

**Université de Lille – Faculté de Pharmacie**

*Ecole Doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement*

## **THESE DE DOCTORAT**

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE**

Discipline :

*Chimie et Chimie Physique*

Présentée par

**Clément GUERRIN**

---

Etude des propriétés de commutation de composés  
en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN  
et calculs DFT

---

**Soutenue publiquement le 28 septembre 2018 devant le jury :**

Aurélie PERRIER-PINEAU	Maître de conférences, Université Paris Diderot	Rapporteur
Jean-Luc POZZO	Professeur des universités, Université de Bordeaux	Rapporteur
Lionel SANGUINET	Maître de conférences, Université d'Angers	Examineur
Hervé VEZIN	Directeur de recherches CNRS, Université de Lille	Examineur
Stéphanie DELBAERE	Professeur des universités, Université de Lille	Directrice de thèse
Maylis ORIO	Chargée de recherche, Université Aix-Marseille	Co-directrice de thèse



**Université de Lille – Faculté de Pharmacie**

*Ecole Doctorale Sciences de la Matière du Rayonnement et de l'Environnement*

## **THESE DE DOCTORAT**

En vue d'obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE**

Discipline :

*Chimie et Chimie Physique*

Présentée par

**Clément GUERRIN**

---

Etude des propriétés de commutation de composés  
en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN  
et calculs DFT

---

**Soutenue publiquement le 28 septembre 2018 devant le jury :**

Aurélie PERRIER-PINEAU	Maître de conférences, Université Paris Diderot	Rapporteur
Jean-Luc POZZO	Professeur des universités, Université de Bordeaux	Rapporteur
Lionel SANGUINET	Maître de conférences, Université d'Angers	Examineur
Hervé VEZIN	Directeur de recherches CNRS, Université de Lille	Examineur
Stéphanie DELBAERE	Professeur des universités, Université de Lille	Directrice de thèse
Maylis ORIO	Chargée de recherche, Université Aix-Marseille	Co-directrice de thèse



“  
*Faites que vos rêves dévorent votre vie,  
Afin que votre vie ne dévore pas vos rêves...*

”

**Henri Salvador**

*A Camille  
à Jules.*



# Etude des propriétés de commutation de composés en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN et calculs DFT

## Résumé

Les composés moléculaires étudiés présentent une fonction indolino-oxazolidine (Box) et une jonction éthylénique (lié à un groupement thiényl – Box simples) qui sont toutes deux commutables chimiquement ou photochimiquement entre deux états. Le suivi des réactions associées a été réalisé en solution par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  afin de caractériser les différents états de commutation de ces composés. L'ouverture de la fonction Box peut être provoquée par ajout d'acide ou par irradiation lumineuse dans l'UV dans le chloroforme, et ce processus est réversible en présence de base. Quel que soit l'état fermé ou ouvert de la Box, l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* de la jonction éthylénique est photochimique par irradiation à 436 nm alors la réaction inverse est spontanée et thermique. Des composés comportant deux fonctions Box et deux jonctions éthyléniques liées à un groupement aromatique phényle ou bithiényl (BiBox) ont également été étudiés et des processus de commutation similaires ont été observés entre un nombre d'états supérieur du fait de la présence de quatre entités commutables. Il a ainsi été possible de montrer la commutation entre les différents états et de déterminer quel stimulus est le plus adapté pour donner un état sélectivement et quasi quantitativement.

Des calculs de chimie quantique de DFT et de TD-DFT ont permis de caractériser les structures moléculaire et électronique de chacun des états de commutation des Box simples ainsi que certains états des systèmes BiBox et de rationaliser certaines observations expérimentales.

Des propriétés de fluorescence ont été de façon inattendue observées et les spectres d'émission ainsi que les rendements quantiques de fluorescence ont été mesurés et calculés permettant de mettre en évidence une propriété supplémentaire pour ces composés en fonction de l'état ouvert ou fermé de la (des) Box.

