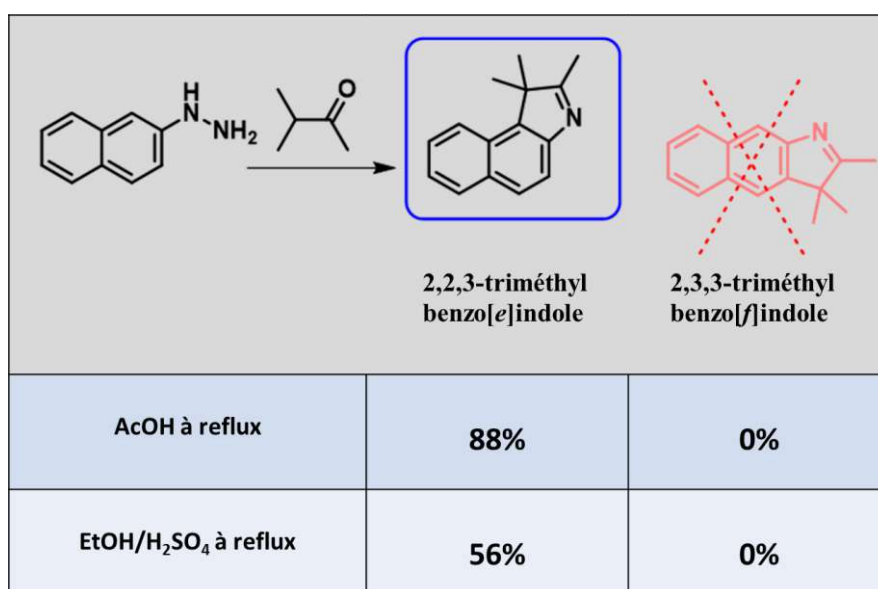


Figure 60 : Les deux isomères d'indoles générés de la β -naphtylhydrazine

De la même manière, les faibles variations de rendements observées en fonction de la nature de l'hydrazine peuvent s'expliquer par une variation d'électrophilie des positions impliquées. L'incorporation d'un atome de brome en position 6 du naphtyl aura alors logiquement tendance à augmenter l'électrophilie des positions α par effet mésomère en accord avec l'augmentation de rendement observée (91% vs 88%). A l'inverse, la présence d'un phényle comme substituant en position *méta* conduira à une baisse de rendement (84%) en accord avec sa constante de Brown de 0.109.^[25]

c. Formation du cycle oxazolidine

La formation des cycles oxazolidine à partir des indoles est obtenue en deux étapes successives. Une première étape de quaternarisation en présence de 2-iodoéthanol conduit aux sels d'indoléninium qui sont dans un second temps traités par une base pour aboutir aux cycles oxazolidine. Classiquement, cette quaternarisation est menée au reflux du toluène permettant ainsi de récupérer les sels d'indoléninium par simple filtration. Si c'est bien le cas avec le 2,3,3-triméthyl-5-phénylindole (75%), une huile est obtenue lors de l'utilisation du 2,2,3-triméthylbenzo[*e*]indole et du 7-bromo-2,3,3-triméthylbenzo[*e*]indole. Cette dernière, après extraction, traitement et purification, conduit aux sels d'indoléninium correspondants avec des rendements de 77% et 82% respectivement. En revanche, la quaternarisation du 2,3,3-triméthylbenzo[*g*]indole s'est quant à elle révélée impossible à obtenir malgré de nombreux essais. Si un manque de stabilité du produit peut toujours expliquer ce comportement, il est important de noter que des calculs *ab initio* montrent qu'avec une variation d'enthalpie libre de $\Delta G^\circ = 367$ kJ/mol la réaction de quaternarisation est moins thermodynamiquement favorable qu'avec l'autre isomère ($\Delta G^\circ = 344$ kJ/mol).

Enfin, la formation du cycle oxazolidine à partir des sels d'indoléninium préalablement préparés ne pose pas de problèmes particuliers. De manière classique, le traitement de ces derniers en suspension dans l'éther éthylique par une solution de soude permet l'obtention des dérivés indolino-oxazolidines souhaités avec de bons rendements allant de 69 à 74% (Figure 61).

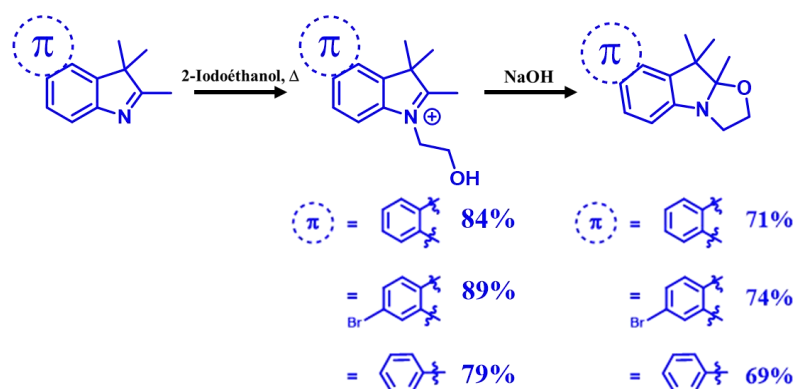


Figure 61 : Synthèse des trois indolino-oxazolidines à systèmes étendus

d. Formation des indolino-oxazolidines étendues

Connaissant l'impact important de la présence d'un système π conjugué en position 2 sur les propriétés photochimiques des dérivés BOX, nous avons décidé d'y insérer un groupement p-méthoxystyryl afin de faciliter la comparaison des propriétés des composés préparés entre eux mais aussi avec un système de référence, la 2-(p-méthoxystyryl)indolino[2.1-b]oxazolidine, notée plus simplement **BOX-PhOMe**, largement disponible au laboratoire et sujet d'études antérieures.^[26, 27]

Dans tous les cas, l'insertion du groupement p-méthoxystyryl a été menée en suivant la méthode sans-solvant (*cf* chapitre 1 section III-B) utilisée notamment pour la préparation de **BOX-PhOMe**.^[12] Ainsi, tous des dérivés BOX préparés ont été condensés avec l'anisaldéhyde sur silice à 100°C selon la méthode décrite par Szaloki et Sanguinet.^[12] Après purification, les molécules cibles ont été obtenues avec des rendements élevés allant de 76% à 81% (Figure 62).

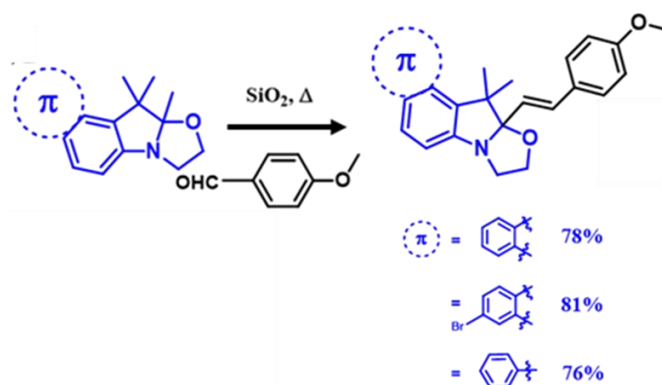


Figure 62 : Obtention des trois molécules cibles étendues

Bien évidemment, toutes les molécules à système π -conjugué obtenues ont été caractérisées par spectroscopie RMN. Comme le montre la figure 63, les principales caractéristiques des BOX en forme fermée sont clairement identifiées sur les spectres. A titre d'exemple, nous pouvons observer entre 3,5 et 3,75 ppm les multiplets caractéristiques des méthylènes du cycle oxazolidine confirmant que tous les systèmes sont sous leur forme fermée. De même, tous les spectres présentent un doublet entre 6,10 et 6,20 ppm présentant une constante de couplage vicinale de 16 Hz. Basé sur nos études précédentes, ce signal est assigné à un proton vinylique des ponts éthyléniques et qui confirme que tous les systèmes formés présentent une isomérisation *trans* de la double liaison carbone-carbone.

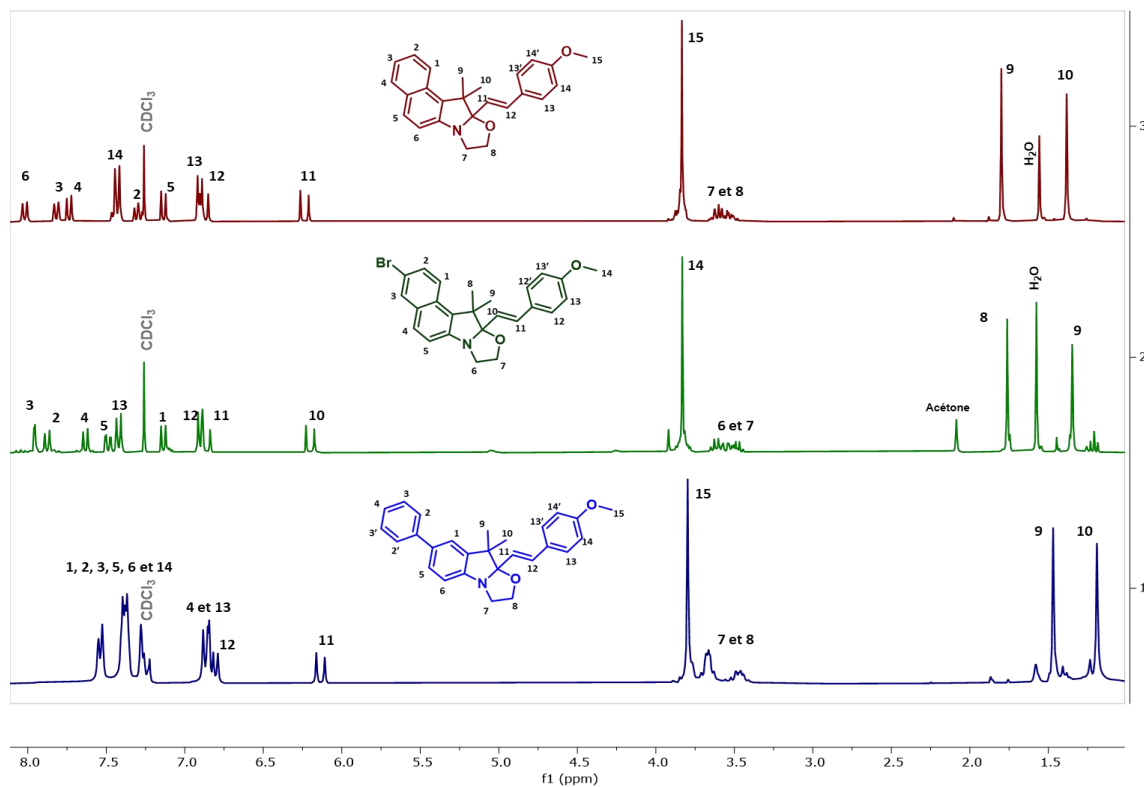


Figure 63 : Spectres RMN ^1H (300 MHz) des trois BOX étendues dans le chloroforme deutéré (CDCl_3)

En conclusion, après quelques aménagements synthétiques, trois des molécules ciblées présentant un système π conjugué étendu ont été obtenues à partir des amines primaires aromatiques de départ en quatre étapes avec des rendements globaux oscillant entre 44% et 55% (Figure 64).

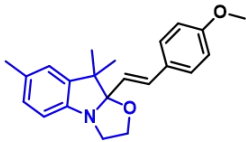
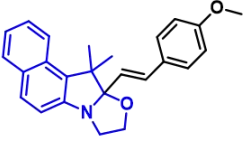
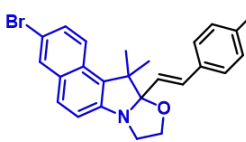
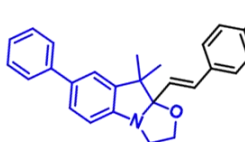
Référence	Augmentation du système π -conjugué		
			
BOX-PhOMe	Napht-BOX	Br-napht-BOX	Ph-BOX

Figure 64 : Différentes molécules synthétisées à système π étendu, avec la molécule de référence

III) Propriétés d'interconversion

Comme cité précédemment, le motif benzazolo-oxazolidine est connu pour présenter des propriétés d'interconversion acido-, électro- et photochromiques. Après synthèse, les caractérisations

physico-chimiques des 3 nouveaux dérivés de benzazolo-oxazolidines à système π -conjugué étendu préparés ont donc été réalisées. Si plusieurs techniques de caractérisation peuvent être employées pour étudier la conversion entre forme fermée et ouverte des unités BOX lors de l'application d'une stimulation extérieure, la spectroscopie UV-Visible apparaît comme une des techniques les plus pertinentes mais également comme la plus facile à mettre en œuvre. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux observés à partir de la molécule de référence afin d'évaluer l'influence de l'extension du système π -conjugué sur leurs propriétés physico-chimiques.

A. Propriétés acidochromiques

Les propriétés acidochromiques des molécules ont été les premières à être étudiées. Avant de décrire l'effet de l'ajout de l'acide sur l'évolution du spectre d'absorption des divers composés, nous avons pu observer la faible influence de la modification du système π -conjugué sur les propriétés optiques des formes fermées. En effet, toutes les molécules en forme fermée présentent des spectres d'absorption très similaires. Ils se caractérisent par une bande présente dans l'UV qui est spécifique à la forme fermée des BOX. Nous notons également, la présence d'une bande entre 350 nm et 450 nm dans les cas de **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX** (Figure 65). Cette dernière, caractéristique de la forme ouverte de la molécule, témoigne d'un équilibre dynamique dans l'acétonitrile entre les deux formes ouverte et fermée en accord avec les propriétés solvatochromiques des dérivés de BOX.^[5] Comme énoncé plus haut, l'influence de l'extension du système π -conjugué sur la longueur d'onde d'absorption maximale des formes fermées apparaît limitée avec des valeurs de 262 nm, 251 nm, 252 nm et 260 nm pour **BOX-PhOMe**, **napht-BOX**, **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX** respectivement (Figure 65).

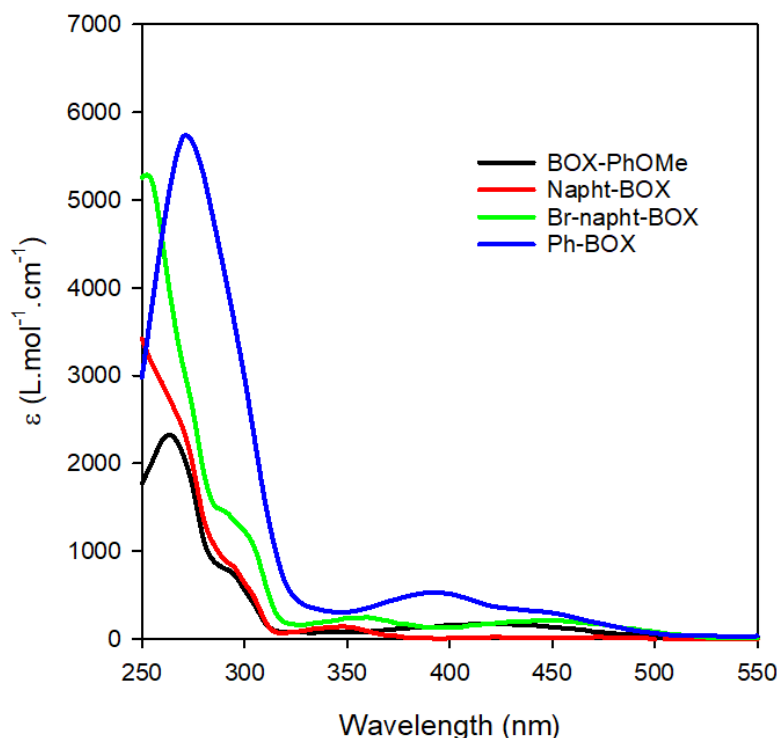


Figure 65 : Spectres UV-Visible des molécules sous leurs formes fermées dans l'ACN ($C=1 \times 10^{-4} M$)

De manière non intuitive, un très léger déplacement hypsochrome des maxima d'absorption de quelques nanomètres est observé avec l'extension du système π -conjugué. Cet effet est maximal lors du remplacement de l'indole par un benzoindole (~ 10 nm), alors que sa fonctionnalisation par un groupement phényle en position 5 n'a qu'un effet négligeable. Dans ce dernier cas, il est possible d'envisager un angle de torsion entre le phényle et l'indole qui limite la conjugaison des deux unités et permet d'expliquer ce comportement. Si les modifications structurales n'influent que très faiblement les longueurs d'onde d'absorption, à l'opposé, elles induisent un fort effet hyperchrome dans chaque cas. Ainsi **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX** présentent des coefficients d'extinction molaires quasiment deux fois plus élevés que la molécule de référence **BOX-PhOMe**.

En ce qui concerne les propriétés acidochromiques, l'ajout de HCl dans la solution conduit à l'apparition d'une coloration dans chaque cas et un état stationnaire est atteint après l'ajout d'un équivalent. Cette évolution du spectre d'absorption se caractérise par une diminution de la bande dans l'UV et l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible à 427 nm, 449 nm, 449 nm et 439 nm respectivement pour la molécule de référence, le **napht-BOX**, le **Br-napht-BOX** et le **Ph-BOX**. De même, la présence de points isobestiques nets est observée lors de la titration et atteste d'un équilibre

entre deux espèces. Bien évidemment, leurs positions varient légèrement avec la structure de la molécule. Par exemple pour le **naphth-BOX**, le spectre présente un point isobestique à 310 nm comparé à celui de la molécule de référence qui présente le même type de point à 309 nm. Par comparaison avec des études antérieures,^[3, 9] ce phénomène peut s'expliquer par l'ouverture du cycle oxazolidine qui conduit à la forme ouverte protonée de la BOX (Figure 66).

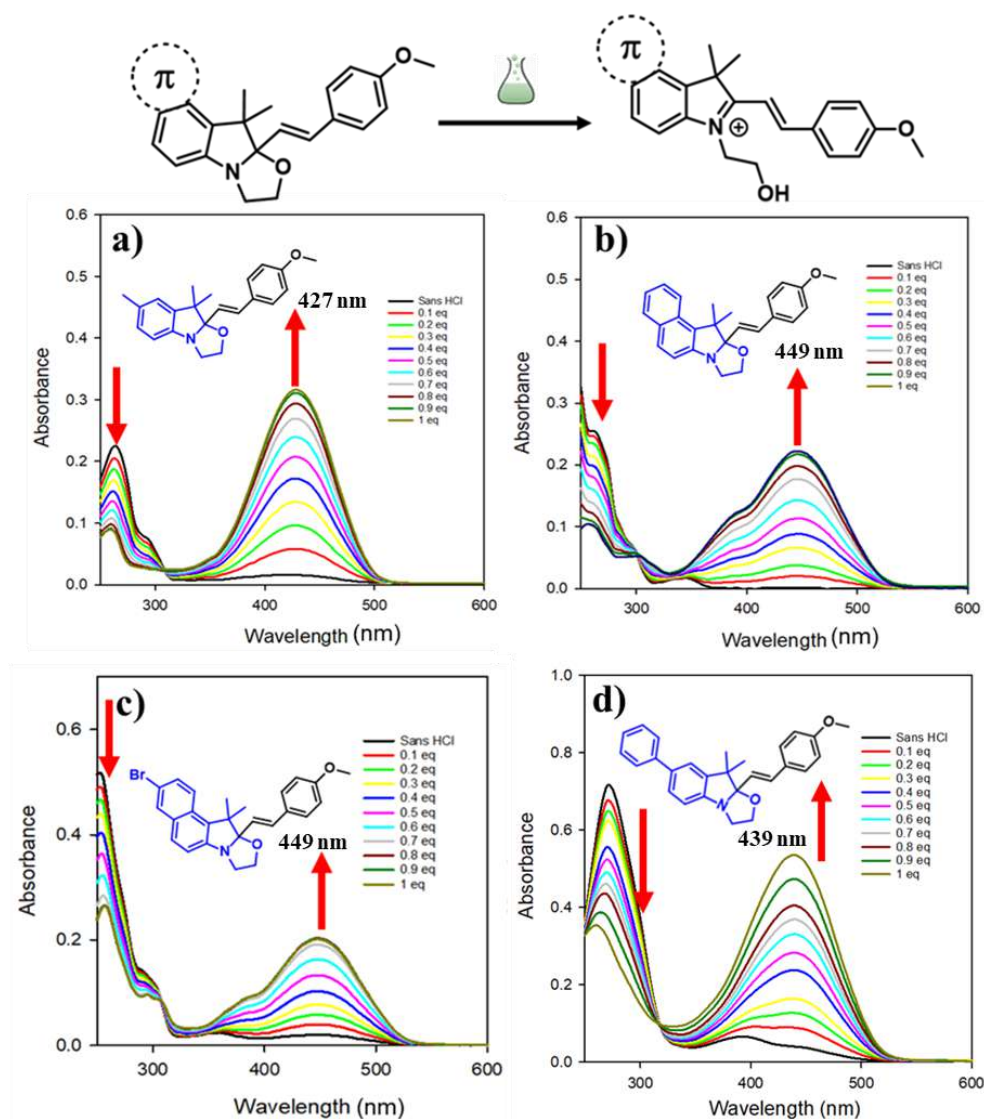


Figure 66 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **Napht-BOX** ($1.02 \times 10^{-4} M$), c) **Br-Napht-BOX** ($0.98 \times 10^{-4} M$), et d) **Ph-BOX** ($1.25 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN suite à l'addition successive de HCl

En effet, l'ouverture du cycle conduit à la génération d'un motif indoléninium électro-déficient et à l'établissement d'un système *push-pull* entre ce dernier et la terminaison méthoxyphényle riche en électrons de la molécule. Cette forme ouverte de la BOX, polaire et conjuguée, doit donc présenter logiquement un *bandgap* inférieur à celui de la forme fermée en accord avec le fort décalage

bathochromique de la longueur d'onde d'absorption expérimentalement observé. Nous pouvons également remarquer que l'extension du système π conjugué induit une bien plus grande variation des longueurs d'ondes d'absorption des systèmes en forme ouverte qu'en forme fermée. En raison d'une meilleure délocalisation des électrons, tous les composés préparés présentent un décalage de leur maxima d'absorption vers les faibles énergies par rapport à la BOX de référence. A titre d'exemple, les molécules **napht-BOX** et **Br-napht-BOX**, présentent la même longueur d'onde d'absorption maximum (449 nm) soit un déplacement bathochromique de 22 nm par rapport à **BOX-PhOMe**. Ce décalage bathochromique est moins important dans le cas de **Ph-BOX** (12 nm) ce qui peut être expliqué une nouvelle fois par un angle de torsion entre le phényle placé en position 5 et l'indolénine diminuant la planéité du système et par conséquent la conjugaison entre ces deux entités.

En résumé, l'extension du système π -conjugué n'affecte pas à proprement parler les propriétés acidochromiques des unités BOX. Ainsi, l'ajout dosé d'acide induit dans tous les cas l'ouverture du cycle oxazolidine et le passage de la forme fermée à la forme protonée ouverte. De plus, une conversion totale de tous les systèmes est obtenue après l'ajout d'un équivalent d'HCl montrant que l'extension du système π -conjugué ne perturbe pas fortement la basicité des molécules. Si les propriétés acidochromiques des BOX sont donc bien conservées, nous noterons que la modification des systèmes π conjugués ne perturbe que dans une faible mesure les longueurs d'onde d'absorption des systèmes sous leur forme fermée. Cette modification structurale apparaît donc inefficace en vue d'utiliser des rayonnements dans le proche UV pour induire la photo-ouverture du cycle oxazolidine. Néanmoins, elle induit une forte variation des coefficients d'extinction molaire notamment à 254nm, longueur d'onde traditionnellement utilisées, laissant présager une amélioration des propriétés photochromiques des systèmes. Ces dernières ont donc été étudiées par la suite.

B. Propriétés photochromiques

Bien que les processus photochromiques des indolino-oxazolidines soient encore peu étudiés, l'irradiation lumineuse reste jusqu'à ce jour une des stimulations les plus utilisées pour l'induction de l'ouverture du cycle oxazolidine de la BOX, et ceci en raison de ses applications potentielles

prometteuses.^[28] La première description de l'ouverture photo-induite d'une unité BOX par irradiation à 254 nm date de la fin du siècle par Petkov *et al.*^[4] Si cette photo-activité des BOX apparait prometteuse, elle souffre néanmoins de plusieurs limitations : ces molécules ne sont activables que sous lumière UV et leur ouverture reste lente. Dans ce contexte, l'augmentation du coefficient d'extinction molaire notamment à 254 nm via l'extension du système π conjugué pourrait conduire à une amélioration des cinétiques d'ouverture photo-induite.

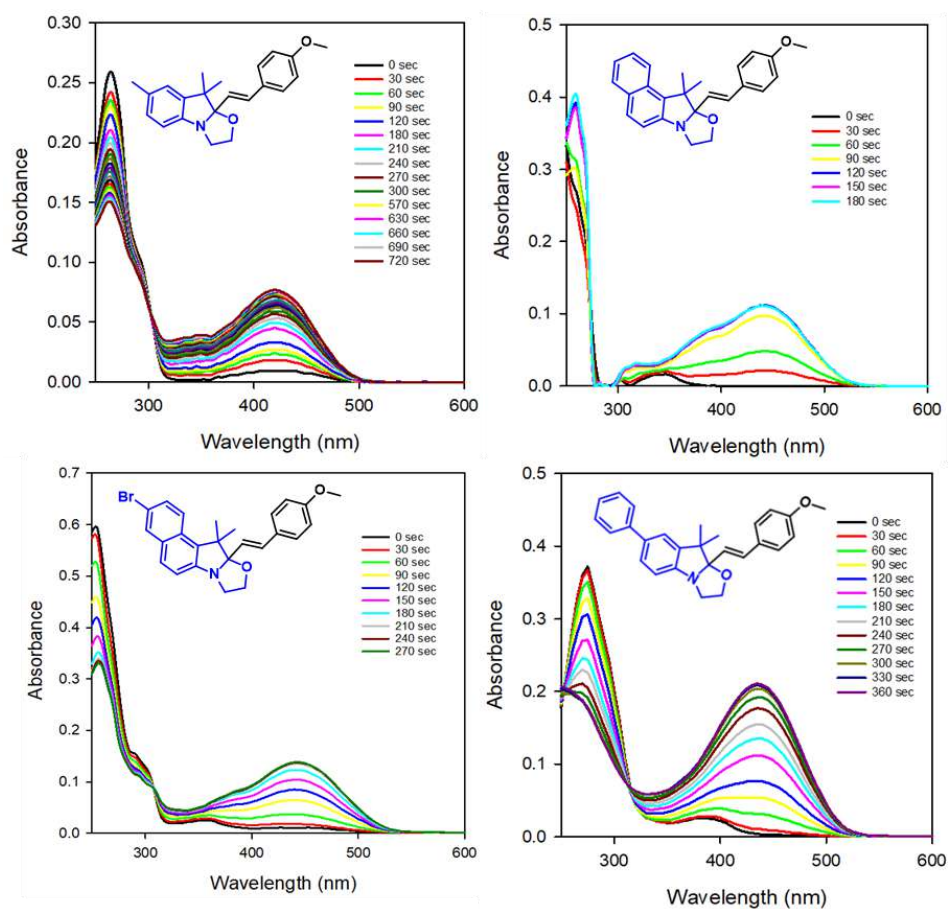


Figure 67 : Spectres UV-Visible dans l'ACN de **BOx-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), **Napht-BOx** ($1.02 \times 10^{-4} M$), **Br-Napht-BOx** ($0.98 \times 10^{-4} M$) et **Ph-BOx** ($1.01 \times 10^{-4} M$) en fonction du temps d'irradiation à 254 nm

Afin d'étudier leurs propriétés photochromiques, toutes les molécules préparées ont été irradiées à 254 nm dans l'acétonitrile. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de la molécule de référence **BOx-PhOMe**. Pour ce faire, afin de quantifier les variations spectrales éventuelles, après un temps fixe d'irradiation à l'aide d'une lampe mercure basse pression (254 nm, 8 Watts) généralement utilisée pour révéler les chromatographies sur couche mince, les spectres d'absorption sont enregistrés sur un spectrophotomètre standard, à des intervalles temporels réguliers.

Pour les 4 molécules étudiées, un comportement analogue est observé (Figure 67). Comme attendu, l'irradiation à 254 nm induit une diminution de la bande dans l'UV avec l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible. Si ce comportement semble indiquer dans un premier temps l'ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation, la comparaison des spectres obtenus avec ceux résultants d'une stimulation acide fait apparaître des différences subtiles tant au point de vue de l'intensité que de la position des bandes d'absorption générées dans le domaine du visible (figure 68). A titre d'exemple, pour **Br-napht-BOX** dans son état photo-stationnaire, un léger décalage hypsochromique de 6 nm et une forte diminution de l'intensité (40%) sont observés entre la bande générée par la stimulation lumineuse (443nm) et celle par addition d'acide (449nm). Plus difficilement perceptible dans le cas des **BOX** à système π conjugué étendu par rapport à **BOX-PhOMe**, les solutions irradiées montrent une absorption plus élevée dans le domaine du proche UV (290-360nm) par rapport à celles stimulées à l'aide d'acide (Figure 68).

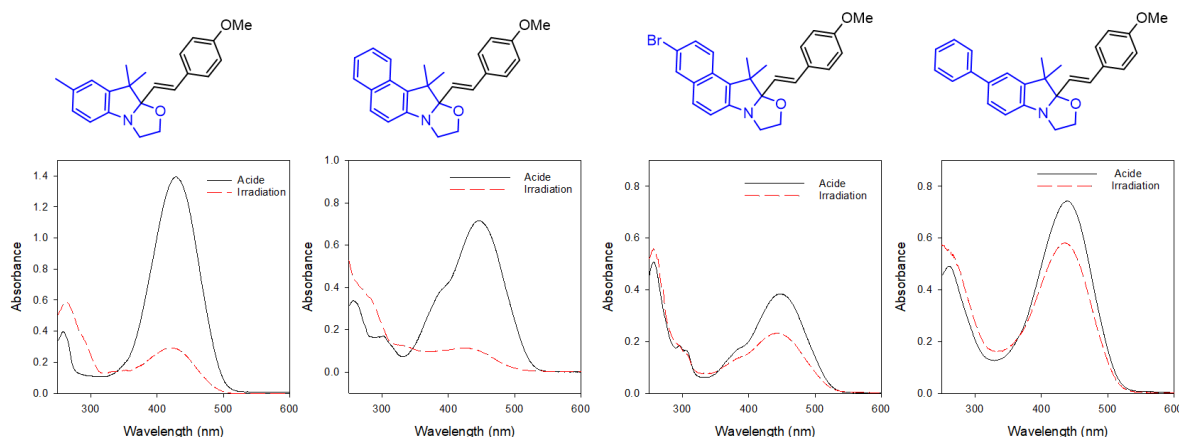


Figure 68: superposition des spectres issus de la titration HCl (—) et ceux issus de l'irradiation à 254 nm (---) des quatre composés

Si la coloration de la solution, et par conséquent la génération d'un pic dans le visible peut être attribuée à l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine, la modification du spectre dans le domaine proche UV quant à elle semble suggérer l'existence d'autres processus photochimiques, tel qu'une photo-isomérisation du pont éthylénique,^[29, 30] ou bien une photo-dégradation^[31] déjà observées avec d'autres systèmes moléculaires incorporant des unités BOX.

Pour identifier ce phénomène photochimique supplémentaire, le suivi par spectroscopie RMN de l'irradiation d'une solution de **BOX-PhOMe** dans l'acétonitrile deutéré d^3 a été réalisé. Il est

important de noter que les temps d'irradiation pour commencer à observer une modification du spectre en RMN sont en général bien plus longs que lors des études par spectroscopie UV-Visible en raison d'une concentration nettement plus élevée. Ainsi, après 2 heures d'irradiation à 254 nm, la figure 69 montre l'apparition d'un nouveau jeu de signaux.

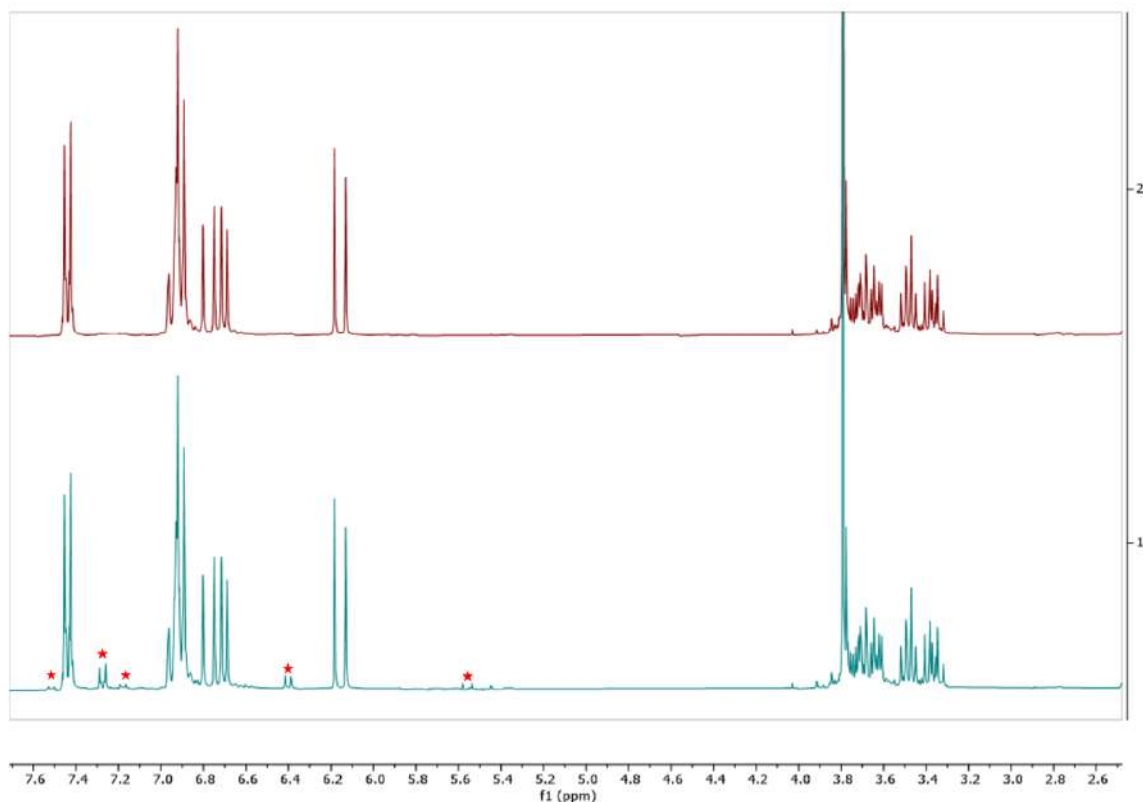


Figure 69 : RMN ^1H de la BOX de référence en forme fermée avant irradiation (haut) et après irradiation (bas) à 254 nm pendant 2 heures dans l'acétonitrile deutéré

Il est notamment possible de distinguer dans la partie bas champs l'apparition de doublets notamment à 7.29, 7.18, 6.40 et 5.56 ppm. En ce qui concerne la zone aliphatique, nous ne notons pas l'apparition de triplets entre 4 et 5 ppm attribués au groupement hydroxyéthyl et qui pourrait traduire d'une ouverture du cycle oxazolidine. En revanche, le nouveau doublet à 5.56 ppm présente une constante de couplage $J=13\text{Hz}$. Ce dernier attribué à un proton du pont éthylénique indique donc la formation de l'isomère *cis* de la forme fermée de la BOX de référence et met donc en lumière un processus de photo-isomérisation du système lors de l'irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile.

Si la modification du système π conjugué ne semble pas avoir eu un fort impact sur le comportement photochromique global des unités BOX, il est cependant possible de constater une forte

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

différence d'efficacité dans les phénomènes observés entre les molécules étudiées. En effet, les temps d'irradiation nécessaires pour atteindre l'état photo-stationnaire (PSS) diminuent fortement avec l'extension du système π conjugué (Tableau 2). Si l'insertion d'un groupement phényle ne conduit qu'à une faible diminution, les deux systèmes présentant une unité benzoindoline voient leur temps d'irradiation diminuer d'un facteur 2 par rapport à la BOX de référence. Pour expliquer ce comportement, la variation de coefficient d'extinction molaire à 254 nm entre les différentes structures peut être écartée. En effet, les temps mesurés pour **naph-BOX** et **Ph-BOX** sont très nettement différents (3 et 6 min respectivement) alors qu'ils présentent des epsilon proches ($\epsilon_{254} = 2800$ et $2400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement). L'origine de cette différence de comportement se situe donc vraisemblablement plutôt dans la nature des transitions électroniques mises en jeu à cette longueur d'onde.

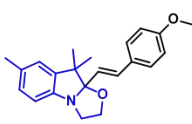
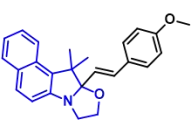
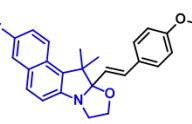
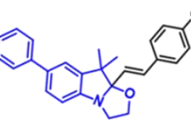
Molécules				
Temps pour le PSS	7 min	3 min	4.5 min	6 min

Tableau 2 : Tableau regroupant les temps nécessaires pour atteindre les PSS de chaque molécule sous une irradiation à 254 nm

Même si le processus est encore mal connu et toujours sujet à discussion,^[7, 32, 33] Delbaere *et al.* ont montré que l'ajout d'une quantité de chlorobenzène (PhCl) utilisé en tant que photosensibilisateur permettait d'augmenter drastiquement les cinétiques d'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine et ainsi de limiter les processus photochimiques parasites tel que la photo-isomérisation du pont éthylénique.^[34] Dans ce contexte, toujours à l'aide d'une lampe à mercure basse pression 254 nm 8 Watts, les expériences d'irradiation ont été reprises, mais cette fois-ci en présence de 10% de PhCl.

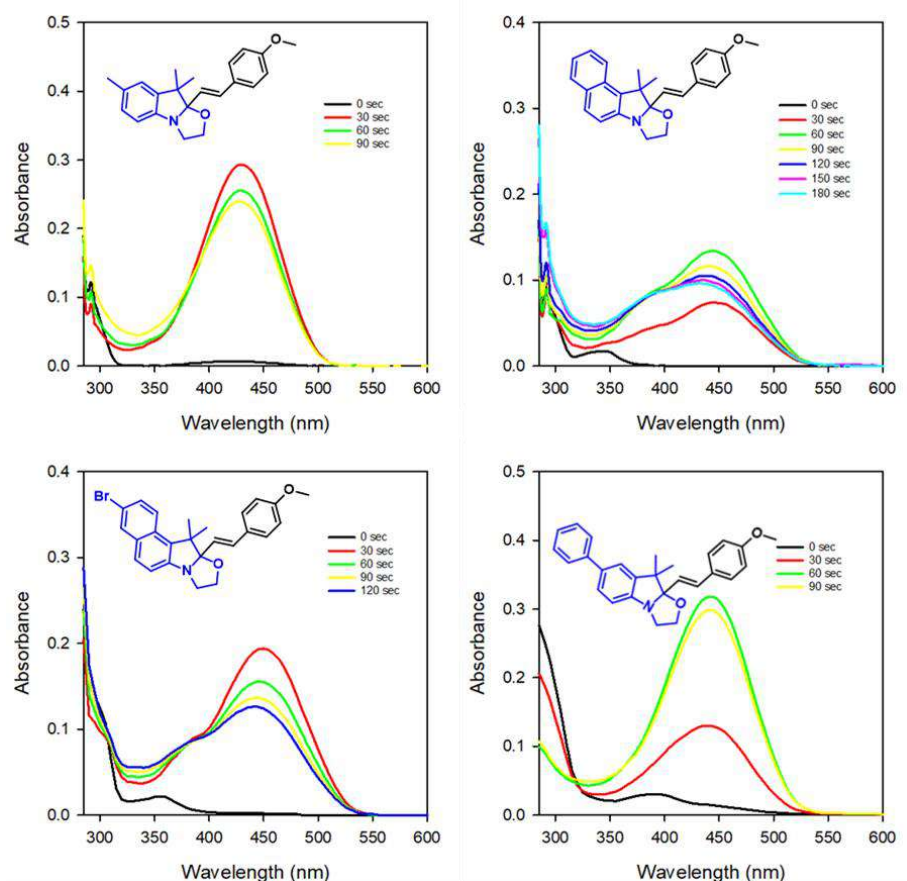


Figure 70: Spectres UV-Visible dans l'acétonitrile de **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), **Napht-BOX** ($1.02 \times 10^{-4} M$), **Br-Napht-BOX** ($0.98 \times 10^{-4} M$) et **Ph-BOX** ($1.01 \times 10^{-4} M$) en présence de PhCl (10%) en fonction du temps d'irradiation à 254 nm

Comme attendu, cette modification des conditions opératoires conduit à observer une très forte modification des cinétiques de variation du spectre d'absorption. Si auparavant, plusieurs minutes d'irradiation étaient requises, de 30 à 60 secondes suivant les systèmes sont suffisantes pour atteindre une coloration maximale de la solution en présence de PhCl (Figure 70). Les spectres présentent des caractéristiques similaires à ceux obtenus par ajouts dosés d'acide ce qui démontre que l'ouverture de la BOX est maintenant très largement majoritaire dans ces conditions. Si la comparaison entre les spectres après une stimulation par un acide (1 eq. HCl) et ceux obtenus suite à une irradiation à 254 nm en absence et en présence de PhCl montrent le fort impact du photosensibilisateur sur les taux de conversion entre forme fermée et forme ouverte (Figure 71), force est de constater que l'ouverture reste partielle. A titre d'exemple pour **Br-napht-BOX**, l'absorption maximale obtenue après 30 seconde d'irradiation en présence de PhCl ne représente qu'un peu plus de 90% du signal obtenu par stimulation par un acide (1 eq. HCl) (Figure 71).

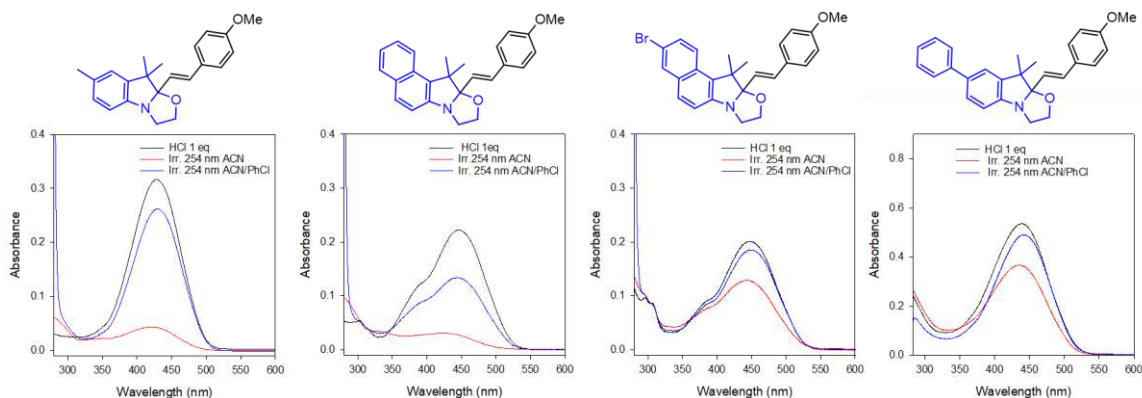


Figure 71 : superposition des spectres issus de la titration HCl, ceux issus de l'irradiation à 254 nm et ceux issus de l'irradiation à 254 nm en présence de PhCl des quatre composés

Étonnamment, prolonger les temps d'irradiation ne mène pas à un état photo-stationnaire comme observé précédemment. Quelque soit le système testé, le maintien de l'irradiation conduit à observer une diminution de la bande d'absorption dans le visible accompagnée d'un effet hypsochromique. Il est également important de noter l'apparition de nouveaux points isobestiques suggérant pour ces temps d'irradiation plus longs l'existence d'un nouvel équilibre au sein de la solution. En l'absence de PhCl, la photo-isomérisation du pont éthylénique des BOX en forme fermée avait été observée. Dans le cas présent, la non conservation des points isobestiques tout au long de l'irradiation suggère en plus l'implication de la forme ouverte des systèmes soit dans un processus de photodégradation, soit dans un processus de photo-isomérisation *cis-trans* de cette dernière. Pour clarifier ce point, le suivi de l'irradiation à 254 nm d'une solution de **napht-BOX** en forme ouverte dans l'acétonitrile a été réalisé par RMN. Comme le montre la figure 72, nous pouvons remarquer que dès 15 minutes d'irradiation à 254 nm de nouveaux pics sont générés notamment à 6.99 ppm, 7.33 ppm, et 8.37 ppm.

De même, dans la partie aliphatique, de nouveaux triplets correspondants aux CH_2 du groupement hydroxyéthyl apparaissent également à 4.30 ppm et 4.74 pm. Ils s'accompagnent d'un nouveau singulet à 1.92 ppm qui correspond au groupement *gem*-diméthyle de l'indoline. Plus important, nous pouvons voir que les doublets générés à 6.83 ppm et à 7.58 ppm présentent une constante de couplage vicinale de 13 Hz ce qui traduit une photo-isomérisation du pont éthylénique associée à la formation de l'isomère *cis* de la forme ouverte. En effet, les protons éthyléniques des isomères *cis* de la

forme fermée se situent à des champs bien plus forts comme observé dans le cas de la BOX de référence (*vide supra*).

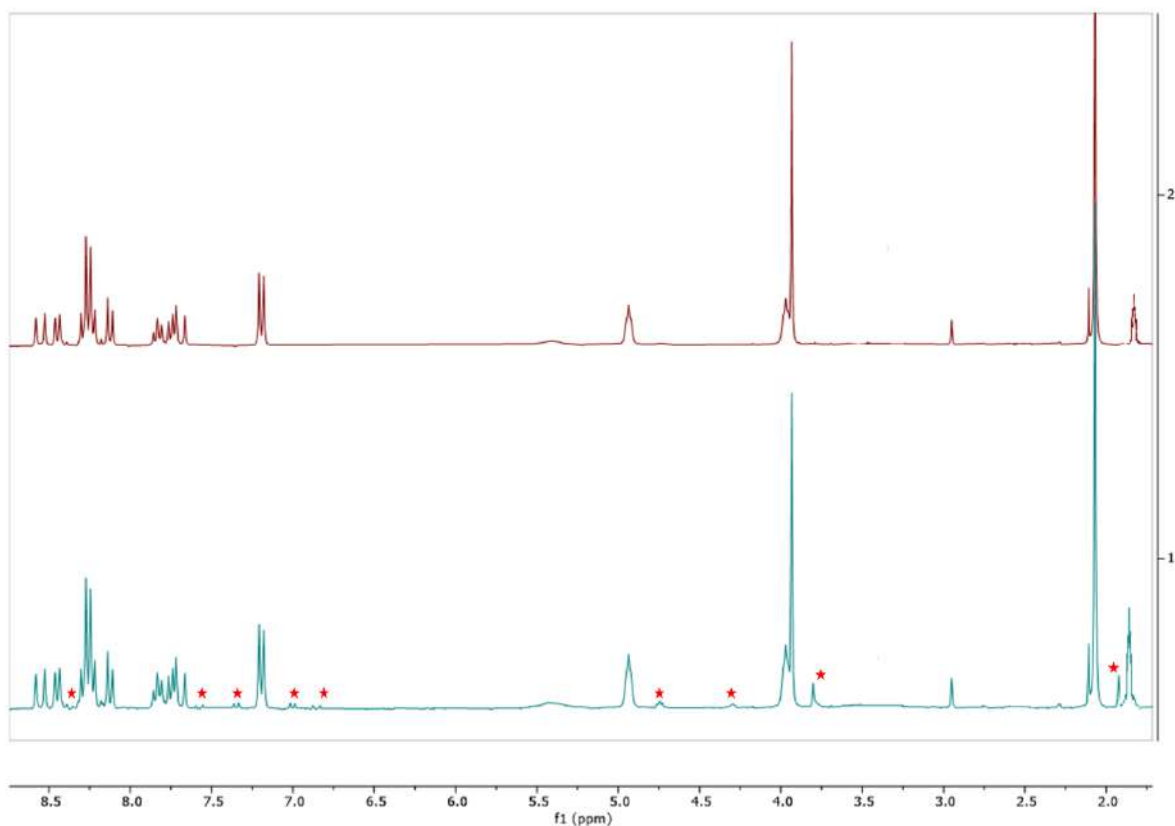


Figure 72: RMN ¹H de Napht-BOX en forme ouverte avant irradiation (haut) et après irradiation (bas) à 254 nm pendant 15 minutes dans l'acétonitrile deutéré

L'ajout de chlorobenzène dans la solution permet donc bien d'accélérer l'ouverture du cycle oxazolidine mais malheureusement pas d'atteindre une conversion totale du système de sa forme fermée vers sa forme ouverte. Néanmoins, ce manque de sélectivité doit être pondéré à la vue des conditions dans lesquelles sont réalisées les irradiations des différentes solutions. En effet, en l'absence d'agitation continue, une certaine inhomogénéité peut apparaître au sein de l'échantillon au fur et à mesure de l'irradiation. L'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine se réalisant de façon préférentielle sur le pourtour de la cellule, la concentration en forme ouverte y est donc logiquement plus élevée. Cette dernière peut alors agir comme filtre interne protégeant le centre de la cellule du rayonnement et empêchant ainsi la conversion totale du système et conduisant malheureusement à observer sa photo-isomérisation.

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

Afin d'étudier de manière plus fine l'influence de la modification du système π conjugué sur l'efficacité du processus d'ouverture photo-induite en présence de PhCl, un nouveau montage optique a été mis au point (Figure 73). Ce banc d'irradiation est composé :

- d'une source accordable permettant de sélectionner la longueur d'onde d'irradiation souhaitée sur une plage allant de 250 à 900nm. Cette dernière est constituée d'une lampe xénon de haute puissance (500W) couplée à un monochromateur à réseau permettant d'obtenir une largeur de bande de +/- 10nm.
- d'un porte échantillon thermostaté et incorporant un agitateur magnétique permettant d'assurer la bonne homogénéité de la solution tout au long de l'irradiation.
- d'un spectrophotomètre fibré permettant d'enregistrer *in situ* la variation du spectre d'absorption de la solution à une fréquence d'acquisition de l'ordre du kilohertz.

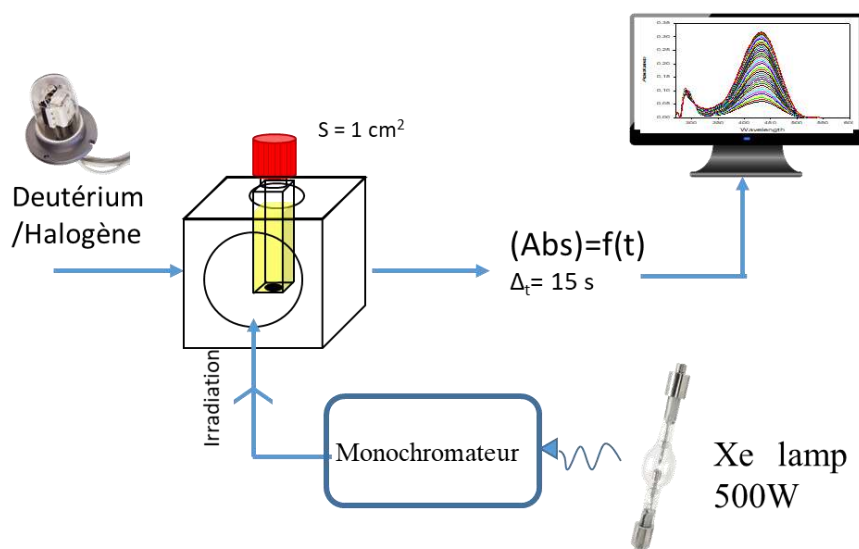


Figure 73 : Schéma représentatif du banc d'irradiation

Ce montage, grâce à l'agitation constante, à la régulation de la température et à un éclairage homogène d'une petite surface ($<1\text{cm}^2$) permet de maintenir une certaine homogénéité de l'échantillon tout au long de l'irradiation. Via l'enregistrement d'un spectre toutes les 15 secondes, nous avons pu non seulement suivre l'évolution du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation mais surtout remonter aux constantes cinétiques apparentes des processus afin de comparer les systèmes les uns par rapport aux autres. Dans cet objectif, les suivis cinétiques des irradiations à 254 nm de la BOX de

référence et des trois BOX à système π conjugué étendu ont été réalisés en solution dans l'acétonitrile en présence de PhCl (10%) à 20°C.