**Mots clés :** indolino-oxazolidine, commutateur moléculaire, photochromisme, RMN, DFT,

## Study of the switching behavior of indolino-oxazolidine derivatives by NMR spectroscopy and DFT calculations

### Abstract

Molecular systems studied here present an indolino-oxazolidine (Box) moiety and an ethylenic junction (linked to a thienyl residue – Box simple) which are both chemically and photochemically switchable between two states. The switching reactions were followed in solution by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in order to characterize the different metastable states. Opening of the Box moiety can be triggered upon acidification or by UV irradiation in chloroform and the reaction is reversible upon neutralization with base. Whatever the closed/open state of the Box moiety is, ethylenic junction *trans*  $\rightarrow$  *cis* isomerization is photochemically driven by 436 nm irradiation, whereas the reverse reaction is thermally spontaneous. Compounds with two Box moieties and two ethylenic junction linked together by a phenyl or bithienyl aromatic bridge (BiBox) have also been studied and similar switching behavior have been observed between much more states due to the presence of four switchable functions. Thus, the commutation between different states has been shown and most suitable stimulus to convert selectively and almost quantitatively from one state to another have been evidenced.

Based on DFT and TDDFT methods, quantum chemistry calculations allowed to characterize molecular and electronic structures of the four switching states for Box simple systems and of some of BiBox and to rationalize some experimental observations.

Fluorescence properties being surprisingly observed and so, then emission spectra and corresponding fluorescence quantum yields have been determined. The fluorescence data depend on the open/closed state of the Box moieties, allowing additional properties to these compounds.

**Keywords :** indolino-oxazolidine, molecular switch, photochromism, NMR, DFT





# Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR – UMR 8516) à la Faculté de Pharmacie de Lille. Ces institutions ainsi que l'Université de Lille - Droit et Santé ont supporté financièrement et matériellement ces travaux, ce en quoi je suis particulièrement reconnaissant.

Mes remerciements vont à Mme Aurélie Perrier et M. Jean-Luc Pozzo en leur qualité de rapporteurs pour avoir jugé ce manuscrit de même que pour leur implication lors du comité de suivi de thèse. Je remercie également Messieurs Hervé Vezin et Lionel Sanguinet d'avoir accepté de faire partie des membres du jury de cette thèse.

Je remercie avec le plus grand respect Mme Stéphanie Delbaere pour la direction de cette thèse et pour m'avoir fait confiance quant à la mener à bien. Ses connaissances et sa curiosité scientifique étaient toujours sources de discussions très enrichissantes, de même que son dynamisme et son implication constituaient un soutien sans faille. Merci également pour sa disponibilité quelle que soit la raison ainsi que pour la compréhension qu'elle m'a bien souvent accordée dans les moments difficiles

Je voudrais également exprimer ma plus profonde gratitude à Mme Maylis Orio en tant que co-directrice. Je n'oublierais pas son accueil à Marseille qui ont permis de mettre en route les calculs de chimie quantique ni même nos discussions téléphoniques qui faisaient systématiquement avancer ces travaux. Nos échanges m'ont également permis de développer de nouvelles compétences ou d'enrichir un certain nombre de connaissances en rapport ou non avec les méthodes de calculs DFT, ce en quoi je lui suis très reconnaissant.

Au sein de la Faculté de Pharmacie, j'aimerais remercier comme il se doit l'ensemble des « physiciens » et des « matheux » du laboratoire qui ont tous participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse. Je remercie M. Jérôme Berthet, avec qui je partageais un bureau, des galères de manips, des petits remontants sucrés et bien plus encore. Merci également à Mme Nathalie Azaroual pour ses conseils toujours bienveillants que cela soit au sujet de la RMN ou de la vie en générale. M. Pierre Larzillière m'a formé à la prise en main des spectromètres dès mes premiers jours au laboratoire ce en quoi je l'en remercie, de même que pour sa sympathie inconditionnelle. Merci à M. Vincent Ultré à qui j'ai bien trop souvent toqué à la porte afin d'accéder au banc d'irradiation et qui n'est jamais à court de jeu de mots. Bien entendu, à celui qui m'a appris que les mots « *boulègue* », « *péguer* » et « *récater* » existaient et avaient un sens, merci à Alexandre Rech pour ses nombreux coups de main et les fins de journées bière-PS4 qui ne finissent pas ! Et pour garder le meilleur (des physiciens) pour la fin, je remercie M. Christophe Bochu d'avoir contribué, entre autres considérations, à ce que je remplisse mon statut de surveillances. Merci également à tous les membres du laboratoire de mathématiques d'avoir contribué à la bonne humeur et l'ambiance chaleureuse qui y réside. Une mention spéciale à Marie pour nos soutiens mutuels et nos galères de thésards partagées.

Je n'aurais sûrement pas pu réaliser ces travaux sans les petites molécules synthétisées à Angers et gracieusement mises à disposition par Messieurs Lionel Sanguinet, György Szalóki et Youssef Aidibi, ce en quoi je leur suis très reconnaissant. Je remercie particulièrement Lionel pour son accueil à Angers, avec qui j'ai grandement apprécié travailler et discuter science ou pas, autour d'un verre ou pas. *I would also like to thank Youssef very much, it was my great pleasure to work with him and I wish him the best for his thesis.* J'ai également eu le plaisir de rencontrer Jean Quertinmont et Slim Hadj Mohamed lors de mon séjour à Angers, avec qui j'ai eu grand plaisir à échanger sur les Box, les calculs de chimie quantique ainsi que sur nos parcours respectifs.

L'étude de la fluorescence des composés n'aurait pas été possible sans le concours de M. Stéphane Aloïse, qui n'a pas hésité à me donner beaucoup de temps afin de m'initier aux pratiques de la fluorométrie et de débriefer les résultats obtenus. En cela, je lui exprime ma plus sincère gratitude. Je remercie de même M. Michel Sliwa pour ses conseils en mesure de rendements quantiques de fluorescence ainsi que pour le prêt de quinine. Je remercie M. Aurélien Moncomble pour nos discussions très enrichissantes au sujet de la DFT. Merci également à Ismail Hamdi avec qui nous avons souvent discuté de nos travaux de thèse respectifs ce qui a été très stimulant.

A l'occasion d'une école d'été à Groningen, j'ai partagé de très bons moments avec Frederico Martins et Stefanos Giannakis et je les remercie pour cette semaine très riche. *I still owe you burgers and so much more guys !*

Chacune des personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler ou de côtoyer m'ont convaincu, sûrement à leur insu, que le métier de chercheur est avant tout humain, ce qui le rend d'autant plus épanouissant.

Puisqu'il y a une vie en dehors du travail, je tiens à remercier mes proches pour leur présence et leur soutien tout au long de ces trois dernières années. Un grand merci aux *Panzer Chocolate*, Maxime Dupont et Christophe Mathé, pour les sessions musicales à Bourghelles qui permettaient de recharger les batteries et de se vider la tête à la campagne. Merci pour leur soutien, leur présence, nos discussions par mail interminables ainsi que leur compréhension quand je ne réponds pas à leurs sollicitations.

Un grand merci également à Maxime Delliaux et toute sa famille, qui bien que je n'ai pas pu voir souvent durant ces trois ans, ont toujours répondu présent et je n'en serais sûrement pas où j'en suis sans eux à présent.

Pour leur soutien quotidien, je remercie toute ma famille. Chacun d'eux a su trouver les mots à un moment où à un autre pour ne pas perdre pied même si tout n'allait pas forcément bien de leur côté. Je pense qu'ils savent tous à quel point je leur suis reconnaissant.

Enfin, je terminerais en remerciant tendrement ma femme, Camille, ainsi que mon fils Jules à qui je dédie ce manuscrit, et qui sont une source de motivation et d'inspiration inépuisable.