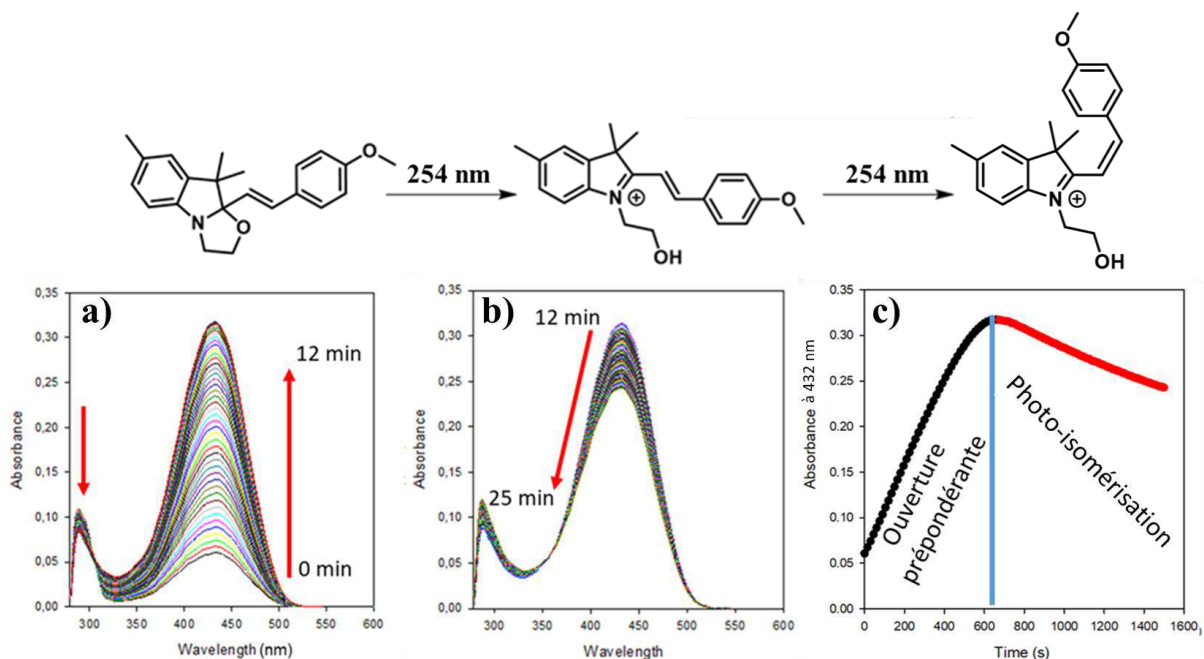


Figure 74 : a) spectres d'ouverture de la molécule de référence à 254 nm, b) photo-isomérisation ou photo-dégradation de la molécule au-delà de 12 minutes d'irradiation et c) évolution de l'absorbance à $\lambda_{max}=432$ nm en fonction du temps d'irradiation

En ce qui concerne la molécule de référence, en suivant la variation de l'absorbance de la solution à 427 nm il est possible de distinguer très nettement deux régimes en fonction du temps d'irradiation (Figure 74). Pendant les 12 premières minutes d'irradiation à 254 nm, il est possible d'observer la diminution progressive de la bande dans l'UV accompagnée de l'augmentation graduelle de celle dans le visible (432 nm) avec la présence d'un point isobestique à 310 nm traduisant un équilibre entre deux espèces (Figure 74 (a)). En accord avec les mesures précédentes, cet équilibre est attribué à la conversion de **BOX-PhOMe** de sa forme fermée en sa forme ouverte. En revanche, à partir de 12 minutes d'irradiation, le pic à 432 nm commence à décroître. Il subit un léger effet hypsochromique et un nouveau point isobestique au-delà 350 nm se dessine. Cette observation qui caractérise l'apparition d'une nouvelle espèce dans le milieu, peut s'expliquer par la photo-isomérisation du pont éthylénique une fois le cycle oxazolidine ouvert qui donne donc naissance à l'isomère cis de la forme ouverte protonée (Figure 74 (b)).

Toutes les BOX étendues ne présentent pas un comportement similaire à la BOX de référence avec deux régimes spécifiques. Comme pour la molécule de référence, l'irradiation à 254 nm de **napht-BOX** dans l'acétonitrile en présence de PhCl induit dans un premier temps la décroissance de la bande dans l'UV et s'accompagne de l'apparition d'une bande dans le visible. La présence d'un point isobestique atteste d'un premier équilibre attribué à l'ouverture du cycle oxazolidine conduisant à la génération de la forme ouverte. Lorsque le temps d'irradiation est prolongé, au lieu d'atteindre un état stationnaire correspondant à la totale conversion de l'unité de sa forme fermée en forme ouverte, une décroissance de la bande située à basse énergie est observée ; elle est accompagnée d'un léger effet hypsochromique et de l'apparition d'un nouveau point isobestique traduisant un nouvel équilibre (Figure 75). Ce comportement est attribué à la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme ouverte.

En ce qui concerne **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX**, l'irradiation à 254nm dans l'acétonitrile en présence de PhCl conduit également à la décroissance de la bande dans l'UV et s'accompagne de l'apparition d'une bande dans le visible générant un point isobestique associé à l'ouverture du cycle oxazolidine et à l'équilibre entre formes fermée et ouverte. Comme pour les autres systèmes, la comparaison avec les spectres obtenus suite à la titration acide nous indique que la conversion de la forme fermée vers la forme ouverte n'est pas totale après une heure d'irradiation. Cependant, il est important de noter que pour ces deux systèmes la décroissance de la bande à faible énergie (observée pour les 2 premiers et imputée à l'isomérisation *trans/cis* de la forme ouverte) n'est pas observée, même après 60 minutes d'irradiation. Même s'ils se conduisent de manière analogue, une différence de comportement peut cependant être notée entre **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX**. Si pour **Br-napht-BOX**, une conservation du point isobestique tout au long de l'irradiation est bien observée suggérant bien un équilibre entre la forme ouverte et la forme fermée tout au long de l'irradiation, ce n'est pas le cas pour **Ph-BOX** (Figure 75). Nous pouvons en effet remarquer que pour **Ph-BOX**, jusqu'à 29 minutes d'irradiation, un point isobestique est obtenu à 311 nm, et à partir de 29 minutes, le spectre se décale vers le haut, et la disparition du point isobestique a lieu. Il semble donc que pour ces deux systèmes, de manière graduée, le processus de photo-isomérisation de la forme ouverte soit plus limité que pour **napht-BOX** et **BOX-PhOMe**.

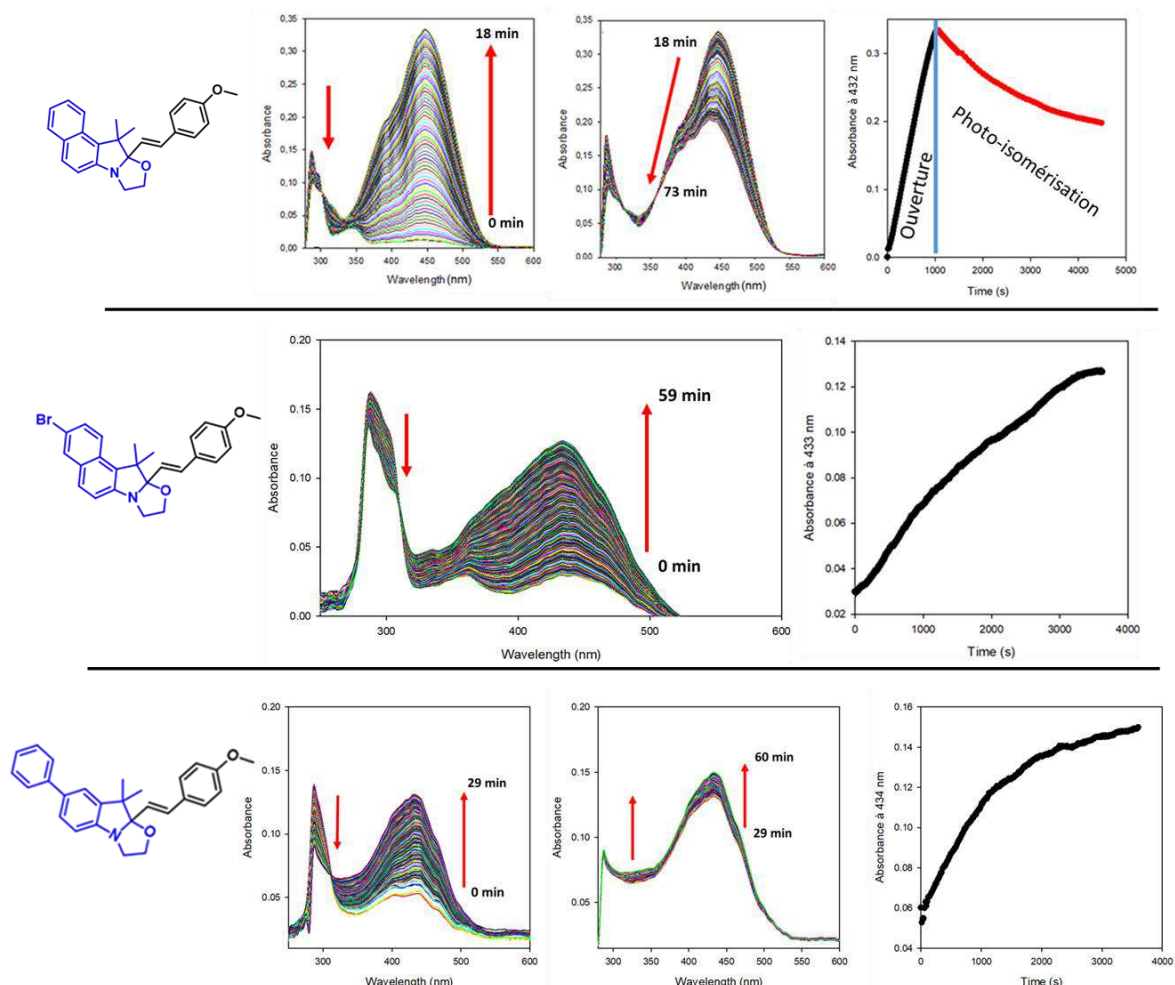


Figure 75 : Evolution des spectres d'absorption et de l'absorption dans le visible de *Naph-BOX*, *Br-naph-BOX* et *Ph-BOX* en solution dans un mélange acétonitrile/PhCl (9/1) en fonction du temps d'irradiation à 254 nm

En se basant sur le fait que le phénomène de photo-isomérisation *cis-trans* est négligeable dans les premières minutes d'irradiation, il est possible d'extraire des courbes précédentes, pour chaque système, la constante cinétique associée à l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine sous irradiation à 254 nm en présence de PhCl. Si le processus chimique est apparenté à une réaction d'ordre 1, alors l'évolution du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation t , doit suivre la relation (1) donnée ci-dessous :

$$A_t^\lambda = \varepsilon_o^\lambda [[C]_0(1 - e^{-k_1 t})] + \varepsilon_c^\lambda [[C]_0(e^{-k_1 t})] \quad (1)$$

Où A_t^λ représente l'absorbance à λ de la solution à un instant t , $[C]_0$ la concentration initiale du système, ε_o^λ et ε_c^λ les coefficients d'extinction molaires à λ des formes ouverte et fermée et enfin k_1 la constante cinétique associée à l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine.

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

Le tableau 3 regroupe les constantes de vitesse d'ouverture déterminées pour chacune des 4 molécules étudiées.

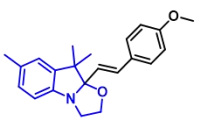
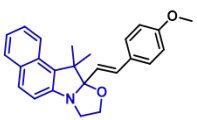
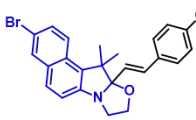
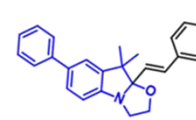
Molécules				
k' (s^{-1})	8.4×10^{-4}	3.3×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.8×10^{-4}

Tableau 3 : Tableau regroupant les constantes de vitesse apparentes des molécules

Comme il est possible de le remarquer, l'extension de la conjugaison que ce soit par la simple insertion d'un phényle en position 5 de l'indole ou bien son remplacement par une unité benzoindole conduit à une diminution des constantes de vitesse d'ouverture photo-induite par au moins un facteur 2. Les valeurs obtenues semblent donc expliquer pourquoi une coloration maximale de la solution de la BOX de référence est atteinte seulement après 12 minutes d'irradiation alors qu'il faut attendre 17 minutes pour **naphth-BPX** et plus d'une heure pour **Br-naphth-BPX** et **Ph-BPX**. En effet, ces deux derniers systèmes présentent les constantes les plus faibles avec 3.0×10^{-4} et $2.8 \times 10^{-4} s^{-1}$ respectivement. Nous pouvons donc en conclure que les modifications structurales apportées jouent sur l'efficacité du processus d'ouverture photo-induite. Cependant, il est également important de noter que ces dernières impactent également le processus de photo-isomérisation de la forme ouverte qui apparaît bien plus limité pour **Br-naphth-BPX** et **Ph-BPX**.

Pour conclure, nous avons pu observer que la modification du système π conjugué n'a qu'un faible impact sur le comportement photochromique général des molécules. Ainsi, lors de l'irradiation dans l'acétonitrile des BOX étendues synthétisées, à l'image du composé de référence, une ouverture incomplète est observée et est accompagnée d'une photo-isomérisation *cis/trans* de la forme fermée. L'adjonction dans le milieu de chlorobenzène comme photo-sensibilisateur, permet d'augmenter fortement les cinétiques et de promouvoir l'ouverture du cycle oxazolidine au détriment de la photo-isomérisation *cis-trans* de la forme fermée. Cette addition permet d'améliorer la quantité de forme ouverte générée mais ne permet pas d'atteindre une transformation quantitative faute à une photo-isomérisation de la forme ouverte cette fois-ci. Cependant, les études cinétiques rendues possibles grâce

à l'acquisition, en cours de thèse, d'un banc de mesure font état d'une cinétique d'ouverture légèrement plus lente dans le cas des composés étendus. Même s'il est toujours sujet à discussion, un transfert d'électron photo-induit est souvent suggéré pour expliquer la forte amélioration provoquée par l'ajout de PhCl. Dans ce contexte, les différences de cinétiques observées entre les composés étendus et la BOX de référence pourrait être liées à la stabilité de leur état excité. L'étude des propriétés électrochromiques de tels systèmes permettant d'obtenir des informations sur la stabilité des radicaux cations des BOX, une analogie est sans doute possible.

C. Propriétés électrochromiques

Si les propriétés électrochromiques des benzazolo-oxazolidines sont connues depuis la fin du siècle dernier, elles n'ont été étudiées en détails que très récemment.^[10] Il a été ainsi montré que la stimulation des BOX à un potentiel électrochimique donné conduit à l'ouverture du cycle oxazolidine soit *via* un processus direct soit par un mécanisme indirect quand un système redox est introduit en position 2 (*cf* chapitre 1).

Dans le cas d'un processus direct, l'oxydation est localisée sur l'indoline et conduit au radical cation correspondant. Il a été ainsi démontré que la substitution de la BOX en position 2 ou 5 a logiquement une influence sur la stabilité de ce dernier, et donc sur sa capacité à générer la forme ouverte correspondante. Ainsi, en 2015^[7, 10] Hadji *et al.* montrent que les constantes cinétiques d'ouverture des cycles oxazolidines sont fortement influencées par la nature du substituant en position 5. En effet, toute stabilisation du radical cation de la forme fermée de la BOX, que ce soit par effet de substituant ou délocalisation de la charge, peut défavoriser son évolution vers sa forme ouverte. Les mêmes auteurs indiquent également que les potentiels d'oxydation des BOX non seulement évoluent en fonction de la nature du substituant en position 5,^[35] mais aussi que les résultats enregistrés sont rationalisables grâce à la constante électrophilique de substituant σ_p^+ (constante de Brown^[25]). Ils observent en effet une dépendance linéaire entre les constantes électrophiliques de substituant et les potentiels redox, confirmant ainsi d'une part la localisation de l'oxydation sur la partie indoline et d'autre part l'influence des substituants en positions 5 sur la densité électronique du centre électro-actif du cycle.

Les modifications structurales étudiées dans ce travail étant localisées sur le noyau indole, elles peuvent être rapprochées des résultats obtenus précédemment. De ce fait, les comportements électrochimiques des différents composés ont été étudiés. Dans un premier temps, des études en voltammétrie cyclique ont permis de déterminer les potentiels d'oxydation des composés et d'étudier la stabilité de leurs radicaux cations. Dans un second temps, les propriétés électrochromiques des molécules ont été étudiées par suivi spectroscopique UV-Visible lors d'ajouts dosés de NOSbF_6 . Cet oxydant est en effet largement utilisé pour générer les formes oxydées des composés organiques.^[36]

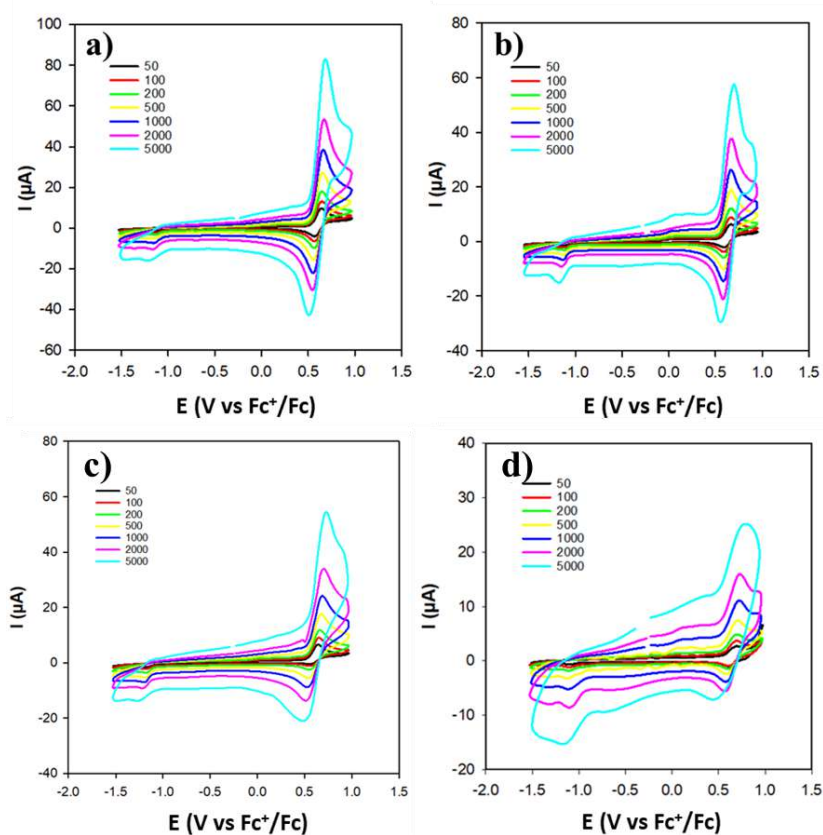


Figure 76 : Voltammogrammes cycliques de a) *BOX-PhOMe*, b) *Napht-BOX*, c) *Br-napht-BOX* et d) *Ph-BOX* dans l'ACN (1.05 mM, 1 mM, 1.11 mM et 1.02 mM) avec TBAPF_6 comme électrolyte (0.1M) sur une électrode de travail en Platine à différentes vitesses de balayage en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Les voltammogrammes des composés étendus et de la BOX de référence sont regroupés dans la Figure 76. Nous pouvons constater que les modifications structurales apportées n'ont qu'une faible influence sur le potentiel d'oxydation des systèmes moléculaires. En effet, les potentiels d'oxydation de toutes les molécules restent très proches et oscillent entre 0,59 et 0,64V vs Fc^+/Fc . De manière non

intuitive, c'est le composé de référence qui présente le potentiel d'oxydation le moins élevé alors qu'il présente le plus petit système conjugué. (Tableau 4).

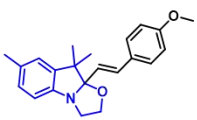
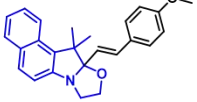
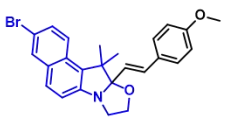
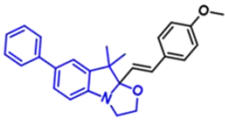
Molécules				
E_{ox}^0 (V)	0.59	0.60	0.62	0.64

Tableau 4 : Tableau montrant les potentiels d'oxydation de la molécule de référence et ceux des molécules à système π -conjugué à 200 mV/s vs Fc^+/Fc

Cependant, cette évolution des potentiels d'oxydation peut être partiellement rationalisée à l'aide des constantes de Brown.^[25] Ainsi, la substitution du méthyle ($\sigma_p^+ = -0.311$) par un groupement phényle présentant une constante de Brown plus élevée ($\sigma_p^+ = -0.179$) explique bien le décalage anodique observé entre **BOX-PhOMe** et **Ph-BOX** (+0.05V). En revanche, le potentiel d'oxydation médian observé pour **Napht-BOX** présentant une constante de Brown encore plus élevée ($\sigma_p^+ = -0.135$)^[25] est quant à lui plus surprenant. Cette irrégularité est cependant confirmée par le potentiel d'oxydation de **Br-napht-BOX** (0.62 V vs Fc^+/Fc) légèrement supérieur à celui de **naphth-BOX** sans doute en raison de l'effet inductif du brome.

Si l'extension du système π conjugué affecte légèrement le potentiel d'oxydation, elle modifie fortement la stabilité du radical cation généré. Ainsi, comme en témoigne la non réversibilité de son processus d'oxydation à faible vitesse de balayage, le radical cation de la BOX de référence n'est pas stable. En effet, après oxydation, un processus chimique conduit à l'ouverture du système (Figure 78) ; le système fermé oxydé ayant été consommé par un processus chimique, sa réduction est absente lors du balayage retour. En ce qui concerne les molécules étendues, quel que soit la vitesse de balayage (de 50 mV/s à 5000 mV/s), le processus d'oxydation apparaît pseudo-réversible ce qui démontre la plus grande stabilité des radicaux cations générés, et donc une probable cinétique d'ouverture de la BOX plus lente. A titre d'exemple la figure 78 montre la comparaison des voltamogrammes des différents composés à une vitesse de balayage de 200mV/s. Afin de quantifier cette réversibilité, nous avons

déterminé les rapports des charges échangées à l'électrode lors des processus d'oxydation et de réduction, $R = \frac{C_{ox}}{C_{red}}$, de chaque molécule pour une même vitesse de balayage de 200 mV/s (Figure 77).

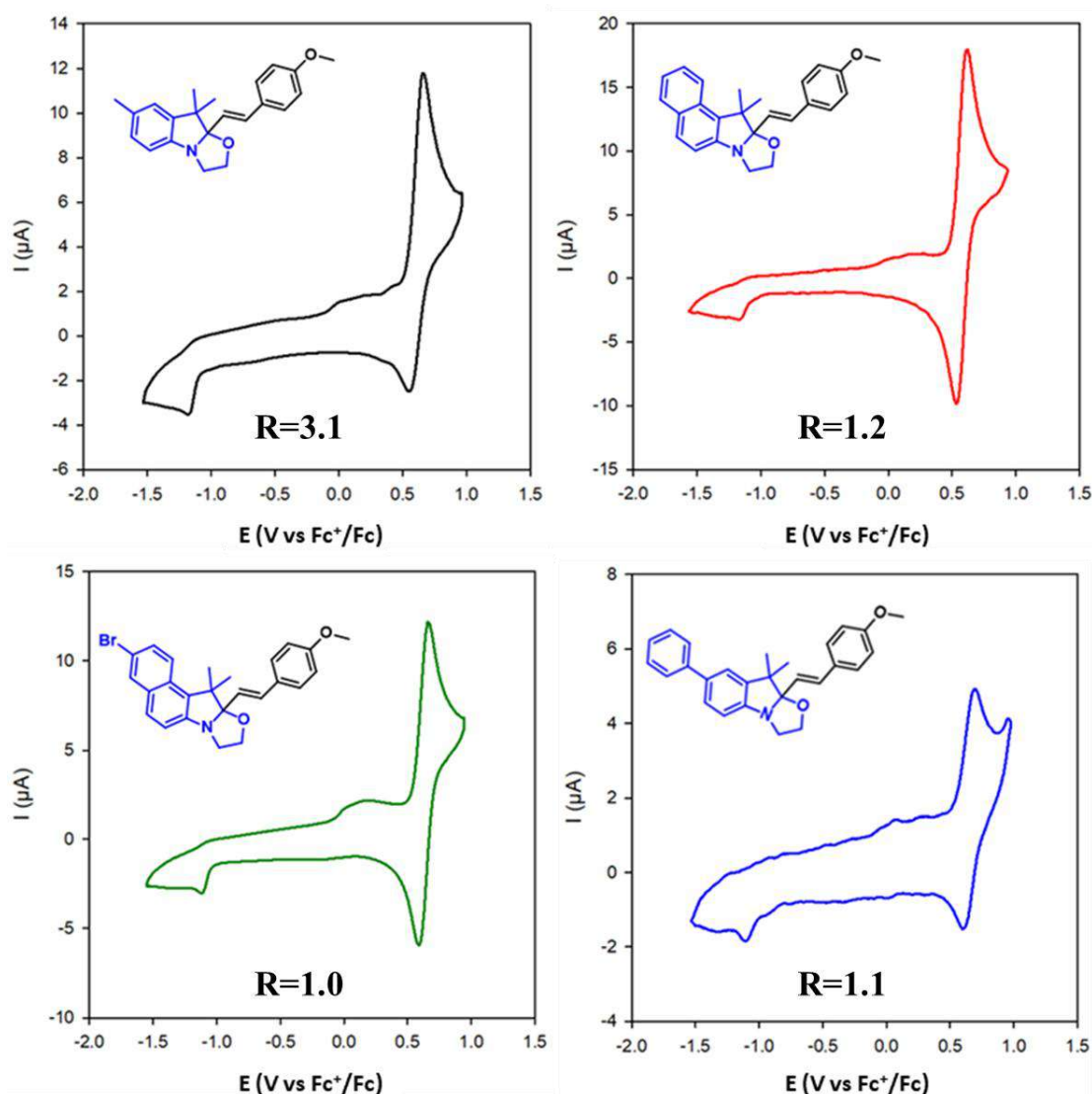


Figure 77 : Voltammogrammes cycliques ainsi les rapports des intensités entre l'oxydation et la réduction à 200 mV/s pour tous les composés

Comme nous pouvons le constater, le radical cation de la molécule de référence est le moins stable de la série avec un rapport $R=3.1$. Par conséquent, son oxydation conduit à la formation la plus importante de forme ouverte comme en atteste l'intensité relative de la vague observée en réduction aux environ de -1V lors du balayage retour. En ce qui concerne les molécules étendues, les rapports d'intensités sont très proches de 1. Traduisant la pseudo-réversibilité du processus redox, ils démontrent la forte stabilisation du radical cation induite par l'extension du système π conjugué et par conséquent

la proportion plus faible de forme ouverte induite par la stimulation électrochimique comme en atteste les faibles signaux observés en réduction lors du balayage retour.

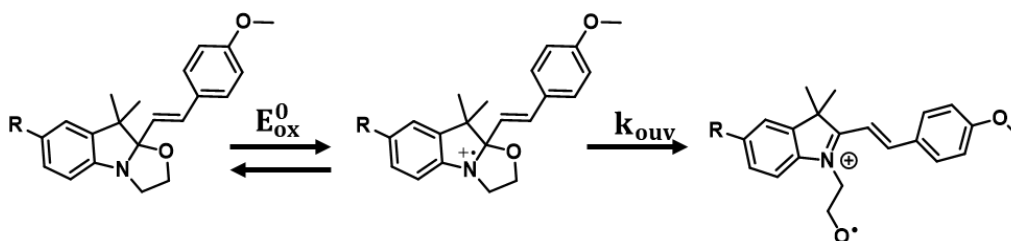


Figure 78 : Mécanisme suggéré de l'ouverture électrochimique de la benzazolo-oxazolidine

Bien que l'extension de la conjugaison conduise à une stabilisation du radical cation, celle-ci ne semble pas suffisante pour empêcher l'ouverture du cycle oxazolidine lors de l'application d'un potentiel électrochimique. Afin de le vérifier, le suivi par spectroscopie UV-Visible de la titration d'une solution de composé par un agent oxydant est certainement la technique la plus aisée à mettre en œuvre. Les potentiels d'oxydation des BOX étendues étant très proches de celui du composé de référence, la titration de toutes les molécules en solution dans l'acétonitrile a été réalisée par ajouts dosés de NOSbF_6 ($0.87 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$)^[37] utilisé comme agent oxydant.

Dans le cas de la molécule de référence, l'ajout dosé de NOSbF_6 sur la solution permet, comme attendu, l'apparition puis l'intensification graduelle d'une coloration du milieu. La bande du spectre d'absorption dans l'UV diminue au profit d'un autre à 427 nm . L'évolution des spectres correspond parfaitement à celle observée lors de l'ajout de l'acide sur la solution. De même, un point isobestique à 310 nm apparaît, ce qui traduit l'équilibre entre les deux formes générées. Cette similarité parfaite des deux séries de spectres permet d'en déduire que lors de la stimulation électrochimique, il y a bien ouverture du cycle oxazolidine et genèse de la forme ouverte radicalaire qui capte alors un atome d'hydrogène du solvant, pour ensuite former la forme ouverte protonée de la molécule (Figure 79).

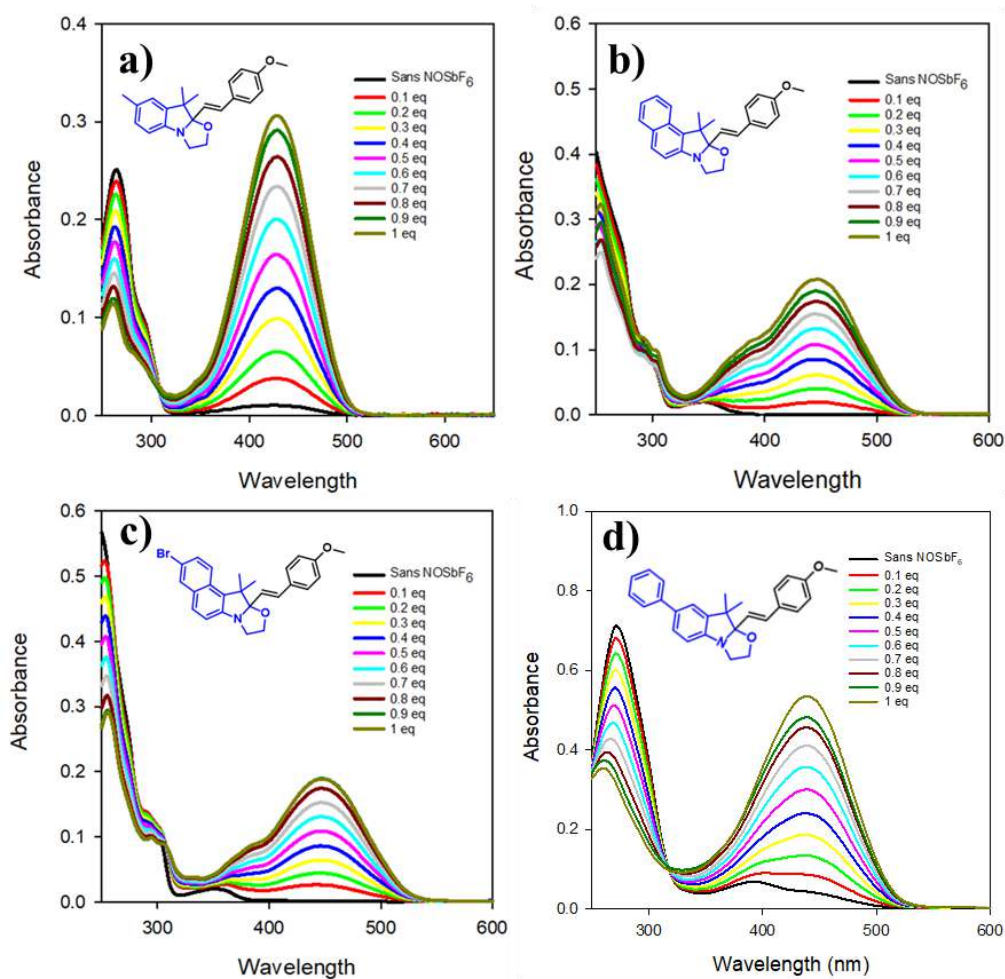


Figure 79 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **Napht-BOX** ($1.02 \times 10^{-4} M$), c) **Br-Napht-BOX** ($0.98 \times 10^{-4} M$), et d) **Ph-BOX** ($1.25 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN suite à l'addition successive de NOSbF₆

De façon similaire, la titration des molécules étendues fait apparaître des évolutions spectrales analogues à celle observée pour le composé de référence : une bande dans l'UV qui diminue progressivement au profit d'une autre à 449, 449 et 439 nm respectivement pour le **napht-BOX**, **Br-napht-BOX** et **Ph-BOX**. Nous pouvons là encore noter la présence d'un point isobestique qui traduit l'équilibre entre la forme ouverte et la forme fermée de chaque molécule (Figure 79). Cette évolution des spectres d'absorption, qui conduit en fin d'ajout à des spectres identiques à ceux générés lors des ajouts d'acide permet de confirmer les propriétés électrochromiques des BOX étendues.

De plus, les études réalisées en voltammétrie cyclique peuvent être rapprochées de celles effectuées en photochimie en présence de chlorobenzène. En effet, comme énoncé précédemment (*cf* section III-B), un transfert d'électron à l'état excité entre les deux espèces est suggéré pour expliquer l'amélioration des cinétiques d'ouverture photo-induite (figure 80). Ce transfert conduisant au radical

cation de la BOX, les différences de cinétique d'ouverture photo-induite observées entre les molécules peuvent maintenant être rationalisées par la différence de stabilité de ces espèces et les variations de potentiel d'oxydation mesurées.

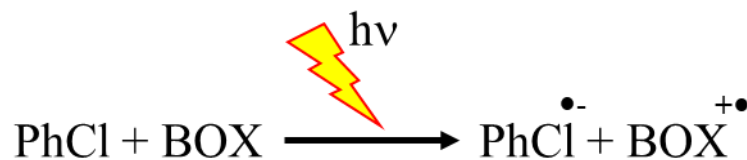


Figure 80 : Réaction d'oxydoréduction supposée entre le PhCl et la BOX

En effet, d'après la théorie de Marcus, la constante cinétique du transfert électronique (k_{ET}) peut être reliée à la variation d'enthalpie libre standard du système (ΔG^0) suivant les relations suivantes :

$$k_{\text{ET}} = Z e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)} \text{ avec } \Delta G^* = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2)$$

Où λ est l'énergie totale de réorganisation du système. La variation d'enthalpie libre ΔG^0 dépend, quant à elle, du potentiel d'oxydation du donneur, $E_{D^+/D}^0$, du potentiel de réduction de l'accepteur, E_{A/A^-}^0 , de l'énergie d'excitation, ΔE_{00} , et de l'interaction coulombienne de la paire d'ion formée suivant l'équation de Rehm-Weller rappelée ci-dessous :

$$\Delta G^0 = E_{D^+/D}^0 - E_{A/A^-}^0 - \Delta E_{00} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon d} \quad (3)$$

Ainsi, avec le potentiel d'oxydation le plus bas (0.59 V vs Fc^+/Fc), la BOX de référence présentera vraisemblablement la constante cinétique de transfert électronique photo-induit la plus élevée. Si nous prenons en compte la faible stabilité du radical cation formé ($R=3.1$), l'observation d'une constante d'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine la plus élevée de la série ($k= 8.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) est donc logiquement attendue. A l'inverse, **Ph-BOX** présente le potentiel d'oxydation le plus haut (0.64 V vs Fc^+/Fc). Nous pouvons donc supposer que le transfert d'électron est alors moins favorable pour ce système et conduit à une formation moins importante de radicaux cation. De plus, ces derniers présentent une durée de vie plus importante due à leur plus grande stabilité ($R=1.1$) laissant le temps au processus inverse de se dérouler. Dans ce contexte, une forte réduction de l'efficacité de la photo-conversion du

système de sa forme fermée en forme ouverte est attendue conformément avec la diminution de la constante de vitesse d'ouverture photo-induite ($k = 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) expérimentalement observée.

En conclusion, nous avons montré que l'extension du système π conjugué ne conduit pas nécessairement à une forte variation du potentiel d'oxydation du système mais induit une forte stabilisation du radical cation généré. Si cela ne modifie en rien les propriétés électrochromiques et que l'ouverture du cycle oxazolidine peut toujours être induite par une stimulation électrochimique, en revanche, la cinétique d'ouverture en est grandement affectée. En conséquence, cette réactivité plus faible du radical cation des unités BOX associée avec la faible variation de potentiel expliqueraient la diminution des réponses photochimiques des molécules étendues lors de leur photo-excitation en présence de chlorobenzène. Pour supporter cette hypothèse et tenter d'identifier la nature des états excités impliqués dans les processus photochimiques, nous avons complété ces études expérimentales par des calculs *ab initio*.

IV) Rationalisation par études théoriques

Après avoir mené la synthèse des molécules, des calculs *ab initio* ont été réalisés afin de rationaliser les résultats expérimentaux en collaboration avec le laboratoire de chimie théorique de Namur. Dans un premier temps, les optimisations géométriques de l'ensemble des molécules ont été réalisées par calculs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory). Pour de telles molécules, des études antérieures ont montré que la fonctionnelle ω B97X-D est la plus pertinente et la plus adaptée, notamment pour l'optimisation des formes ouvertes des BOX fortement dipolaires.^[38-40] De ce fait, les géométries des composés ont été optimisées en utilisant la fonctionnelle ω B97X-D,^[41] la base 6-311G(d)^[42-45] en tenant compte des effets du solvant choisi (l'acétonitrile) à l'aide du formalisme d'équation intégrale du continuum polarisable (IEF-PCM).^[46] Sur la base de ces optimisations géométriques, les spectres d'absorption des différents produits ont été calculés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) en utilisant également la fonctionnelle ω B97X-D,^[41] la base 6-311G(d) et le formalisme d'équation

intégrale du continuum polarisable pour tenir compte des effets de solvant. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont décrits par la suite.

A. Optimisations géométriques et simulations des propriétés optiques d'absorption

Comme attendu, les optimisations géométriques des molécules étendues et de la BOX de référence font apparaître des géométries similaires caractéristiques des dérivés benzazolo-oxazolidines. Due à l'hybridation sp^3 du carbone en position 2, nous pouvons observer que le système styrilique et la partie indoline sont quasiment perpendiculaires l'un à l'autre ce qui permet de prévoir des comportements électroniques indépendants (Figure 81).

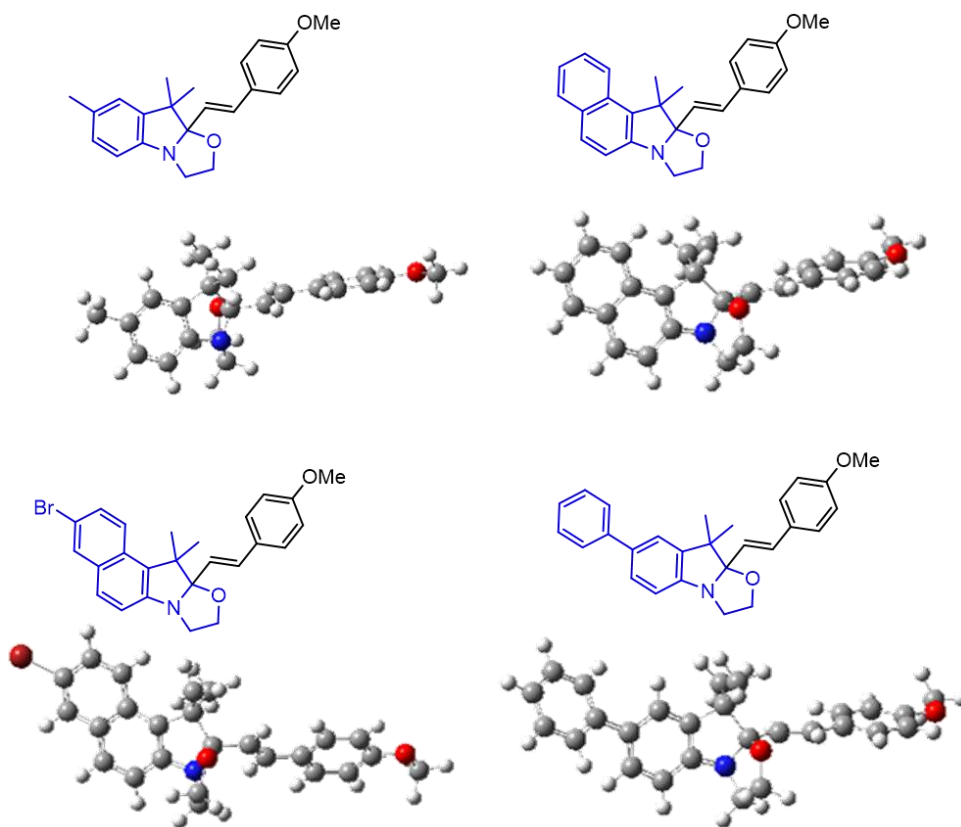


Figure 81 : Représentation de la géométrie des quatre composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

En effet, la mesure de l'angle dièdre entre l'indoline et le substituant styrilique, noté θ_1 , semble montrer que l'extension du système π conjugué n'améliore pas la communication entre les deux systèmes (tableau 5). Seul **Br-naphth-BOX** présente étonnamment un angle légèrement inférieur aux

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

trois autres systèmes. Dans ce contexte, la conjugaison que ce soit sur la partie indoline ou sur le dérivé styrilique reste similaire d'un composé à l'autre. Cette affirmation est supportée, du côté de la partie styrilique, par un angle dièdre entre le pont éthylénique et le méthoxyphényle d'environ 10° et d'autre part, par les valeurs de BLA (*Bond Length Alternation*). Ces dernières sont définies comme étant la moyenne de la différence de longueur entre les liaisons C–C adjacentes dans une chaîne polyméthine. Concernant la partie styrilique, notée BLA_2 , les valeurs sont similaires pour l'ensemble des composés. En revanche, le remplacement de l'indole par une unité benzoindole conduit à observer l'augmentation de l'implication de l'azote dans le système π conjugué comme en atteste la diminution de la BLA associée (BLA_1). A l'inverse, cette dernière est peu affectée par l'insertion du phényle en position 5, certainement dû à l'existence d'un angle de torsion entre le phényle et l'indole de 40.2° limitant donc la conjugaison du système.

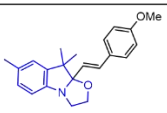
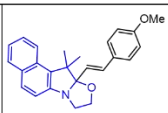
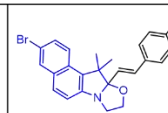
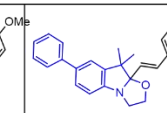
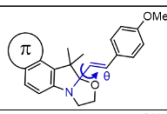
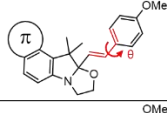
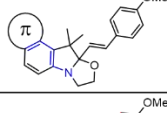
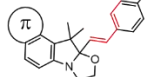
					
	θ_1	128.5	128.2	106.8	129.2
	θ_2	10.0	11.1	3.8	11.2
	BLA_1	0.017	0.034	0.032	0.016
	BLA_2	0.082	0.075	0.084	0.075

Tableau 5 : Tableau comportant les angles dièdres et les Bond Length Alternation des composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Comme attendu, l'extension du système π conjugué joue un rôle sur le positionnement des orbitales moléculaires. Nous pouvons noter que quel que soit le système, la HOMO est principalement localisée sur la partie indoline. Cette constatation est en accord avec les observations expérimentales faites en électrochimie et attribuant la première oxydation des différents systèmes au motif indoline conformément à la conservation des propriétés électrochromiques observée (*cf* section III-C). En revanche, la localisation de la LUMO, elle, est plus fortement perturbée par l'extension du système.

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

Positionnée sur le motif styrilique pour la BOX de référence, l'insertion d'un groupement phényle en position 5 ne modifie pas grandement sa localisation. A l'inverse, son positionnement change drastiquement de la partie styrilique à l'unité benzoindole lorsque celle-ci remplace l'indoline traditionnellement utilisée (Figure 82).

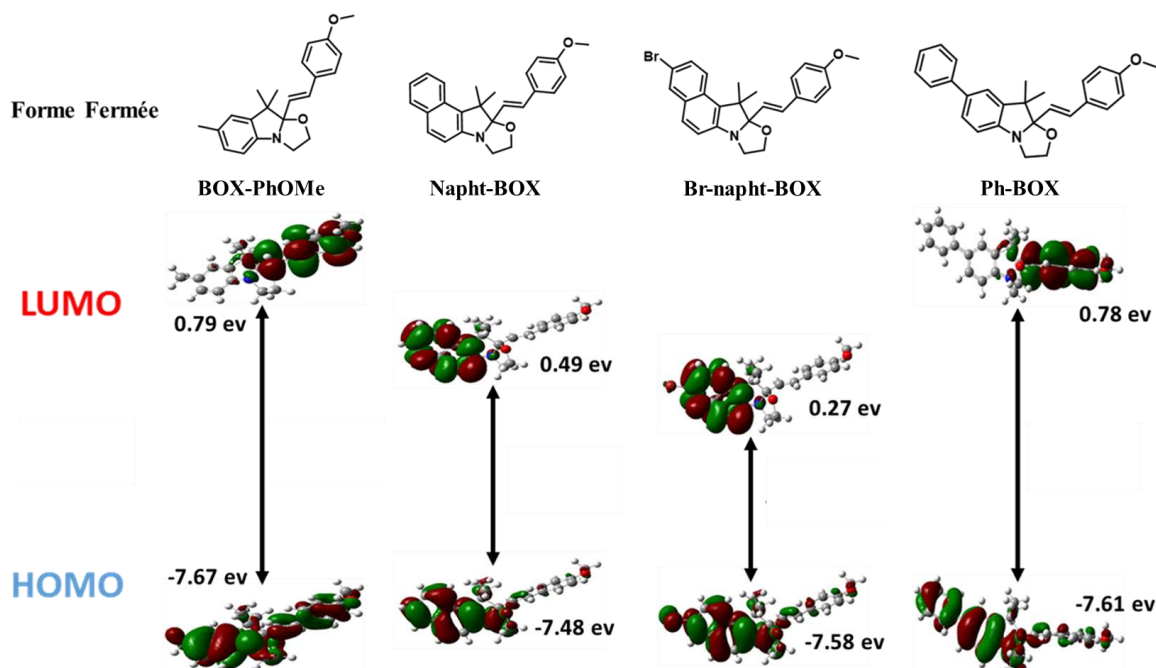


Figure 82 : Optimisations géométriques des trois BOX étendues et la BOX de référence en forme fermée en ω B97XD/6-311G(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Les calculs par DFT (B3LYP/6.311G) des niveaux énergétiques des HOMO/LUMO sont très souvent utilisés pour rationaliser les potentiels d'oxydation et de réduction des systèmes moléculaires. En revanche, il est important de noter que les calculs réalisés ici au niveau de théorie ω B97X-D/6-311G(d) ne permettent pas de corrélérer les niveaux énergétiques des HOMO/LUMO ni aux variations de gap optique ni aux variations de potentiels d'oxydation expérimentalement observés. A titre d'exemple, avec une valeur de -7.67 eV, la BOX de référence présente la HOMO la plus basse alors qu'elle possède à l'inverse le potentiel d'oxydation le plus bas (0.59 V vs Fc^+/Fc). Si l'on souhaite obtenir une bien meilleure rationalisation des potentiels d'oxydation des systèmes, le recours à des ressources numériques plus importantes est requis afin de calculer la variation d'enthalpie libre de la réaction d'oxydation (*vide infra*).

En ce qui concerne les propriétés optiques d'absorption, le changement de la localisation de la LUMO avec l'utilisation du motif benzoindole laisse présager un effet hyperchromique pour les transitions impliquant ces deux orbitales frontières en raison d'un taux de recouvrement plus important. Si cette approximation permet de rationaliser grossièrement le comportement de **Br-Naphth-BOX** et **naphth-BOX**, en revanche, elle ne permet pas d'expliquer l'augmentation de coefficient d'extinction molaire expérimentalement observé pour **Ph-BOX**. Dans ce contexte, la simulation des spectres d'absorption de tous les systèmes a été entreprise au niveau de théorie TD- ω B97X-D/6-311G(d)/(IEFPCM). Les spectres simulés pour les 4 composés étudiés sous leurs formes fermées sont présentés sur la figure 83 et les caractéristiques principales des différentes transitions électroniques sont rassemblées dans le tableau 6.

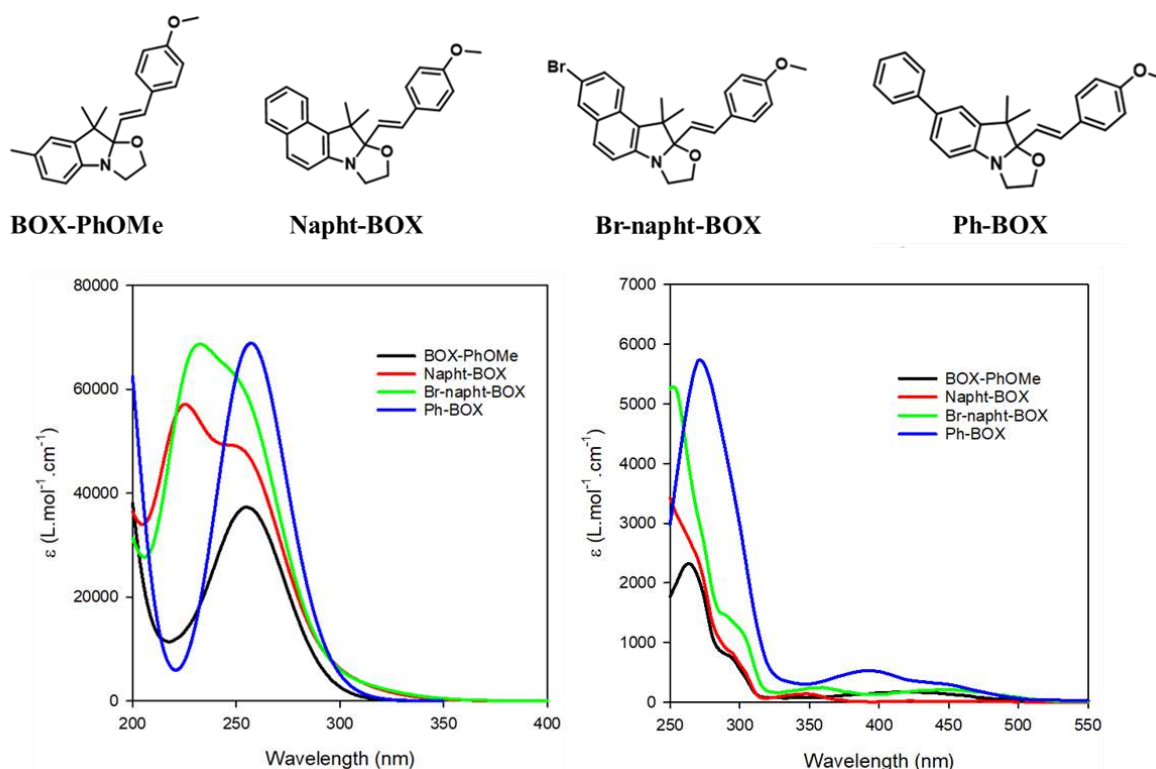


Figure 83 : Spectres simulés obtenus par les calculs TD-DFT pour les molécules en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) (gauche) comparés aux spectres expérimentaux (droite)

Comme nous pouvons le voir, les calculs *ab initio* reproduisent assez fidèlement nos observations expérimentales avec un effet hyperchromique pour l'ensemble des composés étendus par rapport à la BOX de référence. Néanmoins, les bandes de faibles intensités observées sur les spectres expérimentaux aux plus faibles énergies ne sont pas reproduites par la simulation numérique. En effet,

comme explicité lors de l'étude expérimentale, ces dernières semblent être induites par la présence résiduelle de formes ouvertes due à un équilibre dynamique entre les deux formes. En revanche, les simulations font apparaître une différence majeure entre les composés à base d'indole et ceux incluant une unité benzoindole. Si les spectres de **Ph-BOX** et du composé de référence présentent une seule bande d'absorption au-delà de 200 nm, une bande bien plus large avec un épaulement est observée sur ceux de **Napht-BOX** et de **Br-Napht-BOX**. En conséquence, les longueurs d'onde d'absorption maximum de **Ph-BOX** et **BOX-PhOMe** sont relativement proches (257 et 255 nm respectivement) alors que celles de **Napht-BOX** et de **Br-Napht-BOX** sont décalées vers les énergies plus élevées (225 et 232 nm respectivement) en accord avec le décalage hypsochromique (-10 nm) observé expérimentalement entre les deux familles. Une analyse plus fine des résultats théoriques montre que cet élargissement des bandes résulte d'une augmentation du nombre d'états excités générés à ces longueurs d'onde. En ce qui concerne la série à base d'indole, l'origine du premier état excité provient majoritairement d'une transition HOMO-1/LUMO dans les deux cas. Le fort effet hyperchromique expérimentalement observé entre les deux molécules s'explique par une forte amélioration (de 0.648 à 1.077) de la force d'oscillateur de cette première transition due à un recouvrement plus important. En effet, **Ph-BOX** voit ses HOMO-1 et LUMO essentiellement localisées sur la partie styrilique. Par ailleurs, le second état excité tire son origine d'une transition HOMO-1/LUMO+1 dans le cas de la BOX de référence alors qu'il implique une transition différente (HOMO/LUMO+2) pour **Ph-BOX**.

L'élargissement des bandes d'absorption avec insertion de l'unité benzoindole trouve son origine dans l'augmentation du nombre de transitions électroniques permises dans un domaine spectral relativement restreint. En effet, les calculs TD-DFT révèlent l'existence d'un état excité supplémentaire par rapport à la série des indoles. Ces transitions électroniques présentent des énergies plus élevées et conduisent à un déplacement hypsochromique en raison de l'implication d'orbitales moléculaire plus profondes. En effet, la transition HOMO/LUMO située à des énergie plus faibles pour **Naphth-BOX** et **Br-Naphth-BOX** (302 et 304 nm respectivement) malgré un taux de recouvrement plus important est interdite pour des raisons de symétrie ($f= 0.082$ et 0.068).