## Table des matières

<b>CHAPITRE D'INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>1 LE PHOTOCROMISME .....</b>	<b>3</b>
1.1 Notions de base en photochimie .....	3
1.2 Le photochromisme et les différentes familles de photochromes .....	5
1.2.1 Principe .....	5
1.2.2 Photochromisme par isomérisation E/Z ou cis/trans.....	6
1.2.3 Photochromisme par réaction péricyclique .....	7
1.2.3.1 <i>Les chromènes, spiropyranes et spirooxazines.....</i>	<i>7</i>
1.2.3.2 <i>Les diaryléthènes.....</i>	<i>8</i>
1.2.3.3 <i>Les fulgides.....</i>	<i>9</i>
1.2.4 Domaines d'application.....	10
1.3 Le système Indolinoxazolidine (Box) .....	11
1.3.1 Synthèse .....	12
1.3.2 Procédés de commutation .....	13
1.3.3 Les composés Box et l'optique non linéaire.....	14
1.3.4 Composé biphotochrome.....	14
1.3.5 Autres applications et fluorescence .....	15
<b>2 PRESENTATION DU SUJET .....</b>	<b>17</b>
2.1 Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire pour le photochromisme .....	17
2.2 Le photochromisme et la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT).....	18
2.3 Plan du manuscrit.....	19
<b>3 BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>21</b>
<b>CHAPITRE 1 : PROCESSUS ET ETATS DE COMMUTATION DES BOX SIMPLES PAR SPECTROSCOPIES RMN ET UV-VIS .....</b>	<b>27</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>29</b>
<b>2 ETUDE DES DIFFERENTES VOIES D'ACTIVATION DES COMPOSES BOX .....</b>	<b>34</b>
2.1 Effet de la modification de pH.....	34
2.2 Effet de l'irradiation lumineuse à 254 nm.....	38
2.2.1 Dans l'acétonitrile.....	38
2.2.1.1 <i>Cas des Box-H et -Me .....</i>	<i>38</i>
2.2.1.2 <i>Pour une irradiation prolongée .....</i>	<i>43</i>
2.2.1.3 <i>Cas de la Box-Br.....</i>	<i>45</i>
2.2.2 Dans le chloroforme .....	46
2.2.2.1 <i>Suivi par RMN.....</i>	<i>46</i>
2.2.2.2 <i>Suivi par spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>49</i>
2.3 Effet de l'irradiation à 313 nm.....	51
2.4 Effet de l'irradiation à 436 nm sur l'état Ot .....	52
2.4.1 Suivi par RMN .....	52
2.4.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible .....	59
2.4.3 Etude en température .....	63
2.4.3.1 <i>Par spectroscopie UV-Visible.....</i>	<i>63</i>
2.4.3.2 <i>Par spectroscopie RMN .....</i>	<i>65</i>
2.5 Fermeture de l'espèce Oc - Cycle de conversion .....	67
2.6 Influence de la quantité de TFA.....	71
2.7 Estérification de la fonction alcool .....	71
2.7.1 Formation et structure de l'ester .....	71

2.7.2	Photochimie de l'ester .....	76
2.8	Irradiation à 436 nm de la forme fermée Ct .....	78
2.9	Solvants protiques et présence d'eau .....	87
2.9.1	En solvants protiques .....	88
2.9.2	En présence d'eau .....	88
<b>3</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>90</b>
<b>4</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>91</b>

## **CHAPITRE 2 : ETUDE THEORIQUE DES COMPOSES BOX SIMPLES PAR CALCULS DFT .....93**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>95</b>
<b>2</b>	<b>ETUDE CONFORMATIONNELLE</b> .....	<b>99</b>
2.1	En forme fermée trans et cis (Ct et Cc) .....	99
2.1.1	Effets de la fonctionnelle, de la base, du solvant et de la dispersion .....	99
2.1.2	Différentes conformations pour les formes Ct et Cc.....	100
2.1.3	Considérations énergétiques en forme fermée .....	103
2.1.4	Application aux systèmes Box-Me et Box-Br.....	105
2.2	En forme ouverte trans et cis (Ot et Oc) .....	106
2.2.1	Différentes conformations pour les formes Ot et Oc.....	107
2.2.2	Considérations énergétiques.....	110
2.2.3	Application aux systèmes Box-Me et -Br.....	112
2.3	Résumé des calculs d'optimisation de structures .....	113
2.4	Ouverture en présence d'acide et calcul de pKa.....	114
<b>3</b>	<b>STRUCTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES OPTIQUES</b> .....	<b>117</b>
3.1	Propriétés optiques des formes fermées (Ct et Cc) .....	117
3.1.1	Comparaison de différentes fonctionnelles pour la forme Ct.....	117
3.1.2	Application à la forme Cc.....	120
3.2	Propriétés optiques des formes ouvertes (Ot et Oc) .....	121
3.3	Structure électronique et orbitales frontières .....	122
3.4	Nature des transitions électroniques majoritaires.....	125
<b>4</b>	<b>CORRELATION EXPERIENCE-THEORIE EN FORME OUVERTE</b> .....	<b>129</b>
4.1	Effet du substituant aromatique sur différentes séries de Box .....	129
4.2	Influence de la géométrie .....	136
4.3	Influence de l'environnement .....	137
4.3.1	Présence de molécules d'eau .....	137
4.3.2	Présence du contre-ion .....	140
4.3.3	Variation des paramètres du modèle de solvant .....	143
4.4	Bilan .....	145
<b>5</b>	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>146</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>148</b>

## **CHAPITRE 3 : ETUDES EXPERIMENTALE ET THEORIQUE DES COMPOSES BIBOX .....153**

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>155</b>
<b>2</b>	<b>BiBOX AVEC JONCTION PHENYLE (BiBOX-PHE)</b> .....	<b>157</b>
2.1	Spectres RMN et UV-visible des BiBox-Phé.....	157
2.2	Effet de la présence d'acide ou d'oxydant .....	159
2.2.1	Protocole expérimental.....	159
2.2.2	Suivi par RMN .....	160
2.2.3	Suivi par spectroscopie UV-visible.....	166

2.3	Irradiation à 254 nm de la forme CC-tt .....	167
2.3.1	Dans l'acétonitrile.....	167
2.3.1.1	<i>Irradiation courte</i> .....	167
2.3.1.2	<i>Irradiation prolongée</i> .....	169
2.3.2	Dans le chloroforme .....	170
2.4	Irradiation à 436 nm de la forme OO-tt .....	173
2.4.1	Suivi par RMN .....	173
2.4.1.1	<i>Caractérisation des photoproduits</i> .....	173
2.4.1.2	<i>Suivi cinétique sous irradiation et pendant la relaxation thermique</i> .....	175
2.4.2	Suivi par spectroscopie UV-Visible .....	177
2.5	Isomérisation sélective OO-tt → OO-tc .....	179
2.6	Irradiation à 436 nm de la forme CC-tt .....	181
2.6.1	Caractérisation des photoproduits.....	181
2.6.2	Suivi cinétique par RMN .....	183
2.7	Fermeture des états ouverts cis - Cycles de conversion .....	186
<b>3</b>	<b>BiBOX AVEC JONCTION BITHIOPHENE (BiBOX-BITHIO).....</b>	<b>189</b>
3.1	Spectres RMN et UV-Vis des BiBox-Bithio .....	189
3.2	Effet de la présence d'acide ou d'oxydant .....	191
3.2.1	Suivi par RMN .....	191
3.2.2	Suivi par spectroscopie UV-Visible des BiBox-Bithio .....	197
3.3	Irradiation à 365 nm de la forme CC-tt dans le chloroforme .....	200
3.3.1	Suivi par RMN .....	200
3.3.2	Suivi par spectroscopie UV-Vis .....	202
3.4	Irradiation à 436 nm de la forme CC-tt dans le chloroforme .....	203
3.4.1	Caractérisation des espèces produites photochimiquement par RMN .....	204
3.4.2	Suivi cinétique par RMN sous irradiation et relaxation thermique.....	206
3.5	Irradiation dans le visible de la forme OO-tt dans le chloroforme .....	207
3.5.1	Suivi par RMN .....	207
3.5.1.1	<i>Caractérisation des espèces produites sous irradiation à 546 nm par RMN</i> .....	207
3.5.1.2	<i>Suivi cinétique sous irradiation à 546 nm et relaxation thermique</i> .....	208
3.5.1.3	<i>Influence de la longueur d'onde excitatrice (irradiation à 577 nm)</i> .....	209
3.5.2	Suivi par spectroscopie UV-Visible .....	210
<b>4</b>	<b>ETUDE THEORIQUE DES COMPOSES BiBOX.....</b>	<b>213</b>
4.1	Cas de la BiBox-Phé-H.....	213
4.1.1	Optimisation de la géométrie.....	213
4.1.1.1	<i>Conformations du pont divinyle-benzène</i> .....	213
4.1.1.2	<i>Etat CC-tt de la BiBox-Phé-H</i> .....	214
4.1.1.3	<i>Etat OC-tt de la BiBox-Phé-H</i> .....	216
4.1.1.4	<i>Etat OO-tt de la BiBox-Phé-H</i> .....	217
4.1.2	Structures électroniques et propriétés optiques .....	218
4.1.2.1	<i>Orbitales frontières</i> .....	218
4.1.2.2	<i>Nature de la transition principale</i> .....	221
4.1.2.3	<i>Influence du couplage vibronique sur la prédiction du spectre UV-Vis</i> .....	223
4.2	Cas de la BiBox-Bithio-H .....	225
4.2.1	Optimisation de la géométrie.....	226
4.2.1.1	<i>Conformations du pont divinyle-bithiophène</i> .....	226
4.2.1.2	<i>Etat CC-tt de la BiBox-Bithio-H</i> .....	228
4.2.1.3	<i>Etat OC-tt de la BiBox-Bithio-H</i> .....	229
4.2.1.4	<i>Etat OO-tt de la BiBox-Bithio-H</i> .....	230
4.2.2	Structure électronique et propriétés optiques .....	230
4.2.2.1	<i>Orbitales frontières</i> .....	230
4.2.2.2	<i>Nature des transitions principales</i> .....	231
4.2.2.3	<i>Influence du couplage vibronique sur la prédiction du spectre UV-Vis</i> .....	233