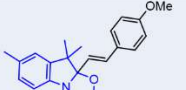
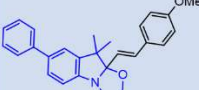
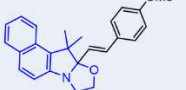
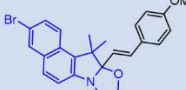
Molécules	λ_{exp} (nm)	ΔE_{ge} (eV)	λ_{ge} (nm)	f	Principales transitions orbitales (>10%)
	262	4.75	261	0.648	H-1 -> L 56%; H -> L 21%; H-1 -> L+1 11%
		5.06	245	0.403	H-1 -> L+1 46%; H-3 -> L 16%; H-1 -> L 14%; H -> L+1 11%;
	260	4.73	262	1.077	H-1 -> L 59%; H -> L+1 12%
		4.94	251	0.552	H -> L+2 51%
	251	4.75	261	0.687	H-1 -> L+1 73%; H-1 -> L+3 13%
		5.05	246	0.552	H-3 -> L+1 17%; H-1 -> L+1 15%; H-1 -> L+3 59%
		5.56	223	1.018	H-2 -> L 43%; H -> L+1 11%; H -> L+2 36%;
	252	4.78	259	0.766	H-1 -> L+1 67%; H-1 -> L+3 18%
		5.01	248	0.563	H-3 -> L+1 14%; H-1 -> L+1 19%; H-1 -> L+3 56%
		5.43	229	1.076	H-2 -> L 46%; H -> L+1 14%; H -> L+2 25%

Tableau 6 : Tableau regroupant les longueurs d'ondes expérimentales (λ_{exp}), les énergies d'excitation verticales (E_{00}), les longueurs d'ondes d'excitation théoriques (λ_{ge}), les forces d'oscillateurs (f) ainsi les principales transitions, calculées en $\omega B97XD/6-311g(d)$ scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) pour les composés en forme fermée

Une étude théorique similaire a été réalisée sur l'ensemble des composés sous leur forme ouverte. Comme attendu, les optimisations géométriques démontrent que l'ouverture du cycle oxazolidine conduit à un système quasi planaire sur l'ensemble de la molécule (Figure 84). En effet, les mesures des deux angles dièdres entre le pont éthylénique et l'unité indoléninium d'une part (noté θ_1) et le phényle d'autre part (noté θ_2) sont relativement basses (tableau 7).

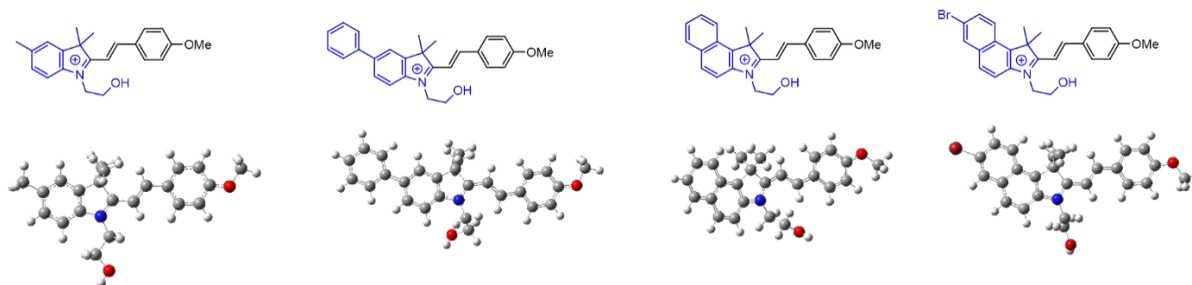


Figure 84 : Représentation de la géométrie des quatre composés en forme ouverte en $\omega B97XD/6-311g(d)$ scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Très souvent utilisé dans les systèmes push-pull, la mesure du BLA permet de sonder la qualité de la délocalisation des électrons. Comme indiqué dans le tableau 7, les valeurs calculées sont bien inférieures à la mesure théorique de 0.11 attendue dans un polyène. Ces valeurs tendent à montrer une certaine polarisation de la molécule et l'existence d'un transfert de charge entre la partie styrilique et l'indoléninium. Dans ce contexte, il est important de noter une fois de plus que l'extension de la conjugaison n'a que très peu d'influence sur la géométrie de la forme ouverte.

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

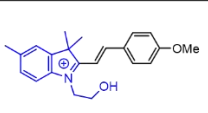
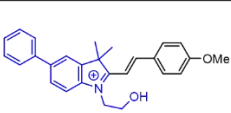
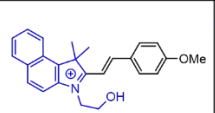
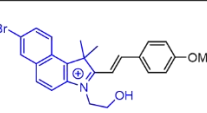
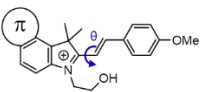
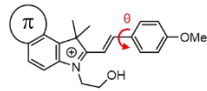
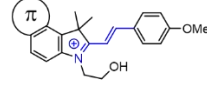
					
	θ_1	0.3	14.8	-21.20	3.2
	θ_2	-0.7	3.65	-3.1	-0.1
	BLA	0.082	0.089	0.085	0.081

Tableau 7 : Tableau comportant les angles dièdres et les Bond Length Alternation des composés en forme ouverte en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Le fait que l'ouverture du cycle oxazolidine conduise à une molécule entièrement conjuguée avec un caractère dipolaire est également confirmé par la représentation des orbitales moléculaires frontières (Figure 85). En effet, si les HOMO sont bien localisées sur l'ensemble du système moléculaire, un déplacement de la localisation de la densité électronique est observé lors du passage de la HOMO à la LUMO. De la même manière, une baisse des niveaux énergétiques est bien constatée lors du passage de la forme fermée à la forme ouverte en accord avec la génération d'une unité indolénium agissant comme groupement accepteur. De façon surprenante, les modifications structurales apportées ne semblent pas avoir d'effet important sur cette diminution qui varie entre -0.43 et -0.54 eV.

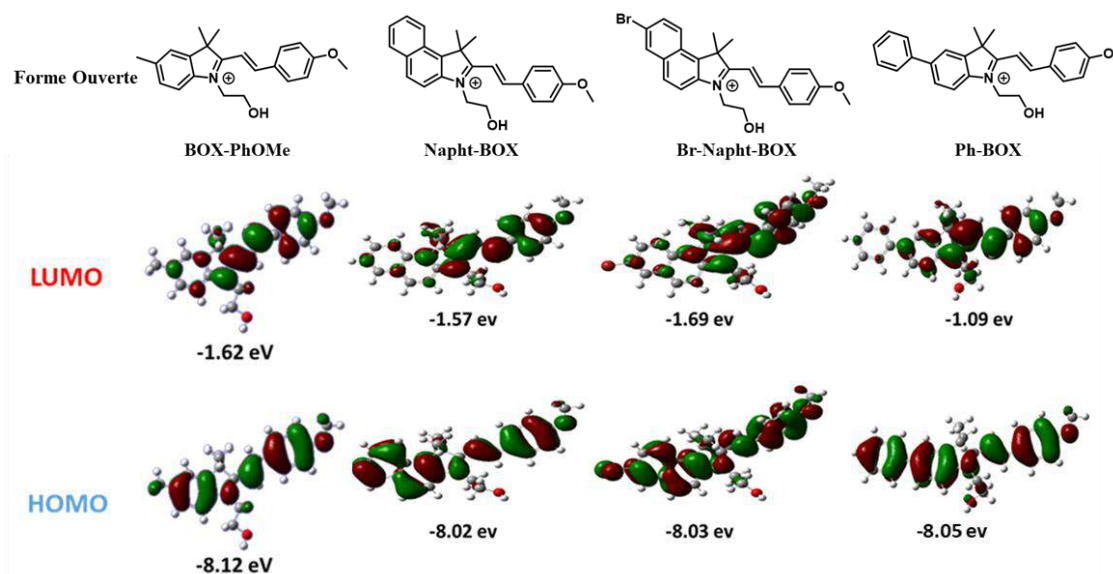


Figure 85 : Optimisations géométriques des trois BOX étendues et la BOX de référence en forme ouverte en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

En ce qui concerne les propriétés optiques d'absorption, les résultats des simulations numériques des spectres optiques des composés sous forme ouverte sont présentés figure 86. Comme attendu, l'ouverture du cycle oxazolidine conduit bien pour tous les composés à un fort déplacement bathochromique comme expérimentalement observé. Ainsi les longueurs d'onde d'absorption maximum de **BOX-PhOMe**, **Ph-BOX**, **Napht-BOX** et de **Br-Napht-BOX** sous leur forme ouverte sont respectivement de 390, 396, 393 et 401 nm. Comme nous pouvons le voir ici, l'utilisation d'une fonctionnelle d'échange-corrélation (également appelée fonctionnelle hybride) telle que ω B97X-D permet d'obtenir une bonne description du système, et conduit à des spectres en très forte adéquation avec ceux expérimentalement obtenus. Nous noterons cependant que les énergies des premières transitions électroniques calculées sont comme souvent légèrement surestimées. Néanmoins, le léger déplacement bathochromique expérimentalement observé (+8 nm) entre **BOX-PhOMe** et **Ph-BOX** induit par l'insertion du phényle en position 5 est bien reproduit (+6 nm). L'effet de l'extension de la conjugaison du système due au remplacement de l'unité indole par un benzoindole est quant à lui moins bien reproduit notamment dans le cas de **Napht-BOX**. Si les spectres expérimentaux de **Napht-BOX** et **Br-Napht-BOX** font état d'un épaulement sur la bande d'absorption située dans le visible suggérant l'existence de plusieurs transitions électroniques, en revanche les spectres simulés eux n'en montrent qu'une seule dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau 8.

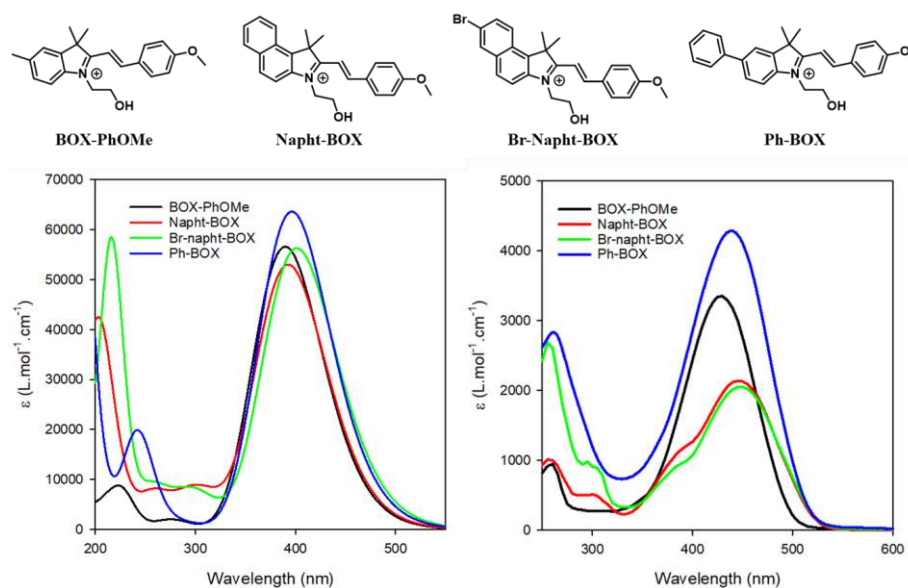


Figure 86 : Spectres simulés obtenus par les calculs TD-DFT pour les molécules en forme ouverte en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) (gauche) comparés aux spectres expérimentaux (droite)

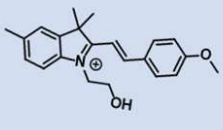
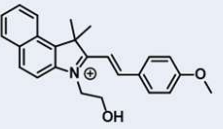
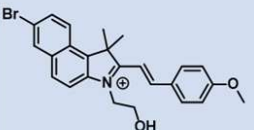
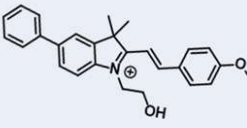
Molécules	λ_{exp} (nm)	E_{00} (eV)	λ_{ge} (nm)	f	Principale transition orbitale
	427	3.35	390	1.398	H \rightarrow L 83%
	449	3.16	393	1.308	H \rightarrow L 91%
	449	3.09	401	1.390	H \rightarrow L 91%
	435	3.13	396	1.571	H \rightarrow L 88%

Tableau 8 : Tableau regroupant les longueurs d'ondes expérimentales (λ_{exp}), les énergies d'excitation verticales (E_{00}), les longueurs d'ondes d'excitation théoriques (λ_{ge}), les forces d'oscillateurs (f) ainsi les principales transitions, calculées en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) pour les composés en forme ouverte

Comme nous pouvons le voir, cette dernière correspond effectivement à une transition électronique à transfert de charge impliquant très majoritairement les niveaux HOMO et LUMO. Enfin les résultats montrent un impact de l'extension de la conjugaison sur les coefficients d'extinction molaires des formes ouvertes. En effet, nous avons pu observer expérimentalement que l'insertion d'un phényle en position 5 induisait un effet hyperchromique non négligeable. Ce phénomène est ici reproduit et rationalisé par une augmentation de la force de l'oscillateur d'un peu plus de 10%. En revanche, les valeurs plus faibles expérimentalement observées pour la série incorporant une unité benzoindole, par rapport à ceux à base d'indoles ne sont pas bien retranscrites. En effet, les forces d'oscillateur calculées pour **Napht-BOX** et **Br-Napht-BOX** ($f= 1.309$ et 1.390 respectivement) présentent des valeurs très similaires à celle de la BOX de référence ($f= 1.398$). A l'heure actuelle nous n'avons pas d'explication claire pour cet effet hypochromique. Cependant, un épaulement de la bande à faible énergie nous permet de suggérer soit la contribution non négligeable de plusieurs conformères présentant des propriétés

différentes soit un couplage vibronique important. Dans ce contexte, une analyse en population pourra certainement être réalisée pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.

B. Rationalisation des propriétés d'interconversion forme fermé /forme ouverte

Comme nous l'avons montré plus haut dans ce chapitre, les propriétés de commutation entre forme fermée et ouverte ne sont pas toutes impactées de la même manière par l'extension de la conjugaison. Pour cette raison, une étude plus approfondie a été menée sur les propriétés acido-basiques et électrochimiques des formes fermées.

1. Propriétés acido-basiques

En général, les propriétés acido-basiques d'un composé sont décrites au travers de la valeur de sa constante d'acidité, K_a , ou bien plus généralement de son pK_a . En parallèle, la réalisation de simulations numériques par DFT permet de remonter à des grandeurs thermodynamiques comme la constante d'équilibre d'une réaction chimique (K_e) en calculant la variation d'énergie libre de Gibbs associée au processus via la relation suivante : $\Delta G = -RT \ln K_e$. Si cette méthodologie peut tout naturellement être appliquée aux processus de dissociation d'un acide, elle requiert d'une part d'utiliser une base incluant les fonctions diffuses de l'hydrogène et de polarisation des atomes lourds mais aussi de déterminer la valeur de l'énergie libre du proton libéré dans le milieu étudié.^[47] Si cette valeur est tabulée et toujours discutée notamment pour des solutions aqueuses, sa détermination dans un autre milieu peut parfois poser problème.^[48-51] Pour contourner cette difficulté, au cours de cette étude, nous avons préféré non pas calculer les constantes d'acidité, mais plutôt calculer les constantes d'équilibre gouvernant la génération de la forme ouverte par stimulation de la forme fermée par de l'acide trifluoroacétique comme schématisé dans la figure ci-dessous :

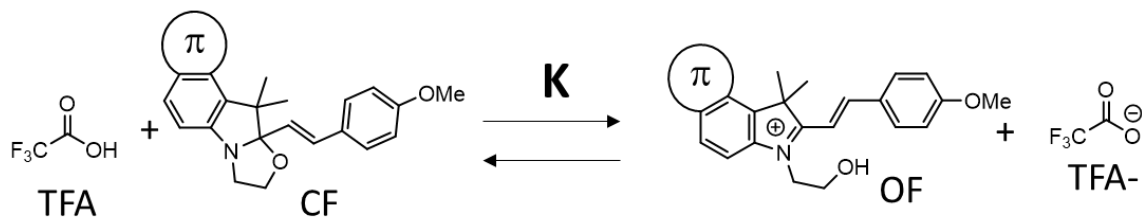


Figure 87 : Réaction supposée entre la benzazolo-oxazolidine et le TFA pour le calcul des constantes d'équilibre

La variation d'énergie libre de Gibbs associée à cette ouverture du cycle oxazolidine peut alors se calculer de la manière suivante :

$$\Delta G = G_{sol}(OF) + G_{sol}(TFA^-) - G_{sol}(CF) - G_{sol}(TFA) = -RT \ln K$$

Ainsi, les enthalpies des réactifs et des produits ont été calculées en utilisant toujours la même base 6.311G++(d,p) incluant à la fois les fonctions diffuses pour les atomes lourds mais aussi les fonctions de polarisation pour l'atome d'hydrogène. Dans ce cadre, 3 fonctionnelles différentes (B3LYP, M06-2X et ω B97XD) ont été explorées. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

	ω B97XD		B3LYP		M06-2X	
	ΔG	K^{298}	ΔG	K^{298}	ΔG	K^{298}
	-36.7	$2.67 \cdot 10^6$	-95.6	$5.79 \cdot 10^{16}$	-20.6	$4.10 \cdot 10^3$
	-22.7	$9.68 \cdot 10^3$	-52.5	$1.62 \cdot 10^9$	-0.8	1.38
	-17.2	$1.01 \cdot 10^3$	-58.4	$1.76 \cdot 10^{10}$	-7.3	$1.89 \cdot 10^1$
	-39.3	$7.87 \cdot 10^6$	-69.2	$1.36 \cdot 10^{12}$	-10.8	$7.73 \cdot 10^1$

Tableau 9 : Tableau regroupant les différences des enthalpies libres de Gibbs entre les formes ouverte et fermée des molécules

Comme attendu, les valeurs d'enthalpies libres calculés sont très fortement dépendantes de la fonctionnelle utilisée mais toutes, pour l'ensemble des systèmes étudiés, prédisent une ouverture du

cycle oxazolidine par stimulation acide thermodynamiquement favorable. Cependant, nous noterons que seul M06-2X prédit des constantes d'équilibre (à 298K) inférieures à 10^3 et donc en désaccord avec l'observation expérimentale d'une conversion totale entre forme fermée et forme ouverte après ajout d'un équivalent d'acide quel que soit le système étudié. Néanmoins, quel que soit la fonctionnelle utilisée, de fortes disparités sont observées entre les différentes structures suggérant une modulation des propriétés acidochromes avec l'extension du système π conjugué. Logiquement, **BOX-PhOMe** apparaît en général comme le système présentant la plus forte basicité ($-95.6 < \Delta G < -20.6$ kJ/mol). En effet, avec un groupement méthyl présentant un effet inductif +I en position 5, la charge positive de l'azote de la molécule sous sa forme ouverte est la plus stabilisée et donc l'ouverture du cycle promue. A première vue, toutes les modifications apportées semblent à l'inverse restreindre cette stabilisation et donc diminuer la sensibilité des systèmes aux stimulations acides. Si, dans les conditions mises en place pour l'étude expérimentale des propriétés halochromiques de nos systèmes, il n'a pas été possible d'observer une différenciation entre les divers systèmes étudiés, en revanche, pour des acides très faibles une variation de comportement pourrait théoriquement être détectée. Dans ce contexte, la modification du système π conjugué représente probablement, après la variation du substituant en position 2, un moyen plus fin d'adapter les propriétés halochromiques en vue de développer des indicateurs colorés spécifiques.

2. Propriétés Redox

Au même titre que pour les constantes d'acidité, les simulations numériques par DFT permettent de rationaliser l'évolution des potentiels d'oxydation d'une famille de systèmes moléculaires. En effet, les potentiels d'oxydation théoriques par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE) peuvent être reliés à la variation d'énergie libre de Gibbs associée au processus redox par la relation suivante :

$$E^0 \text{ vs NHE} = \frac{\Delta G_{sol}^0}{F} - 4.44$$

Où F est la constante de Faraday et 4.44 représente la variation d'enthalpie libre (en V) associée à la demi-réaction associée à la référence (NHE) en milieu aqueux.^[52] Cependant, le couple ferrocénium/ferrocène (Fc^+/Fc) représente la référence communément admise pour le report des

potentiels d'oxydation dans des solutions organiques. Dans ce contexte, la combinaison entre le potentiel d'électrode absolu de l'hydrogène (4.44 V) et 0.64 V, le potentiel du couple Fc^+/Fc par rapport à une électrode au calomel saturée, apparait comme une solution pour calculer les potentiels redox dans une solution organique par rapport à cette référence mais peut conduire à des écarts drastiques.^[53] Dans ce contexte, nous avons directement utilisé pour réaliser nos calcul la valeur de 4.980 V, définie récemment à partir de valeurs expérimentales par M. Namazian et M. Coote, comme potentiel de réduction absolu pour le couple Fc^+/Fc dans l'acétonitrile.^[54]

$$E^0_{vs} (Fc/Fc^+) = \frac{\Delta G_{Sol}^0}{F} - 4.980$$

Pour calculer la variation d'énergie libre de Gibbs associée au processus redox, ΔG_{Sol}^0 , nous avons suivi la méthodologie reportée par Guo et Liu.^[55] Cette dernière est basée sur un cycle de Hess représenté ci-dessous :

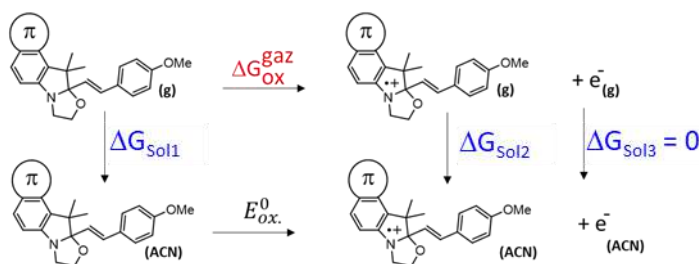


Figure 88 : Schématisation du cycle de Hess mis en jeu

Dans ce contexte, cela requiert de calculer les enthalpies libres de solvation de la forme réduite et de la forme oxydée, notées respectivement ΔG_{Solv1} et ΔG_{Solv2} , ainsi que la variation d'enthalpie libre induite par l'arrachement d'un électron sans réorganisation géométrique (ΔG_{ox}^{gaz}). A partir de là, la variation d'enthalpie libre associée à la demi-réaction en solution dans l'acétonitrile nécessaire pour déterminer le potentiel redox est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta G_{Sol}^0 = \Delta G_{ox}^{gaz} + \Delta G_{Solv2} - \Delta G_{Solv1}$$

Conformément aux recommandations énoncées par Guo et Liu,^[55] les différentes variations d'enthalpie libre (ΔG_{Solv1} , ΔG_{Solv2} et ΔG_{ox}^{gaz}) ont été déterminées dans un premier temps au niveau de théorie B3LYP/6-311G(d) et bien évidemment en tenant compte des effets du solvant choisi

Chapitre 2 : Influence du système π -conjugué sur les propriétés de commutation

(l'acétonitrile) à l'aide du formalisme d'équation intégrale du continuum polarisable pour les énergies de solvation. A ces valeurs de ΔG_{sol}^0 , les auteurs suggèrent de rajouter 0.28 eV afin de compenser la sous-estimation du potentiel d'ionisation adiabatique.^[55] Les résultats obtenus pour les différents systèmes étudiés sont rassemblées dans le tableau 10.

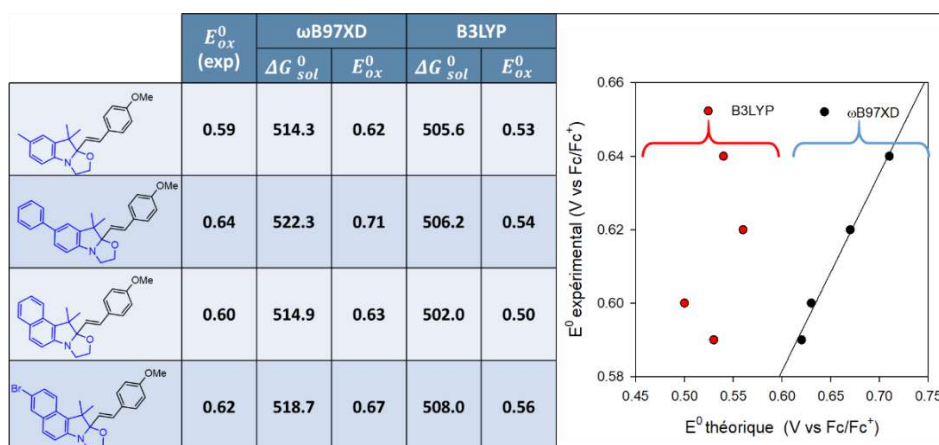


Tableau 10 : Comparaison entre les potentiels d'oxydation expérimentaux mesurés et les potentiels d'oxydation théoriques des composés calculés en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Comme nous pouvons le voir, les résultats théoriques reproduisent grossièrement l'évolution des potentiels d'oxydation des systèmes en fonction des modifications structurales expérimentalement observées. Ainsi, nous pouvons noter le décalage anodique entre **Napht-BOX** et **Br-Napht-BOX** induit par l'insertion d'un atome de brome présentant un effet inductif $-I$, ou encore celui induit par l'insertion d'un groupement phényle qui présente une constante de Brown plus faible que le méthyl initialement présent dans la BOX de référence. Néanmoins, les écarts ne sont pas bien reproduits notamment d'une série à l'autre et surtout les potentiels sont très fortement sous-estimés. Pour cette raison nous avons recalculé les valeurs de ΔG_{sol}^0 mais cette fois-ci à l'aide de la fonctionnelle ω B97XD et en utilisant une base identique. Comme dans le cas de B3LYP, 0.28 eV ont été ajoutés afin de compenser la sous-estimation du potentiel d'ionisation adiabatique. Nous pouvons constater que ce changement de fonctionnelle conduit à une augmentation significative des variations d'enthalpie libre et donc des potentiels d'oxydation calculés (tableau 10). Les valeurs obtenues sont non seulement nettement plus proches des valeurs expérimentalement mesurées mais surtout permettent une bien meilleure corrélation de l'influence des modifications structurales sur les potentiels sur l'ensemble des 4 systèmes (figure dans tableau 10). Dans ce contexte, le très faible décalage anodique entre **Napht-BOX** et **BOX-PhOMe**

est parfaitement reproduit (+0.01V), par contre ceux entre la BOX de référence et d'une part **Br-Napht-BOX** et d'autre part **Ph-BOX** (+0.05 et +0.09V respectivement) sont légèrement exaltés par rapport aux décalages expérimentalement observés (+0.03 et +0.05V respectivement).

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (*cf* section III), la modification du comportement électrochimique due à l'extension de la conjugaison se répercute sur l'efficacité de l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine lorsque les systèmes sont irradiés en présence de PhCl. Si un transfert d'électron photo-induit est généralement invoqué, le mécanisme d'action de ce dernier dans le processus photochimique n'a pour l'instant pas encore été démontré. Afin de supporter une hypothèse et préciser le rôle du PhCl, une étude complémentaire, portant sur un processus d'oxydation à l'état excité, a été menée. Dans ce cadre, deux situations ont été envisagées. La première, voie A, repose sur l'excitation lumineuse de la BOX alors que la voie B, à l'inverse, suppose un passage initial du chlorobenzène à l'état excité avant tout processus redox (Figure 89).

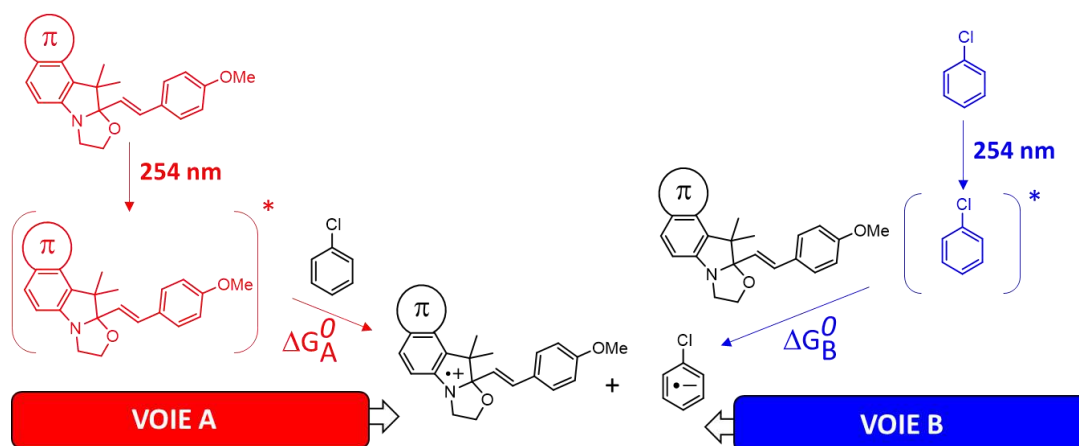


Figure 89 : Représentation des différentes voies mises en jeu entre le PhCl et la BOX sous irradiation lumineuse

Un des premiers objectifs a donc été de déterminer si les deux voies pouvaient effectivement conduire à un transfert d'électron photo-induit. En effet, suivant la théorie de Marcus, la constante de vitesse du transfert électronique dépend de la variation d'enthalpie libre du système ΔG^0 et de l'énergie totale de réorganisation du système (λ) suivant la relation ci-dessous :

$$k_{\text{ET}} = Z e^{\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)} \text{ avec } \Delta G^* = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda}$$

En faisant l'approximation que λ est identique dans les deux cas car ils aboutissent à la génération des mêmes espèces, la compétition cinétique entre les voies A et B peut donc se résumer simplement à une différence de variation d'enthalpie libre. Pour cette raison, la variation d'enthalpie libre a été calculée pour chaque processus au niveau de théorie $\omega B97XD/6-311g(d)/(iefpcm, solvent=acetonitrile)$. Pour atteindre cet objectif, il a fallu déterminer dans un premier temps les ΔG^0 des demi-réactions d'oxydation et de réduction notées respectivement $\Delta G_{ox}^0(BOX/BOX^+)$ et $\Delta G_{red}^0(PhCl/PhCl^-)$ à l'état fondamental par calcul DFT. Étant donné que dans les mécanismes proposés soit le chlorobenzène soit l'unité BOX sont dans un état excité, nous avons donc également calculé les ΔG^0 des demi-réactions d'oxydation et de réduction correspondantes, notées respectivement $\Delta G_{ox}^e(BOX^*/BOX^+)$ et $\Delta G_{red}^e(PhCl^*/PhCl^-)$. De ces valeurs, les variations d'enthalpie libre suivant les voies A et B sont obtenues à l'aide des relations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta G_A^0 = \Delta G_{red}^0(PhCl/PhCl^-) + \Delta G_{ox}^e(BOX^*/BOX^+) \\ \Delta G_B^0 = \Delta G_{red}^e(PhCl^*/PhCl^-) + \Delta G_{ox}^0(BOX/BOX^+) \end{cases}$$

Comme attendu, les calculs montrent que c'est bien la voie B qui est thermodynamiquement la plus favorable. En effet, les valeurs obtenues pour celle-ci sont en valeur absolue bien plus grande que celles obtenues pour la voie A (tableau 11). A titre d'exemple, pour la BOX de référence, la variation d'enthalpie libre passe de $\Delta G_A^0 = -64.15$ kJ/mol pour le mécanisme A à une valeur de $\Delta G_B^0 = -198$ kJ/mol pour la voie B. Cette hypothèse est d'autant plus crédible que la quantité de PhCl ajoutée (10% en volume) pour observer l'amélioration de la cinétique le rend largement prépondérant dans le milieu. A ce titre, nous pouvons considérer que l'absorbance de la solution à 254 nm est due dans une très forte proportion au chlorobenzène.

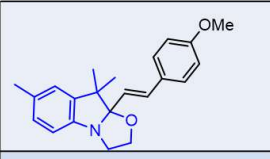
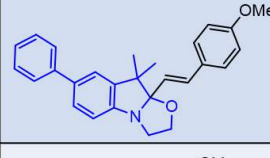
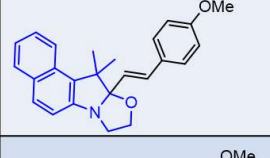
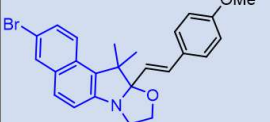
	k (10^{-4})	ω B97XD				
		λ_{eg}	ΔG_{ox}^0	ΔG_{ox}^e	ΔG_A^0	ΔG_B^0
	8.40	261	513.7	55.3	-64.1	-198.0
	2.84	262	521.7	65.1	-54.4	-190.0
	3.35	261	514.3	55.9	-63.3	-197.4
	3.03	259	518.1	56.2	-64.2	-193.6

Tableau 11 : Tableau montrant les enthalpies libres de Gibbs des BOX dans les deux voies supposées, avec ΔG^e et ΔG^0 du PhCl respectivement -711.7 et -119.5 kJ/mol

Par ailleurs, nous pouvons remarquer, que de manière générale, les modifications du système π conjugué des BOX réalisées ont conduit à une diminution de la variation d'enthalpie libre de ce transfert d'électron photo-induit. Dans ce cadre, l'insertion d'un phényle en position 5 de l'unité indole induit la plus forte variation (+8 kJ/mol). D'après la théorie de Marcus, nous pouvons donc prédire une baisse de la constante cinétique de transfert d'électron photo-induit et par conséquent une diminution de l'efficacité du processus photochimique comme expérimentalement observé entre **Ph-BOX** et la BOX de référence. Cependant, le remplacement de l'indole par une unité benzoindole ne produit quant à lui qu'une très légère variation. En effet, la différence de valeur de ΔG_B^0 ente **Naphth-BOX** et **BOX-PhOMe** est inférieure à 1kJ/mol suggérant que le transfert d'électron est aussi rapide dans un cas que dans l'autre. Pourtant, entre ces deux systèmes, une forte variation de la constante apparente d'ouverture photo-induite (de 8.4×10^{-4} à $3.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) est observée. Dans ce cas, l'explication de la baisse d'efficacité ne se situe pas au niveau du transfert, mais plutôt de la stabilité du radical cation de la BOX. Présentant une durée de vie plus importante, le processus de recombinaison de charge est alors le plus thermodynamiquement favorable ($\Delta G^0 = -394.8 \text{ kJ/mol}$).

V) Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir réalisé la synthèse de trois nouveaux systèmes BOX à système π -conjugué étendu nous en avons étudié les propriétés qui ont ensuite été théoriquement rationalisées. Si l'objectif de départ, modifier le spectre d'absorption des BOX fermées par modification du côté de la partie indole, n'a pas été atteint, tous les composés étant photo-excitables dans la même zone, de nombreux enseignements peuvent être tirés de ces expériences.

Les propriétés halochromiques comme électrochromiques des dérivés sont conservées. Cependant, les calculs théoriques montrent des différences non négligeables entre dérivés. Ainsi, les systèmes étendus présentent des basicités inférieures à celle de la référence, ce qui les rend potentiellement exploitables comme sondes pH. De même, leurs propriétés redox ont pu être rationalisées. Par ailleurs, les propriétés photochimiques des composés ont été largement étudiées, notamment grâce à l'achat d'un nouveau banc de mesure. Le comportement des composés, pas toujours homogène, change radicalement en absence ou présence de chlorobenzène (10%) dans la solution. En absence de photo-activateur, en sus d'une ouverture jamais complète, une photo-isomérisation des BOX fermées est observée. Par contre, en présence de PhCl, si l'ouverture de la BOX est plus majoritairement observée, elle n'est jamais obtenue à 100% à cause d'une isomérisation, cette fois, de la forme ouverte de la BOX. Cette photo-activation, si elle était connue, n'ayant pas été rationalisée, nous avons enfin démontré qu'elle était bien liée à une interaction redox entre le photosensibilisateur excité et la BOX fermée. Si cette dernière constatation ouvre sur les chapitres à suivre, qui traitent de l'intégration covalente d'activateur au sein des molécules, elle a également permis :

- Un travail théorique, non seulement au niveau DFT et TD-DFT, mais aussi au niveau des enthalpies libres de réaction qui sera utile à d'autres études.
- De démontrer un certain gradient de basicités des espèces potentiellement exploitables.

Ces nouveaux outils permettront, cette fois-ci grâce à des calculs préalables, d'évaluer la stratégie initiée ici. D'autres modifications, comme par exemple le remplacement de l'ensemble des

cycles aromatiques par des édifices polyhétéroatomiques, rigides ou pas, substitués en fin de chaîne par des groupements accepteurs ou donneurs, pourront être évaluées à coût raisonnable.

A la suite de ce travail, une nouvelle approche a été élaborée afin d'essayer d'améliorer les propriétés photochimiques de la BOX. Cette nouvelle voie consiste à associer par l'intermédiaire d'une liaison covalente une unité BOX et un photosensibilisateur qui absorbe dans le visible ou le proche UV afin de générer un transfert d'électrons photo-induit. Dans ce contexte, deux approches complémentaires ont été développées en parallèle où le photosensibilisateur a été introduit soit en position 5 (BOX—PS, chapitre 3) soit en position 2 (PS-BOX, chapitre 4) de la BOX.

Références:

- [1] Merino, E.; Ribagorda, M., Control over molecular motion using the cis–trans photoisomerization of the azo group. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2012**, *8*, 1071-1090.
- [2] Irie, M., Diarylethenes with Heterocyclic Aryl Groups. In *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 1: Main Photochromic Families*, Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J., Eds. Springer US: Boston, MA, 2002; pp 207-222.
- [3] Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Castet, F.; Ducasse, L.; Champagne, B., Acido- and phototriggered NLO properties enhancement. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (22), 11139-11150.
- [4] Sertova, N.; Nunzi, J. M.; Petkov, I.; Deligeorgiev, T., Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *112* (2,3), 187-190.
- [5] Hayami, M.; Torikoshi, S., Color-changing compounds. DE2541666A1: 1976.
- [6] Yamashita, A., Color display device Patent US4003633 **1977**.
- [7] Szalóki, G. r.; Alévêque, O.; Pozzo, J.-L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A versatile switchable unit. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [8] Mançois, F.; Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Ducasse, L.; Castet, F., Acido-triggered nonlinear optical switches: Benzazolo-oxazolidines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (33), 9795-9802.
- [9] Sanguinet, L.; Pozzo, J.-L.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Castet, F.; Ducasse, L.; Maury, E.; Soulié, J.; Mançois, F.; Adamietz, F., Acidoswitchable NLO-phores: Benzimidazolo [2, 3-b] oxazolidines. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (22), 10672-10682.
- [10] Hadji, R.; Szalóki, G.; Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L., The stepwise oxidation of indolino [2, 1-b] oxazolidine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *749*, 1-9.
- [11] Robinson, B., The Fischer Indole Synthesis. *Chemical reviews* **1963**, *63* (4), 373-401.
- [12] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (8), 3949-3956.
- [13] You, J.; Sheng, X.; Ding, C.; Sun, Z.; Suo, Y.; Wang, H.; Li, Y., Detection of carbohydrates using new labeling reagent 1-(2-naphthyl)-3-methyl-5-pyrazolone by capillary zone electrophoresis with absorbance (UV). *Anal. Chim. Acta* **2008**, *609* (1), 66-75.
- [14] Zhang, J.; Liu, M.; Huang, M.; Liu, H.; Yan, Y.; Wang, Z.; Zhang, X., Enantioselective dearomative [3+ 2] annulation of 3-hydroxy chromanones with azonaphthalenes. *Organic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (20), 3160-3165.
- [15] Perugini, M.; Abbot, B.; Soares Da Costa, T., Substituted sulfonyl hydrazides as inhibitors of lysine biosynthesis via the diamino-pimelate pathway. *WO2019241850A1* **2019**.
- [16] Blanden, A. R.; Mukherjee, K.; Dilek, O.; Loew, M.; Bane, S. L., 4-aminophenylalanine as a biocompatible nucleophilic catalyst for hydrazone ligations at low temperature and neutral pH. *Bioconjugate Chem.* **2011**, *22* (10), 1954-1961.
- [17] Koetzner, L.; Webber, M. J.; Martinez, A.; De Fusco, C.; List, B., Asymmetric catalysis on the nanoscale: the organocatalytic approach to helicenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (20), 5202-5205.
- [18] Portoghese, P.; Sultana, M.; Takemori, A., Design of peptidomimetic. delta. opioid receptor antagonists using the message-address concept. *J. Med. Chem.* **1990**, *33* (6), 1714-1720.
- [19] Qi, L.-W.; Mao, J.-H.; Zhang, J.; Tan, B., Organocatalytic asymmetric arylation of indoles enabled by azo groups. *Nature Chemistry* **2018**, *10* (1), 58-64.
- [20] Waring, C. E.; Abrams, J. R., Some Kinetic Considerations of the Thermal Decomposition of Benzenediazonium Chloride in Various Solvents. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63* (10), 2757-2762.
- [21] DeTar, D. F.; Ballentine, A. R., The Mechanisms of Diazonium Salt Reactions. II. A Redetermination of the Rates of the Thermal Decomposition of Six Diazonium Salts in Aqueous Solution1. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78* (16), 3916-3920.
- [22] Battegay, M.; Boehler, P., *Compt. Rend.* **1936**, *202*, 769-771.

- [23] Bondarev, A. A.; Naumov, E. V.; Kassanova, A. Z.; Krasnokutskaya, E. A.; Stankevich, K. S.; Filimonov, V. D., First study of the thermal and storage stability of arenediazonium triflates comparing to 4-nitrobenzenediazonium tosylate and tetrafluoroborate by calorimetric methods. *Organic Process Research & Development* **2019**, *23* (11), 2405-2415.
- [24] Zimmermann, T., Ring transformations of heterocyclic compounds. XXI. Diastereoselective built-up of an aroylcyclohexadiene moiety as second spiro-connected ring at spiroindolines by pyrylium ring transformation. *Journal of heterocyclic chemistry* **2002**, *39* (2), 255-262.
- [25] Brown, H. C.; Okamoto, Y., Electrophilic substituent constants. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (18), 4979-4987.
- [26] Sanguinet, L.; Pozzo, J. L.; Rodriguez, V.; Adamietz, F.; Castet, F.; Ducasse, L.; Champagne, B., Acido- and phototriggered NLO properties enhancement. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* **2005**, *109* (22), 11139-11150.
- [27] Sanguinet, L.; Ahmed, S.; Pozzo, J.; Rodriguez, V.; Adamietz, F., New acido- and photoswitchable chromophores for second-order nonlinear optics. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* **2004**, *13* (03n04), 423-426.
- [28] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Properties and Applications of Indolinoxazolidines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. In *Photon-Working Switches*, Yokoyama, Y.; Nakatani, K., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2017; pp 69-91.
- [29] Guerrin, C.; Szalóki, G. r.; Berthet, J. r. m.; Sanguinet, L.; Orio, M.; Delbaere, S., Indolinoxazolidine acido- and photochromic system investigated by nmr and density functional theory calculations. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (17), 10409-10419.
- [30] Szalóki, G. r.; Sevez, G.; Berthet, J.; Pozzo, J.-L.; Delbaere, S., A simple molecule-based octastate switch. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (39), 13510-13513.
- [31] Chen, Q.; Sheng, L.; Du, J.; Xi, G.; Zhang, S. X.-A., Photooxidation of oxazolidine molecular switches: Uncovering an intramolecular ionization facilitated cyclization process. *Chemical Communications* **2018**, *54* (40), 5094-5097.
- [32] Bunce, N. J.; Pilon, P.; Ruzo, L. O.; Sturch, D. J., Electron transfer on photolysis of 1-chloronaphthalene in alkane solvents. *The Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41* (18), 3023-3025.
- [33] Ohashi, M.; Tsujimoto, K., Amine assisted photodechlorination of 4-chlorobiphenyl. a comment on the mechanism. *Chem. Lett.* **1983**, *12* (4), 423-426.
- [34] Kawami, S., H. Yoshioka, K. Nakatsu, T. Okazaki and M. Hayami. *Chem. Lett* **1987**, 711.
- [35] Hadji, R.; Szaloki, G.; Aleveque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L., The stepwise oxidation of indolino[2,1-b]oxazolidine derivatives. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY* **2015**, *749*, 1-9.
- [36] Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Streubel, R., π -Electron Redox Systems of Heavier Group 15 Elements. *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* **2016**, 563-578.
- [37] Kochi, J. K., Inner-sphere electron transfer in organic chemistry. Relevance to electrophilic aromatic nitration. *Accounts of chemical research* **1992**, *25* (1), 39-47.
- [38] Aidibi, Y.; Beaujean, P.; Quertinmont, J.; Stiennon, J.; Hodée, M.; Leriche, P.; Berthet, J.; Delbaere, S.; Champagne, B.; Sanguinet, L., A molecular loaded dice: When the π conjugation breaks the statistical addressability of an octastate multimodal molecular switch. *Dyes and Pigments* **2022**, 110270.
- [39] Pielak, K.; Bondu, F.; Sanguinet, L.; Rodriguez, V.; Castet, F.; Champagne, B., Acido-triggered switching of the second-order nonlinear optical properties of a ferrocenyl-containing indolinoxazolidine derivative. *Dyes and Pigments* **2019**, *160*, 641-646.
- [40] Quertinmont, J.; Beaujean, P.; Stiennon, J.; Aidibi, Y.; Leriche, P.; Rodriguez, V.; Sanguinet, L.; Champagne, B., Combining benzazolo-oxazolidine twins toward multi-state nonlinear optical switches. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125* (15), 3918-3931.
- [41] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (44), 6615-6620.
- [42] Binkley, J. S.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XIX. Split-valence Gaussian-type basis sets for beryllium. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66* (2), 879-880.
- [43] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (3), 939-947.

- [44] Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L., Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *The Journal of chemical physics* **1997**, *107* (13), 5016-5021.
- [45] Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L., New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling* **2019**, *59* (11), 4814-4820.
- [46] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
- [47] Thapa, B.; Schlegel, H. B., Density functional theory calculation of pK_a's of thiols in aqueous solution using explicit water molecules and the polarizable continuum model. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (28), 5726-5735.
- [48] Marenich, A. V.; Ho, J.; Coote, M. L.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., Computational electrochemistry: prediction of liquid-phase reduction potentials. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (29), 15068-15106.
- [49] Isse, A. A.; Gennaro, A., Absolute potential of the standard hydrogen electrode and the problem of interconversion of potentials in different solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (23), 7894-7899.
- [50] Kelly, C. P.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G., Aqueous solvation free energies of ions and ion-water clusters based on an accurate value for the absolute aqueous solvation free energy of the proton. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (32), 16066-16081.
- [51] Camaioni, D. M.; Schwerdtfeger, C. A., Comment on "Accurate experimental values for the free energies of hydration of H⁺, OH⁻, and H₃O⁺". *The Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (47), 10795-10797.
- [52] Trasatti, S., THE ABSOLUTE ELECTRODE POTENTIAL - AN EXPLANATORY NOTE (RECOMMENDATIONS 1986). *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58* (7), 955-966.
- [53] Namazian, M.; Lin, C. Y.; Coote, M. L., Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6* (9), 2721-2725.
- [54] Namazian, M.; Coote, M. L., Accurate calculation of absolute one-electron redox potentials of some para-quinone derivatives in acetonitrile. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (30), 7227-7232.
- [55] Fu, Y.; Liu, L.; Yu, H.-Z.; Wang, Y.-M.; Guo, Q.-X., Quantum-Chemical Predictions of Absolute Standard Redox Potentials of Diverse Organic Molecules and Free Radicals in Acetonitrile. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (19), 7227-7234.

**Chapitre 3 : Systèmes
monomoléculaires de la forme
BOX-PS**

I) Introduction

Si le chapitre 2 de ce manuscrit a démontré que l'extension du système π -conjugué sur la partie indoline des benzazolo-oxazolidines ne conduisait pas, aux améliorations des propriétés photochromiques espérées, il a également permis de mieux comprendre et de rationaliser l'impact qu'avait un photosensibilisateur comme le chlorobenzène sur les propriétés photochimiques, dès 254 nm, de ces composés.

Toujours dans l'objectif d'obtenir des systèmes moléculaires commutables par une irradiation dans le proche UV, voire dans le visible, de nouveaux systèmes monomoléculaires associant de manière covalente une unité BOX et un photosensibilisateur (PS) ont été élaborés. Le but ici était en effet de reproduire ce qui se passe, en solution dans l'acétonitrile, en présence d'un fort excès de chlorobenzène.

Si plusieurs types d'associations sont envisageables, l'approche la plus directe consiste à fonctionnaliser des BOX en position 2 par un photosensibilisateur (Figure 90) tout en bloquant la position 5 *via* un groupe méthyle (électroniquement peu impactant). Comme vu lors du chapitre 2, sous leur forme fermée, les deux systèmes sont électroniquement indépendants l'un de l'autre. En choisissant les longueurs d'onde appropriées, une excitation spécifique du photosensibilisateur sous irradiation peut donc être espérée. A la suite de celle-ci, un transfert d'électron photo-induit entre les deux unités est envisageable, si les propriétés redox du photosensibilisateur le permettent, pour aboutir à la formation d'un radical cation centré sur l'unité BOX et par la suite conduire à l'ouverture du cycle oxazolidine.

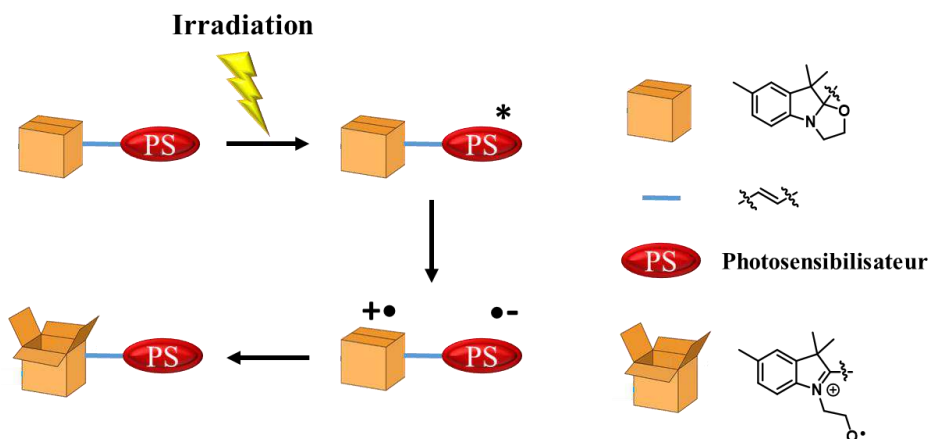


Figure 90 : Schéma représentatif du système monomoléculaire comportant une unité BOX et un photosensibilisateur

Pour cette étude, nous avons choisi des photosensibilisateurs bien connus dans la littérature et présentant des propriétés optiques et redox différentes. Ainsi, ces travaux se sont focalisés sur l'utilisation de deux systèmes purement organiques (chlorobenzène et pyrène) et d'un complexe organométallique (tris(bipyridine)ruthénium(II)) (Figure 91).

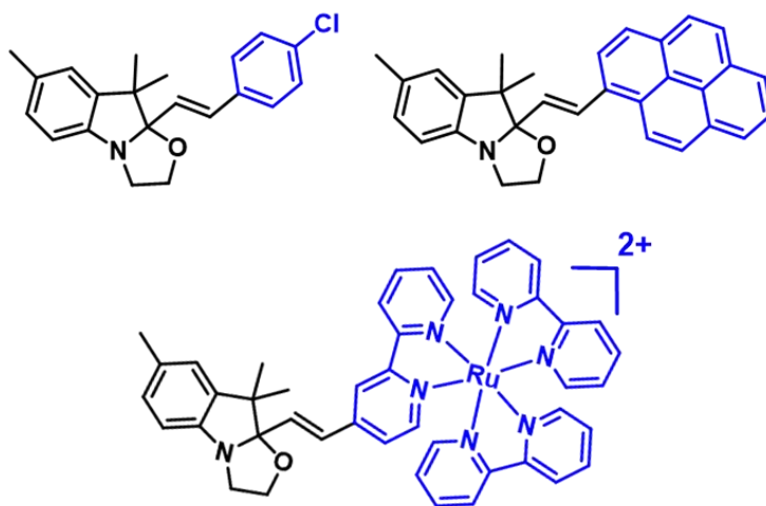


Figure 91 : Les trois systèmes BOX—PS envisagés

En effet, le chlorobenzène est connu depuis les années 70 pour conduire à des réactions d'oxydoréduction avec des dialkylamines aliphatiques ou aromatiques^[1-3] sous excitation lumineuse. De même, les hydrocarbures aromatiques polycycliques représentent une classe en pleine expansion dans le développement de systèmes photocatalytiques à la lumière visible.^[4, 5] En parallèle, les systèmes moléculaires à base de pyrènes sont particulièrement reconnus pour présenter d'excellentes propriétés électroniques^[6] et photophysiques^[7, 8] mais aussi une bonne stabilité thermique et photochimique en solution comme à l'état solide.^[9, 10] Avec un potentiel de réduction de $-1.7 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$,^[11] ce motif représente donc un système de choix pour mener cette étude. Enfin, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, introduit dans de très nombreux systèmes photo-catalytiques que ce soit pour obtenir un transfert d'énergie ou pour un transfert d'électron photo-induit,^[12] est certainement un des photosensibilisateurs les plus largement étudiés. De par ses propriétés redox (une oxydation centrée sur le métal proche de 1.0V et trois processus de réductions s'étalant entre -1.5 et $-2.30 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$), il est reconnu pour s'engager sous irradiation dans des processus de transfert d'électron unique (*single-electron transfer*) avec des composés organiques et notamment des amines tertiaires utilisées comme donneurs d'électron

sacrificiels dans les systèmes photocatalytiques. De plus, ses propriétés optiques et photophysiques sont largement décrites. Ainsi, le spectre d'absorption du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile présente une bande intense d'absorption centrée à 285 nm associée à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ localisée sur les ligands et surtout une bande dans le visible à 452 nm attribuée à un transfert de charge entre le centre métallique et le ligand^[13, 14] (Figure 92).