<b>5</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>237</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>239</b>

<b>CHAPITRE 4 : INFLUENCE DE L'OUVERTURE DE LA FONCTION BOX SUR LA FLUORESCENCE</b>		
<b>DES COMPOSES .....</b>		
<b>1</b>	<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>243</b>
1.1	Observations expérimentales.....	243
1.2	Contexte bibliographique.....	243
<b>2</b>	<b>PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>246</b>
2.1	Composés étudiés – Préparation d'échantillons.....	246
2.2	Acquisition et traitement des spectres d'absorption et d'émission .....	248
2.3	Détermination des rendements quantiques de fluorescence .....	248
<b>3</b>	<b>CARACTERISATION DE L'EMISSION DES COMPOSES EN SERIE BOX.....</b>	<b>250</b>
3.1	Cas des Box0-H et Box0-Me .....	250
3.2	Cas de la Box-H .....	252
3.3	Cas de la BiBox-Phé-H.....	253
3.4	Cas de la BiBox-Bithio-H .....	255
<b>4</b>	<b>RESUME DES DONNEES OBTENUES ET CONCLUSION .....</b>	<b>257</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>259</b>

<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>261</b>
----------------------------------	------------

<b>ANNEXE : MATERIEL ET METHODES.....</b>		
<b>1</b>	<b>SOLVANTS ET REACTIFS .....</b>	<b>271</b>
1.1	Acides, base et oxydant.....	271
1.2	Solvants pour la spectroscopie RMN.....	271
1.3	Solvants pour les spectroscopies UV-Visible et de fluorescence .....	271
<b>2</b>	<b>METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>272</b>
2.1	Spectroscopie RMN .....	272
2.2	Spectrophotométrie UV-Visible .....	272
2.3	Spectrofluorométrie.....	273
<b>3</b>	<b>MONTAGES D'IRRADIATION LUMINEUSE .....</b>	<b>274</b>
3.1	Pour un suivi par RMN.....	274
3.2	Pour un suivi par spectroscopie UV-Vis.....	276
3.3	Caractéristiques des filtres optiques.....	277
<b>4</b>	<b>TRAITEMENT DES DONNEES. ....</b>	<b>278</b>
4.1	Traitement des spectres RMN et suivi cinétique .....	278
4.2	Traitement des spectres UV-Visible .....	278
4.3	Spectre d'émission .....	278
4.4	Formules développées .....	278
<b>5</b>	<b>CALCULS DFT .....</b>	<b>279</b>
5.1	Logiciel de calcul.....	279
5.2	Visualisation des structures, orbitales et différences de densité .....	279
5.3	Mise en forme des données .....	279







---

# Chapitre d'introduction



# 1 LE PHOTOCROMISME

## 1.1 Notions de base en photochimie

La photochimie se définit comme la branche de la chimie qui s'intéresse à l'effet de la lumière à l'échelle moléculaire.<sup>1</sup> En d'autres termes, cette spécialité étudie les phénomènes photophysiques mis en jeu lors de la rencontre d'un photon avec une molécule. Dans le cas classique, une réaction photochimique commence par l'absorption d'un photon dont l'énergie  $E$  (J) est proportionnelle à la fréquence  $\nu$  ( $s^{-1}$ ) du champ électromagnétique correspondant, telle que :

$$E = h\nu$$

où  $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s est la constante de Planck. A partir des lois de propagation d'une onde électromagnétique, on détermine  $\lambda$  la longueur d'onde (m) associée comme :

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

d'où la relation qui lie la longueur d'onde à l'énergie du photon :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

où  $c \approx 3,0 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> est la célérité de la lumière dans le vide.