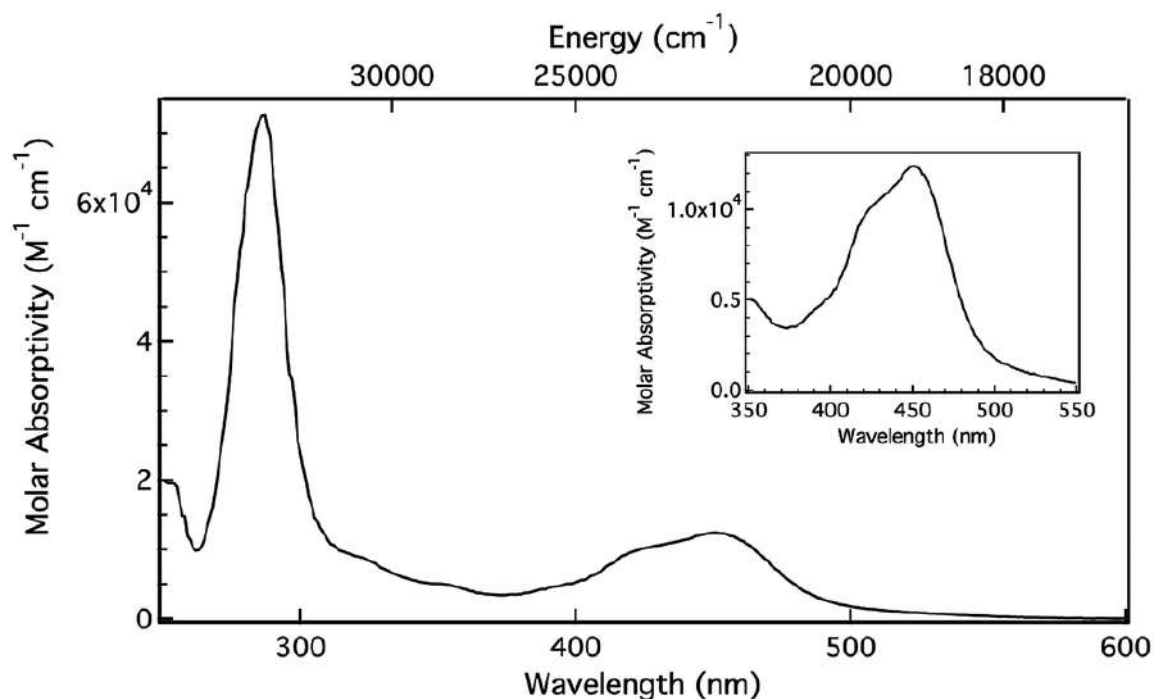


Figure 92 : Spectre d'absorption du $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans l'acétonitrile, ainsi que sa bande MLCT^[15]

Outre le fait de permettre une absorption dans le domaine du visible, cette bande, de par la réorganisation électronique qu'elle induit, est généralement considérée comme responsable de l'exaltation des propriétés redox du complexe dans son état excité ce qui rend ce dernier particulièrement efficace comme photocatalyseur.^[12]

L'élaboration et l'étude de cette première série de dyades, référencée sous le terme **BOX-PS**, où PS est un des trois photosensibilisateurs ci-dessus, représente donc une première approche dans le but d'obtenir une ouverture photo-induite via un transfert d'électron intramoléculaire. Dans cette optique, après une brève description de la synthèse de ces molécules, leurs propriétés d'interconversion seront décrites (mesures de spectroscopie UV-Visible, par spectroscopie RMN ainsi que par

voltammétrie cyclique). Enfin, les résultats des calculs théoriques réalisés afin de rationaliser les comportements obtenus seront également discutés dans ce chapitre.

II) Synthèse

Pour fonctionnaliser une unité benzazolo-oxazolidine en position 2 par un photosensibilisateur, la stratégie de synthèse classique reposant sur sa condensation avec un aldéhyde aromatique apparaît comme la plus efficace et la plus facile à mettre place (*cf* chapitre 1 section III-B). Elle nécessite donc dans un premier temps de préparer le 5,3,3,2-tétraméthylinolino[2,1-b]oxazolidine à partir de la toluidine. En effet, l'introduction d'un groupement méthyle en position 5 permet d'une part d'éviter le couplage C-C oxydatif lors d'une stimulation électrochimique et, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, représente le meilleur compromis pour aboutir à un potentiel d'oxydation relativement bas et surtout une faible stabilité du radical cation généré permettant de favoriser l'ouverture du cycle oxazolidine. La synthèse de ce composé est déjà décrite dans la littérature. Il s'obtient de manière analogue aux benzazolo-oxazolidines synthétisées dans le chapitre 2 en trois étapes avec un rendement global de 55% à partir de la *p*-toluidine de départ (Figure 93).

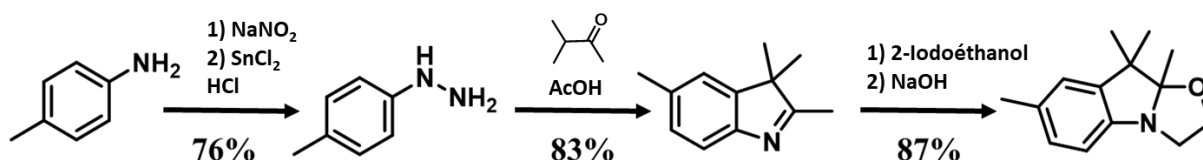


Figure 93 : Schéma de synthèse de la 5,3,3,2-tétraméthylinolino[2,1-b]oxazolidine ^[16]

Une fois le 5,3,3,2-tétraméthylinolino[2,1-b]oxazolidine obtenu, les deux premiers systèmes **BOX-PhCl** et **BOX-Py** sont synthétisés par simple condensation avec le 4-chlorobenzaldéhyde et le pyrène-1-carbaldéhyde, deux aldéhydes commerciaux. Si plusieurs conditions opératoires peuvent être utilisées (voir chapitre 1 section III-B), nous avons choisi de continuer à mettre en œuvre la méthodologie sans solvant sur silice développée par Szalóki *et al.*^[16] En effet, elle permet d'augmenter la réactivité de la 5,3,3,2-tétraméthylinolino[2,1-b]oxazolidine vis-à-vis des aldéhydes aromatiques et elle s'est avérée être compatible avec un grand nombre de fonctionnalités et de systèmes aromatiques.

Dans ces conditions, **BOX-PhCl** et **BOX-Py** sont obtenus avec de bon rendements de 53% et 60% respectivement (Figure 93).

La préparation de la troisième dyade **BOX-PS** au sein de laquelle le photosensibilisateur est une unité $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$ est moins directe que les deux précédentes. Si la fonctionnalisation de ce complexe par une fonction aldéhyde peut être envisagée^[17, 18] par réaction entre la 4-formyl-2,2'-bipyridine et le $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$, nous avons opté au contraire pour la fonctionnalisation dans un premier temps du ligand polypyridyl par une unité BOX avant d'utiliser le ligand ainsi fonctionnalisé pour la préparation du complexe organométallique souhaité (Figure 94). Pour la préparation du ligand, il a fallu dans un premier temps synthétiser la 4-formyl-2,2'-bipyridine.^[19] Pour ce faire, il faut d'abord synthétiser l'iodure de 1-(2-oxo-2-(pyridin-2-yl)éthyl)pyridin-1-ium,^[20] puis le transformer en 4-méthyl-2,2'-bipyridine.^[21] Une fois celle-ci obtenue, elle est oxydée en présence du dioxyde de sélénium pour obtenir la 4-formyl-2,2'-bipyridine (Figure 94).^[19]

La 4-formyl-2,2'-bipyridine synthétisée est ensuite engagée dans une réaction de condensation avec la 5,3,3,2-tétraméthylino[2,1-b]oxazolidine dans des conditions opératoires similaires aux précédentes pour aboutir au produit désiré avec un rendement de 57%. Enfin, comme énoncé plus haut, une dernière étape consiste à l'insertion de ce ligand ditopique au sein du complexe organométallique. Pour cela nous avons utilisé des conditions classiques pour la préparation de complexes hétéroleptiques de ruthénium utilisant le complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ comme source de ruthénium.^[22] Ainsi, la réaction dans de l'éthanol entre d'une part le ligand formé par la fonctionnalisation de la bipyridine par une unité BOX et d'autre part le $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ sous argon pendant une nuit à reflux permet d'obtenir la molécule **BOX-Ru** désirée, avec un rendement de 68% (Figure 94).

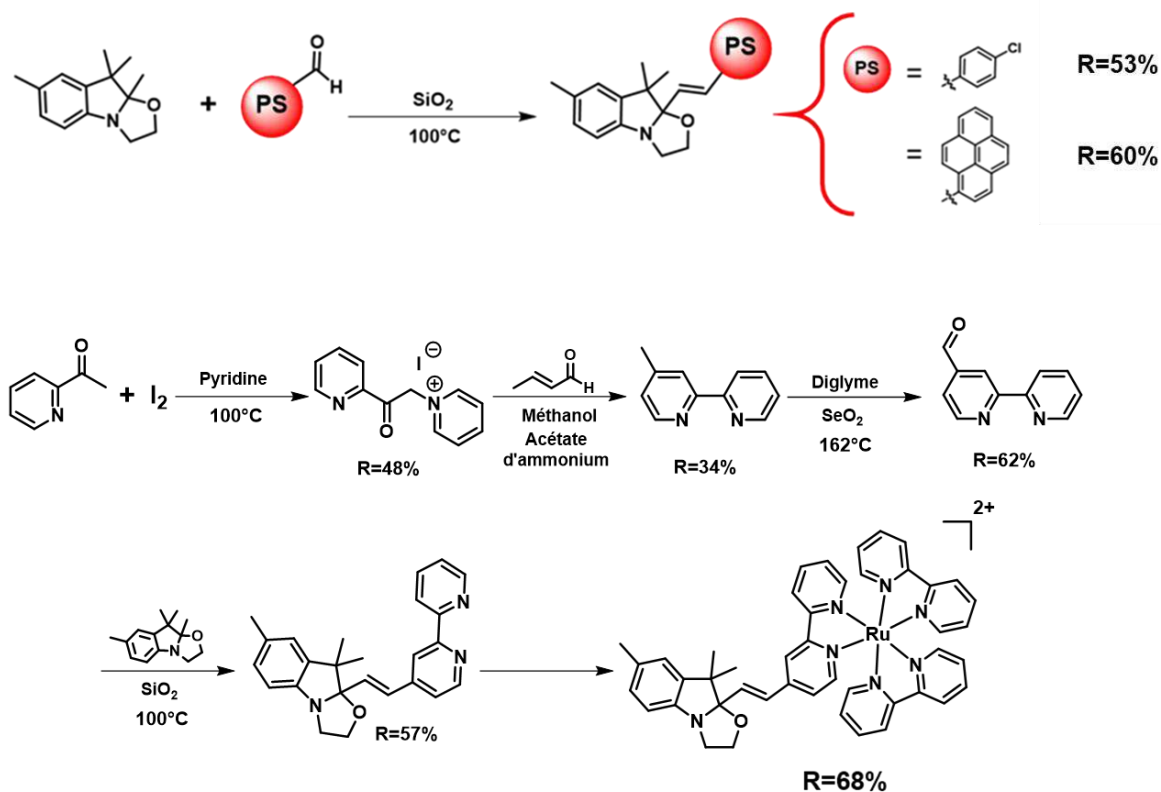


Figure 94 : Réactions de condensation entre la 5,3,3,2-tétraméthylino[2,1-*b*]oxazolidine et les différents photosensibilisateurs

Bien entendu, toutes les molécules de **BOX-PS** obtenues ont été caractérisées par spectroscopie RMN. Comme attendu, il est possible de retrouver sur l'ensemble des spectres tous les signaux caractéristiques des dérivés BOX sous leur forme fermée (Figure 95). A titre d'exemple, nous pouvons retrouver les multiplets correspondant aux CH₂ du cycle oxazolidine entre 3,5 et 3,75 ppm. De même, comme observé avec la série de BOX à système π conjugué étendu, il est possible d'observer dans chaque cas un doublet entre 6 et 7 ppm qui possède une constante de couplage vicinale de $J = 16$ Hz. Ce dernier est attribué à un des protons du pont éthylénique reliant l'unité BOX au photosensibilisateur et atteste que seul l'isomère *trans* est obtenu.

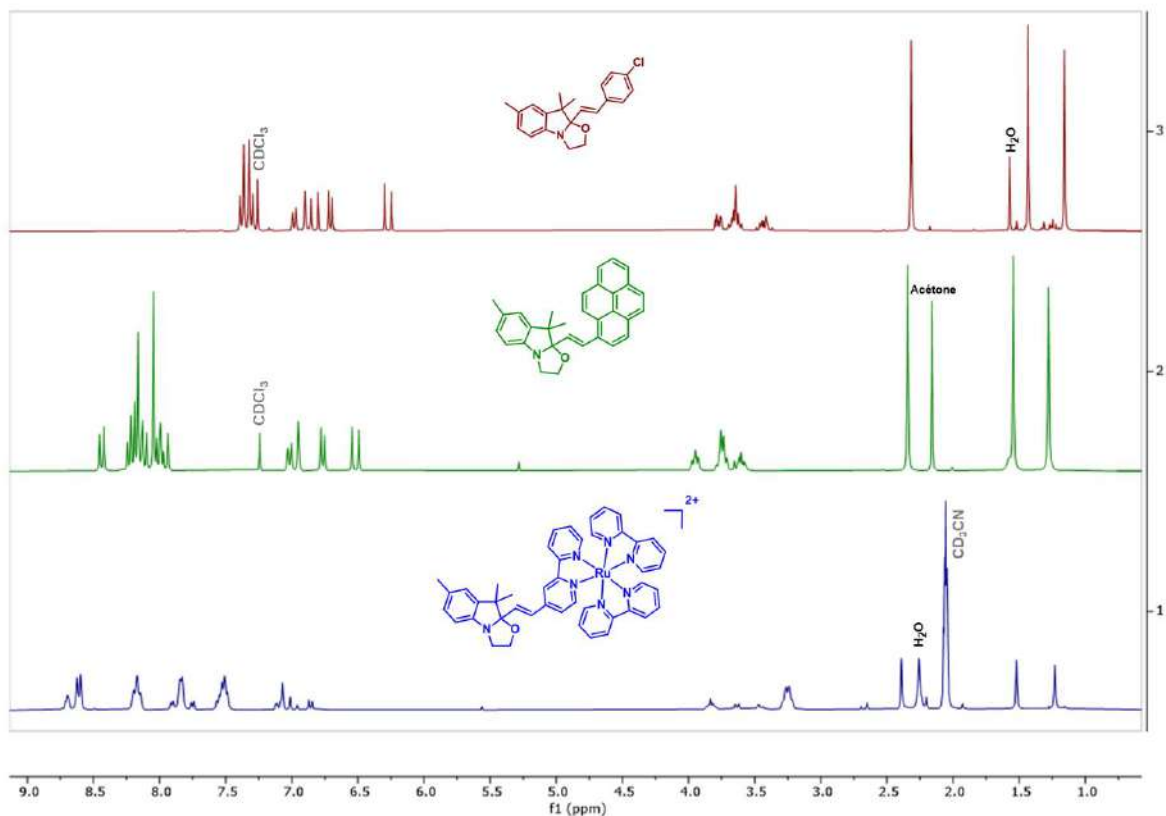


Figure 95 : Spectres RMN ^1H (300 MHz) des trois BOX—PS dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) pour **BOX—PhCl** et **BOX—Py**, et dans l'acétonitrile deutéré (CD_3CN) pour **BOX—Ru**

En conclusion, l'insertion d'un photosensibilisateur en position 2 d'une unité BOX ne pose pas de difficultés de synthèse particulières et une première série de 3 systèmes **BOX-PS** a pu être obtenue avec de bons rendements. Afin d'en étudier quantitativement les propriétés physico-chimiques, comme vu dans le cas des BOX à système π conjugué étendu (cf chapitre 2), les propriétés d'interconversion de cette nouvelle série ont été comparées au même système de référence à savoir **BOX-PhOMe**. Les molécules cibles ainsi que la molécule de référence sont présentées dans la figure 96.

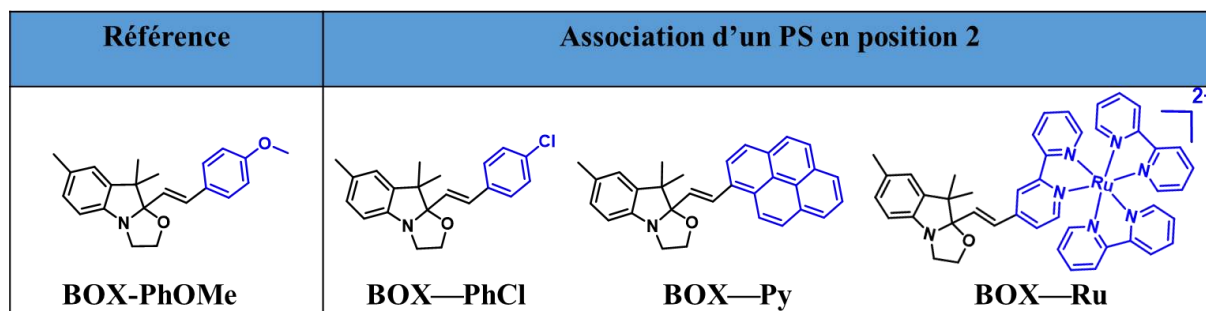


Figure 96 : Les différentes BOX associées à différents PS avec la BOX de référence

III) Propriétés d'interconversion

Comme cité précédemment, le motif benzazolo-oxazolidine présente des propriétés d'interconversion acidochromiques,^[23, 24] électrochromiques^[24] et photochromiques.^[23, 24] Après synthèse, les caractérisations physico-chimiques des dérivés de benzazolo-oxazolidines couplés à des photosensibilisateurs en position 2 ont donc été réalisées, notamment par spectroscopie UV-Visible. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à partir de la molécule de référence afin d'évaluer l'influence de l'association d'un photosensibilisateur en position 2 sur les propriétés physico-chimiques des **BOX-PS**.

A. Propriétés acidochromiques

Avant de nous intéresser à la variation des propriétés optiques de chaque système lors de l'application d'une stimulation extérieure, nous avons d'abord regardé l'influence de la présence des différents photosensibilisateurs en position 2 de la BOX sur les propriétés optiques des formes fermées. Comme attendu la nature du photosensibilisateur influence fortement l'allure générale des spectres d'absorption présentés dans la figure 97.

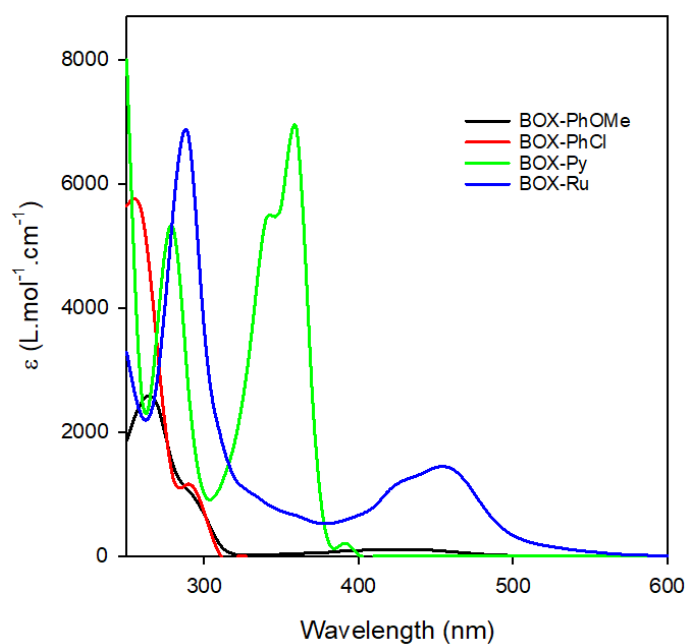


Figure 97 : Spectres UV-Visible des molécules sous leurs formes fermées dans l'ACN avec des concentrations de $0.97 \times 10^{-4} \text{M}$, $1.17 \times 10^{-4} \text{M}$, $1.17 \times 10^{-4} \text{M}$ et $3.05 \times 10^{-4} \text{M}$ respectivement pour **BOX-PhOMe**, **BOX-PhCl**, **BOX-Py**, et **BOX-Ru**

Ainsi, dans le cas de **BOX-PhCl**, l'insertion du chlorobenzène ne modifie que très légèrement les propriétés optiques du système et ne conduit qu'à un faible effet hypochromique de la bande à basse énergie de 6 nm par rapport à la BOX de référence. Cette bande étant attribuée à une transition électronique centrée sur la partie styrilique (*cf* chapitre 2 section IV-A), ce comportement peut s'expliquer par le remplacement du groupement méthoxy par un atome de chlore qui présente un effet mésomère +M plus faible. Si une faible variation de la longueur d'onde d'absorption est observée, en revanche, cette substitution induit un fort effet hyperchromique par rapport à la BOX de référence ($\epsilon^{\lambda_{max}} = 5800$ et $2500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **BOX-PhCl** et **BOX-PhOMe**). Traduisant une transition plus favorable, ce comportement semble indiquer une plus faible variation de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité.

L'insertion d'une unité pyrène ou [Ru(bipy)₃] conduit à une complexification du spectre d'absorption avec l'apparition de nouvelles transitions à des longueurs d'ondes plus élevées. En ce qui concerne **BOX-Py**, nous pouvons noter l'apparition de deux nouvelles bandes à 280 et 357 nm. Ces deux bandes correspondent à la signature spectrale attendue pour une unité pyrène (319 et 334 nm dans ACN)^[25] et tendent à confirmer un comportement électronique indépendant des deux parties de la molécule. Il en est de même avec l'introduction de [Ru(bipy)₃]. Le spectre d'absorption de **BOX-Ru** fait apparaître deux nouvelles bandes à 288 et 453 nm caractéristiques du complexes métallique (285 et 452 nm) et attribuées respectivement à une transition électronique centrée sur le ligand (IL) et à une transition à transfert de charge entre le centre métallique et le ligand (MLCT).^[12]

Dans chaque cas, l'ajout de HCl à une solution de **BOX-PS** sous forme fermée conduit à une forte modification de la coloration de la solution (Figure 98). Avec un photosensibilisateur purement organique, cette évolution du spectre d'absorption se caractérise par l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible à 396 nm et 506 nm pour **BOX-PhCl** et **BOX-Py** respectivement et s'accompagne dans le même temps d'une diminution de la bande dans l'UV.

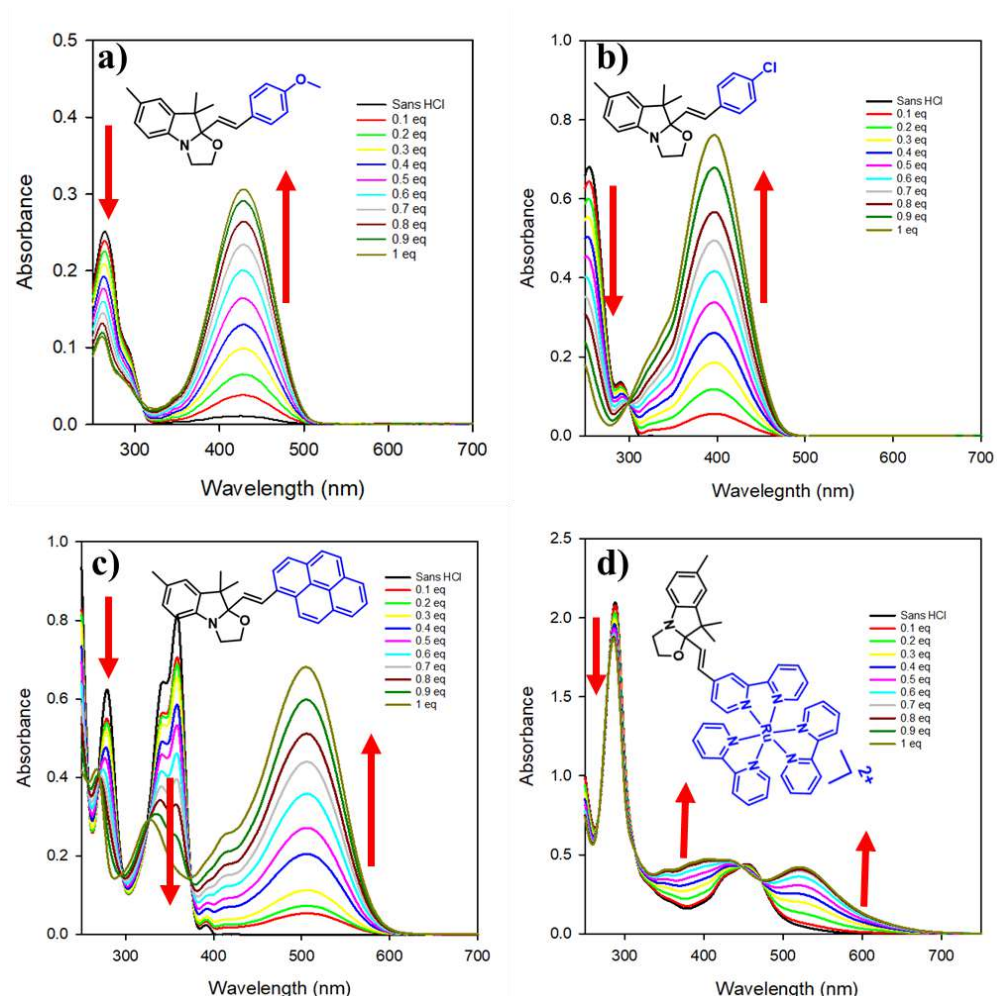


Figure 98 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **BOX-PhCl** ($1.17 \times 10^{-4} M$), c) **BOX-Py** ($1.17 \times 10^{-4} M$) et d) **BOX-Ru** ($3.05 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN suite à l'addition successive de HCl

Comme dans le cas de la BOX de référence, ce fort déplacement bathochromique de la longueur d'onde d'absorption maximum traduit une forte augmentation de la conjugaison de la molécule en accord avec l'ouverture du cycle oxazolidine et le changement d'hybridation du carbone en position 2. Comme attendu, **BOX-PhCl** sous sa forme ouverte présente une longueur d'onde d'absorption maximum plus faible que celle de **BOX-PhOMe** (396 nm et 427 nm respectivement). Ceci s'explique simplement par le remplacement du groupement méthoxy par un atome de chlore moins donneur ce qui diminue d'autant le transfert de charge vers le groupement indoléninium généré par l'ouverture du cycle oxazolidine. A l'inverse, **BOX-Py** sous sa forme ouverte présente un déplacement bathochromique de la longueur d'onde d'absorption maximum (506 nm) par rapport à la BOX de référence (427 nm) en raison d'un système π conjugué plus étendu.

En ce qui concerne **BOX—Ru**, l'ajout d'acide induit une modification plus subtile du spectre d'absorption malgré un changement de couleur notable à l'œil nu. En effet, la modification la plus importante se situe au niveau de la bande MLCT : l'ouverture du cycle oxazolidine conduit à la disparition de la bande à 453 nm et à l'apparition de deux nouvelles à 415 et 524 nm. En effet, cette ouverture induit la génération d'un groupement indoléninium qui, agissant comme groupement fortement attracteur d'électrons, exalte le transfert de charge entre le métal et le ligand générant un effet bathochromique sur la bande MLCT.

Plus important, quel que soit le système étudié, nous pouvons noter la présence de points isobestiques tout au long de la titration des solutions par l'acide, traduisant un équilibre entre deux espèces chimiques, ce qui témoigne du passage des systèmes de leur forme fermée à ouverte. A titre d'exemple, un point isobestique est observé à 299 nm dans le cas de **BOX—PhCl**. Enfin, quel que soit le système étudié, l'addition d'une quantité de base (NEt_3) au milieu permet de restaurer l'état initial du système.

En résumé, comme nous avons pu le constater le greffage d'un photosensibilisateur en position 2 de la BOX ne perturbe pas les propriétés acidochromiques des unités BOX. L'ajout dosé d'acide permet toujours l'interconversion entre forme fermée et ouverte, avec une conversion totale après l'addition d'un équivalent de HCl. La présence d'un point isobestique montre l'établissement d'un équilibre entre les deux formes ouverte et fermée. Tout cela démontre bien que nous avons la conservation des propriétés acidochromiques de ces molécules de benzazolo-oxazolidine quel que soit la nature du photosensibilisateur couplé en position 2.

B. Propriétés photochromiques

Si, comme mentionné dans les chapitres précédents, l'irradiation lumineuse reste jusqu'à ce jour une des stimulations les plus utilisées pour l'ouverture du cycle oxazolidine de la BOX,^[23] celle-ci reste limitée à une irradiation dans l'UV lointain (254 nm) et nécessite, pour être pleinement efficace, la présence d'un photosensibilisateur en fort excès en solution. Les composés BOX-PS étudiés ici intégrant déjà un photosensibilisateur, les études d'irradiation seront donc logiquement conduites dans des

solutions d'acétonitrile exemptes de chlorobenzène. Dans ce contexte, les études des propriétés photochimiques de cette série ont débuté par l'irradiation de tous les composés à 254 nm à l'aide d'une lampe mercure basse pression de 8 W. A cette longueur d'onde, tous les composés étudiés ne présentent pas les mêmes comportements photochimiques et deux types de comportements peuvent être observés (Figure 99).

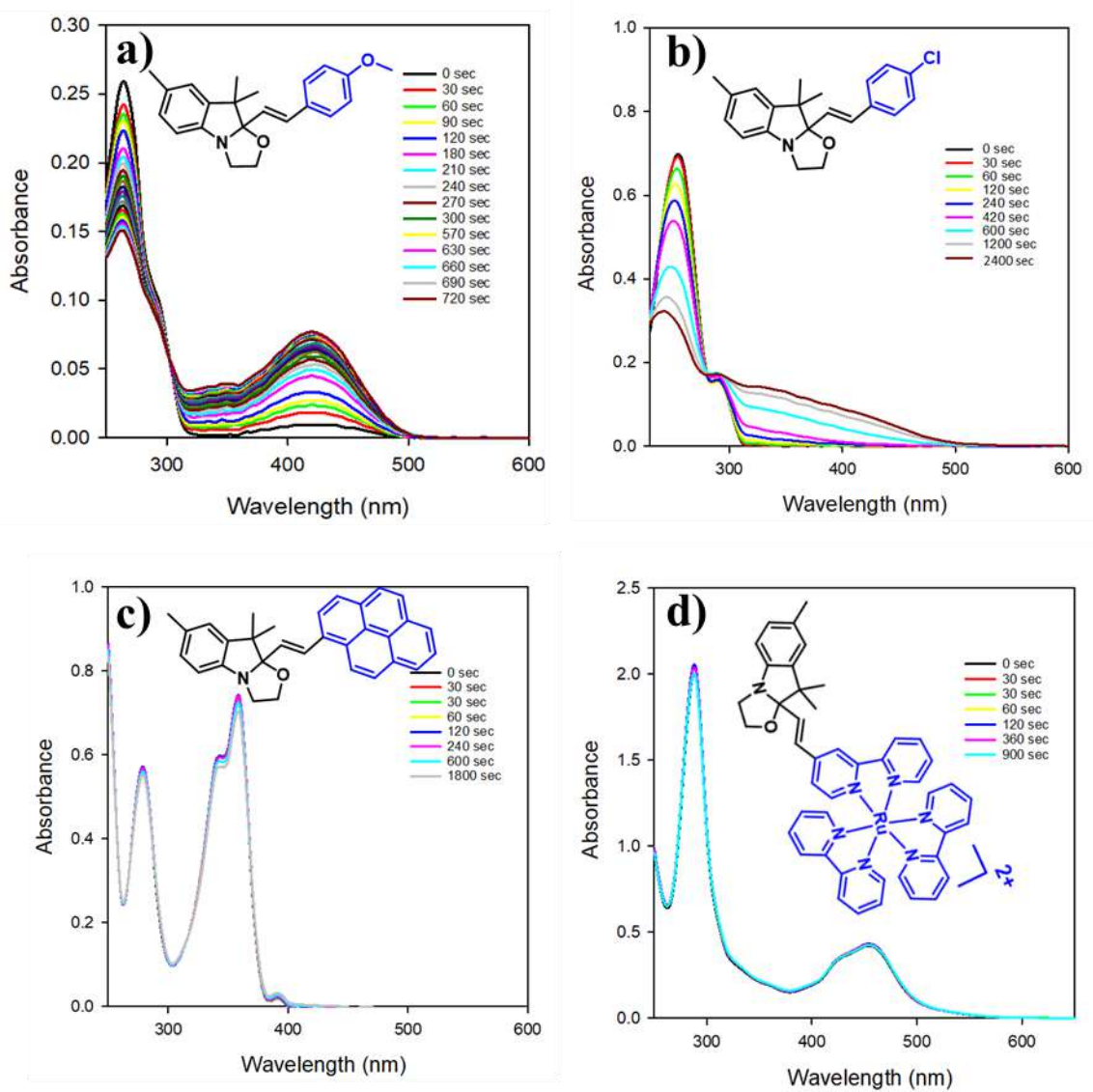


Figure 99 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **BOX-PhCl** ($1.17 \times 10^{-4} M$), c) **BOX-Py** ($1.17 \times 10^{-4} M$) et d) **BOX-Ru** ($3.05 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN en fonction du temps d'irradiation à 254 nm

En ce qui concerne les dyades comportant les photosensibilisateurs absorbant à plus faibles énergies, **BOX-Py** et **BOX-Ru**, l'irradiation à 254 nm ne déclenche aucune réponse photochimique notable *via* l'évolution du spectre d'absorption.

Bien que les deux photosensibilisateurs absorbent à cette longueur d'onde, ces deux systèmes démontrent donc une stabilité photochimique remarquable (pour rappel, les spectres du pyrène et du complexe présentent des bandes d'absorption respectivement autour de 280 et 285 nm). Nous pouvons donc supposer que ces bandes ne permettent pas de transfert d'électrons photo-induit impliquant le motif BOX, soit pour des raisons électroniques, soit pour des raisons géométriques.

A l'inverse **BOX-PhCl** démontre une photo-activité importante à 254 nm. Nous pouvons constater que l'irradiation à cette longueur d'onde conduit à une très forte diminution avec un léger effet hypsochromique de la bande dans l'UV. Cette disparition s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle contribution entre 300 et 500 nm sur le spectre d'absorption ce qui donne naissance à un point isobestique à 278 nm. Contrairement à ce qui est observé avec la BOX de référence, aucune ouverture du cycle oxazolidine qui se caractériserait par un pic à 396 nm, n'est détectée pour ce composé. Néanmoins, l'apparition d'une contribution très large, s'étendant entre 300 et 500 nm, rappelle la signature spectrale induite par une photo-isomérisation du pont éthylénique de la forme fermée de l'isomère *trans* en isomère *cis*. En effet, Guerrin *et al.* en 2018, lors de leurs études sur des dérivés BOX fonctionnalisés en position 2 par des thiophènes diversement substitués,^[26, 27] ont démontré par RMN la photo-isomérisation de la forme fermée *trans* à la forme fermée *cis* sous irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile. Les auteurs ont pu notamment démontrer la formation de cet isomère *cis* de la forme fermée par spectroscopie RMN où il est associé à la génération d'un doublet à 5.46 ppm avec une constante de couplage de 13 Hz. Pour des temps d'irradiation beaucoup plus longs, les auteurs commencent à observer une ouverture du cycle oxazolidine, conduisant à l'isomère *cis* de la forme ouverte qui lui est caractérisé par un nouveau doublet à 6.5 ppm et présentant lui aussi une constante de 13 Hz.

Dans le cas de **BOX-PhCl**, l'évolution spectrale observée lors de l'irradiation nous laisse envisager 2 hypothèses (Figure 100) avec soit la formation de l'isomère *cis* de la forme fermée et l'absence totale d'ouverture du cycle oxazolidine (voie A), soit, au contraire, une ouverture très rapide du cycle oxazolidine pour générer la forme ouverte suivie d'une photo-isomérisation pour générer au final l'isomère *cis* de la forme ouverte (voie B).

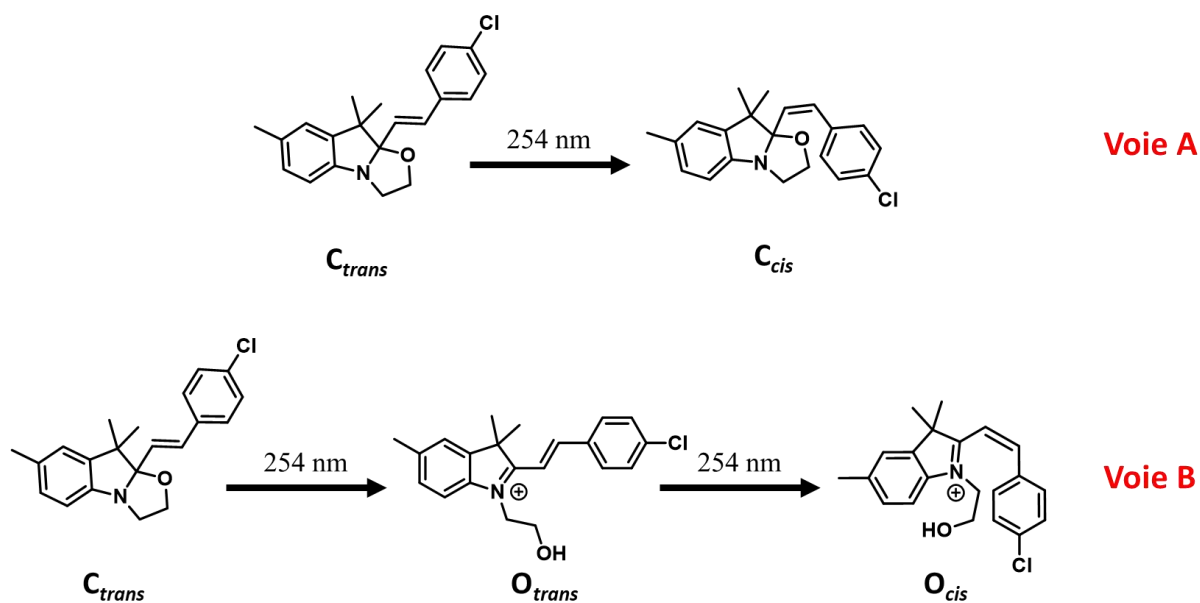


Figure 100 : Deux voies supposées pour le phénomène d'ouverture et de photo-isomérisation de la **BOX—PhCl** sous irradiation 254 nm

Comme il est impossible à partir des spectres UV-Visible de trancher entre ces deux hypothèses, une étude de l'irradiation à 254 nm de **BOX—PhCl** a été réalisée par RMN dans de l'acétonitrile deutéré.

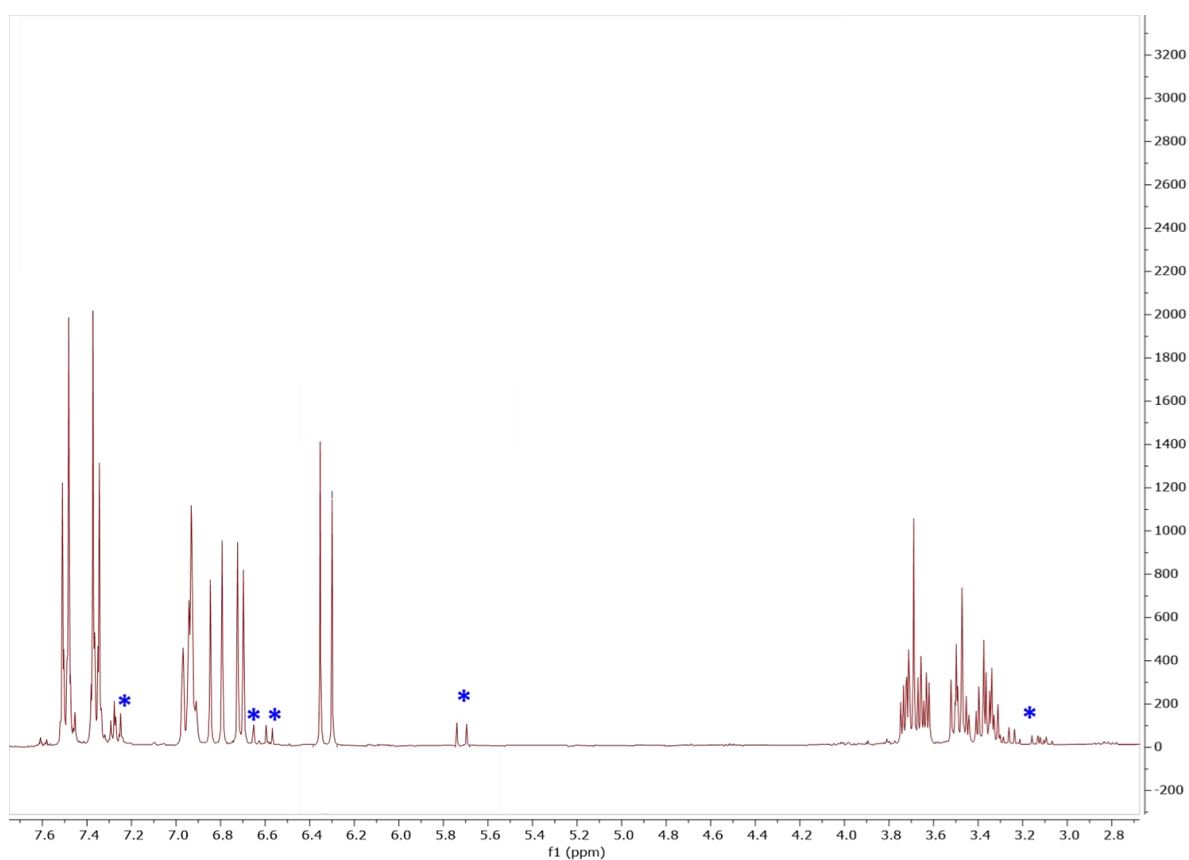


Figure 101 : RMN¹H de **BOX—PhCl** en forme fermée sous irradiation à 254 nm pendant 4 minutes

Après 4 minutes d'irradiation, nous pouvons noter l'apparition d'un nouveau set de signaux notamment et principalement dans la région des aromatiques (Figure 101). En effet, nous n'observons pas la formation de triplets entre 4 et 5 ppm qui, attribués à une chaîne hydroxy-éthyle, traduiraient une ouverture du cycle oxazolidine. De plus, l'hypothèse d'une photo-isomérisation de la forme fermée (voie A, figure 100) est confirmée par l'apparition d'un nouveau doublet à 5.72 ppm. Suite à des études antérieures de la photo-isomérisation sur des dérivées BOX,^[27, 28] ce signal qui présente une constante de couplage vicinal de 13 Hz est attribué à un proton du pont éthylénique de l'isomère *cis* de la forme fermée. En effet, les isomères *cis* des formes ouvertes génèrent également des doublets avec une constante de couplage vicinal de 13 Hz mais généralement à des champs bien plus faible ($\delta > 6$ ppm) comme on a pu le confirmer lors de la série précédente avec l'irradiation des formes ouvertes à 254 nm (*cf* chapitre 2 section III-B)

Nous pouvons noter également que les deux autres composés **BOX-Py** et **BOX-Ru**, s'ils ne s'ouvrent pas, ne subissent pas non plus de photo-isomérisation, qui elle, ne nécessite pas de transfert de charge entre les parties non conjuguées. Ce comportement peut notamment être expliqué par l'extension de ces systèmes conjugués, conformément à des observations réalisées sur des dyades précédentes.^[29, 30] Cette annihilation de la photo-isomérisation de la forme fermée proviendrait d'une forte stabilisation la forme excitée, ou plus simplement de gênes stériques liées au fort encombrement induit par le pyrène et le complexe.

Pour limiter cette photo-isomérisation pour **BOX-PhCl**, un changement de la longueur d'onde d'irradiation a été envisagé. En effet, l'utilisation du banc d'irradiation mis en place au laboratoire (*cf* chapitre 2 section III-B) permet de sélectionner une longueur d'onde d'irradiation de façon continue sur une plage allant de 250 à 900 nm et d'enregistrer *in-situ* la variation du spectre d'absorption en fonction du temps d'irradiation. Dans ce contexte, une nouvelle série d'expériences a été réalisée sur **BOX-PhCl** en utilisant un rayonnement moins énergétique.

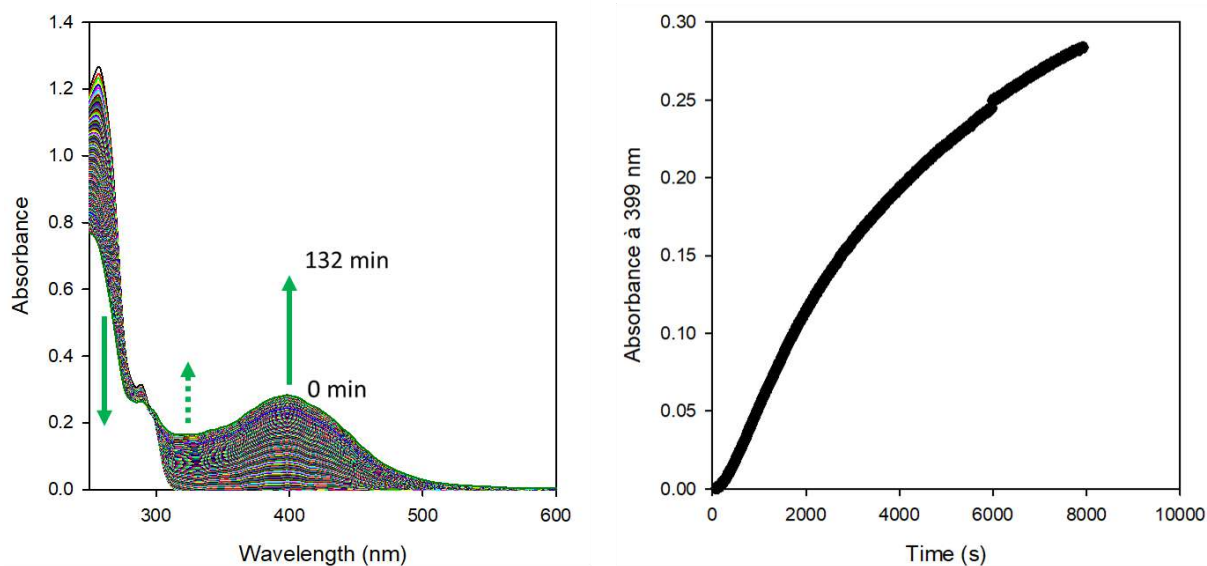


Figure 102 : Spectre UV-Visible de **BOX—PhCl** dans l'ACN ($C=1.17 \times 10^{-4} M$) sous irradiation à 280 nm à l'aide d'un banc d'irradiation pendant 132 minutes ($\Delta t=30$ secondes) ainsi que l'évolution de l'absorbance à 399 nm en fonction du temps d'irradiation

La figure 102 décrit l'évolution des spectres obtenus par irradiation de **BOX—PhCl** à la longueur d'onde de 280 nm, correspondant à l'épaule présente dans la bande UV. Comme nous pouvons le voir ce changement de longueur d'onde conduit effectivement à observer un comportement différent. Contrairement à une irradiation à 254 nm qui ne conduit qu'à la formation de la forme fermée *cis*, nous pouvons voir ici que la diminution de la bande dans l'UV s'accompagne également de la génération d'une bande à 399 nm attribuée à la forme ouverte *trans*. Néanmoins, cette ouverture du cycle n'est ici pas le seul phénomène observé comme en atteste la non conservation d'un point isobestique tout au long de l'irradiation. Comme dans le cas de l'irradiation de la BOX de référence à 254 nm, l'intensité de la nouvelle bande est bien plus faible que lors de la stimulation avec l'acide et surtout, nous pouvons noter une contribution non négligeable entre 300 et 350 nm. Dans ce contexte, nous pouvons supposer que, malgré le changement de longueur d'onde, l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine est toujours en compétition avec la photo-isomérisation *cis-trans* de la forme fermée.

Pour clarifier ce point nous avons entrepris un suivi par RMN afin d'identifier les formes générées par une irradiation à 280 nm. Comme nous pouvons le remarquer sur la figure 103, cette irradiation conduit à l'apparition d'un nouveau jeu de signaux dont un doublet à 5.72 ppm présentant une constante de couplage $J = 13$ Hz. D'après les études antérieures sur des systèmes analogues,^[27, 28]

ce signal est attribué à un proton du pont éthylénique de l'isomère *cis* de la forme fermée, comme sous irradiation à 254 nm. Après 4 heures d'irradiation, l'isomère *trans* de la forme fermée est devenu minoritaire par rapport à son isomère *cis*. En effet, un ratio de 30/70 entre les deux espèces peut être déterminé à l'aide des intégrations des doublets à 6.33 ppm ($J=16$ Hz) et 5.72 ppm ($J=13$ Hz). Malheureusement, aucun signal correspondant à un des isomères de la forme ouverte n'a pu être détecté démontrant que, même si les proportions ne sont pas nécessairement les mêmes qu'en UV, l'ouverture photo-induite reste toujours ultra-minoritaire par rapport à la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée.

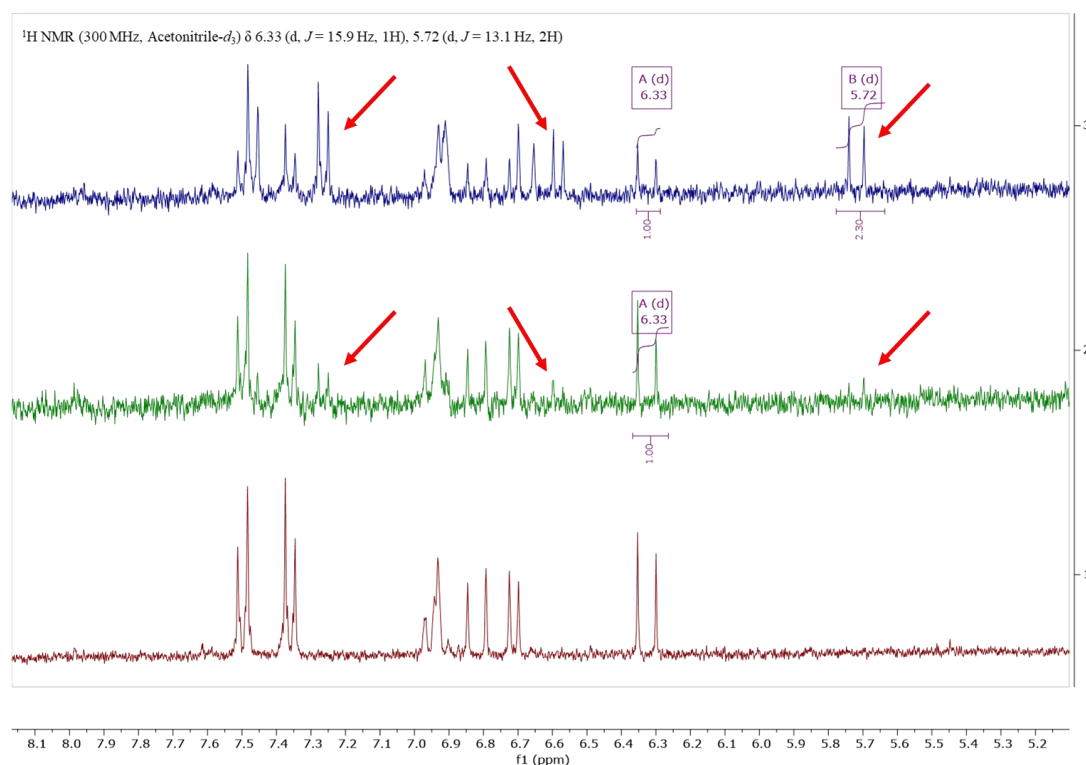


Figure 103 : RMN ¹H de la BOX—PhCl avant irradiation (rouge), après irradiation pendant 1 heure (vert) et après irradiation pendant 4 heures (bleu) à 280 nm dans l'acétonitrile deutéré

De ce fait, suite aux résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'insertion d'une unité chlorophényle en position 2 de la BOX ne permet pas d'améliorer l'efficacité du processus d'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine par rapport à la BOX de référence. En revanche, elle semble favoriser grandement le processus de photo-isomérisation de la forme *trans* à 254 nm. Un décalage de la longueur d'onde d'irradiation de 254 nm à 280 nm permet néanmoins de désavantager celle-ci au profit de l'observation d'une légère formation de la forme ouverte. La complète compréhension de la dualité de

ces deux phénomènes nécessitera des études plus approfondies notamment au niveau de l'identification des différentes transitions impliquées qui dépasse ici le cadre de cette thèse.

De manière similaire, l'utilisation du banc d'irradiation disponible au laboratoire a permis de sonder la photo-activité à d'autres longueurs d'onde que 254 nm pour les dyades **BOX—Py** et **BOX—Ru** comportant les photosensibilisateurs absorbant à plus faibles énergies. En effet, les deux parties des molécules n'étant pas conjuguées l'une à l'autre en raison du carbone sp^3 en position 2, le choix de longueurs d'onde d'irradiation dans le proche UV ou bien dans le visible devrait permettre d'exciter spécifiquement le photosensibilisateur.

Malheureusement et malgré les nombreux essais réalisés, le changement de longueur d'onde d'irradiation ne modifie pas le comportement photochimique de ces systèmes par rapport à celui observé à 254 nm. A titre d'exemple, l'irradiation à 361 nm^[31-33] de **BOX—Py** pendant 2 heures ne conduit qu'à une très faible évolution du spectre d'absorption avec l'apparition d'une bande quasi négligeable à 450 nm et d'une très légère diminution des bandes dans l'UV à 280 et 357 nm (Figure 104). Sachant qu'une stimulation par ajout d'acide conduit à l'apparition d'une bande à 506 nm, nous pouvons donc en conclure que l'excitation de l'unité pyrène n'induit pas l'ouverture du cycle oxazolidine de la BOX.

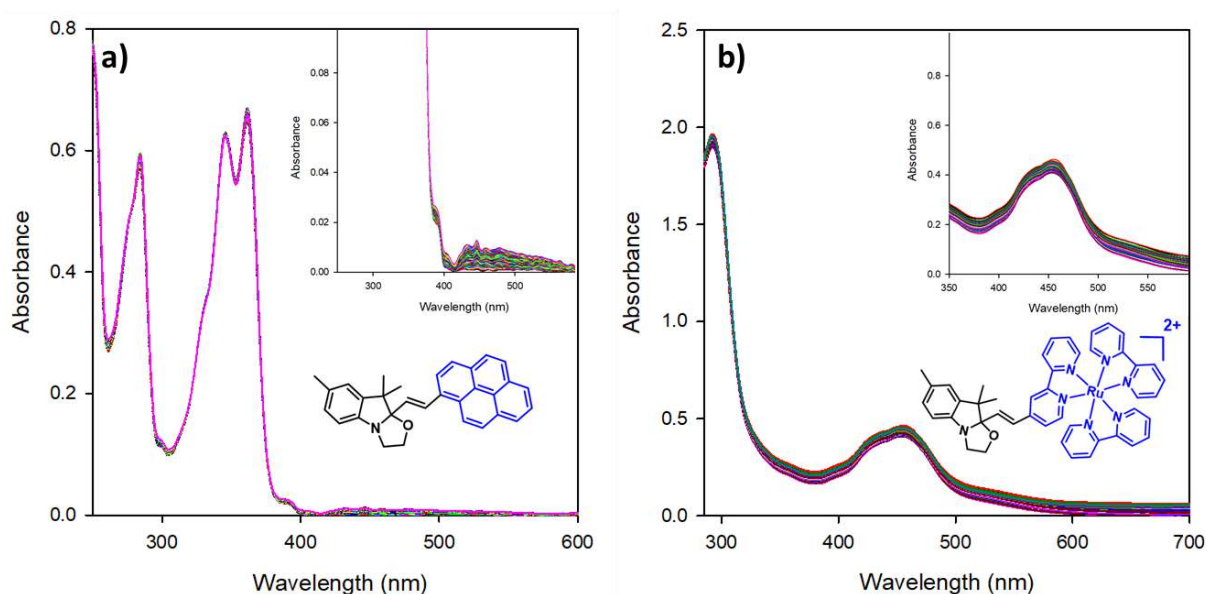


Figure 104 : Spectre UV-Visible de a) **BOX—Py** ($C=1.17 \times 10^{-4} M$) sous irradiation à 361 nm et de b) **BOX—Ru** ($C=3.05 \times 10^{-4} M$) sous irradiation à 452 nm, dans l'ACN à l'aide d'un banc d'irradiation pendant 2 heures ($\Delta t=30$ secondes)

De même l'irradiation de **BOX—Ru** dans la bande MLCT (452 nm) ne conduit pas à de réels changements de comportement photochimique (Figure 104). Après deux heures d'irradiation, aucune modification notable du spectre d'absorption n'est observée démontrant une nouvelle fois qu'aucune ouverture du cycle oxazolidine n'est observée suggérant un éventuel transfert d'électron photo-induit entre la BOX et le photosensibilisateur.

Au final, nous pouvons conclure que les BOX couplées en position 2 à des photosensibilisateurs encombrants et/ou à forte conjugaison, tels que le pyrène ou le complexe de ruthénium, ne présentent pas de réponse photochimique notable. A l'inverse, l'introduction d'une unité chlorobenzène en position 2 de la BOX, si elle conduit à une évolution du spectre d'absorption par irradiation, elle présente une photo-réactivité opposée à nos attentes. En effet, une irradiation à 254 nm ne permet pas de détecter l'ouverture du cycle oxazolidine mais au contraire conduit à un processus de photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée. Le déplacement de la longueur d'onde d'irradiation à 280 nm permet de ralentir cette dernière et de détecter la formation de la forme ouverte même si la génération de la forme fermée *cis* reste très majoritaire. Cette absence d'ouverture photo-induite résultant d'un transfert d'électron dans tous les systèmes pourrait s'expliquer par un design moléculaire peu favorable à celui-ci. En effet, sous leur forme fermée *trans*, les systèmes présentent :

- Une BOX et un ensemble photosensibilisateur éloignés l'un de l'autre
- Un système styrilique PS placé dans un plan perpendiculaire à la BOX

Si l'insertion de photosensibilisateurs n'a pas permis d'améliorer les propriétés photochromiques, il peut potentiellement jouer un rôle sur les propriétés électrochromiques des systèmes étudiés. En effet, l'unité pyrène et le complexe [Ru(bipy)₃] sont tous deux connus pour leurs propriétés redox (*vide supra*). Dans ce contexte, une étude portant sur les propriétés électrochromiques de ces systèmes a été réalisée.

C. Propriétés électrochromiques

Les études électrochimiques des différents composés ont non seulement permis d'en caractériser les propriétés, mais ont aussi conduit à mettre en évidence des analogies de comportement avec d'autres

produits étudiés au laboratoire présentant, également, parfois des taux d'ouvertures faibles par irradiation. En effet, et de manière logique, substituer la BOX en position 2 ou 5 va avoir une forte influence sur sa stabilité à l'état excité et/ou oxydé, et donc sur sa capacité à s'ouvrir et/ou à s'isomériser. Dans le chapitre précédent, les modifications structurales étant localisées sur le noyau indole, les résultats ont été rapprochés de ceux obtenus en 2015 par Hadji *et al.*^[24, 34] Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet du substituant en position 2 de la BOX sur ses propriétés électrochromiques. En effet, toute stabilisation du radical cation de la forme fermée de la BOX, que ce soit par effet de substituant ou délocalisation de la charge, peut défavoriser son évolution vers sa forme ouverte.

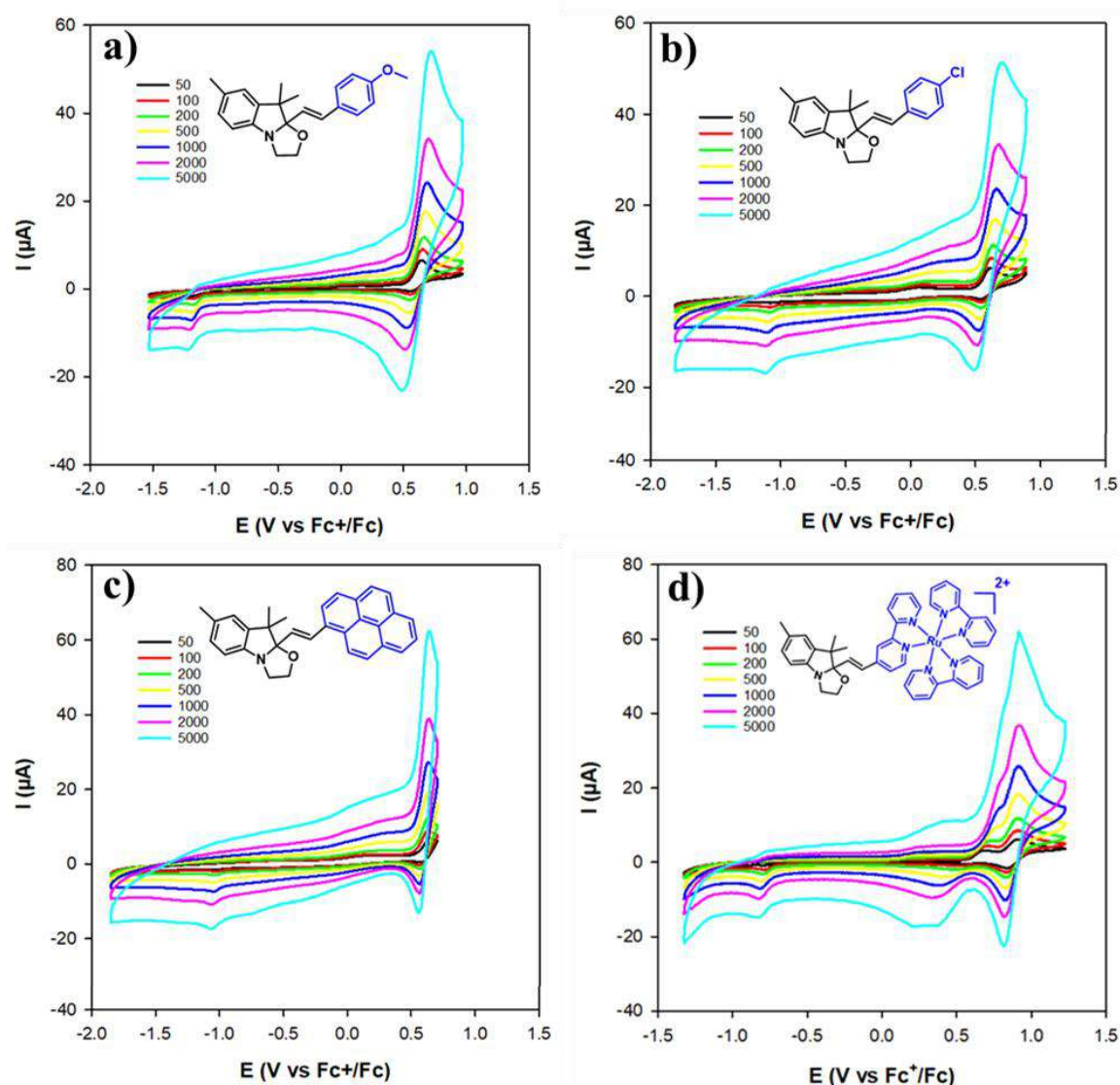


Figure 105 : Voltammogrammes cycliques de a) *BOX-PhOMe*, b) *BOX-PhCl*, c) *BOX-Py* et d) *BOX-Ru* dans l'ACN (1.05 mM, 1.02 mM, 1.08 mM et 1.05 mM) avec TBAPF₆ comme électrolyte (0.1M) sur une électrode de travail en Platine à différentes vitesses de balayage en mV.s⁻¹

Chapitre 3 : Systèmes monomoléculaires de la forme BOX-PS

De ce fait, les composés ont été étudiés, dans un premier temps, par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile à température ambiante à des vitesses de balayage comprises entre 50 mV/s et 5 V/s, ce qui a permis *i/* de déterminer les potentiels d'oxydation de chacun, et *ii/* d'étudier la stabilité de leurs radicaux cations. Les voltamogrammes de tous les composés sont regroupés dans la figure 105 et les potentiels d'oxydation de chaque système indiqués dans le tableau 12.

Les quatre composés présentent un premier processus d'oxydation attribué à la partie BOX entre 0.59 et 0.61 V, qui témoigne de l'effet négligeable du substituant en position 2 sur son pouvoir donneur, et qui s'explique facilement par l'absence de conjugaison entre les deux parties de la molécule.

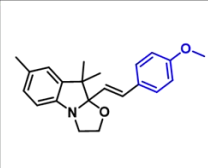
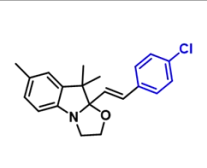
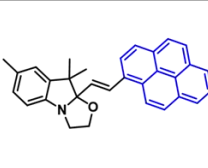
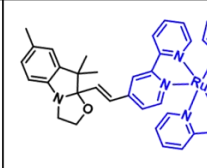
Molécules				
E_{ox}^0 (V)	0.59	0.59	0.60	0.61

Tableau 12 : Tableau montrant les potentiels d'oxydation de la molécule de référence et ceux des molécules BOX—PS à 200 mV/s

Le balayage à des potentiels plus anodiques pour **BOX—Py** et **BOX—Ru** permet également, puisque les deux parties des molécules apparaissent indépendantes, d'observer les signatures caractéristiques des photosensibilisateurs. Ainsi, **BOX—Py** présente une seconde vague d'oxydation non réversible à un potentiel de 0.87 V vs Fc^+/Fc , caractéristique du pyrène^[35] (Figure 106). De même, dans le cas de **BOX—Ru**, au-delà du premier processus redox, identifié comme la vague d'oxydation de la BOX,^[36] un deuxième processus réversible à 0.91 V (Figure 105) peut être attribué à l'oxydation du centre métallique de Ru^{2+} à Ru^{3+} , en accord avec les valeurs rapportées pour divers complexes $Ru(bipy)_2(L)^{2+}$ allant de 0.8 à 1.1 V.^[37]

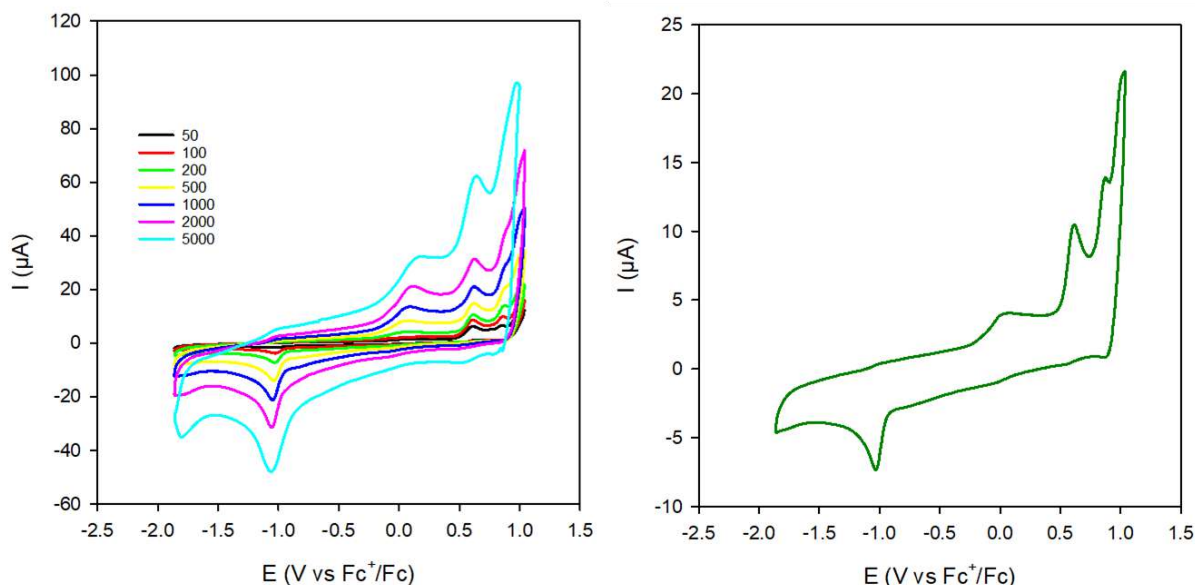


Figure 106 : Voltamogrammes de **BOX—Py** dans l'**ACN** (1.08 mM) avec **TBAPF₆** comme électrolyte (0.1M) sur une électrode de travail en Platine à différentes vitesses de balayage en $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (gauche) et voltamogramme à $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (droite)

Pour rappel, la non réversibilité du processus d'oxydation attribué à la BOX indique généralement l'ouverture du cycle oxazolidine. Cette ouverture est confirmée par l'apparition au cours du balayage retour d'une vague de réduction non réversible à des potentiels négatifs. Ainsi, à faible vitesse, tous les composés présentent effectivement un processus qui apparaît non réversible, et occasionne l'observation de vagues de réductions irréversibles entre -0.8 et -1.2 V, en fonction des composés, caractéristiques des formes ouvertes des BOX. A plus grandes vitesses, par contre, le processus d'oxydation autour de 0.6 V apparaît plus réversible (Figure 105).

Afin d'évaluer les stabilités relatives des composés sous leur formes oxydées, les rapports des charges échangées, à la vitesse intermédiaire de 200 mV/s, au cours des vagues d'oxydation (C_{ox}) et de réduction (C_{red}) du processus visé ont été comparés via la formule : $R = \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ (Figure 107).

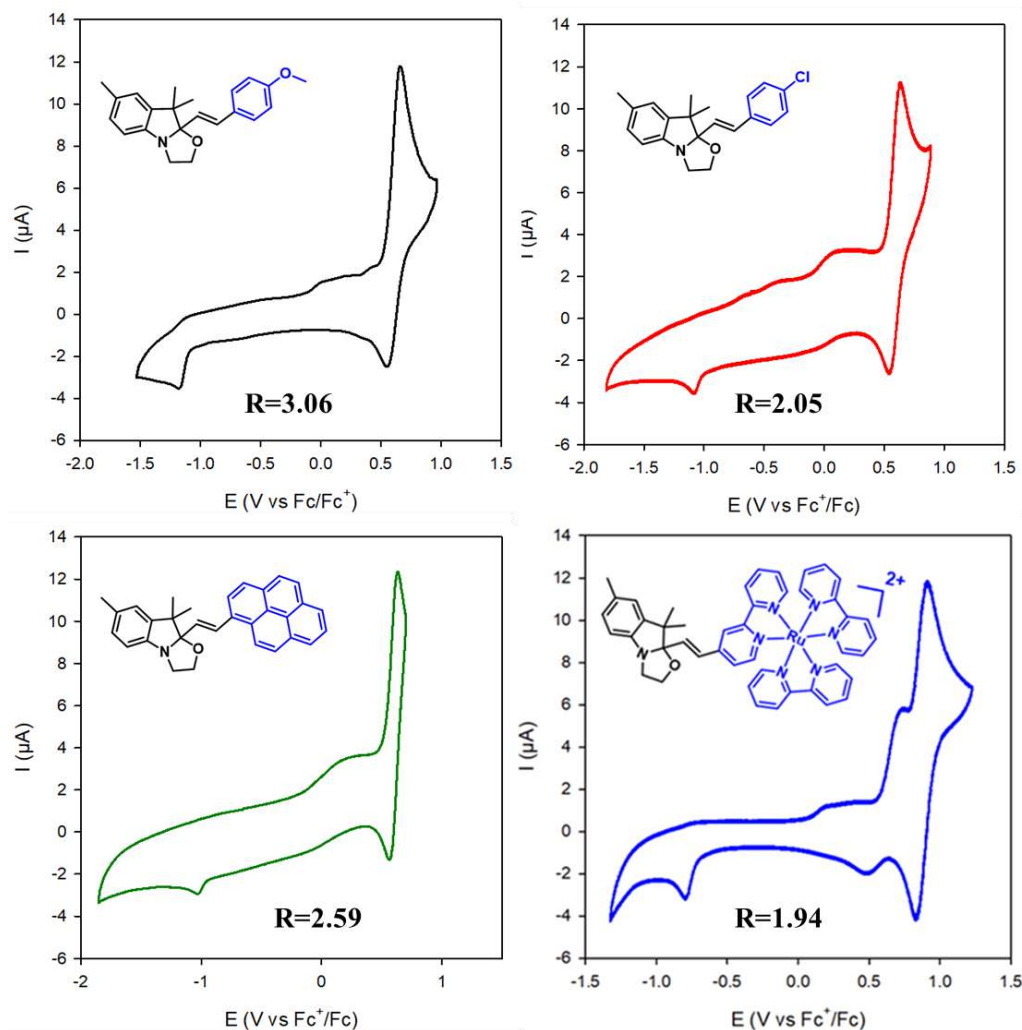


Figure 107 : Voltammogrammes des quatre composés à 200 mV/s avec les rapports des intensités entre l'oxydation et la réduction

Pour la molécule de référence, comme vu dans le chapitre précédent, la non réversibilité de l'oxydation apparaît très clairement avec une vague d'oxydation 3 fois plus importante que celle de réduction. En revanche, dans le cas des molécules **BOX—PS**, cette non réversibilité semble moins marquée. A titre d'exemple, pour la **BOX—PhCl**, le pic d'oxydation est à peu près 2 fois plus important que le pic de réduction. Cette non réversibilité du processus d'oxydation des **BOX—PS**, met donc en évidence la non stabilité des radicaux cations générés induisant par la suite la génération de la forme ouverte.

Afin de confirmer l'hypothèse indiquant que la première oxydation induit bien l'ouverture du cycle oxazolidine, la titration par un oxydant chimique suivie par spectroscopie UV-Visible est certainement la méthode la plus facile à mettre en œuvre. Dans ce contexte, l'électro-commutabilité des

3 dyades **BOX-PS** a été vérifiée par un suivi spectroscopique UV-Visible, lors d'ajout dosé de NOSbF_6 utilisé comme oxydant chimique (Figure 108).^[34, 38]

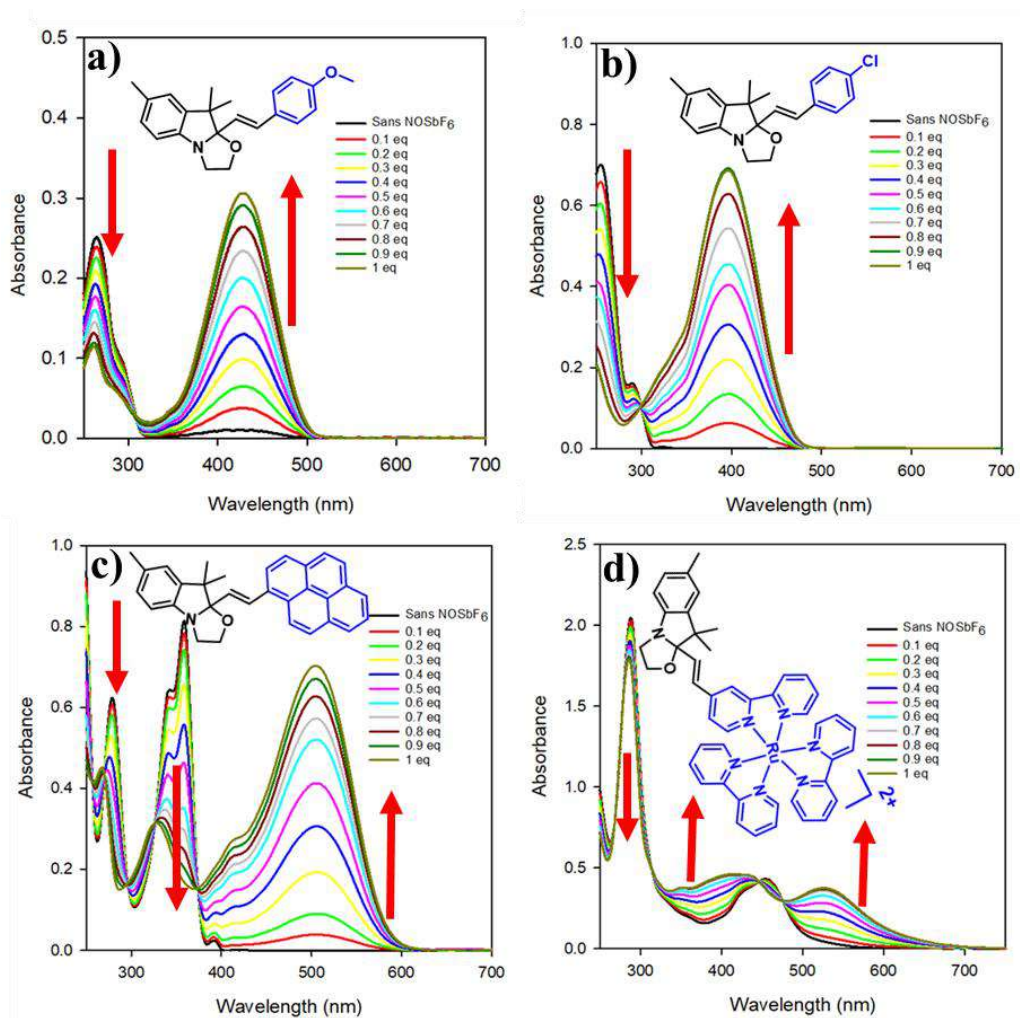


Figure 108 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} \text{M}$), b) **BOX-PhCl** ($1.03 \times 10^{-4} \text{M}$), c) **BOX-Py** ($2.7 \times 10^{-4} \text{M}$), et d) **BOX-Ru** ($3.05 \times 10^{-4} \text{M}$) dans l'ACN suite à l'addition successive de NOSbF_6

Les molécules **BOX-PS** présentent des évolutions spectrales analogues à celle observée pour le composé de référence. Comme attendu, l'ajout de NOSbF_6 conduit à une diminution de la bande dans l'UV au profit de l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible avec genèse d'un point isobestique traduisant l'équilibre entre deux espèces. Cette modification du spectre d'absorption est similaire à celle observée lors d'ajout d'acide. Ainsi, nous pouvons observer pour **BOX-PhCl** et **BOX-Py** l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible à 396 nm et 506 nm respectivement (Figure 108). En ce qui concerne **BOX-Ru**, la modification la plus importante se situe une nouvelle fois au niveau de la bande MLCT du complexe avec un dédoublement de la bande à 453 nm en deux nouvelles à 415 et

524 nm ce qui, là encore, est en accord avec l'ouverture du cycle oxazolidine (Figure 108). Enfin, il est important de noter que, comme dans le cas de la stimulation d'acide, l'addition d'une quantité de base (NEt_3) au milieu permet de restaurer l'état initial du système démontrant ainsi les capacités d'interrupteur multi-modal de ces systèmes.

En conclusion, nous avons montré que l'association d'un photosensibilisateur en position 2 des unités BOX ne modifie en rien les propriétés acido- et électrochromes des systèmes étudiés. Néanmoins, cette modification structurale ne permet pas d'obtenir l'amélioration escomptée des propriétés photochromiques à savoir l'utilisation de rayonnement dans le proche UV ou le visible pour induire l'ouverture du cycle oxazolidine. En effet, le transfert d'électron photo-induit entre le photosensibilisateur et la BOX ne semble pas avoir lieu. Pour compléter ces études expérimentales sur cette première série de BOX-PS et rationaliser les comportements observés, une étude théorique par calcul *ab initio* a été menée.

IV) Rationalisation par études théoriques

Suites à ces différentes caractérisations physico-chimiques, des calculs théoriques ont été réalisés afin de rationaliser les résultats expérimentaux. Dans un premier temps, les optimisations géométriques des molécules ont été réalisées par calcul DFT (Density Functional Theory), ce qui a permis aussi d'en évaluer les niveaux électroniques. Ensuite, leurs propriétés spectroscopiques ont été simulées par des calculs TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory). Ces études théoriques ont été réalisées sur les structures moléculaires fermées et ouvertes, en collaboration avec l'Université de Namur. Comme pour la série précédente (*cf* chapitre 2 section IV), toutes les optimisations géométriques et simulations des propriétés optiques ont été réalisées à l'aide de la fonctionnelle ω B97X-D,^[39] des bases LANL2TZ pour le ruthénium et 6-311G(d) pour les autres atomes^[40-43] et en tenant compte des effets du solvant choisi, l'acétonitrile, à l'aide du formalisme d'équation intégrale du continuum polarisable (IEF-PCM).^[44]

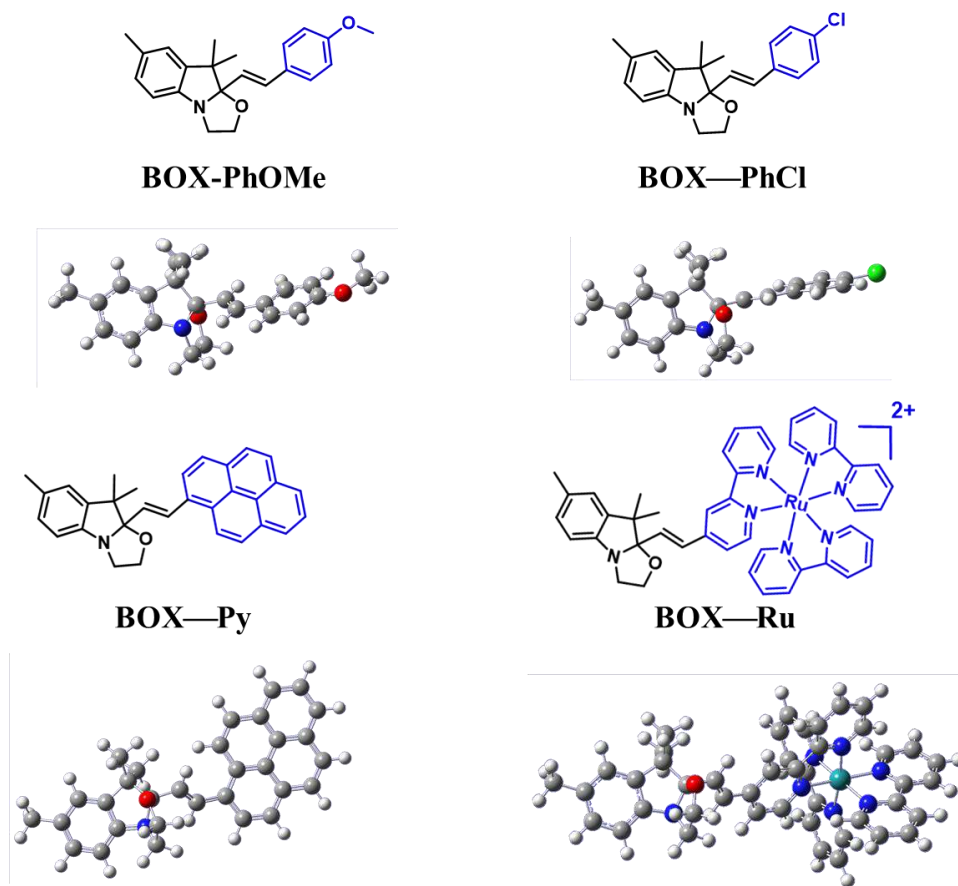


Figure 109 : Géométrie des quatre composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

La figure 109 regroupe les résultats des optimisations géométriques des trois dyades différentes et du composé de référence. Comme attendu, les optimisations géométriques des composés font apparaître des géométries similaires et caractéristiques des dérivés benzazolo-oxazolidines, avec un photosensibilisateur placé dans un plan quasi perpendiculaire à celui de l'indoline. En effet, due à l'hybridation sp^3 du carbone en position 2, les calculs conduisent à la détermination d'un angle dièdre (noté θ_1) oscillant entre 128° et 131° entre le cycle oxazolidine et le pont éthylénique pour tous les systèmes étudiés, une valeur comparable à celle de la BOX de référence (Tableau 13). Cette géométrie permet de prévoir des comportements électroniques indépendants pour la BOX et le photosensibilisateur quelle que soit la nature de ce dernier. Si dans la grande majorité des systèmes étudiés jusqu'ici, le pont éthylénique était toujours coplanaire avec le cycle aromatique augmentant le chemin de conjugaison de ce dernier, il est important de noter que ce n'est pas le cas pour **BOX-Py**. Dans ce dernier cas, en

raison de gênes stériques, l'angle de torsion du système (noté θ_2) est largement supérieur à la dizaine de degrés généralement constaté (Tableau 13).

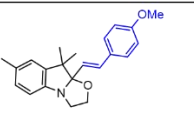
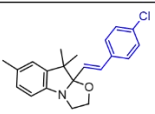
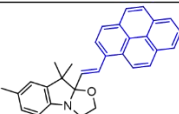
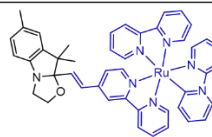
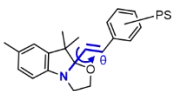
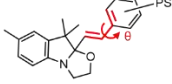
					
	θ_1	128.5	128.1	130.8	128.7
	θ_2	10.0	3.8	41.2	2.2

Tableau 13 : Tableau comportant les angles dièdres des composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d)
scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Contrairement à ce qui avait été observé sur la série des BOX à système étendu (*cf* chapitre 2), la localisation des orbitales moléculaires frontières est ici dépendante de la nature du photosensibilisateur. En effet, **BOX—PhCl** et **BOX—Ru** présentent, de façon similaire à la BOX de référence, une HOMO principalement localisée sur la partie indoline alors que la LUMO, elle, se concentre sur le photosensibilisateur (Figure 110). Cette constatation est en accord avec les observations expérimentales faites en électrochimie attribuant le premier processus d'oxydation des différents systèmes au motif indoline conformément à la conservation des propriétés électrochromiques observée (*cf* section III-C). Si un mécanisme d'ouverture électro-induite du cycle oxazolidine par un processus direct est donc suggéré pour ces deux systèmes, les calculs réalisés sur **BOX—Py** tendent à démontrer un processus indirect d'électro-commutation. Ce dernier est supporté par le fait que la HOMO tout comme la LUMO de ce système sont localisées sur le pyrène, suggérant que le processus d'oxydation est localisé sur cette unité. Cependant, ceci est en opposition avec les résultats obtenus expérimentalement. En effet, le potentiel d'oxydation déterminé pour cette dyade est bien inférieur à celui reporté pour le pyrène (0.60V et 0.78V vs Fc^+/Fc respectivement) mais pourrait s'expliquer par la présence du pont vinylique et de la présence de la BOX agissant comme groupement donneur. Nous pouvons d'ailleurs noter que ce système présente le niveau énergétique le plus haut en termes d'énergie de la série, alors que ceux de **BOX—PhCl** et **BOX—Ru** sont relativement proches de celui de la BOX de référence (Figure 110).

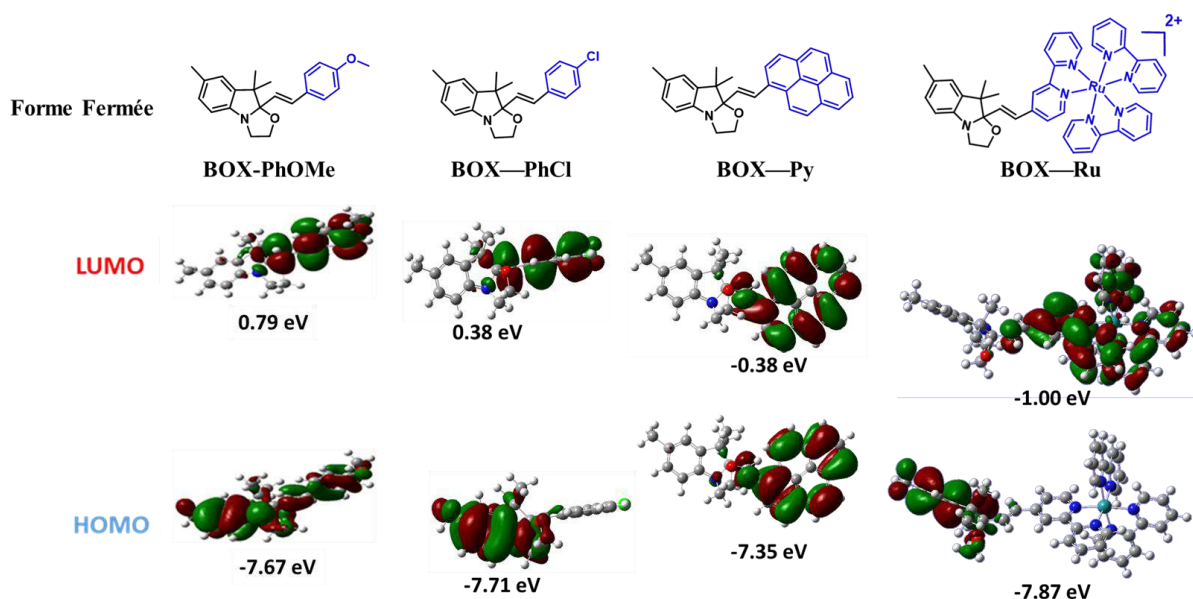


Figure 110 : Optimisations géométriques des trois BOX—PS et la BOX de référence en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) pour **BOX—PhOMe**, **BOX—PhCl** et **BOX—Py** et ω B97XD/LANL2TZ 6-311g(d) pour **BOX—Ru**

Si l'insertion des différents photosensibilisateurs ne modifie pas fortement les propriétés électrochimiques par rapport à la BOX de référence, en revanche, nous avons vu que l'insertion d'une unité pyrène ou encore du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$ complexifie fortement les spectres d'absorption UV-Visible des composés aussi bien sous leur forme fermée qu'ouverte. Afin de rationaliser ces variations et d'identifier la nature des différentes bandes observées, des calculs TD-DFT ont tout d'abord été réalisés sur chaque système sous sa forme fermée. Les spectres UV-Visibles des 3 composés de cette série **BOX—PS** calculés au niveau de théorie TD- ω B97X-D/6-311G(d)/(IEFPCM) sont présentés sur la figure 111 et les caractéristiques principales des différentes transitions électroniques sont rassemblées dans le tableau 14. Comme nous pouvons le voir, les calculs *ab initio* reproduisent assez fidèlement les observations expérimentales même si les longueurs d'onde d'absorption sont de façon générale sous-estimées. Ainsi, il est possible de reproduire le léger décalage hypsochromique expérimentalement observé (~6 nm) entre **BOX—PhCl** ($\lambda_{\text{max}}=252$ nm) et la BOX de référence ($\lambda_{\text{max}}=255$ nm). En revanche, si l'effet hyperchromique lié à la substitution du groupement méthoxy par un atome de chlore est bien reproduit, ce dernier est sous-évalué par les calculs.

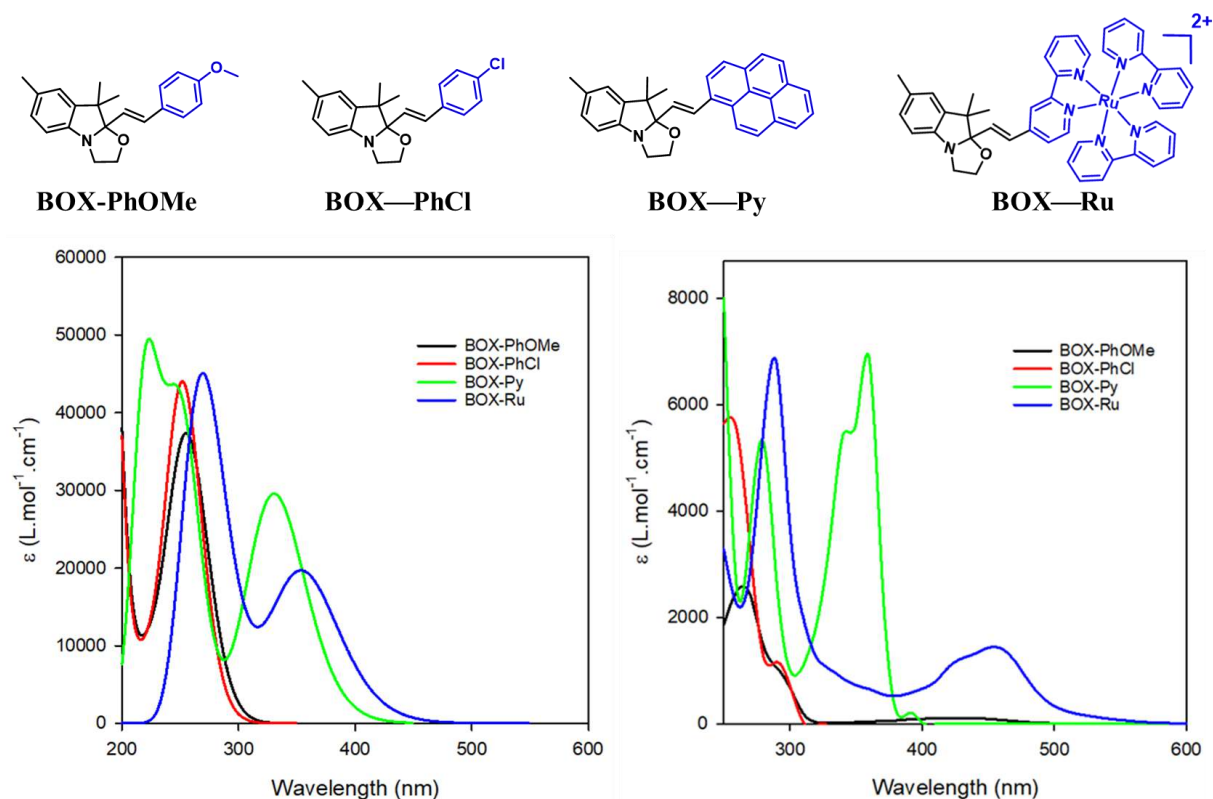


Figure 111: Spectres simulés obtenus par les calculs TD-DFT pour les molécules en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) pour **BOX—PhCl** et **BOX—Py** et ω B97XD/LANL2TZ(f) 6-311g(d) pour **BOX—Ru** (gauche) comparés aux spectres expérimentaux (droite)

Cet effet s'explique par une force d'oscillateur plus importante pour la transition de plus basse énergie qui implique principalement les orbitales HOMO-1/LUMO et HOMO/LUMO+2 dont les taux de recouvrement sont plus favorables. Comme nous pouvons la constater pour **BOX—PhCl** et **BOX-PhOMe**, la bande dans l'UV lointain est la résultante de deux transitions distinctes (Tableau 14). La variation de composition de ces transitions pourrait expliquer la différence de comportement photochimique observée pour **BOX—PhCl** lors du changement de longueur d'onde d'irradiation de 254 nm à 280 nm. En effet, la transition à plus basse énergie implique l'ensemble du système moléculaire avec d'une part une transition HOMO-1/LUMO localisée principalement sur la partie styrilique et d'autre part une autre, HOMO/LUMO+2, qui est située sur la partie indoline. A l'inverse, la transition à plus haute énergie, et donc plus susceptible d'interagir avec un rayonnement à 254 nm, n'implique pas la partie indoline avec respectivement les orbitales HOMO-1/LUMO ; HOMO-4/LUMO et HOMO-1/LUMO+1 toutes localisées sur la partie styrilique, et donc plus susceptibles de conduire à une photoisomérisation du pont éthylénique plutôt qu'à une ouverture du cycle.

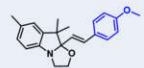
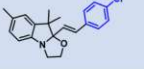
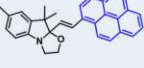
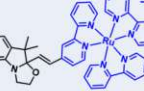
Molécules	λ_{exp} (nm)	ΔE_{ge} (eV)	λ_{ge} (nm)	f	Principales transitions orbitales (>10%)
	262	4.75	261	0.648	H-1 → L 56%; H → L 21%; H-1 → L+1 11%
		5.06	245	0.403	H-1 → L+1 46%; H-3 → L 16%; H-1 → L 14%; H → L+1 11%
	256	4.87	255	0.818	H-1 → L 50%; H → L+2 30%
		5.13	241	0.206	H-4 → L 30%; H-1 → L 10%; H-1 → L+1 48%
	357	3.75	330	0.727	H → L 93%
	280	4.90	253	0.383	H-2 → L 18%; H-1 → L+3 30%; H → L+4 27%; H → L+1 13%
		4.92	252	0.457	H-2 → L 33%; H-1 → L+3 16%; H → L+1 25%
	453	3.49	355	0.263	H-3 → L+2 14%; H-2 → L 66%
		3.50	354	0.077	H-3 → L+2 21%; H-2 → L 12%; H-2 → L+1 31%; H-1 → L+1 10%
		3.52	353	0.087	H-3 → L+1 53%; H-2 → L+2 17%
	286	4.27	290	0.142	H-1 → L+3 76%
		4.39	282	0.148	H-2 → L+3 60%; H-1 → L+4 13%
		4.63	268	0.243	H-8 → L 12%; H-7 → L 10%
		4.67	266	0.169	H-6 → L+2 10%; H-2 → L+4 17%; H-1 → L+4 27%; H-1 → L+5 11%
4.71	263	0.318	H-3 → L+4 11%; H-2 → L+4 28%		

Tableau 14 : Tableau regroupant les longueurs d'ondes expérimentales (λ_{exp}), les énergies d'excitation verticales (E_{00}), les longueurs d'ondes d'excitation théoriques (λ_{ge}), les forces d'oscillateurs (f) ainsi que les principales transitions, calculées en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile) pour les composés en forme fermée

De même, nous pouvons remarquer que les molécules avec des photosensibilisateurs plus encombrés, tels que le pyrène et le ruthénium, ne présentent aucune réponse photochimique à 254 nm. Ceci est encore dû à des transitions autres que HOMO/LUMO, plus importantes qui sont majoritairement localisées sur la partie adjacente au détriment de l'indoline. A titre d'exemple, la molécule **BOX—Py** présente majoritairement des transitions des HOMO et HOMO-2 qui sont localisées sur le pyrène, et non pas sur la partie indoline, ce qui expliquera la non ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation à 254 nm. La **BOX—Ru**, ne présente pas elle aussi de transition HOMO/LUMO. Par contre, elle présente des transitions plus importantes impliquant majoritairement les HOMO-x qui sont localisées sur les différentes bipyridines complexées autour de l'ion ruthénium (Tableau 14).

Outre les calculs théoriques réalisés sur les isomères *trans* de **BOX—PhCl**, des calculs ont aussi été réalisés sur les isomères *cis* afin d'observer l'effet de la photo-isomérisation du pont éthylénique

notamment sur les propriétés optiques. La figure 112 présente les spectres théoriques du composé sous ses quatre formes (C_{trans} , C_{cis} , O_{trans} , O_{cis}).

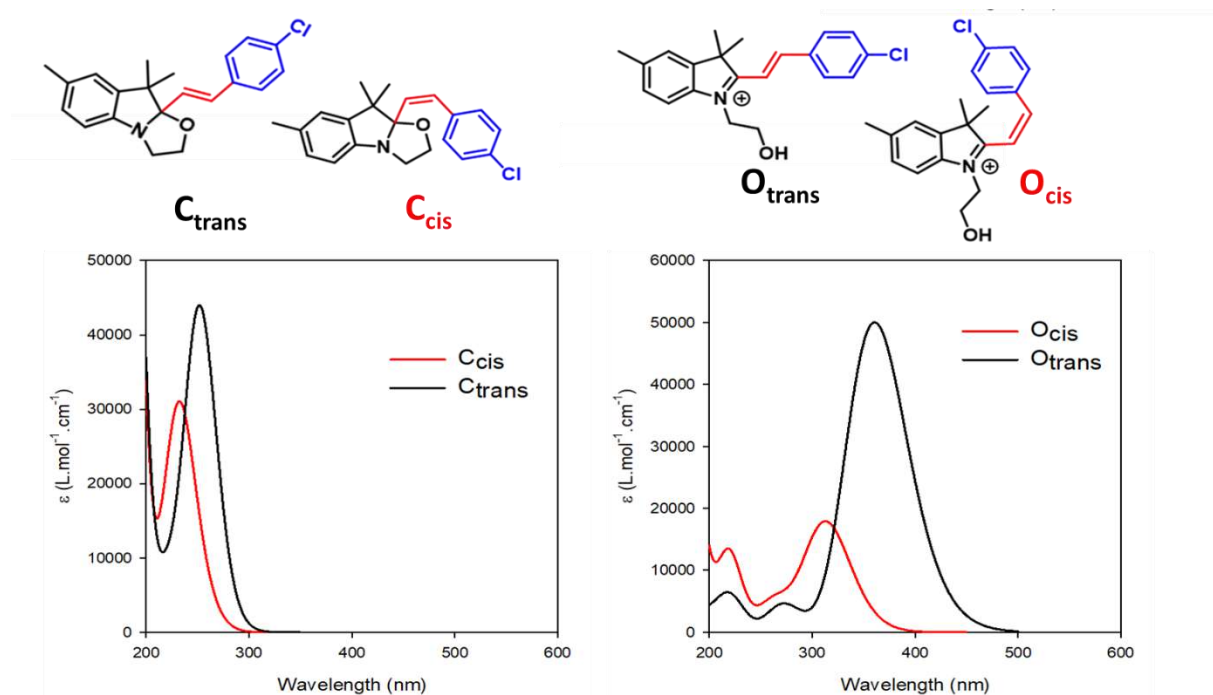


Figure 112 : Optimisations géométriques ainsi que les spectres simulés de la **BOX—PhCl** en forme fermée et ouverte sous son isomère *cis*

En ce qui concerne la forme fermée, nous remarquons que les calculs reproduisent les effets de d'une irradiation à 254 nm où une très forte diminution et un léger effet hypsochromique de la bande dans l'UV ont été expérimentalement observé. Attribués à la photo-isomérisation de la formée fermée, cette hypothèse est ici supportée par la simulation du spectre d'absorption de C_{cis} . En effet, cet isomère présente un décalage hypsochromique de 19 nm par rapport au spectre de C_{trans} , ainsi qu'un effet hypochromique important.

Concernant les formes ouvertes, le spectre théorique de la forme O_{cis} présente aussi un décalage hypsochromique de 47 nm par rapport à celui de O_{trans} ainsi qu'un décalage hypochromique. Nous pouvons aussi remarquer le petit épaulement vers 261 nm sur le spectre théorique de O_{cis} , qui est en adéquation avec le spectre expérimental lors de l'irradiation en UV.

De ce fait, nous pouvons donc conclure qu'aucun transfert d'électron intramoléculaire photo-induit n'a lieu entre le photosensibilisateur et la BOX suite à une irradiation. Les calculs ne montrent pas l'implications de transitions entre une HOMO principalement localisée sur la partie indoline et une

LUMO principalement localisée sur le photosensibilisateur pouvant conduire à un transfert électronique photo-induit entre les deux unités. Si les transitions électroniques impliquées lors de l'irradiation à 254 nm concernent pour la majeure partie la partie photosensibilisateur du système, elles expliquent l'absence d'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine pour les 3 systèmes. Elles permettent également d'expliquer l'effet du changement de longueur d'onde d'irradiation sur le comportement photochimique de **BOX-PhCl**. En effet, la partie indoline semble plus impactée lors de la longueur d'onde d'irradiation de 254 à 280 nm. En revanche, pour les composés avec des photosensibilisateurs plus encombrés tels que le pyrène et le complexe de ruthénium, si les transitions importantes localisées sur des orbitales HOMO-x qui se situent sur la partie photosensibilisateur expliquent bien l'absence d'ouverture du cycle oxazolidine, en revanche, l'absence de photo-isomérisation du pont éthylénique ne peut être expliquée entièrement par la nature des transitions impliquées mais doit également être reliée aux gênes stériques générées par l'incorporation de ces 2 photosensibilisateurs.

V) Conclusion

En conclusion, lors de ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de trois nouvelles BOX substituées en position 2 par un photosensibilisateur. Si cette insertion ne modifie pas les propriétés acido- et électrochromiques des unités BOX, l'irradiation dans la zone spécifique d'absorption de ce dernier n'a malheureusement jamais permis de mettre en évidence un transfert de charge propice à permettre l'ouverture du cycle oxazolidine, probablement pour des raisons d'éloignement et de non recouvrement (systèmes quasi-perpendiculaires) retrouvées dans la partie théorique.

De manière intéressante, l'irradiation à 254 nm de **BOX-PhCl** a permis une isomérisation *trans/cis* facilitée du pont éthylénique de la forme fermée. Cette dernière s'explique par un jeu de transitions, à cette longueur d'onde, centrée sur la partie styrilique associée à la coplanarité du pont éthylénique et du chlorobenzène terminal. De manière différente, l'excitation, quelque soit la longueur d'onde, des composés **BOX-Py** et **BOX-Ru** ne conduit ni à l'ouverture du cycle ni à l'isomérisation de la double liaison. Si cette non ouverture s'explique par les mêmes raisons que pour **BOX-PhCl**, l'absence d'isomérisation peut peut-être être rationalisée de manière différente pour les deux produits. Dans le cas de **BOX-Py**, pour des raisons de gêne stérique, la double liaison n'est pas dans le plan du pyrène, d'où l'absence d'impact de l'excitation du pyrène sur la double liaison. Dans le cas de **BOX-Ru**, il est possible, étant donnée la taille et la géométrie du complexe, que les HOMO impliquées dans les transitions n'impliquent pas la double liaison. Dans ce contexte, afin d'améliorer l'interaction entre BOX et photosensibilisateur, nous avons développé une seconde série de composés, **PS-BOX**, au sein desquels le chlorobenzène, le pyrène ou le complexe, sont greffés, cette fois-ci, en position 5 de la BOX.

Références:

- [1] Bunce, N. J.; Pilon, P.; Ruzo, L. O.; Sturch, D. J., Electron transfer on photolysis of 1-chloronaphthalene in alkane solvents. *The Journal of Organic Chemistry* **1976**, *41* (18), 3023-3025.
- [2] Chesta, C.; Cosa, J.; Previtali, C., The N, N-dimethylaniline-photosensitized dechlorination of chlorobenzenes. *Journal of photochemistry* **1986**, *32* (2), 203-215.
- [3] Ohashi, M.; Tsujimoto, K., Amine assisted photodechlorination of 4-chlorobiphenyl. a comment on the mechanism. *Chem. Lett.* **1983**, *12* (4), 423-426.
- [4] Gong, X.; Xie, X.; Chen, N.; Zheng, C.; Zhu, J.; Chen, R.; Huang, W.; Gao, D., Two Symmetrically Bis-substituted Pyrene Derivatives: Synthesis, Photoluminescence, and Electroluminescence. *Chinese Journal of Chemistry* **2015**, *33* (8), 967-973.
- [5] Zych, D.; Slodek, A.; Matuszczyk, D.; Golba, S., Comprehensive study of mononuclear Osmium complexes with various pyrene ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018**, *2018* (47), 5117-5128.
- [6] Cuquerella, M. C.; El Amrani, S.; Miranda, M. A.; Pérez-Prieto, J., Pyrene– Indole Exciplexes as Positive Photocatalysts. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74* (8), 3232-3235.
- [7] Waller, A. M.; Compton, R. G., The photoelectrochemical reduction of pyrene in acetonitrile solution. *Electrochim. Acta* **1990**, *35* (11-12), 1837-1839.
- [8] Tintel, C.; Rietmeyer, F.; Cornelisse, J., Photosubstitution and photoreduction of pyrene and 1-halopyrenes. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1983**, *102* (4), 224-228.
- [9] Kinik, F. P.; Ortega-Guerrero, A.; Ongari, D.; Ireland, C. P.; Smit, B., Pyrene-based metal organic frameworks: from synthesis to applications. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (5), 3143-3177.
- [10] Jiang, Z.; Huang, G.; Sun, L.; Wang, S.; Chen, H., Design of Pyrene-Based Small Molecules Constructed Organic Photocatalyst with Tunable Energy Level and Adjustable Electron Transfer for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 12201-12211.
- [11] Grimshaw, J.; Langan, J. R.; Salmon, G. A., Dissociative electron transfer between arene radical anions and 1-iodobutane studied by pulse radiolysis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1988**, (16), 1115-1117.
- [12] Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K., 1 An Overview of the Physical and Photophysical Properties of [Ru (bpy) 3] 2+. *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry* **2018**, *16*, 1.9.
- [13] Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W., Merging photoredox catalysis with organocatalysis: the direct asymmetric alkylation of aldehydes. *Science* **2008**, *322* (5898), 77-80.
- [14] Prier, C. K.; Rankic, D. A.; MacMillan, D. W., Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: applications in organic synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5322-5363.
- [15] Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K., The photophysics of photoredox catalysis: a roadmap for catalyst design. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (21), 5803-5820.
- [16] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (8), 3949-3956.
- [17] Motimani, N. M.; Ngubane, S.; Smith, G. S., Polynuclear heteroleptic ruthenium (II) photoredox catalysts: Evaluation in blue-light-mediated, regioselective thiol-ene reactions. *Polyhedron* **2022**, *212*, 115616.
- [18] Li, M.-J.; Zhan, C.-Q.; Nie, M.-J.; Chen, G.-N.; Chen, X., Selective recognition of homocysteine and cysteine based on new ruthenium (II) complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2011**, *105* (3), 420-425.
- [19] Imperiali, B.; Prins, T. J.; Fisher, S. L., Chemoenzymic synthesis of 2-amino-3-(2, 2'-bipyridinyl) propanoic acids. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58* (6), 1613-1616.
- [20] Koohmareh, G.; Souri, Z., Synthesis and characterization of some new thermally stable crystalline polyamides and co-polyamides bearing bipyridine side-chain groups. *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14* (5), 475-485.
- [21] Constable, E. C.; Figgemeier, E.; Housecroft, C. E.; Olsson, J.; Zimmermann, Y. C., Electrochemical probing of ground state electronic interactions in polynuclear complexes of a new heteroditopic ligand. *Dalton Transactions* **2004**, (13), 1918-1927.
- [22] Seddon, E. A.; Seddon, K. R., *The chemistry of ruthenium*. Elsevier: 2013.