En l'absence d'excitation lumineuse, une molécule est dans un état électronique dit fondamental. L'absorption d'un photon par la molécule entraîne l'excitation de celle-ci vers un état électronique de plus haute énergie. Pour que le photon soit absorbé, son énergie doit être proche de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule. Ainsi, pour une transition électronique, l'énergie du photon correspond au spectre de la lumière allant du domaine ultraviolet (UV -  $\lambda > 200$  nm) au proche infrarouge (IR -  $\lambda < 1000$  nm), en passant par tout le domaine visible (400 nm  $< \lambda < 800$  nm). L'absorption de photons par un composé se traduit en solution par une diminution de l'intensité lumineuse  $I_0$  traversant une portion de solution de trajet optique  $\ell$  (cm) selon la loi de Beer-Lambert (Figure 1) :

$$A_\lambda = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \ell C$$

où  $A_\lambda$  est l'absorbance de la solution définie par le logarithme du rapport entre l'intensité lumineuse initiale  $I_0$  et finale  $I$  à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $\varepsilon_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$  qui est spécifique au soluté et  $C$  la concentration de la solution (M).

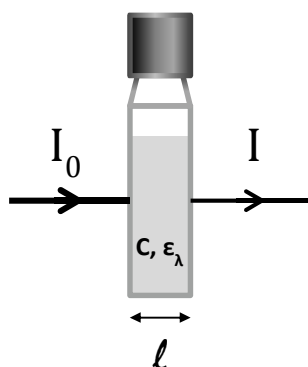


Figure 1: Grandeurs physiques intervenant dans la loi de Beer-Lambert

Sachant qu'un composé moléculaire possède plusieurs états excités à différents états énergétiques, on peut tracer le spectre d'absorption  $A(\lambda)$  de celui-ci en fonction de l'énergie du photon, souvent exprimée en termes de longueur d'onde (chapitres 1 à 3).

Après absorption du photon (① - Figure 2), la molécule passe de l'état fondamental  $S_0$  à un état excité (ici  $S_1$  à titre d'exemple) qui est généralement très instable par nature et peut donc se désexciter *via* différents processus photochimiques. La désexcitation de la molécule peut se faire directement depuis l'état  $S_1$  jusqu'à l'état  $S_0$  par émission d'un photon. Ce processus radiatif est appelé fluorescence (②) (chapitre 4). D'autres processus ne faisant pas intervenir d'émission de photons sont dits non radiatifs. A l'état excité, la molécule peut se stabiliser en faisant varier sa géométrie ce qui peut donner lieu à une désexcitation vers l'état  $S_0$  par Conversion Interne (CI - ③) ou, pour des variations plus importantes, mener à l'isomérisation (④) vers l'état fondamental de l'isomère correspondant (chapitres 1 et 3).

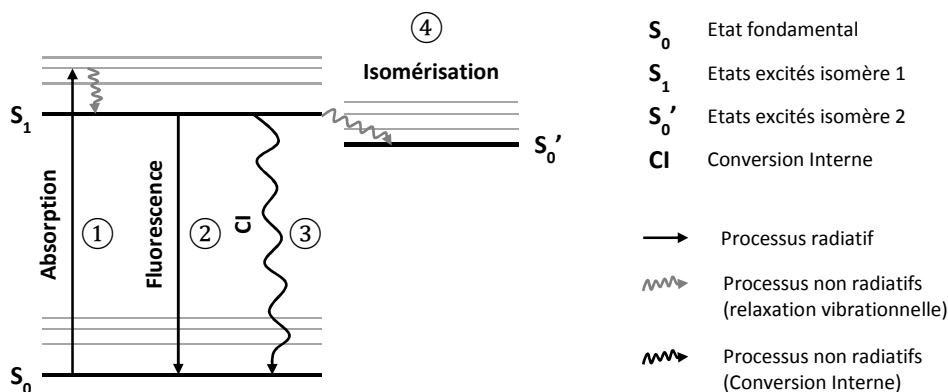


Figure 2: Diagramme de Jablonski des différents processus photophysiques pouvant avoir lieu lors d'une réaction photochimique