- [23] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Properties and Applications of Indolinoxazolidines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. In *Photon-Working Switches*, Yokoyama, Y.; Nakatani, K., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2017; pp 69-91.
- [24] Szalóki, G. r.; Alévêque, O.; Pozzo, J.-L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A versatile switchable unit. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [25] D'Abramo, M.; Aschi, M.; Amadei, A., Theoretical modeling of UV-Vis absorption and emission spectra in liquid state systems including vibrational and conformational effects: Explicit treatment of the vibronic transitions. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *140* (16), 164104.
- [26] Guerrin, C.; Szalóki, G. r.; Berthet, J. r. m.; Sanguinet, L.; Orio, M.; Delbaere, S., Indolinoxazolidine acido- and photochromic system investigated by nmr and density functional theory calculations. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (17), 10409-10419.
- [27] Guerrin, C. Etude des propriétés de commutation de composés en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN et calculs DFT. Université Aix-Marseille, 2018.
- [28] Guerrin, C.; Szalóki, G.; Berthet, J.; Sanguinet, L.; Orio, M.; Delbaere, S., Indolino-Oxazolidine Acido- and Photochromic System Investigated by NMR and Density Functional Theory Calculations. *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, *83* (17), 10409-10419.
- [29] Szaloki, G.; Aleveque, O.; Pozzo, J. L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A Versatile Switchable Unit. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [30] Sanguinet, L.; Berthet, J.; Szaloki, G.; Aleveque, O.; Pozzo, J. L.; Delbaere, S., 13 metastable states arising from a simple multifunctional unimolecular system. *DYES AND PIGMENTS* **2017**, *137*, 490-498.
- [31] Ara, A. M.; Iimori, T.; Nakabayashi, T.; Maeda, H.; Mizuno, K.; Ohta, N., Electric field effects on absorption and fluorescence spectra of trimethylsilyl- and trimethylsilylethynyl-substituted compounds of pyrene in a PMMA film. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (36), 10687-10696.
- [32] Nan, M. I.; Lakatos, E.; Giurgi, G.-I.; Szolga, L.; Po, R.; Terec, A.; Jungsuttiwong, S.; Grosu, I.; Roncali, J., Mono- and di-substituted pyrene-based donor- π -acceptor systems with phenyl and thienyl π -conjugating bridges. *Dyes and Pigments* **2020**, *181*, 108527.
- [33] Canton-Vitoria, R.; Sayed-Ahmad-Baraza, Y.; Pelaez-Fernandez, M.; Arenal, R.; Bittencourt, C.; Ewels, C. P.; Tagmatarchis, N., Functionalization of MoS₂ with 1, 2-dithiolanes: toward donor-acceptor nanohybrids for energy conversion. *npj 2D Materials and Applications* **2017**, *1* (1), 1-9.
- [34] Hadji, R.; Szalóki, G.; Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L., The stepwise oxidation of indolino [2, 1-b] oxazolidine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *749*, 1-9.
- [35] Zhao, Y.; Xue, D.; Qi, H.; Zhang, C., Twisted configuration pyrene derivative: exhibiting pure blue monomer photoluminescence and electrogenerated chemiluminescence emissions in non-aqueous media. *RSC advances* **2017**, *7* (37), 22882-22891.
- [36] Aidibi, Y. Development of multi-modal and multi-level molecular systems. Angers, 2019.
- [37] Ross, H. B.; Boldaji, M.; Rillema, D. P.; Blanton, C. B.; White, R. P., Photosubstitution in tris chelate complexes of ruthenium (II) containing the ligands 2, 2'-bipyrazine, 2, 2'-bipyrimidine, 2, 2'-bipyridine, and 4, 4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine: energy gap control. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (6), 1013-1021.
- [38] Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Streubel, R., π -Electron Redox Systems of Heavier Group 15 Elements. *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* **2016**, 563-578.
- [39] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M., Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (44), 6615-6620.
- [40] Binkley, J. S.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XIX. Split-valence Gaussian-type basis sets for beryllium. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66* (2), 879-880.
- [41] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (3), 939-947.
- [42] Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L., Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *The Journal of chemical physics* **1997**, *107* (13), 5016-5021.

[43] Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L., New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling* **2019**, 59 (11), 4814-4820.

[44] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (8), 2999-3094.

**Chapitre 4 : Systèmes
monomoléculaires de la forme
PS–BOX**

I) Introduction

Comme vu dans le chapitre précédent (*cf* chapitre 3), la fonctionnalisation d'une BOX en position 2 par un photosensibilisateur n'a pas conduit à l'amélioration des propriétés photochimiques escomptée dans le cadre de cette thèse, c'est-à-dire principalement la possibilité d'utiliser des longueurs d'onde supérieures à 254 nm pour induire l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine. Le manque de conjugaison et la distance entre la partie indoline et la partie styrilique portant le photosensibilisateur peuvent être responsable de ce manque de photo-activité. Dans ce contexte, nous nous sommes attelés à l'élaboration d'une nouvelle série associant BOX et photosensibilisateur. Le design de cette nouvelle série repose sur une fonctionnalisation de la BOX en position 5 par un photosensibilisateur afin d'augmenter l'interaction entre les deux unités. D'autre part, comme au chapitre 2, une unité *p*-méthoxystyryl, dont le caractère donneur d'électron est connu pour induire une déstabilisation du radical cation et ainsi faciliter l'ouverture électro-induite du cycle oxazolidine (Figure 113) est placée en position 2. Ainsi, les photosensibilisateurs étant alors greffés directement sur la BOX, nous anticipons que cette plus grande proximité entre les deux motifs sera propice lors de l'excitation du PS à un transfert d'électron et, donc, à l'ouverture du cycle oxazolidine.

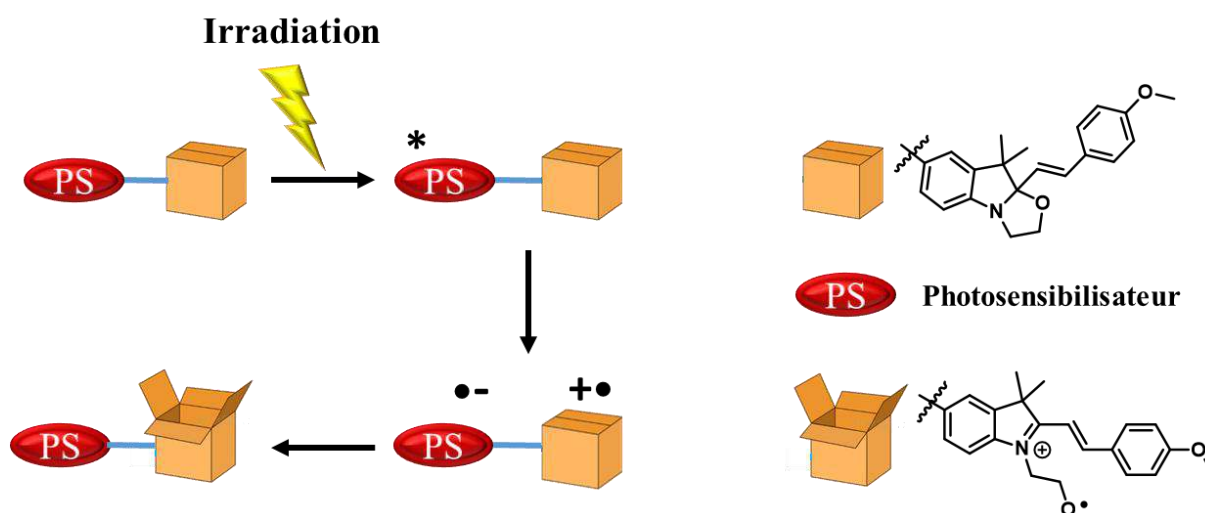


Figure 113 : Schéma représentatif du système monomoléculaire comportant une BOX et un photosensibilisateur de la forme PS–BOX

Dans ce contexte, pour cette dernière série nous avons choisi les mêmes sensibilisateurs que ceux utilisés dans le chapitre précédent afin de faciliter la comparaison et démontrer l'apport de ce

nouvel arrangement sur les propriétés photochimiques. Ainsi, 3 nouveaux systèmes incorporant comme photosensibilisateur un chlorobenzène, un pyrène ou le complexe ruthénium tris bipyridine respectivement constitueront cette nouvelle série référencée sous le nom générique **PS-BOX** (Figure 114).

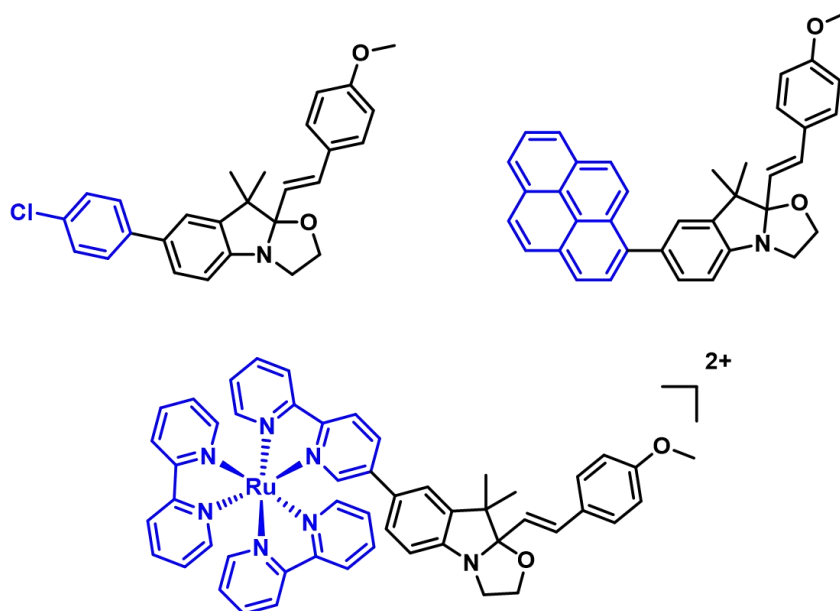


Figure 114 : Les trois PS-BOX envisagées

Après une description de la synthèse de ces molécules, les différentes propriétés d'interconversion de ces systèmes seront décrites (mesures de spectroscopie UV-Visible, spectroscopie RMN ainsi que voltammétrie cyclique). Enfin, comme dans les chapitres précédents, leurs propriétés acido-, électro- et photochromiques seront rationalisées à l'aide de calculs *ab initio*.

II) Synthèse

Comme nous l'avons vu, l'incorporation d'un photosensibilisateur en position 2 ne représente pas de difficultés particulières de synthèse et repose sur la condensation entre la triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine et un aldéhyde aromatique (*cf* chapitre 3 section II). En revanche, la fonctionnalisation en position 5 est moins répandue et repose essentiellement sur des couplages pallado-catalysé. Dans ce contexte, nous avons suivi une approche synthétique convergente qui consiste à préparer dans un premier temps une unité BOX fonctionnalisée en position 2 par un groupement *p*-méthoxystyryl et en

position 5 par un ester ou un acide boronique permettant, dans un second temps, de greffer, par réaction de Suzuki,^[1] les différents photosensibilisateurs choisis (Figure 115).

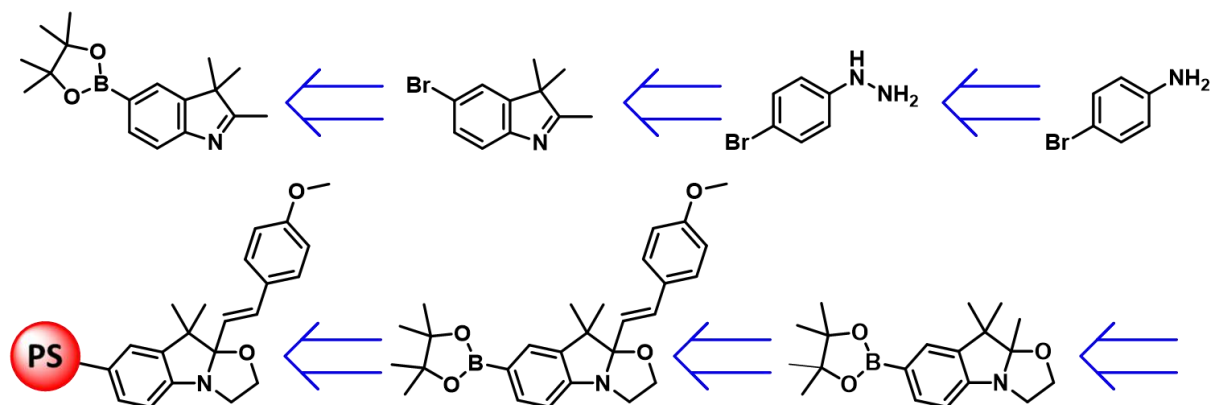


Figure 115 : Rétrosynthèse des PS-BOX

a. Synthèse de l'ester de pinacol de l'acide boronique de la BOX de référence :

Pour préparer ce synthon clé pour l'élaboration de la série des **PS-BOX**, une synthèse linéaire a été suivie en partant de la 4-bromoaniline (Figure 116).

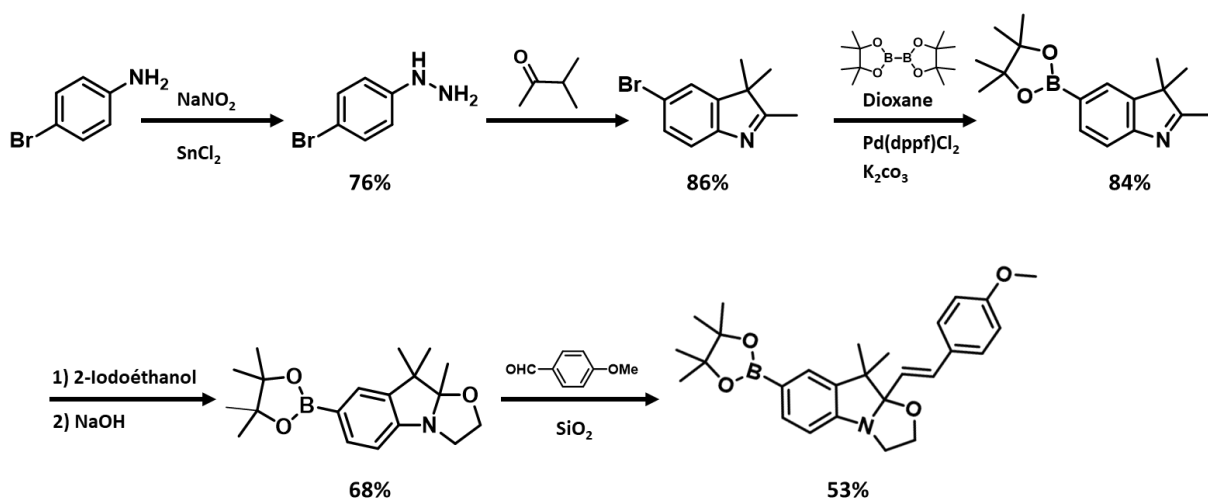


Figure 116 : Synthèse de l'ester de pinacol de l'acide boronique de la BOX de référence

Dans ce contexte, les premières étapes consistent à préparer le 5-bromo-,2,3,3-triméthylindole en suivant les protocoles reportés dans la littérature.^[2] Ainsi, la 4-bromoaniline est convertie dans un premier temps en hydrazine correspondante avec un rendement de 76% en utilisant les mêmes conditions expérimentales que celles mises au point pour l'élaboration de BOX à système π conjugué étendu (cf chapitre 2 section II-A). Une fois celle-ci préparée, elle est engagée dans une réaction de Fisher^[3] pour

obtenir le 5-bromo-,2,3,3-triméthylindole à l'échelle de plusieurs milligrammes avec un rendement de 86%. Concernant la substitution de l'atome de brome par l'ester boronique, elle peut être envisagée soit avant soit après la formation du cycle oxazolidine. Dans ce contexte, nous avons opté pour la première solution ce qui nous a permis de suivre le protocole de synthèse de l'ester de pinacol de l'acide boronique de l'indole décrit par Oriou *et al.* en 2014^[4] qui garantissait des purifications, *a priori*, plus faciles des composés synthétisés. Ainsi, le traitement de l'indole bromé par du bis(pinacolato)dibore dans du dioxane anhydre à 90°C en présence de Pd(dppf)Cl₂ comme catalyseur permet d'obtenir l'indole désiré avec un excellent rendement de 84%. Enfin, le cycle oxazolidine est formé de façon classique en deux étapes successives : une quaternarisation de l'indole avec du 2-iodoéthanol suivit d'un traitement basique du sels d'indoléninium formé à l'aide d'hydroxyde de sodium. Ces deux étapes conduisent à la formation du composé désiré mais avec un rendement de 68% se situant bien en dessous de ceux observés lorsque l'indole est substitué par un groupement aromatique ou bien un simple phényle. L'insertion du groupement p-méthoxystyryl se fait quand à lui de façon classique par condensation avec l'ansaldéhyde dans les conditions sans solvant mises au point par Szaloki et Sanguinet^[5] et conduit à la formation du synthon désiré avec un rendement de 53%.

En résumé, nous avons pu obtenir l'ester boronique visé à l'échelle multi-gramme par une synthèse linéaire en 5 étapes avec un rendement global de 26% sans rencontrer de difficultés particulières.

b. Formation des composés PS–BOX

Comme énoncé plus haut, l'obtention de cette série de **PS-BOX** repose sur un couplage de Suzuki entre l'ester boronique de BOX préalablement préparé (*vide supra*) avec un composé aromatique bromé. Si, pour l'insertion d'un chlorobenzène et d'une unité pyrène, les deux composés bromés, le 1-bromo-4-chlorobenzène et le 1-bromopyrène respectivement, sont tous deux commerciaux, en revanche l'insertion du complexe nécessite la préparation de l'analogue bromé du Ru(bipy)₃. Pour le préparer, nous nous sommes une nouvelle fois basés sur les conditions classiques de la préparation de complexes de ruthénium hétéroleptiques.^[6] Ainsi ce complexe bromé est obtenu, suivant la procédure décrite par R. Farran *et al.* en 2014, au reflux dans de l'éthylène glycol à 120°C, avec un rendement de 89%, *via*

l'utilisation du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$, comme source de ruthénium et de la 5-bromobipyridine (Figure 117).^[6]

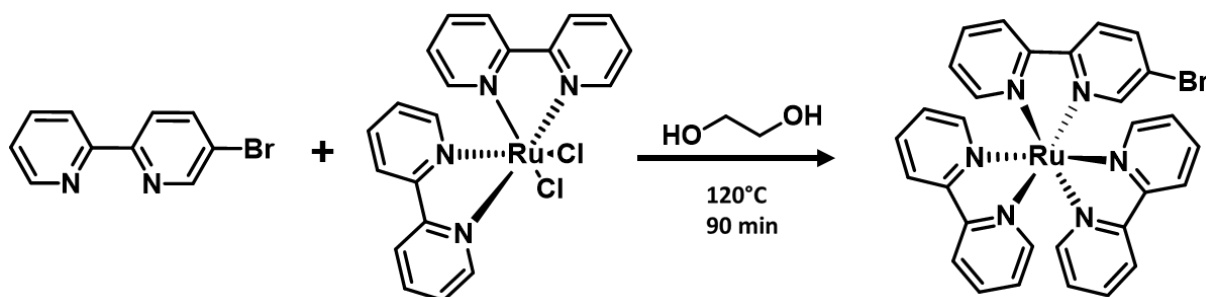


Figure 117 : Synthèse du $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(5\text{-Br-bipy})] \cdot 2(\text{PF}_6)$

Pour réaliser la réaction de couplage de Suzuki menant aux différents **PS-BOX** ciblés, les conditions expérimentales décrites par Su *et al.*^[7] se sont avérées très performantes quelle que soit la nature du photosensibilisateur utilisé. Ainsi nous avons pu obtenir **PhCl-BOX**, **Py-BOX** et enfin **Ru-BOX** avec des rendements respectifs de 87%, 58% et 55% (Figure 118). Cette différence de rendements s'explique par une purification plus complexe pour les composés **Ru-BOX** et **Py-BOX** qui restent adsorbés sur colonne chromatographique même après augmentation de la polarité de l'éluant.

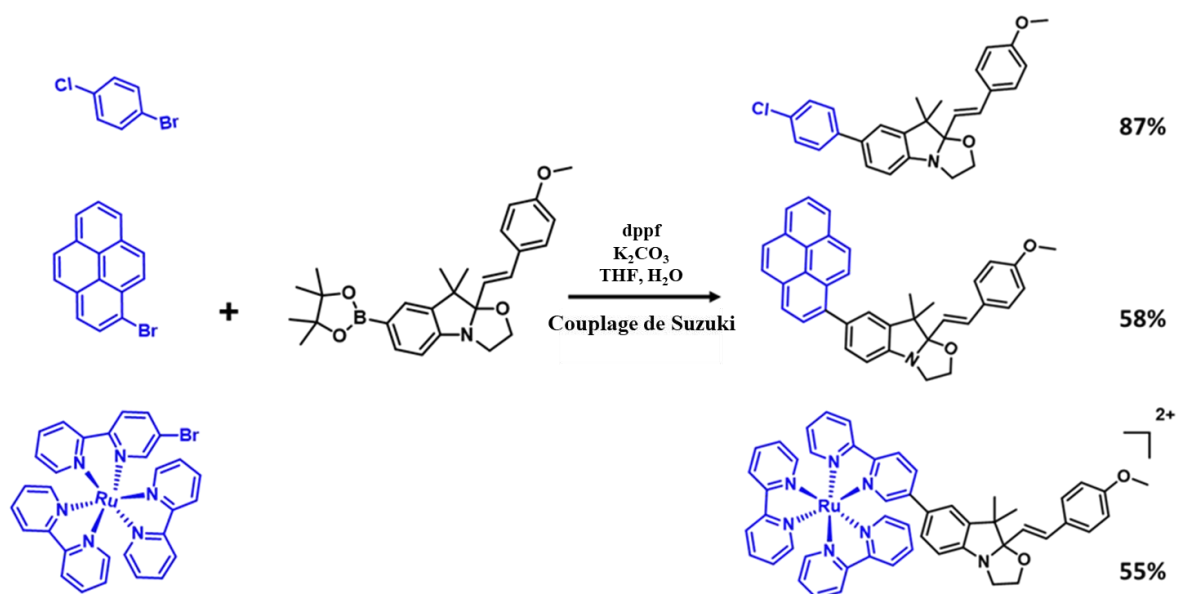


Figure 118 : Synthèse des trois composés **PS-BOX**

Naturellement, toutes les molécules **PS-BOX** obtenues ont été caractérisées par spectroscopie RMN. En accord avec les autres dérivés caractérisés au cours de cette thèse, nous pouvons retrouver sur

les spectres de ces trois composés (Figure 119) toutes les caractéristiques propres aux dérivés de BOX. A titre d'exemple, nous pouvons retrouver les multiplets attribués aux méthylènes du cycle oxazolidine entre 3,5 et 4,0 ppm ce qui confirme la forme fermée des systèmes. Comme souvent avec les dérivés BOX, le signal correspondant à un des protons vinyliques est facilement observable sous la forme d'un doublet à 6,05 ppm, 6,23 ppm et 6,13 ppm pour **PhCl–BOX**, **Py–BOX** et **Ru–BOX** respectivement. Plus important, ce doublet présente comme attendu une constante de couplage vicinale de 16 Hz attestant de la formation unique de l'isomère *trans* de la forme fermée.

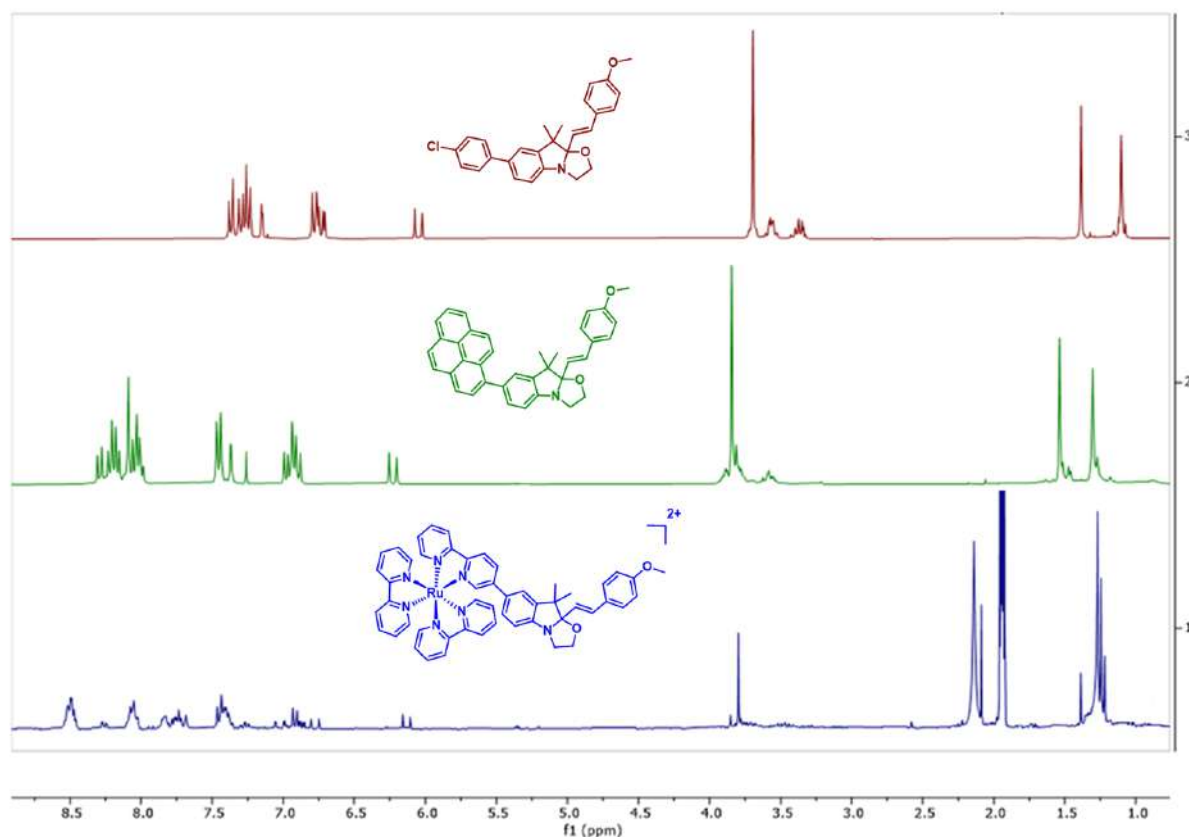


Figure 119: Spectres RMN ^1H (300 MHz) des trois PS–BOX dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) pour **PhCl–BOX** et **BOX–Py**, et dans l'acétonitrile deutéré (CD_3CN) pour **Ru–BOX**

En conclusion, nous avons pu préparer sans difficulté particulière une série de 3 dérivés PS–BOX incorporant un chlorobenzène, un pyène et un complexe de ruthénium en position 5 comme photosensibilisateur. La synthèse convergente mise en place repose sur une synthèse multigramme d'un synthon constitué d'une unité BOX fonctionnalisée à la fois en position 2 par un motif *p*-méthoxystyrylique et en position 5 par un ester boronique, puis par son couplage par réaction de couplage de Suzuki avec les différents photosensibilisateurs à des échelles plus petites.

Une fois ces composés entre nos mains, la suite du travail consiste à étudier l'influence de ces modifications structurales sur leurs propriétés de commutation. Dans ce contexte, nous avons caractérisé les propriétés acido-, photo- et électrochromiques de ces systèmes **PS-BOX** et bien entendu les avons comparées avec notre BOX de référence **BOX-PhOMe**.

III) Propriétés d'interconversion

Les caractérisations physico-chimiques des propriétés d'interconversion^[8, 9] des 3 systèmes **PS-BOX** ont été réalisées, notamment par spectroscopie UV-Visible. En effet, cette technique spectroscopique est certainement une des plus faciles à mettre en œuvre pour étudier l'ouverture du cycle oxazolidine lors de l'application d'une stimulation extérieure. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à partir de la molécule de référence afin d'évaluer l'influence induite par la présence d'un PS en position 5 sur les propriétés d'interconversion^[8, 9] de l'unité BOX.

A. Propriétés acidochromiques

Avant d'étudier les propriétés acidochromiques des différents systèmes, il est important d'observer dans un premier temps l'influence de la présence d'un photosensibilisateur en position 5 sur les propriétés optiques des formes fermées.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 120, l'insertion du photosensibilisateur conduit dans la plupart des cas à une forte complexification du spectre optique et non à une superposition des propriétés optiques des deux unités BOX et PS comme observé pour la série précédente (*cf* chapitre 3 section III-A). Cette complexité semble donc traduire une interaction électronique bien plus forte entre les deux unités. Comme attendu, seuls les composés à base de pyrène et de complexe de ruthénium conduisent à l'observation d'une augmentation drastique des propriétés d'absorption dans le proche UV et le visible. Néanmoins, tous les systèmes présentent des maxima d'absorption à des longueur d'onde maximum dans l'UV lointain à 274 nm, 276 nm et 286 nm pour **PhCl-BOX**, **Py-BOX** et **Ru-BOX** respectivement (Figure 120). Si l'insertion d'un photosensibilisateur en position 5 conduit à observer, dans tous les cas, un effet bathochromique par rapport à la BOX de référence ($\lambda_{\max} = 262$ nm), il est

important de rappeler ici que la nature des transitions électroniques mises en jeu peut varier fortement d'un système à l'autre. La comparaison de leurs propriétés optiques doit donc être menée avec beaucoup de précautions.

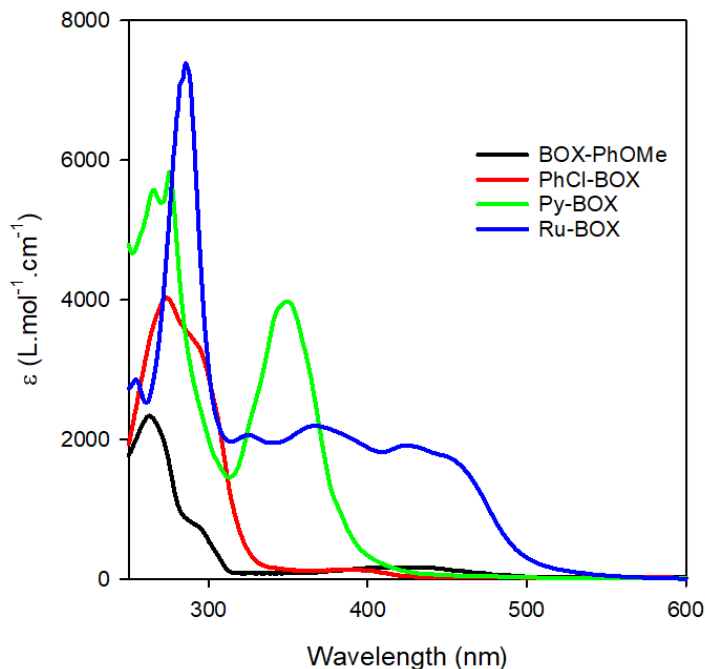


Figure 120 : Spectres UV-Vis des molécules sous leurs formes fermées dans l'ACN avec des concentrations de $0.97 \times 10^{-4} \text{M}$, $1.01 \times 10^{-4} \text{M}$, $1.7 \times 10^{-4} \text{M}$ et $3.8 \times 10^{-4} \text{M}$ respectivement pour **BOX-PhOMe**, **PhCl-BOX**, **Py-BOX** et **Ru-BOX**

En ce qui concerne **PhCl-BOX**, les 12 nm de déplacement bathochromique par rapport à **BOX-PhOMe** peuvent s'expliquer par une extension du système π conjugué. Cependant, nous avons pu observer avec **Ph-BOX** (cf chapitre 2 section III-A) que l'extension du système π conjugué par un simple phényle en position 5 conduisait de façon non intuitive à un léger effet hypsochromique ($\lambda_{\text{max}}=260 \text{ nm}$) en raison d'une transition électronique impliquant principalement la partie styrilique. Pour expliquer le comportement différent de **PhCl-BOX**, nous pouvons suggérer l'existence d'une transition localisée sur l'unité BOX et impliquant un transfert de charge induit par la présence de l'atome de chlore agissant comme groupement accepteur. De plus, la comparaison des spectres de **PhCl-BOX** et **BOX-PhCl** permet de confirmer que le passage de la fonctionnalisation de la position 2 à 5 permet certainement un renforcement de l'interaction entre l'indoline et l'unité chlorobenzène. En effet, la bande observée à 256 nm dans le cas de **BOX-PhCl** résulte de manière visible de la présence de deux transitions correspondant chacune à une excitation spécifique d'un des deux constituants.

Cette amélioration de l'interaction électronique entre photosensibilisateur et unité BOX semble également se confirmer lors de l'introduction de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]$. En effet, le spectre d'absorption de **Ru–BOX** fait apparaître une bande dans l'UV lointain à 286 nm mais aussi un ensemble de nouvelles transitions qui s'étendent entre de 325 nm jusqu'à 452 nm. Cette contribution dans le proche UV et le visible est très différente de celle observée pour **BOX–Ru** qui présente seulement deux bandes à 288 et 453 nm très similaires à celles observées pour le complexe seul (285 nm et 452 nm) et attribuées respectivement à une transition électronique centrée sur le ligand (IL) et une transition à transfert de charge entre le centre métallique et le ligand (MLCT).^[10] Cette complexification du spectre optique que ce soit au niveau de la transition IL aussi bien qu'au niveau de la MLCT peut s'expliquer par la nature dissymétrique du complexe^[11] et par une modification de la densité électronique d'une seule de ses unités bipyridine de par son couplage avec l'indoline. En conséquence, une levée de la dégénérescence au niveau des transitions IL aussi bien que MLCT est attendue. Cela se traduit pour les transitions électroniques centrées sur le ligand par l'apparition d'une nouvelle bande de plus faible intensité à des longueurs d'ondes supérieures à 285 nm due à une augmentation de la conjugaison résultant du couplage de l'indoline. En ce qui concerne la partie visible, l'apparition de nouvelles bandes à plus hautes énergies est également attendue. En effet, le caractère donneur d'électron de l'indoline va renforcer la densité électronique de la bipyridine ce qui va se traduire par un décalage hypsochromique des bandes MLCT associées à ce ligand.^[11]

En revanche, ce renforcement des interactions entre PS et BOX apparaît moins évident dans le cas de **Py–BOX** qui présente deux bandes d'absorption à respectivement 276 nm et 350 nm. En effet, ces deux bandes sont relativement proches de celles observées lorsque l'unité pyrène est placée en position 2 (280 et 357 nm). Ces transitions semblent donc correspondre plus à une excitation localisée sur le pyrène sans réelle implication de l'unité indoline. Ce manque d'interaction électronique entre les deux unités pourrait s'expliquer par des contraintes stériques plus importantes dans le cas de **Py–BOX**. En effet, un angle de torsion bien plus important est attendu entre l'unité pyrène et l'indoline par rapport aux deux autres molécules PS–BOX, limitant ainsi la conjugaison entre les deux unités.

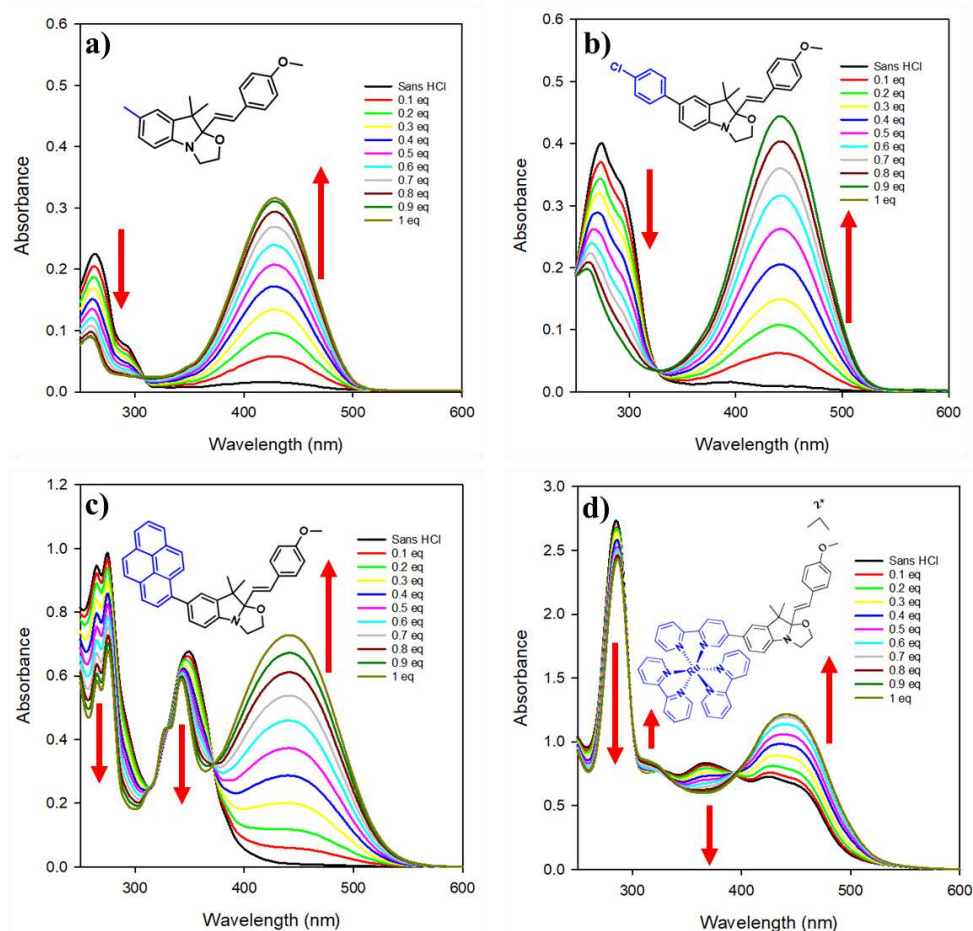


Figure 121 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **PhCl-BOX** ($1.01 \times 10^{-4} M$), c) **Py-BOX** ($1.7 \times 10^{-4} M$) et d) **Ru-BOX** ($3.8 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN suite à l'addition successive de HCl

Comme attendu, l'ajout de HCl sur les différents systèmes **PS-BOX** conduit à une forte modification des spectres d'absorption (Figure 121) et un changement de coloration de la solution est observé quel que soit le système étudié.

Avec un photosensibilisateur purement organique en position 5, cette évolution du spectre d'absorption se caractérise par l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible et centrée à 444 nm et 443 nm pour **PhCl-BOX** et **Py-BOX** respectivement. Comme attendu la génération de cette nouvelle bande s'accompagne dans le même temps d'une diminution de la bande dans l'UV et conduit à l'observation d'un point isobestique, par exemple à 326 nm dans le cas de **PhCl-BOX**, tout au long de la titration. En accord avec les études antérieures, ce comportement traduit l'ouverture du cycle oxazolidine lors de la stimulation avec l'acide et la conversion progressive de la forme fermée en forme ouverte. La BOX étant entièrement conjuguée suite à l'ouverture du cycle oxazolidine, la substitution

du chlorobenzène par une unité pyrène présentant un système conjugué bien plus important ne conduit pas comme attendu à l'observation d'un effet bathochromique entre les formes ouvertes de **PhCl–BOX** et de **Py–BOX**. Ce comportement vient une nouvelle fois suggérer un angle de torsion important entre le photosensibilisateur et l'unité BOX réduisant d'autant leur conjugaison.

Contrairement à ce qui avait été observé lors de l'insertion du complexe en position 2, la stimulation de **Ru–BOX** conduit à une modification des bandes d'absorption. En effet, la modification la plus importante se situe au niveau des bandes attribuées aux transitions MLCT. La diminution de la bande à 367 nm s'accompagne de la croissance d'une nouvelle bande vers 440 nm. Ce décalage bathochromique peut s'expliquer par la génération d'une unité indoléninium agissant comme groupement accepteur lors de l'ouverture du cycle oxazolidine. En conséquence, elle conduit à une diminution de la densité électronique sur la bipyridine liée à la BOX diminuant l'énergie nécessaire au transfert de charge entre le centre métallique et le ligand fonctionnalisé.^[11] De plus, on notera également une légère décroissance de la bande située à 286 nm attribuée aux transitions intra-ligand et qui s'accompagne de la génération d'une nouvelle bande à 312 nm en accord la variation de la densité électronique induite par l'ouverture du cycle oxazolidine.

En résumé, l'association d'un photosensibilisateur en position 5 de la BOX ne perturbe pas ses propriétés acidochromiques. L'ajout dosé d'acide permet toujours l'interconversion entre forme fermée et ouverte des différents systèmes, avec une conversion totale après addition d'1 équivalent de HCl. La présence d'un point isobestique montre l'établissement d'un équilibre entre les deux formes, ouverte et fermée. Naturellement, un retour à l'état initial des différents systèmes peut être observé dans tous les cas par l'addition d'une quantité de base (NEt_3) au milieu.

B. Propriétés photochromiques

Comme mentionné précédemment, le but de la combinaison d'un photosensibilisateur et d'une unité BOX est d'améliorer l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine en utilisant dans le meilleur des cas une longueur d'onde d'irradiation dans le proche UV ou le visible. Malheureusement, comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, la fonctionnalisation d'une BOX en position 2 par un

photosensibilisateur s'est avérée être une stratégie inefficace. Afin de savoir si la fonctionnalisation en position 5 de la BOX constitue une approche plus efficace, tous les composés **PS-BOX** ont été, dans un premier temps, irradiés à 254 nm dans l'acétonitrile à l'aide d'une lampe à mercure basse pression de 8 W. Si, dans tous les cas, une modification du spectre d'absorption est bien observée en fonction du temps d'irradiation, les 3 systèmes **PS-BOX** présentent des réponses différentes les uns des autres (Figure 122). Si l'irradiation de **PhCl-BOX** et de **Py-BOX** conduit à une forte variation de la coloration de la solution, en revanche les variations d'absorption dans le cas de **Ru-BOX** sont bien moindres.

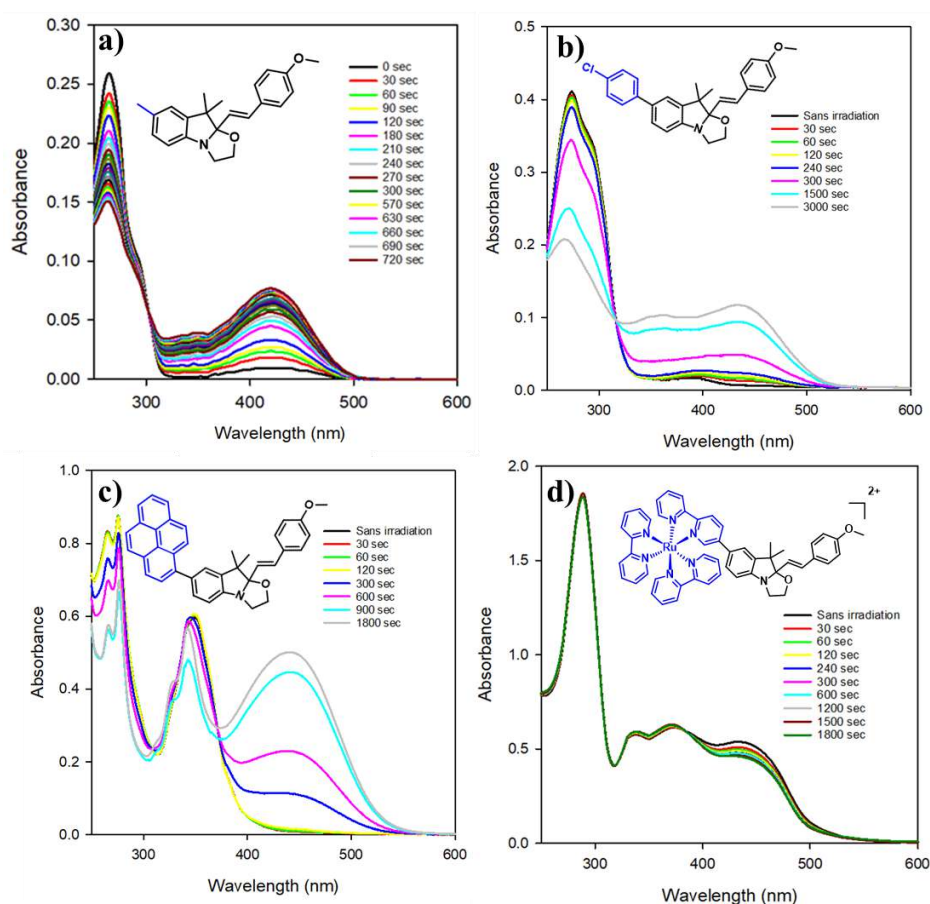


Figure 122 : Spectres UV-Visible de a) **BOX-PhOMe** ($0.97 \times 10^{-4} M$), b) **PhCl-BOX** ($1.01 \times 10^{-4} M$), c) **Py-BOX** ($1.7 \times 10^{-4} M$) et d) **Ru-BOX** ($3.2 \times 10^{-4} M$) dans l'ACN sous irradiation à 254 nm

En ce qui concerne **PhCl-BOX**, l'irradiation à 254 nm induit une très forte diminution de la bande dans l'UV lointain accompagnée de la génération d'au moins deux bandes vers 362 nm et 438 nm ce qui conduit à l'observation d'un point isobestique tout au long de l'irradiation. Ce comportement est très similaire à celui de la BOX de référence ou bien à celui de **BOX-PhCl** uniquement quand elle est irradiée à 280 nm (*cf* chapitre 3 section III-B). Sur la base de cette similarité nous pouvons donc suggérer

que l'irradiation à 254 nm de **PhCl–BOX** conduit à un équilibre entre 3 espèces résultant d'une part de la formation de l'isomère *cis* de la forme fermée due à une photo-isomérisation du pont éthylénique et d'autre part de la formation de la forme ouverte *trans* suite à l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine. En revanche, **Ru–BOX** présente une très faible réponse photochimique et l'irradiation conduit à une faible modification du spectre d'absorption au niveau des bandes MLCT du complexe. En effet, l'irradiation à 254 nm n'induit qu'une légère diminution de la bande à 452 nm. Au vu des résultats obtenus lors de la stimulation de ce composé par de l'acide, nous pouvons donc conclure que l'irradiation à 254 nm ne permet pas d'induire l'ouverture du cycle oxazolidine. Ceci peut s'expliquer soit par le fait que les propriétés électroniques de ce photosensibilisateur ne sont pas adaptées pour conduire à un transfert électronique photo-induit, soit plus simplement que la longueur d'onde d'irradiation ne correspond pas à une excitation localisée sur ce dernier. Si l'identification du processus photochimique induisant la faible modification du spectre d'absorption n'a pas été réalisée, nous pouvons tout de même suggérer soit une nouvelle fois la photo-isomérisation du pont éthylénique soit une photo-dégradation du composé.

A l'opposé **Py–BOX** est parmi les 3 systèmes testés celui pour lequel l'irradiation à 254 nm induit la modification la plus significative du spectre d'absorption. En effet, comme nous pouvons le voir sur la figure 122, l'irradiation conduit à la diminution des bandes UV à 276 et 347 nm assignées à la forme fermée du système. Cette diminution s'accompagne de la génération d'une nouvelle bande à 443 nm. Sur la base des résultats obtenus lors de la stimulation de ce système avec de l'acide, nous pouvons en conclure que l'irradiation à 254 nm conduit bien à l'ouverture du cycle oxazolidine et la génération de la forme ouverte de **Py–BOX**. Si cette photo-conversion forme fermée/forme ouverte est bien en accord avec l'observation d'un point isobestique à 372 nm, il est important de noter que la conservation de ce dernier n'est pas observée pour les durées d'irradiation les plus longues. Ce comportement suggère donc l'existence d'au moins un autre processus photochimique. Parmi les hypothèses envisagées, la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme ouverte, déjà observée dans d'autres conditions au chapitre 2 pour les systèmes π étendu, nous semble la plus probable.

Ce processus photochimique supplémentaire empêche malheureusement de convertir totalement la forme fermée en isomère *trans* de la forme ouverte. Comme défini dans les objectifs de cette thèse, la fonctionnalisation par une unité pyrène d'une unité BOX en position 5 permet néanmoins d'améliorer fortement l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine et ainsi d'éviter l'emploi de photosensibilisateur en fort excès dans la solution.

Le second objectif recherché par cette fonctionnalisation reste cependant à l'utilisation d'un rayonnement moins énergétique que 254 nm pour induire l'ouverture du cycle oxazolidine. Ainsi, nous avons sondé les autres transitions de **Py-BOX** et **Ru-BOX** via l'utilisation du banc d'irradiation mis en place au laboratoire (cf chapitre 2 section III-B).

Dans ce contexte, **Py-BOX** a été la première molécule à être étudiée. Le composé présentant une bande dans le proche UV, l'irradiation est donc effectuée à 365 nm. Comme nous pouvons le voir figure 123, l'irradiation induit bien une modification du spectre d'absorption. Nous constatons une faible diminution des bandes dans l'UV à 276 et 347 nm qui s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible à 444 nm. Comme énoncé lors de la stimulation du système avec de l'acide, cette dernière traduit bien l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine à cette longueur d'onde (Figure 123 b) et la conversion de la forme fermée en forme ouverte comme en atteste la présence d'un point isobestique tout au long de l'irradiation.

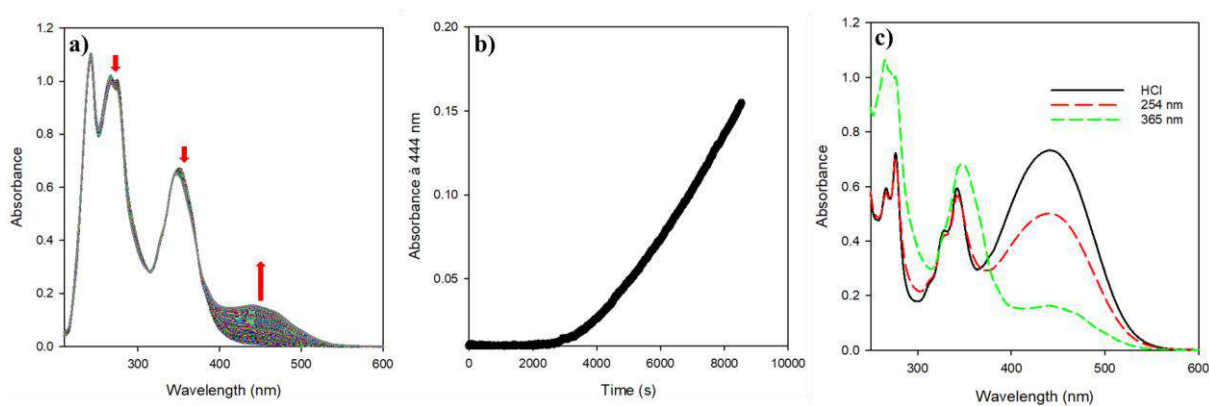


Figure 123 : a) Spectre UV-Visible de **Py-BOX** dans l'ACN ($C=2.5 \times 10^{-4} M$) sous irradiation à 365 nm à l'aide d'un banc d'irradiation pendant 2 heures ($\Delta t=15$ secondes), b) évolution de l'absorbance à 444 nm en fonction du temps d'irradiation et c) superposition des spectres de **Py-BOX** sous irradiation à 254 nm (---) et 365 nm (---)

Si le changement de longueur d'onde permet de générer la forme ouverte, en revanche le taux de conversion obtenue est moins important qu'à 254 nm. Au bout de deux heures d'irradiation, nous pouvons remarquer que l'absorption à 444 nm stagne à 0.16. Plus surprenant, l'évolution de l'absorbance à 444 nm en fonction du temps d'irradiation ne correspond pas avec la cinétique d'une réaction d'ordre 1 classiquement observée (*cf* chapitre 2). En effet, nous pouvons remarquer que les premières 50 minutes d'irradiation ne conduisent qu'à une très légère modification du spectre d'absorption de la courbe et que l'absorption à 444 nm traduisant la formation de la forme ouverte reste très limitée. Néanmoins, lorsque l'on poursuit l'irradiation au-delà de ces 50 minutes, nous pouvons noter que la bande à 444 nm commence à croître de façon régulière avec le temps d'irradiation. Si l'origine d'un tel comportement cinétique n'a pu à l'heure actuelle être expliqué plusieurs hypothèses peuvent être avancées comme par exemple, un quenching dû à la présence d'oxygène ou encore la coexistence entre un mécanisme intramoléculaire et un mécanisme intermoléculaire dans lequel la forme ouverte de **Py–BOX** jouerait le rôle de photosensibilisateur. Même si ces différentes hypothèses n'ont pas pu être vérifiées et que l'évolution du système est lente, il est important de souligner que cette irradiation à 365 nm permet tout de même d'induire 21% de forme ouverte après 2 heures d'irradiation.

Le système **Ru–BOX** présente un spectre d'absorption décomposable grossièrement en 2 types de transitions intra-ligand et MLCT. Cependant, il est important de rappeler que, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous nous intéressons aux possibilités de transfert électronique entre le complexe et l'unité BOX. Dans ce contexte, nous n'avons testé que des irradiations à des longueurs d'onde impliquant une bande MLCT et situées donc entre 400 et 500 nm. Malgré de nombreux essais, toutes les irradiations réalisées dans ce domaine spectral ce sont avérées inefficaces et aucune ouverture photo-induite du cycle oxazolidine n'a pu être observée. Au final, nous pouvons conclure que la nature des photosensibilisateurs couplés en position 5 des BOX induit une forte perturbation des réponses photochimiques des dyades. Ainsi, l'adjonction du complexe de ruthénium [Ru(bipy)₃], ne permet pas de favoriser l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine et ce que ce soit avec l'utilisation d'un rayonnement UV aussi bien qu'avec un rayonnement visible. Cependant, cette insertion semble

représenter une manière d'inhiber la photo-isomérisation du pont éthylénique observée notamment avec la BOX de référence et ce quelle que soit la longueur d'onde et le statut ouvert ou fermé de la BOX.

En résumé, l'adjonction d'une unité chlorophényle ne conduit pas à une amélioration des propriétés photochimiques du système et un comportement similaire à celui du système de référence est observé avec une compétition entre photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée et ouverture photo-induite du cycle oxazolidine. En revanche, l'association d'une unité pyrène à la BOX en position 5, apparaît efficace. En premier lieu, elle permet d'améliorer l'efficacité du processus photochimique conduisant à l'ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation à 254 nm. Plus important, elle offre également la possibilité d'induire cette photo-conversion entre forme fermée et ouverte à l'aide d'un rayonnement moins énergétique situé dans le proche UV. Sans faire d'hypothèses à ce stade, il apparaît donc que seul **Py–BOX**, dont le spectre UV ressemble à la superposition de ceux du pyrène et de la BOX de référence, ce qui témoigne d'interactions faibles, sans doute en raison de gênes stériques, permet une ouverture efficace et ceci à plusieurs longueurs d'ondes.

Les deux autres PS, moins encombrants au niveau de leur greffon et sans doute mieux conjugués au système aussi bien pour des raisons stériques qu'électroniques, eux, présentent des comportements très différents. Afin de vérifier les propriétés électrochromiques des composés, mais aussi d'étudier l'influence des greffons PS sur leurs propriétés redox, des études électrochimiques ont été entreprises.

C. Propriétés électrochromiques

Les composés ont été étudiés, dans un premier temps, par voltammétrie cyclique dans l'acétonitrile à température ambiante à des vitesses de balayage comprises entre 50 mV/s et 5 V/s, ce qui a permis *i/* de déterminer les potentiels d'oxydation de chacun, et *ii/* d'étudier la stabilité de leurs radicaux cations. Les voltamogrammes de tous les composés sont regroupés dans la figure 124 et les potentiels d'oxydation de chaque système indiqués dans le tableau 15.

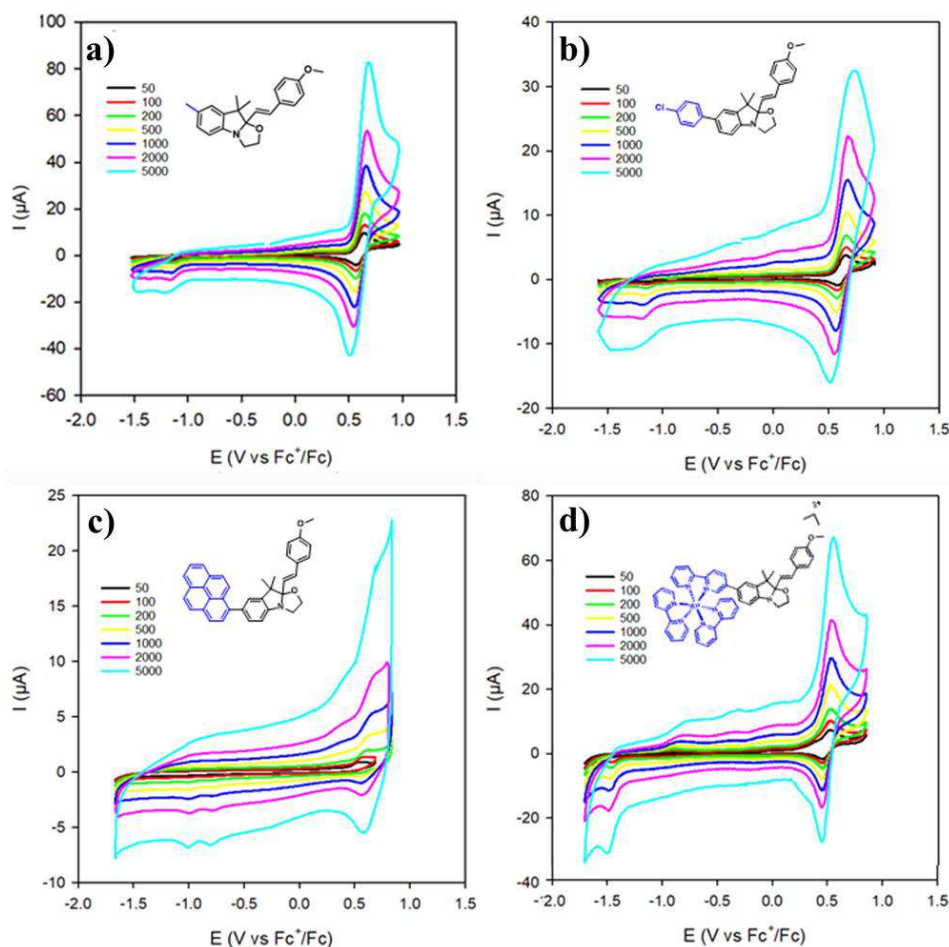


Figure 124 : Voltammogrammes cycliques de a) **BOX-PhOMe**, b) **PhCl-BOX**, c) **Py-BOX** et d) **Ru-BOX** dans l'ACN (1.05 mM, 0.98 mM, 1.02 mM et 1.03 mM) avec TBAPF₆ comme électrolyte (0.1M) sur une électrode de travail en Platine à différentes vitesses de balayage en mV.s⁻¹

Comme attendu, la présence d'un photosensibilisateur en position 5 ne modifie pas drastiquement le comportement électrochimique des unités BOX. Ainsi, tous les composés de cette série **PS-BOX** présentent une vague d'oxydation entre 0.48 et 0.62 V vs Fc⁺/Fc. Comme observé avec les autres séries nous pouvons noter que la réversibilité du processus d'oxydation est fortement dépendante de la vitesse de balayage.

Molécules				
E _{ox} ⁰ (V)	0.59	0.62	0.58	0.48

Tableau 15 : Tableau montrant les potentiels d'oxydation de la molécule de référence et ceux des molécules **PS-BOX** à 200 mV/s

Si le processus d'oxydation de la BOX, pour tous les composés, apparaît irréversible à faible vitesse, l'augmentation de la vitesse de balayage conduit, dans certains cas, à l'observation d'une vague cathodique croissante. Dans ce contexte, nous pouvons supposer que la première oxydation du système est bien localisée sur l'unité indolino-oxazolidine qui, *via* la formation du radical cation instable correspondant, conduit à l'ouverture du cycle oxazolidine. Si le comportement électrochimique des **PS-BOX** est globalement similaire à celui des composés déjà étudiés, en revanche, il est important de noter que le greffage d'un photosensibilisateur en position 5 conduit à observer des variations de potentiel plus importantes que dans les autres séries étudiées. Pour les molécules **PhCl-BOX** et **Py-BOX** qui présentent un potentiel d'oxydation de 0.62 et 0.58 V *vs* Fc⁺/Fc, la variation de potentiel reste contenue par rapport à la BOX de référence (0.59V).

Ainsi, de manière analogue à **Ph-BOX** (0,64V, *cf* chapitre 2 section III-C), **PhCl-BOX** présente un potentiel d'oxydation (0.62V) plus élevé que la molécule de référence **BOX-PhOMe** (0.59V) ce qui est rationalisé par la substitution du groupement méthyle par un phényle qui présente une constante de Brown plus élevée ($\sigma_p^+ = -0.311$ et -0.179 pour Me et Ph respectivement). La légère différence observée entre les deux composés peut sans doute s'expliquer par l'effet mésomère donneur du chlore. En revanche, **Py-BOX** présente étonnamment un potentiel de 0.58 V très similaire à celui de la BOX de référence qui peut s'expliquer par un effet donneur du pyrène mais aussi par un angle de torsion plus important que dans le cas de **PhCl-BOX**. En revanche, **Ru-BOX** présente un décalage cathodique de 110 mV de son potentiel d'oxydation par rapport à la molécule de référence. La variation de réversibilité du processus redox en fonction de la vitesse de balayage permettant d'éliminer l'hypothèse d'un échange électronique localisé sur le centre métallique, il est probable que cette forte diminution du potentiel d'oxydation du composé soit à relier à une conjugaison non négligeable entre la bipyridine et la partie indoline du composé. Une fois de plus, comme en spectroscopie UV-Vis, on note une influence plus grande, possiblement liée à un degré de conjugaison supérieur des chorobenzène et complexe sur les propriétés redox des composés.

Pour rappel, une oxydation localisée sur la partie indoline est connue pour générer un radical cation qui, de par son instabilité, est susceptible d'être impliqué dans un processus chimique conduisant

à l'ouverture du cycle oxazolidine. De façon réciproque, l'efficacité de ce processus d'ouverture électro-induite dépend de la stabilité du radical cation. Afin de déterminer l'impact du photosensibilisateur sur la stabilité du radical cation, nous avons mesuré les rapports des charges échangées à l'électrode lors des processus d'oxydation et de réduction, $R = \frac{C_{ox}}{C_{red}}$ de chaque molécule pour une même vitesse de balayage de 200 mV/s.

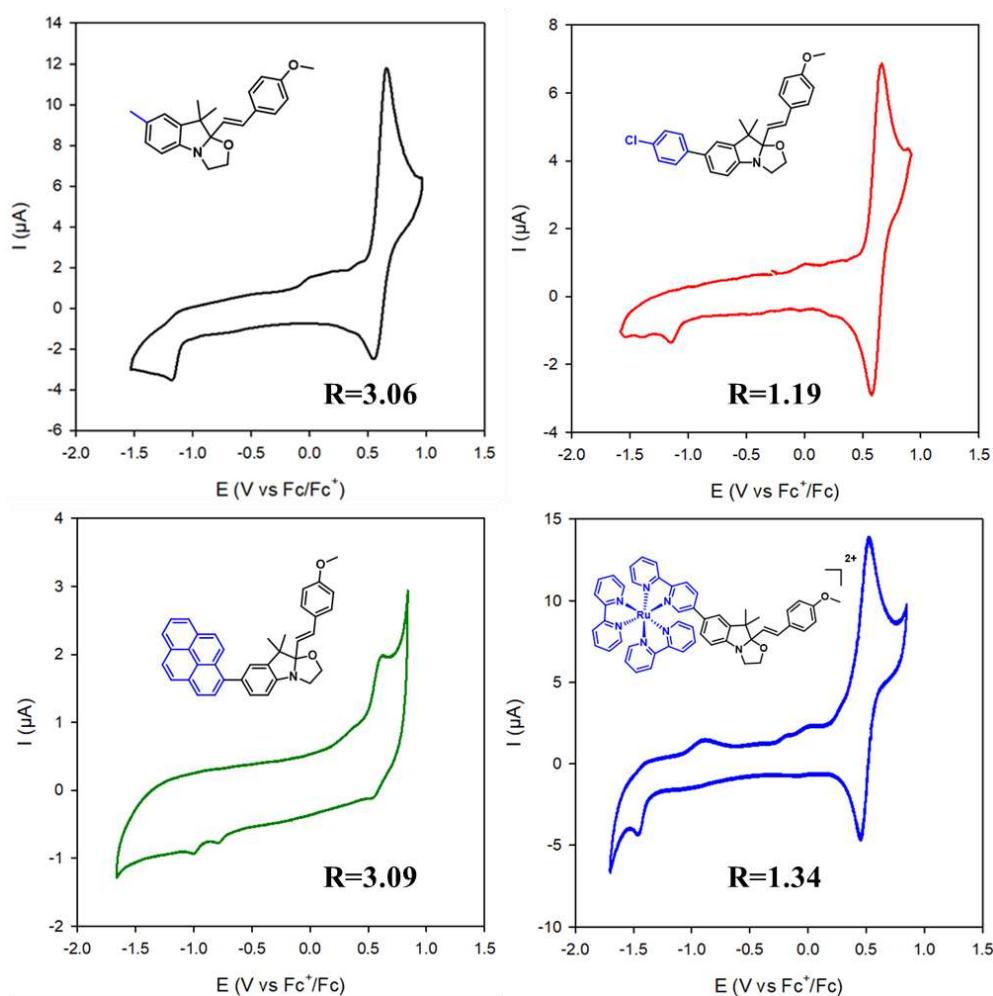


Figure 125 : Voltammogrammes cycliques ainsi les rapports des intensités entre l'oxydation et la réduction à 200 mV/s pour tous les composés

Comme nous pouvons le constater, la réactivité du radical cation varie fortement d'un système à l'autre. En effet, avec l'association d'un PhCl ou du complexe de ruthénium, le processus d'oxydation apparaît pseudo-réversible et présente un R très proche de 1 (Figure 125). Cette forte stabilisation du radical cation peut s'expliquer par une extension du système π conjugué et est en accord avec les résultats obtenus avec la série des BOX étendues. A l'inverse, l'insertion d'une unité pyrène permet de

conserver une forte instabilité du radical cation analogue à celle de la molécule de référence, ce qui souligne de nouveau le manque d'interactions électroniques entre BOX et pyrène (Figure 125). Cette différence de comportement peut être rationalisée une nouvelle fois par un angle de torsion bien plus important que dans les deux autres systèmes ce qui empêche la stabilisation du radical cation par délocalisation.

Dans tous les cas, la stabilisation du radical cation ne semble pas suffisante pour annihiler complètement l'ouverture du cycle oxazolidine et par conséquent les propriétés électrochromiques des systèmes étudiés. Pour le démontrer, le suivi par spectroscopie UV-Visible de la titration d'une solution de composé par un agent oxydant est certainement la technique la plus aisée à mettre en œuvre. Ainsi, comme lors des études sur les précédentes séries de dérivés à base de BOX, la titration de toutes les molécules en solution dans l'acétonitrile a été réalisée par ajouts dosés de NOSbF_6 ($0.87 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$)^[12-14] utilisé comme agent oxydant afin de confirmer l'ouverture du cycle oxazolidine (Figure 126).

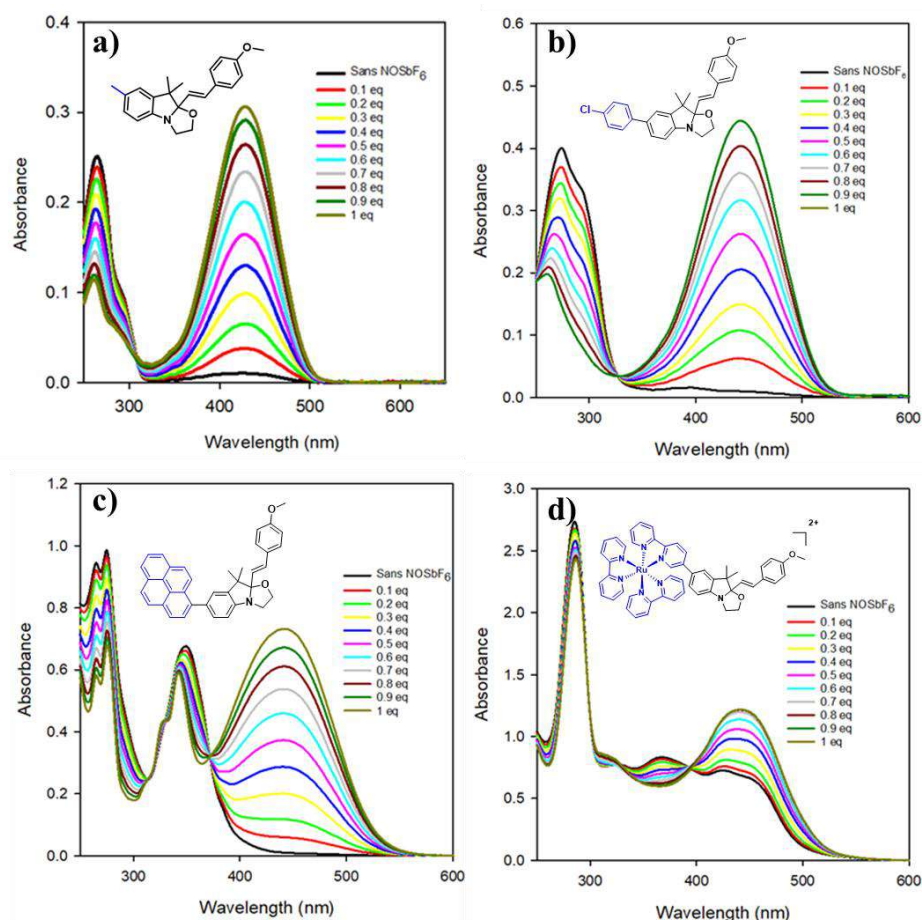


Figure 126 : Spectres UV-Visible de a) *BOX-PhOMe* ($0.97 \times 10^{-4} \text{ M}$), b) *PhCl-BOX* ($1.01 \times 10^{-4} \text{ M}$), c) *Py-BOX* ($1.7 \times 10^{-4} \text{ M}$) et d) *Ru-BOX* ($3.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) dans l'ACN suite à l'addition successive de NOSbF_6

Comme attendu, tous les systèmes **PS–BOX** présentent des évolutions spectrales analogues à celle observée pour le composé de référence. Ainsi, l'ajout de NOSbF_6 conduit à une diminution de la bande dans l'UV au profit de l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible avec genèse d'un point isobestique traduisant l'équilibre entre deux espèces. Plus important, la parfaite similarité entre les spectres obtenus par stimulation électrochimique et par stimulation acide nous permet de confirmer l'ouverture du cycle oxazolidine. En effet, nous pouvons observer pour **PhCl–BOX** et **Py–BOX** l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible à 444 nm et 443 nm respectivement (Figure 126). En ce qui concerne **Ru–BOX**, la modification la plus importante se situe comme pour la stimulation avec l'acide au niveau des bandes MLCT du complexe avec la diminution de la bande centrée sur 367 nm qui s'accompagne de la croissance d'une nouvelle bande dans le visible vers 440 nm. De plus on notera également une légère décroissance de la bande située à 286 nm attribuée aux transitions intra-ligand et qui s'accompagne de la génération d'une nouvelle bande à 312 nm en accord la variation de la densité électronique induite par l'ouverture du cycle oxazolidine.

En conclusion, nous avons montré que l'association d'une unité chlorobenzène, pyrène ou encore du complexe $\text{Ru}(\text{bipy})_3$ comme photosensibilisateur en position 5 permet de faire varier grandement les propriétés optiques des systèmes moléculaires préparés. Si cette modification n'entraîne pas de variation au niveau des propriétés acido- et électrochromiques quelle que soit la nature du photosensibilisateur, en revanche, seul le composé à base de pyrène permet une amélioration des propriétés photochimiques. Cette dernière permet d'une part de se passer de l'ajout d'un photosensibilisateur placé en solution pour obtenir de façon efficiente l'ouverture du cycle oxazolidine sous irradiation à 254 nm. Plus important, dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons pu mettre en évidence que pour cette dyade, l'utilisation d'un rayonnement à 365 nm, moins énergétique et situé dans le proche UV, permet également d'induire une ouverture photo-induite du cycle oxazolidine. Pour compléter ces études expérimentales sur cette première série de **PS–BOX** et rationaliser les comportements observés, une étude théorique par calcul *ab initio* a été menée en collaboration avec le laboratoire de chimie théorique de Namur.

IV) Rationalisation par études théoriques

Afin de rationaliser ces résultats expérimentaux, nous avons réalisé dans un premier temps les optimisations géométriques des molécules par calcul DFT (Density Functional Theory), ce qui a permis également d'en évaluer les niveaux électroniques. Une nouvelle fois, comme pour les séries précédentes, nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle d'échange/corrélation ω B97X-D qui est la plus pertinente et la plus adaptée, notamment pour l'optimisation des formes ouvertes des BOX fortement dipolaires.^[15-17] Si l'utilisation de 6-311G(d)^[18-21] comme base unique ne pose aucun problème pour les simulations concernant les composés organiques **PhCl–BOX** et **Py–BOX**, il faut lui adjoindre la base LANL2DZ^[22] afin d'intégrer une description du Ruthénium. Bien évidemment, les effets du solvant seront pris en compte dans chaque cas à l'aide du formalisme d'équation intégrale du continuum polarisable (IEF-PCM).^[23]

Comme attendu, les optimisations géométriques des composés font apparaître des géométries similaires au composé de références et caractéristiques des dérivés benzazolo-oxazolidines sous leur forme fermée (Figure 127).

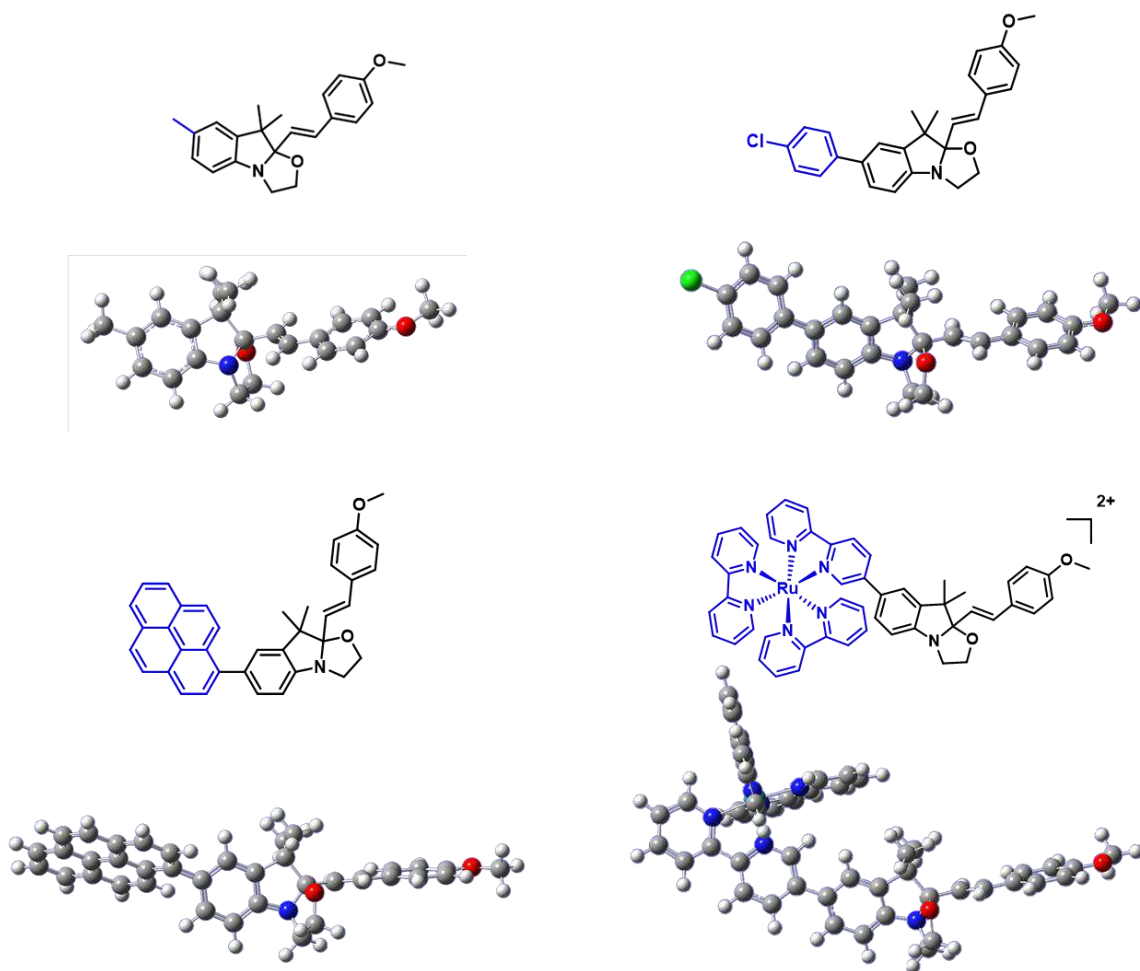


Figure 127 : Géométrie des quatre composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d)
 scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

Tous les systèmes présentent une partie styrilique identique et située dans un plan faisant un angle d'environ (θ_1) 130° avec celui contenant la partie indoline en raison de l'hybridation sp^3 du carbone en position 2. En effet, la mesure de l'angle dièdre entre l'indoline et le substituant styrilique, noté θ_1 , sont très similaires aux angles dièdres de la BOX de référence et semblent montrer que l'association d'un photosensibilisateur en position 5 de la BOX n'améliore pas la communication entre les deux systèmes (partie styrilique et partie indoline) (Tableau 16).

En revanche, comme nous pouvons le constater, l'angle de torsion entre l'indoline et le photosensibilisateur est fortement influencé par la nature de ce dernier. Cet angle atteint quasiment 60° dans le cas du pyrène. La conjugaison entre ce dernier et l'indoline est donc bien moins importante que dans le cas de **PhCl–BOX** et de **Ru–BOX** en accord avec l'observation d'un potentiel d'oxydation très similaire à celui de la BOX de référence. Cette torsion explique également le fait que l'association d'une

unité BOX et d'un pyrène conduit à des propriétés optiques très similaires quelle que soit la position de ce dernier. En effet, **BOX–Py** et **Py–BOX** présentent deux bandes d'absorption dans l'UV à 280/357 et 276/350 nm respectivement. Enfin, cette fonctionnalisation en position 5 par un photosensibilisateur, comme dans le cas des BOX étendues, conduit à une implication un peu plus forte de l'azote dans le système π conjugué comme en atteste la diminution du BLA associé (Tableau 16).

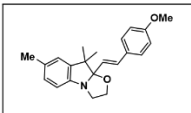
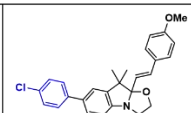
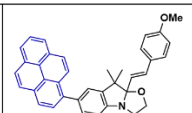
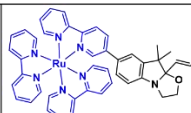

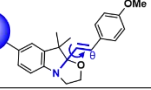

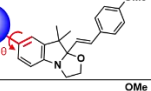

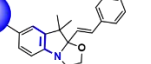
					
 	θ_1	128.5	-129.1	128.7	-130.4
 	θ_2	n/a	39.9	58.9	32.3
 	BLA₁	0.017	0.012	0.013	0.009

Tableau 16 : Tableau comportant les angles dièdres, les angles de torsion et les Bond Length Alternation des composés en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(iefpcm,solvent=acetonitrile)

L'insertion d'un photosensibilisateur sur le cycle indoline doit induire une modification des orbitales tant au point de vue de leur localisation que de leurs niveaux énergétiques. Pour la molécule de référence, la HOMO comporte une forte contribution de la part de l'indoline et dans une moindre mesure de la partie styrilique, alors que la LUMO est essentiellement localisée sur la partie styrilique (Figure 128). L'insertion du groupement PhCl ne change pas cette répartition et n'impacte que faiblement les positions relatives des orbitales moléculaires. A l'inverse, les insertions d'une unité pyrène et d'un complexe Ru(bipy)₃ conduisent à des LUMO essentiellement localisées sur le photosensibilisateur (Figure 128). Si la HOMO de **Ru–BOX** comporte encore une contribution de la partie styrilique, ce n'est plus le cas pour **Py–BOX**. Ainsi, nous pouvons conclure que l'insertion des différents photosensibilisateurs sélectionnés ne change pas drastiquement la localisation des HOMO qui restent principalement localisée sur l'indoline. Attribuant le premier processus d'oxydation de ces systèmes au motif indoline, elle permet d'expliquer que les différentes dyades présentent des propriétés électrochromiques similaires.

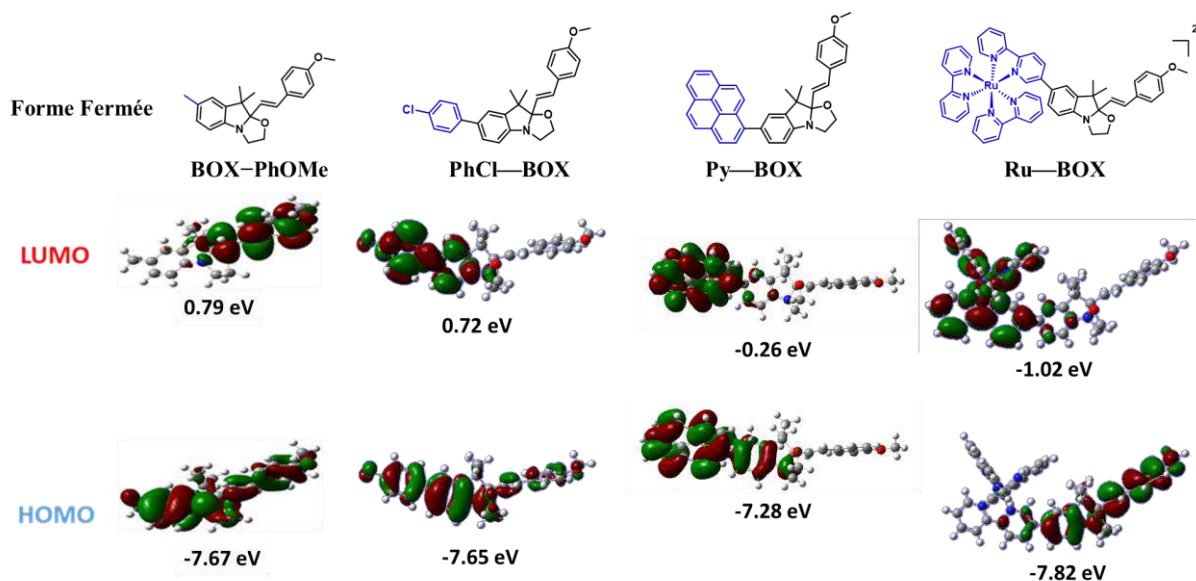


Figure 128: Optimisations géométriques des trois PS-BOX et la BOX de référence en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(ieefcm,solvent=acetonitrile) pour BOX-PhOMe, PhCl-BOX et Py-BOX et ω B97XD/LANL2DZ 6-311g(d) pour Ru-BOX

Nous pouvons remarquer que **Py-BOX** et **Ru-BOX** sont les deux seuls systèmes où une transition HOMO/LUMO entrainerait un transfert de charge de la partie indoline vers le photosensibilisateur qui pourrait expliquer les remarquables propriétés photochimiques de **Py-BOX**. Dans ce contexte, la simulation des spectres d'absorption de tous les systèmes a donc été entreprise en utilisant la même fonctionnelle d'échange/corrélation ω B97X-D et les bases 6-311G(d) pour les parties organiques et LANL2DZ^[22] pour le centre métallique. Bien entendu, les effets de solvants sont pris en compte au travers le formalisme d'équation intégrale du continuum polarisable (IEF-PCM).^[23] Les spectres simulés pour les 4 composés étudiés sous leurs formes fermées sont présentés sur la figure 129 et les caractéristiques principales des différentes transitions électroniques sont rassemblées dans le tableau 17.

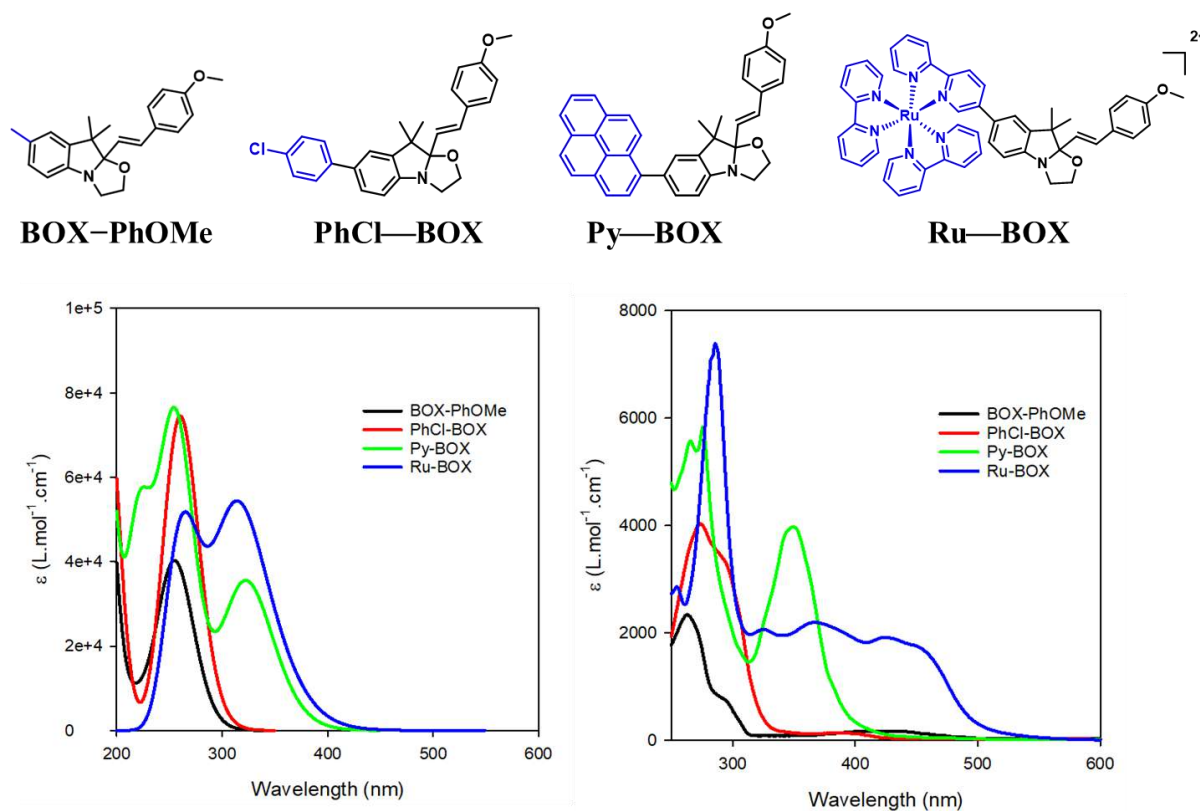


Figure 129 : Spectres simulés obtenus par les calculs TD-DFT pour les molécules en forme fermée en ω B97XD/6-311g(d) scrf=(ieffpcm,solvent=acetonitrile) pour **BOX-PhOMe**, **PhCl-BOX** et **Py-BOX** et ω B97XD/LANL2DZ 6-311g(d) pour **Ru-BOX** (gauche) comparés aux spectres expérimentaux (droite)

En ce qui concerne les composés purement organiques, les calculs *ab initio* reproduisent assez fidèlement les observations expérimentales même s'il est important de noter que les longueurs d'onde d'absorption sont de façon générale sous-estimées. Néanmoins, les calculs reproduisent bien le décalage bathochromique de la longueur d'onde d'absorption entre **PhCl-BOX** (260 nm) et la BOX de référence (255nm) en l'atténuant (5 vs 12 nm mesurés). A l'inverse de la BOX de référence où cette bande d'absorption résulte de la contribution de deux transitions, le pic de **PhCl-BOX** provient pour une grande majorité d'une seule transition. Elle présente une force de l'oscillateur de 1.43 nettement supérieure à celles calculées pour la BOX de référence ce qui semble confirmer l'effet hyperchromique expérimentalement observé. En effet, les calculs montrent une augmentation 50% de la valeur du coefficient d'extinction molaire à 254 nm entre **PhCl-BOX** et **BOX-PHOMe** ($\epsilon_{254} = 65594$ et 40107 L.mol⁻¹.cm⁻¹) en accord avec l'augmentation d'un facteur 1.8 ($\epsilon_{254} = 4053$ et 2300 L.mol⁻¹.cm⁻¹) expérimentalement relevé.

Plus important, nous pouvons noter que la composition de cette transition touche à la fois des orbitales principalement localisées sur la partie styrilique (HOMO-1/LUMO+1) et la partie indoline (HOMO/LUMO). Cette dualité également observée avec la BOX de référence permettrait d'expliquer que l'irradiation dans l'UV conduise à la fois à la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée mais aussi à l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine et à la génération de la forme ouverte.

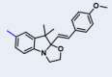
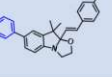
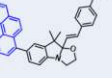
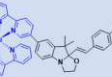
Molécules	λ_{exp} (nm)	ΔE_{ge} (eV)	λ_{ge} (nm)	f	Principales transitions orbitales (>10%)
	262	4.75	261	0.648	H-1 → L 56%; H → L 21%; H-1 → L+1 11%
		5.06	245	0.403	H-1 → L+1 46%; H-3 → L 16%; H-1 → L 14%; H → L+1 11%
	274	4.71	263	1.430	H-1 → L+1 41%; H → L 29%
		4.87	254	0.204	H → L 25%; H → L+3 43%
		5.07	244	0.265	H-4 → L+1 16%; H-1 → L+1 ; 18% H-1 → L+4 50%
	350	3.83	323	0.853	H → L 89%
		4.75	261	1.114	H-2 → L 24%; H-1 → L+2 28%; H → L+5 10%
	276	4.92	252	0.179	H-2 → L+3 13%; H-2 → L+5 13%; H → L+5 15%; H → L+6 13%
		5.02	247	0.414	H-5 → L+2 14%; H-1 → L+2 25%; H-1 → L+4 49%
		5.07	244	0.188	H-6 → L 19%; H-3 → L 43%; H → L+1 17%
	286	4.52	274	0.115	H-4 → L+3 15%; H-2 → L+3 15%
		4.68	265	0.109	H-4 → L+3 45%; H-3 → L+3 12%
		4.70	264	0.215	H-9 → L+1 15%; H-8 → L+2 16%; H-2 → L+3 18%
		4.74	261	0.436	H-1 → L+9 18%; H → L+9 46%

Tableau 17 : Tableau regroupant les longueurs d'ondes expérimentales (λ_{exp}), les énergies d'excitation verticales (E_{00}), les longueurs d'ondes d'excitation théoriques (λ_{ge}), les forces d'oscillateurs (f) ainsi que les principales transitions, calculées en $\omega B97XD/6-311g(d)$ scrf=(iefpm,solvent=acetonitrile) pour les composés en forme fermée

En ce qui concerne **Py-BOX**, la simulation fait bien apparaître deux bandes dans l'UV comme expérimentalement observé. La bande située à plus basse énergie correspond essentiellement à une transition HOMO/LUMO, qui, comme indiqué plus haut, n'implique que le photosensibilisateur et l'indoline. En revanche, la bande située à plus grande énergie résulte de 4 transitions proches en termes d'énergie (entre 244 et 261nm) et présentant des forces d'oscillateur supérieures à 0.1. Néanmoins, la contribution la plus importante ($f=1.11$) résulte de l'implication d'un grand nombre d'orbitales impliquant à la fois d'un côté l'indoline et le photosensibilisateur et de l'autre la partie styrilique.

En revanche, l'aspect global du spectre d'absorption de **Ru-BOX** est moins bien reproduit que ceux des composés purement organiques. La simulation numérique fait bien apparaître de nombreuses transitions entre 319 nm et 350 nm correspondant à des transitions MLCT mais les forces de l'oscillateur

associées à celles-ci sont relativement faibles et ne permettent pas de faire état des nombreuses bandes expérimentalement observées dans le proche UV et le visible. En revanche, nous pouvons observer une transition à 312 nm attribuée à une transition de type LLCT impliquant la bipyridine fonctionnalisée et sa partie styrilique. Si cela était confirmé, l'implication de ce type de transition expliquerait qu'aucune ouverture photo-induite n'est obtenue lors de l'irradiation dans l'UV.

En revanche, la rationalisation d'une ouverture photo-induite du cycle oxazolidine de **Py–BOX** lors de son irradiation à 254 mais surtout à 365 nm est moins évidente et est toujours sujette à questionnement. Si notre hypothèse de départ se base sur l'existence d'un transfert de charge entre la partie photosensibilisateur et l'indoline pour favoriser l'ouverture, cette dernière n'est pas confirmée par les calculs. En effet, en suivant le protocole établi en 2012 par D. Jacquemin *et al.*^[24, 25] nous avons déterminé la réorganisation de la densité électronique induite lors de la génération des différents états excités (Tableau 18). Dans ce cadre, outre l'information portant sur la localisation spatiale concernée par la réorganisation électronique, il est également possible de quantifier l'importance du transfert de charge au travers, d'une part de l'amplitude de la charge échangée, q_{CT} , et d'autre part, de la distance entre les barycentres des charges positives et négatives, d_{CT} .

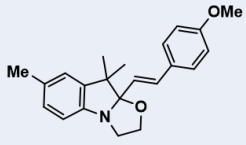
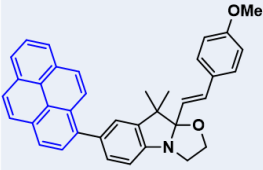
	Etat	λ	f	q_{CT}	d_{CT}	Etat	λ	f	q_{CT}	d_{CT}
	S1	260	0.645	0.407	0.736	S8	189	0.690	0.285	0.350
	S2	252	0.078	0.431	0.911	S9	187	0.234	0.342	0.568
	S3	245	0.403	0.343	0.674	S10	184	0.224	0.361	0.831
	S4	221	0.000	1.262	3.750	S11	176	0.069	0.530	3.465
	S5	220	0.188	0.400	1.449	S12	176	0.118	0.774	4.526
	S6	196	0.623	0.427	2.021	S13	172	0.000	1.347	4.858
	S7	192	0.003	1.262	3.750	S14	170	0.003	0.917	2.083
	Etat	λ	f	q_{CT}	d_{CT}	Etat	λ	f	q_{CT}	d_{CT}
	S1	323	0.851	0.355	1.237	S8	244	0.188	0.446	1.359
	S2	311	0.020	0.239	0.254	S9	240	0.031	0.539	0.866
	S3	263	0.057	0.579	0.812	S10	226	0.239	0.361	1.421
	S4	261	1.109	0.442	2.231	S11	222	0.824	0.365	1.973
	S5	256	0.065	0.422	1.765	S12	219	0.002	1.207	4.002
	S6	252	0.178	0.405	1.561	S13	218	0.086	0.33	0.884
	S7	245	0.417	0.358	0.546	S14	213	0.087	0.281	1.485

Tableau 18 : Tableau présentant les 14 premiers états excités, ainsi que les amplitudes de charges échangées (q_{CT}) et les distances entre les barycentres positifs et négatifs (d_{CT}) pour la molécule de référence et la **Py–BOX**

Comme nous pouvons le voir dans le tableau 18, les amplitudes de charges échangées lors des différentes transitions sondées pour **Py–BOX** sont comparables à celles obtenues pour la molécule de référence alors que ce dernier présente une photo-conversion plus faible notamment lors de son irradiation à 254 nm. Si une augmentation de l'amplitude de la charge échangée est observée entre les états excités correspondant à une irradiation dans le proche UV (S1, $q_{CT}=0.355 e$) et l'UV lointain (S4, $q_{CT}=0.442 e$) elle ne permet pas d'expliquer la variation d'efficacité du processus d'ouverture photo-induite expérimentalement constatée entre une irradiation réalisée à 254 et 365 nm. L'analyse de la répartition spatiale des variations de densité électronique (Figure 130) ne permet pas d'apporter d'autres éléments ou d'explications supplémentaires.

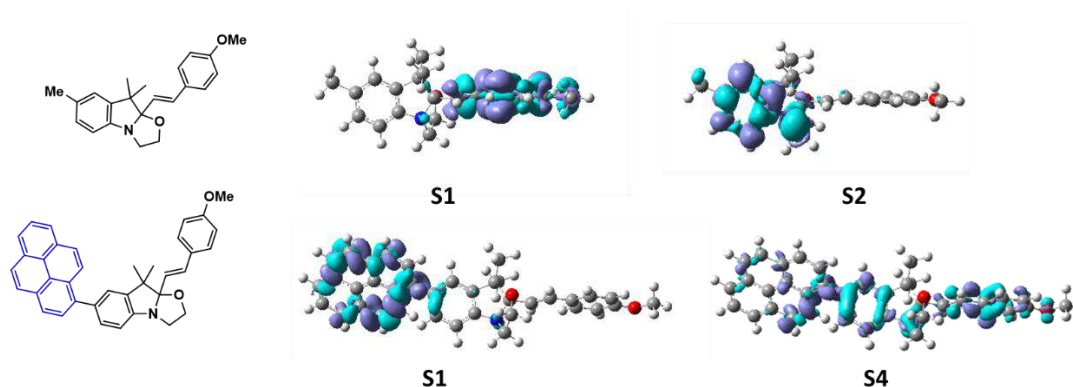


Figure 130 : Répartition spatiale des variations de densité électronique pour la molécule de référence et la *Py-BOX*

Comme nous pouvons le constater sur la figure 130, la génération de l'état S1 de la BOX de référence n'entraîne qu'une réorganisation électronique sur la partie styrilique ce qui pourrait permettre d'expliquer la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée. En revanche la génération de l'état S2, ayant lieu à des énergies proches, induit au contraire une réorganisation électronique intégralement localisée sur l'indoline. Cette réorganisation se traduit notamment par un appauvrissement en électron de l'azote du cycle qui conduirait à l'ouverture du cycle. Proche en énergie, une irradiation de **BOX–PhOMe** à l'aide d'une lampe mercure basse pression doit donc mener à la génération de ces deux états excités ce qui expliquerait la génération à la fois de la forme fermée *cis* et la forme ouverte *trans*.

En ce qui concerne **Py-BOX**, une importante génération de forme ouverte est expérimentalement détectée lors d'une irradiation à 254 nm. Cette formation pourrait s'expliquer par la génération notamment d'un état S4 qui induirait une réorganisation électronique importante au niveau de l'indoline. Cette corrélation entre réorganisation électronique et ouverture du cycle oxazolidine est contredite par les expériences d'irradiation à 365 nm réalisées sur **Py-BOX**. En effet, si une ouverture photo-induite est bien expérimentalement détectée, la génération de l'état S1 correspondant à une transition HOMO/LUMO n'induit aucune réorganisation électronique au niveau de l'azote du cycle indoline. Dans ce contexte, il n'est malheureusement pas possible de proposer une explication satisfaisante pour rationaliser le comportement photochimique des différentes dyades. Afin de développer de nouveaux systèmes à base de BOX stimulables dans le proche UV ou bien le visible, la

méthode par essai-erreur de combinaison entre photosensibilisateur et unité BOX reste donc malheureusement pour l'instant la seule approche valable.

V) Conclusion

En conclusion, ce chapitre présente la synthèse, les résultats expérimentaux et les études théoriques des composés obtenus en associant à une unité BOX un photosensibilisateur en position 5, dans le but d'induire un transfert d'électron photo-induit afin d'améliorer les propriétés photochimiques des unités benzazolo-oxazolidines.

Si les trois produits restent activables par action d'acide ou oxydation, tous ne permettent pas d'observer les propriétés spectroscopiques attendues. Cependant, deux présentent des différences de comportement notables avec le produit de référence. En effet, **PhCl–BOX**, à l'image du **BOX–PhOMe** subit, par irradiation à 254nm, isomérisation *trans/cis* et ouverture du cycle. Inversement, dans le cas de **Ru–BOX**, la photo-activation semble être inhibée et aucune ouverture, quel que soit la longueur d'onde utilisée, n'est observée. Enfin, dans le cas de **Py–BOX** qui diffère des deux autres composés non seulement par la nature du PS mais aussi par la géométrie de la molécule (les différentes études menées tendent à démontrer un degré de conjugaison bien moindre entre le pyrène et la BOX que dans le cas des deux autres système conjugués), un réel effet est observé. En effet, l'irradiation à 254nm de **Py–BOX** permet son ouverture sans que celle-ci n'atteigne 100% faute à une réaction subséquente. De plus, son irradiation à 365nm, soit dans la bande de faible énergie du PS, permet, elle aussi, l'ouverture du cycle. Si ce résultat est encourageant, force est de constater que cette ouverture reste partielle et que le comportement de ce chromophore n'a pour le moment pas pu être théoriquement rationalisé.

Références:

- [1] Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A., A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20* (36), 3437-3440.
- [2] Niu, C.; Song, Y.; Yang, L., Synthesis of 5'-Functionalized Indolinospiropyrans with Vinylene Unit as Linker. *Chinese Journal of Chemistry* **2009**, *27* (10), 2001-2006.
- [3] Fischer, E.; Hirschberg, Y., *J. Chem. Soc.* **1952**, 4522-4524.
- [4] Oriou, J.; Ng, F.; Hadziioannou, G.; Garbay, G.; Bousquet, M.; Vignau, L.; Cloutet, E.; Brochon, C., Synthesis of squaraine-based alternated π -conjugated copolymers: from conventional cross-coupling reactions to metal-free polycondensation. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (24), 7100-7108.
- [5] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *The Journal of Organic Chemistry* **2015**, *80* (8), 3949-3956.
- [6] Farran, R.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Chauvin, J.; Deronzier, A., Photoelectric conversion at a [Ru (bpy) 3] 2+-based metallic triad anchored on ITO surface. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (32), 12156-12159.
- [7] Su, X.; Ji, Y.; Pan, W.; Chen, S.; Zhang, Y.-M.; Lin, T.; Liu, L.; Li, M.; Liu, Y.; Zhang, S. X.-A., Pyrene spiropyran dyad: solvato-, acido- and mechanofluorochromic properties and its application in acid sensing and reversible fluorescent display. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6* (26), 6940-6948.
- [8] Szalóki, G.; Sanguinet, L., Properties and Applications of Indolinoxazolidines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. In *Photon-Working Switches*, Yokoyama, Y.; Nakatani, K., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2017; pp 69-91.
- [9] Szalóki, G. r.; Alévêque, O.; Pozzo, J.-L.; Hadji, R.; Levillain, E.; Sanguinet, L., Indolinoxazolidine: A versatile switchable unit. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (1), 307-315.
- [10] Arias-Rotondo, D. M.; McCusker, J. K., 1 An Overview of the Physical and Photophysical Properties of [Ru (bpy) 3] 2+. *Transfer* **2018**, *16*, 1.9.
- [11] McCusker, C. E.; McCusker, J. K., Synthesis and spectroscopic characterization of CN-substituted bipyridyl complexes of Ru (II). *Inorganic chemistry* **2011**, *50* (5), 1656-1669.
- [12] Kochi, J. K., Inner-sphere electron transfer in organic chemistry. Relevance to electrophilic aromatic nitration. *Accounts of chemical research* **1992**, *25* (1), 39-47.
- [13] Hadji, R.; Szalóki, G.; Alévêque, O.; Levillain, E.; Sanguinet, L., The stepwise oxidation of indolino [2, 1-b] oxazolidine derivatives. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *749*, 1-9.
- [14] Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Streubel, R., π -Electron Redox Systems of Heavier Group 15 Elements. *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications* **2016**, 563-578.
- [15] Aidibi, Y.; Beaujean, P.; Quertinmont, J.; Stiennon, J.; Hodée, M.; Leriche, P.; Berthet, J.; Delbaere, S.; Champagne, B.; Sanguinet, L., A molecular loaded dice: When the π conjugation breaks the statistical addressability of an octastate multimodal molecular switch. *Dyes and Pigments* **2022**, 110270.
- [16] Pielak, K.; Bondu, F.; Sanguinet, L.; Rodriguez, V.; Castet, F.; Champagne, B., Acido-triggered switching of the second-order nonlinear optical properties of a ferrocenyl-containing indolino-oxazolidine derivative. *Dyes and Pigments* **2019**, *160*, 641-646.
- [17] Quertinmont, J.; Beaujean, P.; Stiennon, J.; Aidibi, Y.; Leriche, P.; Rodriguez, V.; Sanguinet, L.; Champagne, B., Combining benzazolo-oxazolidine twins toward multi-state nonlinear optical switches. *The Journal of Physical Chemistry B* **2021**, *125* (15), 3918-3931.
- [18] Binkley, J. S.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XIX. Split-valence Gaussian-type basis sets for beryllium. *The Journal of Chemical Physics* **1977**, *66* (2), 879-880.
- [19] Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (3), 939-947.

- [20] Blaudeau, J.-P.; McGrath, M. P.; Curtiss, L. A.; Radom, L., Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *The Journal of chemical physics* **1997**, *107* (13), 5016-5021.
- [21] Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L., New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community. *Journal of chemical information and modeling* **2019**, *59* (11), 4814-4820.
- [22] Yang, Y.; Weaver, M. N.; Merz Jr, K. M., Assessment of the “6-31+ G**+ LANL2DZ” mixed basis set coupled with density functional theory methods and the effective core potential: prediction of heats of formation and ionization potentials for first-row-transition-metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, *113* (36), 9843-9851.
- [23] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R., Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (8), 2999-3094.
- [24] Ciofini, I.; Le Bahers, T.; Adamo, C.; Odobel, F.; Jacquemin, D., Through-space charge transfer in rod-like molecules: lessons from theory. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (22), 11946-11955.
- [25] Jacquemin, D.; Le Bahers, T.; Adamo, C.; Ciofini, I., What is the “best” atomic charge model to describe through-space charge-transfer excitations? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (16), 5383-5388.

Conclusion générale

Conclusion générale

Si les composés benzazolo-oxazolidine (BOX) s'avèrent être des interrupteurs moléculaires multimodes aussi bien activables par une modulation redox ou pH que spectroscopiquement, ils ne sont photo-activables qu'à forte énergie. Moduler leur longueur d'onde d'ouverture est donc un challenge important pour pouvoir étendre leur domaine d'application. Dans ce contexte, l'objectif principal de ces travaux de thèse était de décaler la longueur d'onde d'activation du motif BOX de l'UV vers le visible, un challenge qui s'est avéré d'envergure. Au cours de ces travaux, deux approches synthétiques complémentaires ont été explorées, l'une consistait à modifier le système π conjugué de l'indoline alors que l'autre se basait sur l'incorporation d'une unité photosensibilisatrice afin de générer un transfert intramoléculaire d'électron photo-induit.

Au cours de nos investigations concernant la modification structurale au niveau de la BOX, dans le but d'obtenir un déplacement bathochrome du spectre d'absorption des BOX fermées, nous nous sommes attachés à étendre leurs systèmes π -conjugué. Dans ce contexte, 3 composés différents ont été synthétisés et leurs propriétés d'interconversion étudiées. Si les propriétés halochromiques et électrochromiques des composés sont conservées, force est de constater que l'extension par un système aromatique, qu'il soit greffé en position 5 (phényle) ou fondu au système (benzindoline) ne permet pas le décalage espéré. Au contraire, une perte de photo-activité peut être observée.

Face à ces résultats, *a priori* étonnants, il nous a fallu enrichir notre palette d'investigations. L'utilisation d'un banc de mesure récemment acquis a permis de remonter aux constantes apparentes de vitesse d'ouverture, de caractériser des phases d'ouverture et/ou d'isomérisation des espèces étudiées. Associés à un jeu de calculs *ab initio* et thermodynamiques, ces résultats nous ont permis de démontrer que la diminution de l'efficacité de la photo-excitation s'expliquait principalement par la stabilisation du radical cation généré. Ce résultat, bien que décevant de prime abord, nous a permis d'acquérir des outils qui nous faciliteront la conception des prochains prototypes de BOX.

De plus, les études théoriques menées sur ces nouvelles BOX ont démontré qu'il était possible de moduler leur basicité par fonctionnalisation en position 5 ce qui les rend potentiellement exploitables comme sondes pH.

Conclusion générale

Enfin, lors de ce chapitre, nous avons, une fois de plus, constaté que l'ajout en solution d'un photo-activateur comme le chlorobenzène permettait d'exalter l'ouverture photo-induite du cycle. Ce phénomène, encore jamais étudié, a été ici rationalisé par l'apport de la chimie théorique : il résulte d'une réaction d'oxydo-réduction entre la BOX fermée et le photosensibilisateur (PhCl) excité.

Dans ce contexte, il apparaissait prometteur d'intégrer directement un photosensibilisateur au sein de la molécule. La seconde stratégie de décalage de la longueur d'onde d'excitation des systèmes a donc consisté à greffer, en position 2 (**BOX-PS**) ou 5 (**PS-BOX**) des systèmes un sensibilisateur organique (chlorobenzène ou pyrène) ou un complexe organométallique (Ruthénium tris bipyridine) activable dans le visible ou le proche UV.

En ce qui concerne la fonctionnalisation en position 2, si l'introduction, aisée, du photosensibilisateur permet de conserver les propriétés halochromiques et électrochromiques des molécules, une fois de plus, elle ne facilite pas l'ouverture des BOX, quel que soit domaine d'absorption considéré. Si l'objectif premier n'a pas été atteint, l'étude de cette série de 3 composés nous a permis de mettre en lumière l'influence du groupement présent en position 2 sur l'efficacité de la photo-isomérisation *trans/cis* de la forme fermée. En effet, cette dernière semble gouvernée non seulement par la nature des transitions électroniques et la localisation des orbitales moléculaires impliquées mais aussi par la taille du système conjugué.

Si le greffage des photosensibilisateurs en position 5 reste également sans influence sur les propriétés halochromiques et électrochromiques des composés, elle perturbe leur comportement photochrome. Si dans le cas du **Ru-BOX**, ça se traduit par une inhibition de ces dernières, les propriétés photochimiques de **Py-BOX**, quant à elles, paraissent prometteuses. En effet, une forte amélioration de l'efficacité de l'ouverture photo-induite du cycle oxazolidine lors d'une irradiation à 254 nm a été mise en lumière pour ce composé. De plus, l'excitation dans la bande d'absorption à faible énergie du pyrène, à 365nm, là aussi, a permis d'observer une ouverture, lente et partielle, soit, mais effective. A ce stade, la compréhension et la rationalisation des comportements observés à l'aide de la chimie théorique n'a pu être complètement établie.

Conclusion générale

Si les résultats obtenus lors de cette thèse n'ont pas toujours été en ligne avec les objectifs fixés, ils nous ont permis de gagner en expérience sur la compréhension des phénomènes accompagnant l'ouverture ou l'isomérisation photo-induite des BOX. Afin d'expliquer les comportements de ces dernières, de rationaliser l'action du photosensibilisateur en solution, des outils expérimentaux et calculatoires ont été associés. Ils pourront être de nouveau mobilisés à but prévisionnel ou analytique.

Si deux stratégies envisagées afin de décaler la zone de photo-activité des BOX se sont avérées inefficaces à ce jour, la troisième apparaît d'ores et déjà prometteuse. Logiquement, elle ouvre de nombreuses perspectives dont l'incorporation de nouveaux sensibilisateurs à proximité directe du noyau de la BOX. Ces derniers, au-delà d'une amélioration du taux d'ouverture permettront également de jouer sur la longueur d'onde d'excitation. En première étape, nous envisageons d'utiliser, par exemple, le pérylène, le pérylène diimide, voire l'éosine Y.

Enfin, si la première stratégie n'a pas encore permis d'obtenir les résultats escomptés, les outils d'investigation développés permettront, avant même synthèse, de réfléchir à d'autres structures, par exemple hétérocycliques et fonctionnalisées par des donneurs ou accepteurs d'électrons. Ces espèces pourraient avoir une influence aussi bien sur le spectre d'absorption des BOX fermées que sur la stabilité de leurs radicaux cations.

Experimental Parts

Experimental Parts

All reagents and chemicals from commercial sources were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Column chromatography were performed with analytical-grade solvents using Aldrich silica gel (technical grade, pore size 60 Å, 230-400 mesh particle size). Flexible plates ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific) or staining with iodine, unless otherwise stated.

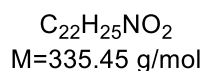
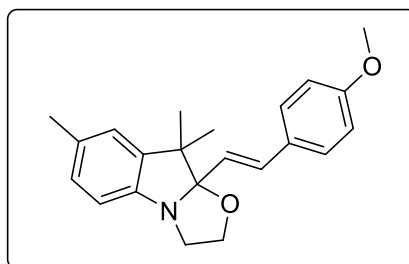
NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III 300 (1H, 300 MHz; 13C, 75 MHz) or a Bruker AVANCE DRX500 (1H, 500 MHz; 13C, 125 MHz). Chemical shifts are given in parts per million (ppm) relative to TMS and coupling constants J in Hertz (Hz).

High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) was performed with a JEOL JMS-700 B/E.

UV-visible absorption spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer 950 spectrometer or a Shimadzu UV-1800 spectrometer.

Electrochemical measurements were performed using a Biologic SP-150 potentiostat with positive feedback compensation. Samples were dissolved in acetonitrile HPLC grade, purchased from Carlo Erba (HPLC grade). Tetrabutylammonium hexafluorophosphate (0.1 M as supporting electrolyte) was purchased from Sigma-Aldrich and recrystallized prior to use. Experiments were carried out under an inert atmosphere (Ar) using a glovebox, in a one-compartment cell equipped with platinum working Appendix 2: Experimental Parts 302 microelectrode ($\varnothing = 2$ mm) and a platinum wire counter electrode. A silver wire immersed in 0.10 M $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ was used as pseudo-reference electrode and checked against ferrocene/ferrocenium couple (Fc/Fc^+) before and after each experiment.

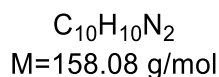
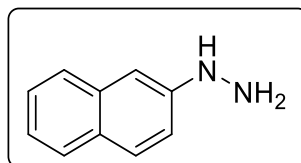
- **10-[2-(4-Methoxyphenyl)ethylene]-7,9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]oxazolidine**



A mixture of 7,9,9,9a-tetramethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (1 eq.) and 4-methoxybenzaldehyde (1.5 eq.) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure yellow product was obtained.

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.41 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.93 – 6.87 (m, 3H), 6.82 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.70 (d, 1H), 6.15 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.84 – 3.41 (m, 7H), 2.31 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.17 (s, 3H)

- **naphthalen-2-ylhydrazine**



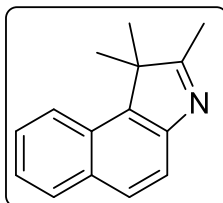
To a solution of naphthalen-2-amine (1.35g) in concentrated HCl (50 mL) previously cooled to 0°C, a solution of $NaNO_2$ (1.3 eq) in few milliliters of waters is added dropwise, and stirred for 1 hour. After that, a solution of anhydrous $SnCl_2$ (5 eq) in HCl is added dropwise and the mixture is stirred for another 1 hour. After that, the mixture is left to come to room

Experimental Parts

temperature and then filtered on a sintered funnel. The obtained product is then dissolved in water and put to stir for about 15 min. The new mixture is filtered and a brownish product is obtained (77%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): 9.60 (s, 2H), 8.55 (s, 1H), 8.48 (dd, $J = 7.5$ Hz, 3H), 8.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8.09 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.96 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H)

- **1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indole**



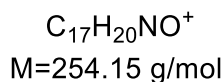
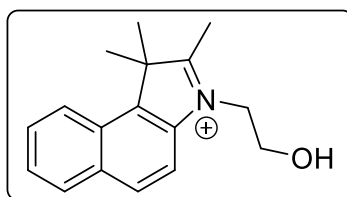
$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}$
 $M=209.12$ g/mol

A solution of naphthalen-2-ylhydrazine (2.86 g) in Acetic Acid with 3-methylbutan-2-one (1.1 eq.) is refluxed for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then put under vacuum to evaporate the solvent. The mixture is then treated with NaOH in order to turn the pH down to basic. The solution is then extracted with Dichloromethane and water. The organic phase is then dried over MgSO_4 and put under vacuum to eliminate the solvent. A grey product is obtained (88%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 8.57 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.86 (d, $J = 9.4$ Hz, 1H), 7.73 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.60 – 7.39 (m, 3H), 2.40 (s, 3H), 1.36 (s, 6H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 209.08$

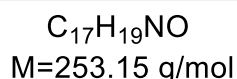
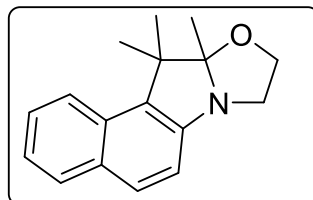
• 3-(2-hydroxyethyl)-1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indol-3-ium



A solution of 1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indole (3g, 1 eq.) in Toluene with 2-Iodoethanol (9mL, 4 eq.) is refluxed at 110°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then filtered on a sintered funnel. A grey product is obtained. The product is washed with diethyl ether and acetone to eliminate any impurities (84%).

RMN 1H (300 MHz, DMSO): 8.38 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 8.21 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.84 – 7.67 (m, 2H), 4.72 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 3.94 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 2.93 (s, 3H), 1.77 (s, 6H)

• 11,11,12-trimethylbenzo[e]indolino[2,3-b]oxazolidine

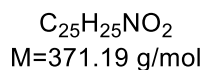
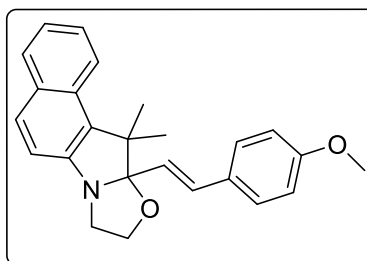


In a beaker, 3-(2-hydroxyethyl)-1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indol-3-ium is poured in water with NaOH (3-4 pellets) and stirred for about 15 minutes. Diethyl ether is then added to the solution, and then the mixture is washed with water. The organic phase obtained is dried over $MgSO_4$ and put under vacuum to eliminate the solvent. A white product is obtained (71%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 8.05 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.31 (t, 1H), 7.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 3.97 – 3.40 (m, 4H), 1.81 (s, 3H), 1.48 (s, 3H), 1.42 (s, 3H)

HRMS (FAB $^+$): m/z = 253.12

- **12-(4-methoxystyryl)-11,11-dimethylbenzo[e]indolino[2,3-b]oxazolidine**



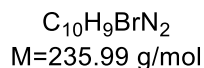
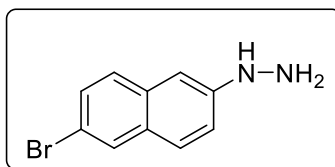
A mixture of 10a,11,11-trimethyl-8,9,10a,11-tetrahydrobenzo [e] oxazolo [3,2-a] indole (900 mg, 1.5 eq.) and 4-methoxybenzaldehyde (0.5g, 1 eq.) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure brown-orange product is obtained (78%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 8.02 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.82 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.43 (dd, $J = 8.7$ Hz, 3H), 7.31 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 6.24 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.88 – 3.46 (m, 7H), 1.80 (s, 3H), 1.38 (s, 3H)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): 183.66, 163.65, 152.13, 138.75, 137.99, 133.08, 133.03, 130.71, 130.02, 128.34, 127.54, 127.01, 123.04, 114.90, 113.63, 110.70, 58.86, 55.82, 53.65, 49.32, 30.70, 25.87, 21.63

HRMS (FAB $^+$): m/z = 371.08

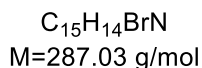
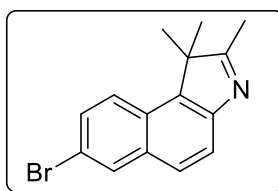
- **(6-bromonaphthalen-2-yl)hydrazine**



To a solution of 6-bromonaphthalen-2-amine (1.15g) in concentrated HCl (50 mL) previously cooled to 0°C, a solution of NaNO₂ (1.3 eq) in few milliliters of waters is added dropwise. The mixture is then stirred for 1 hour. After that, a solution of SnCl₂ anhydrous (5 eq) in HCl is added dropwise and the mixture is stirred for another 1 hour. After that, the mixture is left to come to room temperature and then filtered on a sintered funnel. The obtained product is then dissolved in water and stirred for about 15 min. The new mixture is filtered and a white product is obtained (79%).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 10.32 (s, 2H), 8.68 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.70 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 8.7, 2.0$ Hz, 1H), 7.25 (d, 2H)

- **7-bromo-1,1,2-trimethylbenzo[e]indole**



A solution of (6-bromonaphthalen-2-yl)hydrazine (2.2g) in Acetic Acid with 3-methylbutan-2-one (1.1 eq.) is refluxed at 118°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then put under vacuum to evaporate the solvent. The mixture is then treated with NaOH in order to turn the pH down to basic. The solution is then extracted

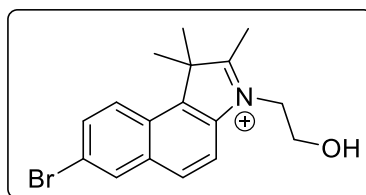
Experimental Parts

with Dichloromethane and water. The organic phase is then dried over MgSO_4 and put under vacuum to eliminate the solvent. A red product is obtained (91%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 8.09 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.87 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.76 (q, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.60 (d, 1H), 2.37 (s, 3H), 1.51 (s, 6H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 288.0$

- **7-bromo-3-(2-hydroxyethyl)-1,1,2-trimethylbenzo[e]indol-3-ium**

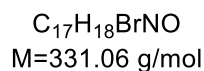
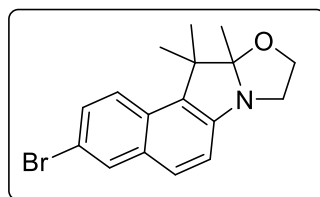


$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{BrNO}^+$
 $M=332.06$ g/mol

A solution of 1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indole (400mg) in Toluene (minimum to dissolve) with 2-Iodoethanol (4 eq.) is refluxed at 110°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then filtered on a sintered funnel. A brown product is obtained. The product is washed with diethyl ether and acetone to eliminate any impurities (89%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): 8.53 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.36 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 8.23 (dd, $J = 24.0, 9.0$ Hz, 2H), 7.88 (dd, $J = 9.0, 1.9$ Hz, 1H), 4.71 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 3.93 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H), 2.92 (s, 3H), 1.76 (s, 6H)

- **8-bromo-11,11,12-trimethylbenzo[e]indolino[2,3-b]oxazolidine**

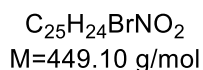
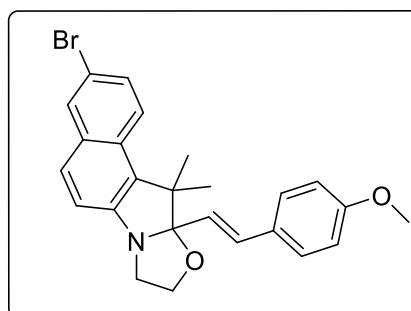


In a beaker, 3-(2-hydroxyethyl)-1,1,2-trimethyl-1H-benzo[e]indol-3-ium is dissolved in water with NaOH (3-4 pellets) and stirred for about 15 minutes. Diethyl ether is then added to the solution, and then the mixture is washed with water. The organic phase obtained is dried over $MgSO_4$ and put under vacuum to eliminate the solvent. A white product is obtained (74%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.94 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 7.60 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.49 (dd, $J = 9.1, 2.0$ Hz, 1H), 7.09 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 3.92 – 3.40 (m, 4H), 1.75 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.36 (s, 3H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 331.11$

- **12-(4-methoxystyryl)-8-bromo-11,11-dimethylbenzo[e]indolino[2,3-b]oxazolidine**



A mixture of 3-bromo-10a,11,11-trimethyl-8,9,10a,11-tetrahydro benzo[e]oxazolo[3,2-a]indole (500mg, 1.5 eq.) and 4-methoxybenzaldehyde (136 mg, 1 eq.) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at

Experimental Parts

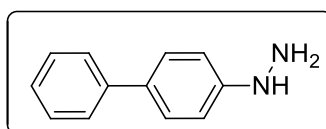
100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure orange product was obtained (81%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.96 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.86 (d, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.42 (d, 2H), 7.14 (d, 1H), 6.93 – 6.82 (m, 3H), 6.20 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 3.87 – 3.43 (m, 7H), 1.75 (s, 3H), 1.36 (s, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 182.56, 162.48, 151.12, 138.75, 137.99, 133.08, 133.03, 130.63, 130.12, 128.34, 126.44, 123.04, 119.21 114.75, 113.63, 110.70, 58.86, 55.82, 53.65, 49.32, 30.70, 25.87, 22.34

HRMS (FAB⁺): *m/z* = 449.13

- **[1,1'-biphenyl]-4-ylhydrazine**

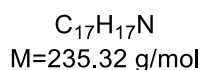
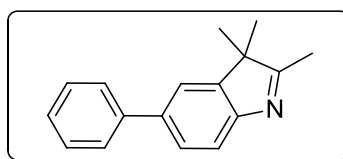


$C_{12}H_{12}N_2$
M=184.24 g/mol

To a solution of [1,1'-biphenyl]-4-amine (3g) in concentrated HCl (100mL) previously cooled to 0°C, a solution of NaNO₂ (1.3 eq.) in few milliliters of waters is added dropwise, and stirred for 1 hour. After that, a solution of SnCl₂ anhydrous (5 eq) in HCl is added dropwise and the mixture is stirred for another 1 hour. After that, the mixture is left to come to room temperature and then filtered on a sintered funnel. The obtained product is then dissolved in water and stirred for about 15 min. The new mixture is filtered and a white product is obtained (82%).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 10.35 (s, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 4H), 7.48 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.41 (t, 2H), 7.29 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H)

• **2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3H-indole**

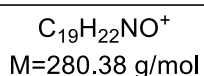
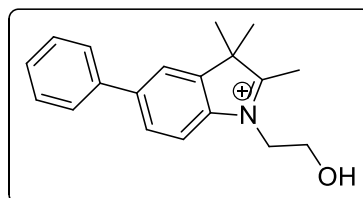


A solution of [1,1'-biphenyl]-4-ylhydrazine (5g) in Acetic Acid with 3-methylbutan-2-one (6mL, 1.1 eq.) is refluxed at 118°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then put under vacuum to evaporate the solvent. The solution is then extracted with Dichloromethane and water. The organic phase is then dried over $MgSO_4$ and put under vacuum to eliminate the solvent. A white product is obtained (84%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.50 (m, 3H), 7.42 (d, $J = 8.6 \text{ Hz}$, 3H), 7.31 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.22 (s, 6H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 235.1$

• **1-(2-hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3H-indol-1-ium**



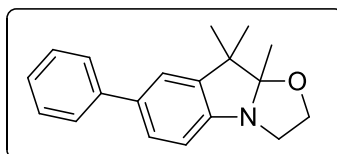
A solution of 2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3H-indole (2.10g) in Toluene with 2-Iodoethanol (4 eq.) is refluxed at 110°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then filtered on a sintered funnel. A grey product is obtained. The product is washed with diethyl ether and acetone to eliminate any impurities (79%).

Experimental Parts

RMN ^1H (300 MHz, DMSO): 8.19 (s, 1H), 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.89 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.50 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.43 (d, 1H), 4.63 (t, 2H), 3.89 (t, 2H), 2.86 (s, 3H), 1.61 (s, 6H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 280.2$

- **9,9,10-trimethyl-7-phenylindolino[1,2-b]oxazolidine**



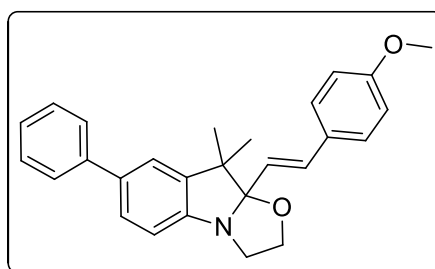
$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}$
 $M=279.38$ g/mol

In a beaker, 1-(2-hydroxyethyl)-2,3,3-trimethyl-5-phenyl-3H-indol-1-ium is dissolved in water with NaOH (3-4 pellets) and stirred for about 15 minutes. Diethyl ether is then added to the solution, and then the mixture is washed with water. The organic phase obtained is dried over MgSO_4 and put under vacuum to eliminate the solvent. A white product is obtained (69%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.58 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.41 (dd, $J = 13.2, 5.6$ Hz, 3H), 7.35 – 7.28 (m, 2H), 6.84 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 3.92 – 3.48 (m, 4H), 1.50 (s, 3H), 1.43 (s, 3H), 1.24 (s, 3H)

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 279.51$

- **10-[2-(4-Methoxyphenyl)ethylene]-7-phenyl-9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]-oxazolidine**



$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{NO}_2$
 $M=397.51$ g/mol

A mixture of 9,9,9a-trimethyl-7-phenyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (500mg, 1.5 eq.) and 4-methoxybenzaldehyde (162mg, 1 eq.) was dissolved in a little amount

Experimental Parts

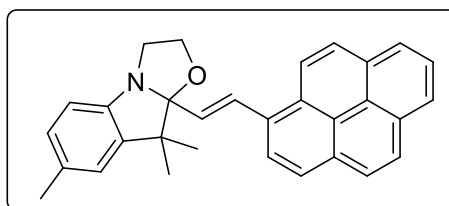
of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure white-yellow product was obtained (76%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 7.56 (m, $J = 7.4$ Hz, 3H), 7.45 – 7.36 (m, 4H), 7.33 – 7.22 (m, 3H), 6.93 – 6.80 (m, 3H), 6.16 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.88 – 3.42 (m, 7H), 1.51 (s, 3H), 1.22 (s, 3H)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3): 159.65, 150.43, 141.74, 140.60, 135.27, 131.94, 129.42, 128.77, 128.11, 126.96, 126.78, 126.61, 123.54, 121.47, 114.25, 112.32, 110.43, 63.68, 55.47, 50.24, 48.11, 28.62, 20.51

HRMS (FAB $^+$): $m/z = 397.53$

- **10-[1-pyrene ethylene]-7,9,9-trimethylindolino[2,1-b]oxazolidine**



$\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NO}$
 $M=429.56$ g/mol

A mixture of 7,9,9,9a-tetramethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (315 mg, 1 eq) and pyrene-1-carbaldehyde (500 mg, 1.5 eq) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure yellow product was obtained (60%).

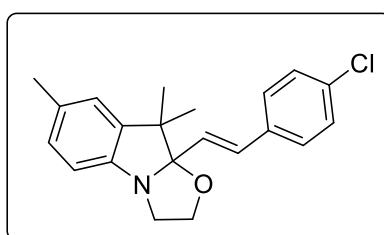
Experimental Parts

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8.45 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.10 (m, 9H), 7.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 15.7 Hz, 1H), 4.00 – 3.55 (m, 4H), 2.35 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.29 (s, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 148.36, 139.87, 131.52, 131.25, 131.23, 131.02, 130.95, 129.61, 129.54, 128.37, 128.18, 127.72, 127.47, 127.40, 126.06, 125.35, 125.12, 125.08, 124.99, 124.93, 124.13, 123.26, 123.20, 111.91, 110.57, 63.79, 50.49, 48.09, 28.65, 21.13, 20.52

HRMS (FAB⁺): *m/z* = 430.2

• **10-[2-(4-Chlorophenyl)ethylene]-7,9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]-oxazolidine**



C₂₁H₂₂ClNO
M=339.86 g/mol

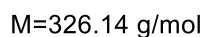
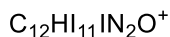
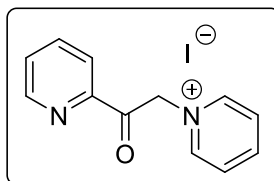
A mixture of 7,9,9,9a-tetramethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (1g, 1 eq.) and 4-chlorobenzaldehyde (1g, 1.5 eq.) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure white-yellow product is obtained (53%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.42 – 7.28 (m, 4H), 6.98 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 6.83 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.27 (d, *J* = 15.9 Hz, 1H), 3.80 – 3.37 (m, 4H), 2.32 (s, 3H), 1.44 (s, 3H), 1.16 (s, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 207.09, 135.14, 131.35, 131.12, 128.93, 128.25, 128.08, 127.01, 123.28, 111.95, 110.18, 63.73, 50.39, 48.15, 31.08, 28.55, 21.17, 20.46

HRMS (FAB⁺): *m/z* = 340.2

• **1-(2-oxo-2-(pyridine-2-yl)ethyl)pyridine-1-ium iodide**

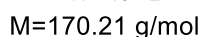
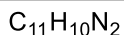
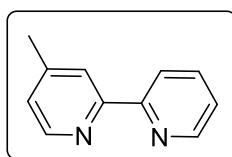


The synthesis of 1-(2-oxo-2-(pyridine-2-yl)ethyl)pyridine-1-ium iodide was done following the procedure described in literature. A mixture of iodine (11.5 g, 91 mmol) and 2-acetylpyridine (5g, 41 mmol) in pyridine (100 mL) was heated at 100°C under argon. The reaction mixture was stirred for 5 hours until 2-acetylpyridine total consumption, then cooled to room temperature and filtered. The residue was washed with Et₂O and recrystallized in ethanol to afford a light-yellow solid (6.5 g, 48%).

(*Designed Monomers and Polymers 2011, 14 (5), 475-485*)

RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 9.01 (dd, J = 6.7, 1.2 Hz, 2H), 8.87 (ddd, J = 4.7, 1.6, 0.9 Hz, 1H), 8.78 – 8.68 (m, 1H), 8.28 (dd, J = 7.7, 6.7 Hz, 2H), 8.18 – 8.05 (m, 2H), 7.84 (ddd, J = 7.3, 4.7, 1.5 Hz, 1H), 6.51 (s, 2H)

• **4-methyl-2,2'-bipyridine**



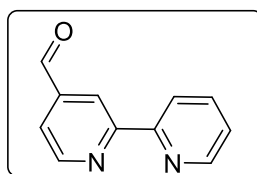
1-(2-oxo-2-(pyridin-2-yl) ethyl) pyridin-1-ium iodide (5 g, 15.3 mmol), ammonium acetate (5.91 g, 76.6 mmol) and crotonaldehyde (2.58 g, 36.8 mmol) were added to methanol (100 mL). The solution was refluxed overnight. The solvent was then evaporated in vacuum and the black oil extracted with DCM 3 times. The combined organic layers were washed with

Experimental Parts

saturated brine and dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and crude product was purified by flash column chromatography on Al_2O_3 using a mixture of PE/acetone (9/1) to afford a white powder (0.89 g, 34%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 8.67 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 8.53 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 8.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.22 (s, 1H), 7.81 (td, $J = 7.9, 1.6$ Hz, 1H), 7.33 – 7.27 (m, 1H), 7.13 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 2.43 (s, 3H)

- **[2,2'-bipyridine]-4-carbaldehyde**

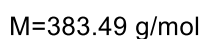
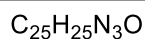
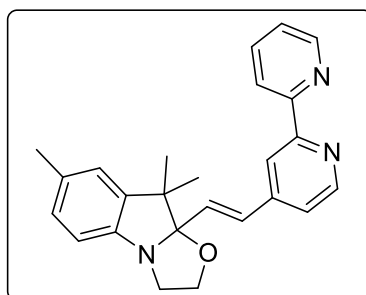


$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
 $M = 184.19$ g/mol

To a solution of 4-methyl-2,2'-bipyridine (0.4 g, 2.35 mmol) in diethylene glycol dimethyl ether (13 mL) was added selenium dioxide (0.57 g, 5.17 mmol), and the solution was mildly refluxed for 4.5 h. On cooling of the solution to 90-95°C, water (4 mL) was added and a black solid was formed, separated and washed two times with dioxane, the filtrate was evaporated to dryness. The white solid was dissolved in CH_2Cl_2 (100 mL), and the solution vigorously stirred with a solution of K_2CO_3 (5%, 2.5 mL) for 15 min; the water layer was separated and extracted with CH_2Cl_2 (15 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 . The solvent was evaporated and crude product was crystallized from hexane (25 mL) to afford the pure aldehyde as a slight yellow powder (270 mg, 62%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 10.16 (s, 1H), 8.88 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.70 (dd, $J = 4.8, 0.7$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.84 (td, $J = 7.8, 1.8$ Hz, 1H), 7.70 (dd, $J = 4.9, 1.5$ Hz, 1H), 7.35 (ddd, $J = 7.5, 4.8, 1.1$ Hz, 1H)

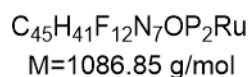
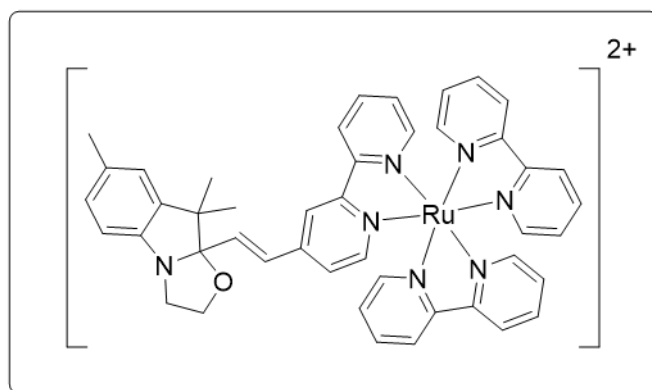
- **(E)-9a-(2-([2,2'-bipyridin]-4-yl)vinyl)-7,9,9-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole**



A mixture of [2,2'-bipyridine]-4-carbaldehyde (1.36 mmol) and 7,9,9-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (1.77mmol) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by flash column chromatography on silica gel using a mixture of PE/EtOAc (7/3). A yellow solid was obtained (296 mg, 57%).

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 8.70 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.43 – 8.38 (m, 1H), 7.87 – 7.79 (m, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.01 – 6.89 (m, 3H), 6.71 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 3.81 – 3.38 (m, 4H), 2.32 (s, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.18 (s, 3H)

• **[Ru(BOX-bipy)(bipy)₂]²⁺2PF₆⁻**



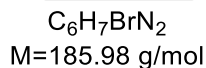
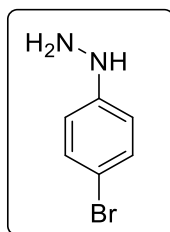
Ru(bPy)₂Cl₂ (50 mg, 0.1mmol) and ligand (E)-9a-(2-([2,2'-bipyridin]-4-yl)vinyl)-7,9,9-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2- a]indole (35 mg, 0.092 mmol) were combined in 6 mL of ethanol under argon. The reaction mixture was refluxed overnight. The solvent was evaporated to yield a dark orange solid and the crude was purified by flash column chromatography on silica gel using a mixture of Acetone/water 8/2 to remove the excess of Ru(bpy)₂Cl₂, followed by Acetone/saturated aqueous NH₄PF₆ 8/2 in order to isolate the desired product. Concentration under reduced pressure to remove acetone led to a precipitate. The latter was filtered and washed several times by Et₂O to afford a bright orange solid (68 mg, 68%).

RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN): 8.59 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 8.50 (d, J = 8.1 Hz, 4H), 8.06 (m, 5H), 7.79 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 5.5 Hz, 4H), 7.63 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 7.46 – 7.36 (m, 6H), 7.02 – 6.94 (m, 3H), 6.87 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 3.77 – 3.34 (m, 4H), 2.28 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.12 (s, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, CD₃CN): 156.9, 156.8, 156.7, 156.7, 151.4, 151.3, 151.2, 148, 145.5, 139.2, 137.5, 135.3, 130.9, 127.8, 127.7, 127.3, 124.5, 124, 122.7, 121.3, 111.6, 109.4, 63.2, 49.7, 47.6, 27.3, 19.7, 19.4

ESI-MS: m/z = 512.03

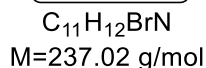
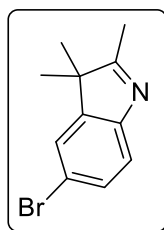
- **(4-bromophenyl)hydrazine**



To a solution of 4-bromoaniline (2g) in concentrated HCl (75 mL) previously cooled to 0°C, a solution of NaNO₂ (1.3 eq.) in few milliliters of water is added dropwise, and stirred for 1 hour. After that, a solution of SnCl₂ anhydrous (5 eq) in concentrated HCl is added dropwise and the mixture is stirred for another 1 hour. After that, the mixture is cooled to room temperature and then filtered on a sintered funnel. The obtained product is then dissolved in water and stirred for about 15 min. The new mixture is filtered and a white product is obtained (76%).

RMN ¹H (300 MHz, DMSO): 10.29 (s, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.93 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H)

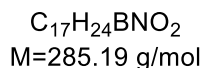
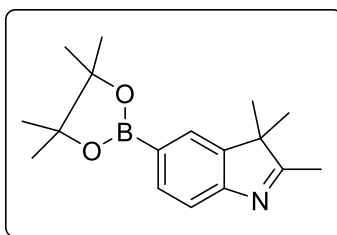
- **5-bromo-2,3,3-trimethyl-3H-indole**



A solution of (4-bromophenyl) hydrazine (3.56g) in Acetic Acid with 3-methylbutan-2-one (2.3mL, 1.1 eq) is refluxed at 118°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then put under vacuum to evaporate the solvent (86%)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.31 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 1.18 (s, 6H)

- **2,3,3-trimethyl-5-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-3H-indole**

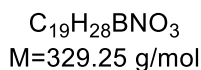
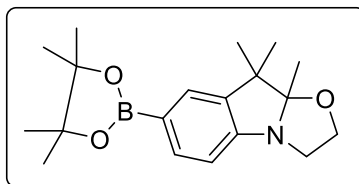


5-bromo-2,3,3-trimethyl-3H-indole (2.6g, 1 eq.), bis(pinacolato)diboron (4.15g, 1.5 eq.), anhydrous K_2OAc (3.21g, 3 eq.) and dichloro[1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene]-palladium(II) (310mg, 0.04 eq.) were introduced in a round bottomed flask and degassed three times with vacuum/argon cycles. Dry dioxane (100 mL) was then added through a dropping funnel under argon, and the mixture was stirred and heated up to 90°C for 5 hours during which a dark brown coloration in solution appeared. The solid residues in the reaction mixture were filtered off over a thin silica layer and the solvent was removed under vacuum. A chromatography column with DCM was needed to obtain the pure product as a red oil (84%).

(Polym. Chem., 2014, 5, 7100-7108)

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.77 (dd, $J = 7.7, 1.0$ Hz, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.51 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.26 (s, 3H), 1.32 (s, 12H), 1.28 (s, 6H)

- **9,9,9a-trimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole**



A solution of 7-bromo-9,9,9a-trimethyl-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (2g, 1 eq.) in Toluene with 2-Iodoethanol (excess ~7 eq) is refluxed at 110°C for 12 hours. After 12 hours, the solution is cooled to room temperature, and then filtered on a sintered funnel. The product is washed with diethyl ether to eliminate impurities. The product is then dissolved in water with NaOH (3-4 pellets), and then extracted with diethyl ether. The organic phased is dried over MgSO₄ and then put under vacuum to evaporate the solvent. A pure red oil is obtained (68%).

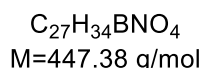
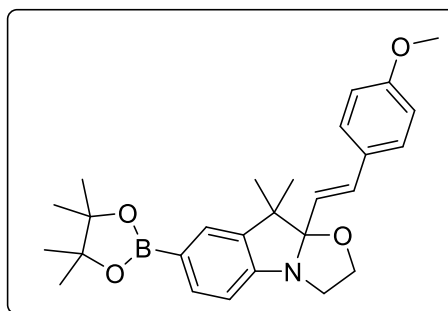
(*Polym. Chem.*, 2014, 5, 7100-7108)

RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 7.64 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 6.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 3.85 – 3.45 (m, 4H), 1.43 (s, 3H), 1.36 (s, 3H), 1.32 (s, 12H), 1.17 (s, 3H)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃): 153.77, 139.48, 135.21, 128.90, 111.43, 108.92, 83.58, 83.52, 67.17, 63.04, 49.77, 46.82, 28.03, 25.11, 20.89, 17.50

HRMS (FAB⁺): *m/z* = 330.2

- **10-[2-(4-Methoxyphenyl)ethylene]-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]-oxazolidine**



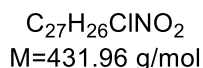
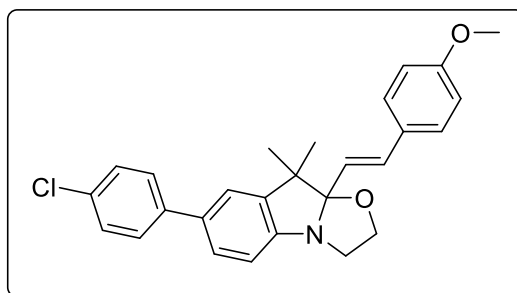
A mixture of 9,9,9a-trimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,9,9a-tetrahydro oxazolo[3,2-a]indole (3.45g, 1 eq.) and 4-methoxybenzaldehyde (2.14g, 1.5 eq.) was dissolved in a little amount of DCM. 1g of technical grade silica were put in suspension and the solvent was removed under reduced pressure. The resulting reaction mixture was heated under stirring at 100°C during 10 min. After cooling down to room temperature, the crude material was purified by column chromatography on silica gel using a mixture of (DCM/Methanol 9:1). A pure white-pink product was obtained (53%).

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.71 – 7.66 (m, 1H), 7.56 – 7.50 (m, 1H), 7.38 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.85 – 6.77 (m, 2H), 6.14 (dd, $J = 15.9, 4.5$ Hz, 1H), 3.83 – 3.53 (m, 7H), 1.46 (s, 2H), 1.34 (s, 12H), 1.18 (d, $J = 4.4$ Hz, 3H)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): 159.59, 153.92, 139.39, 135.34, 131.86, 129.36, 128.95, 128.09, 123.46, 114.20, 111.56, 110.03, 83.60, 63.65, 55.48, 49.87, 47.89, 28.44, 25.03, 20.50

HRMS (FAB $^+$): m/z = 447.3

• **10-[2-(4-Methoxyphenyl)ethylene]-7-(4-chlorophenyl)-9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]-oxazolidine**



To a mixture of 1-bromo-4-chlorobenzene (215mg, 1 eq.) and E)-9a-(4-methoxystyryl)-9,9-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole (500 mg, 1 eq.), K_2CO_3 (2.5 eq.) and 10% molar $Pd(dppf)Cl_2$ were added. Deaerated THF (5 mL for every 1 mmol) and ultrapure water (1 mL for every 1 mmol) were then injected into the flask. The solution was then heated to reflux for 16 hours. Water was then added into the flask, and the solution was extracted three times with diethyl ether. A flash column chromatography with dichloromethane was needed to obtain a pure yellow solid (87%).

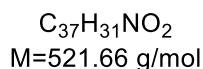
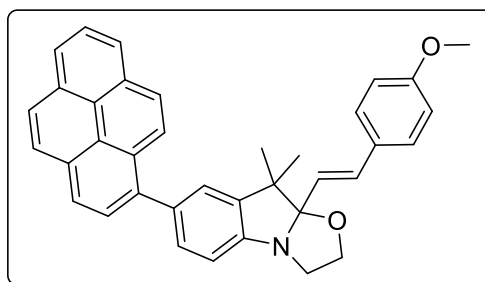
(*J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6940-6948)

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 7.52 (d, 2H), 7.45 (m, 3H), 7.40 (d, 2H), 7.30 (s, 1H), 6.96 – 6.84 (m, 4H), 6.20 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.92 – 3.39 (m, 7H), 1.53 (s, 3H), 1.25 (s, 3H)

RMN ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): 159.59, 150.71, 140.71, 140.08, 133.83, 132.48, 131.98, 129.24, 128.83, 128.08, 128.06, 126.62, 123.24, 121.17, 114.17, 112.36, 110.31, 65.91, 63.60, 55.38, 50.10, 48.00, 30.96, 28.53, 20.42, 15.36

HRMS (FAB $^+$): m/z = 432.01

- **10-[2-(4-Methoxyphenyl)ethylene]-7-(pyren-1-yl)-9,9-trimethyl-indolino[2,1-b]-oxazolidine**



To a mixture of 1-bromopyrene (280 mg, 0.536 mmol, 1 eq.) and E)-9a-(4-methoxystyryl)-9,9-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,9,9a-tetrahydrooxazolo[3,2-a]indole, (250 mg, 1 eq.), K_2CO_3 (2.5 eq) and 10% molar $Pd(dppf)Cl_2$ were added. Deaerated THF (5 mL for every 1 mmol) and ultrapure water (1 mL for every 1 mmol) were then injected into the flask. The solution was then heated to reflux for 16 hours. Water was then added into the flask, and the solution was extracted three times with diethyl ether. A flash column chromatography with dichloromethane was needed to obtain a pure yellow powder (58%).

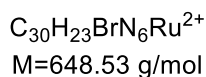
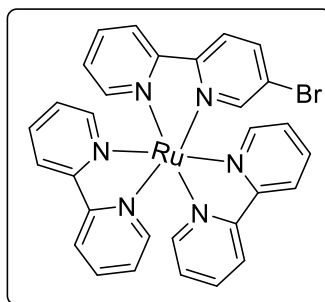
(*J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6940-6948)

RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$): 8.29 – 7.97 (m, 9H), 7.44 (d, 2H), 7.35 (d, 2H), 7.00 – 6.85 (m, 4H), 6.21 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 3.95 – 3.50 (m, 7H), 1.52 (s, 3H), 1.29 (s, 3H)

RMN ^{13}C (300 MHz, $CDCl_3$): 150.14, 140.34, 138.43, 134.75, 131.67, 131.18, 130.34, 130.12, 128.67, 127.95, 127.60, 127.34, 127.27, 126.06, 125.73, 125.20, 125.14, 125.05, 124.93, 124.77, 123.24, 121.17, 111.89, 109.47, 63.23, 55.39, 50.26, 47.22, 28.39, 21.04, 17.70

HRMS (FAB $^+$): m/z = 521.61

- **[Ru(bipy)₂(5-Br-bipy)]·2(PF₆)**

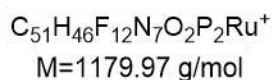
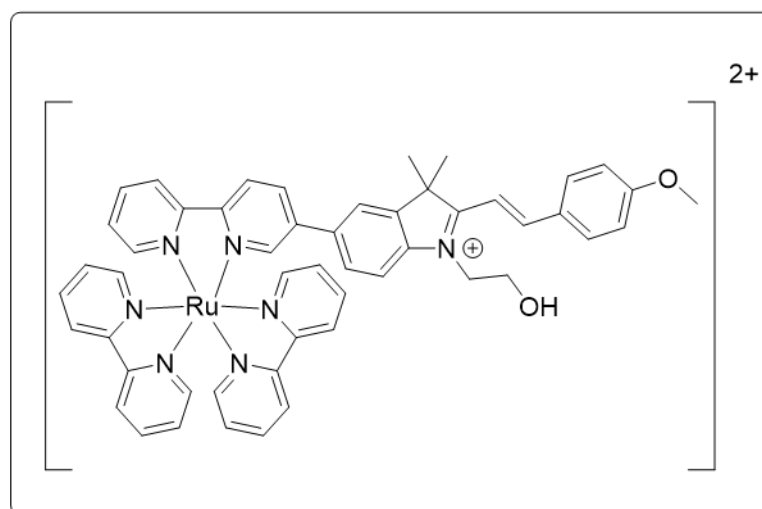


5-bromobipyridine (300 mg), and [Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O (555mg, 0.855 mmol, 0.8 eq.) were dissolved in the minimum amount of ethylene glycol and refluxed for 90 min at 120 °C. The reaction mixture was cooled down and precipitated with a saturated solution of KPF₆. The solution was filtered over a sintered funnel and the precipitate was dissolved in acetone, evaporated to dryness and submitted to a chromatography column on a silica using CH₃CN/H₂O/KNO₃ saturated (100:10:1) affording the desired compound as a red powder (89%).

(Dalton Trans., 2014, 43, 12156 – 12159)

RMN ¹H (300 MHz, (CD₃)₂CO): 8.87 – 8.77 (m, 5H), 8.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.39 (dd, *J* = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 8.26 – 8.16 (m, 6H), 8.12 – 7.96 (m, 5H), 7.58 (dd, *J* = 12.3, 5.7 Hz, 5H)

• **[Ru(biPy)₃-BOX]³⁺3PF₆⁻**



In a round bottom flask, [Ru(bipy)₂(5-Br-bipy)].2(PF₆) (200 mg, 0.169 mmol, 1 eq.), E)-9a-(4-methoxystyryl)-9,9-dimethyl-7-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2,3,9,9a-tetrahydro oxazolo[3,2-a]indole (180 mg, 1.3 eq.), K₂CO₃ (2.5 eq.) and 10% molar Pd(dppf)Cl₂ were added. Deaerated THF (5 mL for every 1 mmol) and ultrapure water (1 mL for every 1 mmol) were then injected into the flask. The solution was then heated to reflux for 16 hours. After that, water was added into the flask, and the solution was extracted three times with diethyl ether. The product was isolated in the aqueous phase, and put under vacuum to evaporate as much water as possible. A brown/red solid was obtained. A flash chromatography column using Acetone/water (8:2) was needed to eliminate the excess of [Ru(bipy)₂(5-Br-bipy)], followed by Acetone/saturated aqueous NH₄PF₆ (8:2) in order to isolate the desired product. Concentration under reduced pressure to remove acetone led to a precipitate. The latter was filtered and washed several times by Et₂O to afford a bright dark red solid (62%).

(*J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 6940-6948)

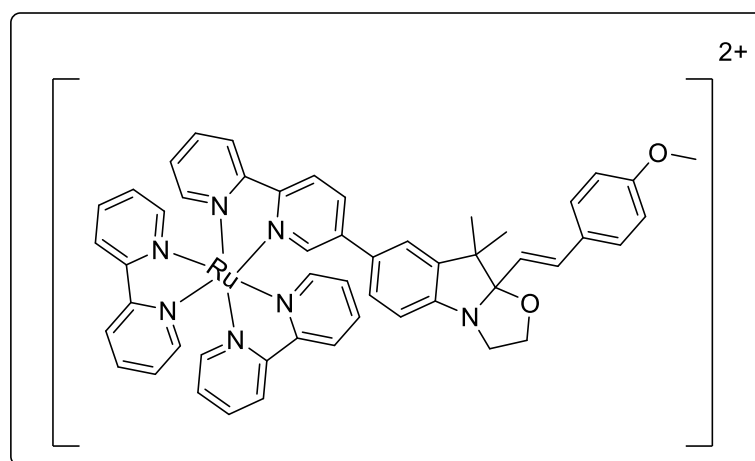
RMN ¹H (300 MHz, CD₃CN): 8.60 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 8.56 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 8.50 (m, 5H), 8.38 (dd, 1H), 8.32 (d, J = 16.2 Hz, 1H), 8.08 – 8.03 (m, 6H), 7.99 (d, 2H), 7.86 – 7.68 (m, 6H), 7.57 (dd, 1H), 7.45 (m, 7H), 7.13 (d, 2H), 4.60 (t, 2H), 4.00 (t, 2H), 3.92 (s, 3H), 1.78 (s, 6H)

Experimental Parts

RMN ^{13}C (500 MHz, CD_3CN): 184.62, 165.68, 157.75, 157.66, 157.62, 157.54, 157.25, 156.82, 155.56, 152.78, 152.71, 152.34, 152.29, 152.26, 149.97, 145.07, 142.84, 139.23, 138.47, 138.44, 138.38, 136.56, 136.48, 133.77, 128.91, 128.30, 128.27, 128.22, 128.18, 127.74, 125.19, 125.15, 124.89, 124.87, 124.82, 122.25, 116.33, 115.89, 111.03, 59.61, 56.36, 53.12, 49.83, 30.54, 26.43, 26.39

MS + : m/z = 444.64

• **$[\text{Ru}(\text{biPy})_3\text{-BOX}]^{2+}2\text{PF}_6^-$**



$\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}^{2+}$
 $M=889.04 \text{ g/mol}$

To a solution of $[\text{Ru}(\text{biPy})_3\text{-BOX}]^{3+}3\text{PF}_6^-$ in Acetonitrile, few drops of triethylamine were added. The mixture was stirred for 10 min. Then the solution was put under vacuum to evaporate the solvent and the excess of trimethylamine. The obtained product was then extracted with DCM to eliminate the excess of triethylammonium salt. The organic phase obtained was dried over MgSO_4 and put under vacuum to eliminate the solvent. A bright light red powder was obtained (55%).

RMN ^1H (300 MHz, CD_3CN): 8.57 – 8.42 (m, 6H), 8.29 – 8.22 (m, 1H), 8.05 (t, $J = 7.9 \text{ Hz}$, 6H), 7.88 – 7.67 (m, 6H), 7.41 (dt, $J = 13.3, 8.2 \text{ Hz}$, 6H), 7.31 – 7.23 (m, 1H), 7.02 (dd, $J = 18.1, 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 6.86 (ddd, $J = 33.2, 21.5, 12.4 \text{ Hz}$, 4H), 6.13 (d, $J = 16.0 \text{ Hz}$, 1H), 3.82 – 3.34 (m, 7H), 2.09 (s, 3H), 1.24 (s, 3H)

Titre : Elaboration de nouveaux interrupteurs moléculaires à base de Benzazolo-oxazolidine pour le visible

Mots clés : Indolino-oxazolidine, système π -conjugué, photosensibilisateur, interrupteur multimodal, commutation, acidochromisme, électrochromisme, photochromisme

Résumé : Depuis plusieurs années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur le développement de matériaux intelligents élaborés à partir d'interrupteurs moléculaires. En effet, lors de l'application d'un stimulus extérieur, ces systèmes peuvent s'interconvertir entre deux états différents métastables présentant des propriétés physico-chimiques différentes. Dans ce contexte, les dérivés à base de benzazolo-oxazolidine ont démontré des propriétés d'interconversion multimodale remarquables. En effet, l'ouverture du cycle oxazolidine des BOX peut être induite de façon indifférenciée par modification du pH, application d'un potentiel électrochimique, ou encore sous irradiation lumineuse. Néanmoins, il est important de noter que la photo-activité de ces systèmes se limite à une irradiation sous lumière UV (254 nm) ce qui limite d'autant leurs champs d'application.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'essayer de décaler la longueur d'activation des BOX de l'UV lointain vers le proche UV voire le domaine visible. Pour atteindre cet objectif, deux approches ont été suivies. La première consiste à modifier directement l'unité indolino-oxazolidine afin d'étendre son système π -conjugué et d'induire un effet bathochromique. A l'inverse, la seconde stratégie mise en place repose sur l'association covalente d'une unité BOX et d'un photosensibilisateur capable d'absorber un rayonnement à plus faible énergie, soit en position 2 soit en position 5. Dans ce cadre, l'ouverture photo-induite des BOX reposera sur les propriétés électrochromiques de ces dernières associées à l'existence d'un transfert d'électron photo-induit entre les deux unités lors de l'excitation lumineuse.

Title : Development of new molecular switches based on Benzazolo-oxazolidine for the visible

Keywords : Indolino-oxazolidine, π -conjugated system, photosensitizer, multimodal switch, commutation acidochromism, electrochromism, photochromism

Abstract : For several years, much research has focused on the development of smart materials made from molecular switches. Indeed, upon application of an external stimulus, these systems can switch between two different metastable states with different physico-chemical properties. In this context, benzazolo-oxazolidine based derivatives demonstrated remarkable multimodal interconversion properties. Indeed, the opening of the oxazolidine ring of BOX can be induced in an undifferentiated way by modification of the pH, application of an electrochemical potential, or even under light irradiation. Nevertheless, it is important to note that the photo-activity of these systems is limited to irradiation under UV light (254 nm), which limits their fields of application.

In this context, the objective of this thesis is to try to shift the activation length of the BOX from the far UV to the near UV or even the visible domain. To achieve this objective, two approaches were followed. The first is to directly modify the indolino-oxazolidine unit to extend its π -conjugate system and induce a bathochromic effect. Conversely, the second strategy implemented is based on the covalent association of a BOX unit and a photosensitizer capable of absorbing radiation at a lower energy, either in position 2 or in position 5. In this context, the photo-induced opening of the BOX will be based on the electrochromic properties of the latter associated with the existence of a photo-induced electron transfer between the two units during light excitation.