## 1.2 Le photochromisme et les différentes familles de photochromes

### 1.2.1 Principe

Le terme photochromisme se compose des termes *photo* faisant référence à la lumière et *chromisme* qui définit les processus chimiques entraînant la modification de la couleur d'un composé. Le chromisme peut être induit par modification du pH, par un champ électrique ou encore sous l'action de la variation de la température. On parle alors respectivement d'acido-, électro- et thermochromisme.<sup>2</sup>

On parle de photochromisme lorsqu'une modification de la couleur d'une molécule en solution est induite sous irradiation lumineuse. Un composé photochromique se trouve généralement sous deux états dont le premier, (A), est transparent et absorbe dans le domaine ultraviolet (Figure 3) tandis que le second, (B), absorbe dans le visible et est donc coloré.<sup>3</sup> Le composé en question à l'état A est commutable en B sous irradiation à la longueur d'onde  $\lambda_A$  et la réaction inverse (B  $\rightarrow$  A) peut également être photochromique ( $\lambda_B$ ) ou thermique ( $\Delta$ ).

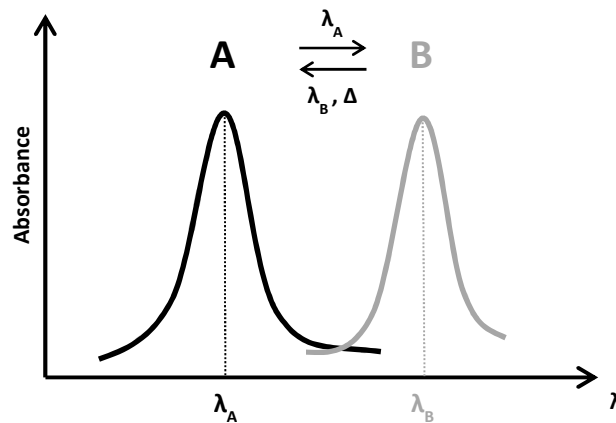


Figure 3: Principe du photochromisme illustré avec l'allure des spectres d'absorption des états A et B.

Afin de quantifier la performance du système photochromique, on définit le rendement quantique de photoconversion associé à la réaction A  $\rightarrow$  B ( $\Phi_{A \rightarrow B}$ ) comme étant le rapport entre nombre de molécules converties et le nombre de photons absorbés :

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

Dans le cas idéal, les états A et B peuvent être commutés infiniment sans perte de matière ni dégradation. Cependant, des processus parallèles sont souvent à l'origine de la perte d'activité du système que l'on nomme *fatigue*. Celle-ci peut être intrinsèque au système du fait de la nature instable des états excités, ou dépendante de l'environnement comme cela peut-être le cas lors de l'oxydation en présence d'oxygène.<sup>4</sup> Le développement de composés photochromiques se fait

souvent en cherchant à augmenter le rendement quantique de conversion et la résistance à la fatigue dans le but d'obtenir des systèmes efficaces et résistants à la dégradation.

Un certain nombre de fonctions chimiques répondent aux critères de coloration et de réversibilité propres au photochromisme qui caractérisent les différentes familles de composés photochromes décrits dans les parties suivantes.

### 1.2.2 Photochromisme par isomérisation E/Z ou *cis/trans*

Les composés aromatiques conjugués via une double liaison constituent un système moléculaire commutable entre deux conformations possibles. C'est le cas des composés en série stilbène et azobenzène. Dans le premier cas, les deux états de commutations sont les isomères *trans* et *cis* pour lesquels les groupements aromatiques sont respectivement opposés ou du même côté par rapport à la jonction éthylénique. Pour les azobenzènes, la jonction éthylénique est remplacée par une liaison azo et les états de commutation correspondants sont respectivement les isomères E et Z (Figure 4). Les isomères stables thermiquement sont les formes *trans* ou E pour les stilbènes<sup>5</sup> et les azobenzènes<sup>6</sup>, respectivement. Habituellement, dans cet état de commutation, ces composés absorbent intensément dans l'UV<sup>7</sup> via la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système conjugué. Du fait de la présence d'atomes d'azote, les azobenzènes absorbent également mais à plus haute longueur d'onde et selon une transition  $n \rightarrow \pi^*$  qui est de faible intensité.<sup>8</sup>

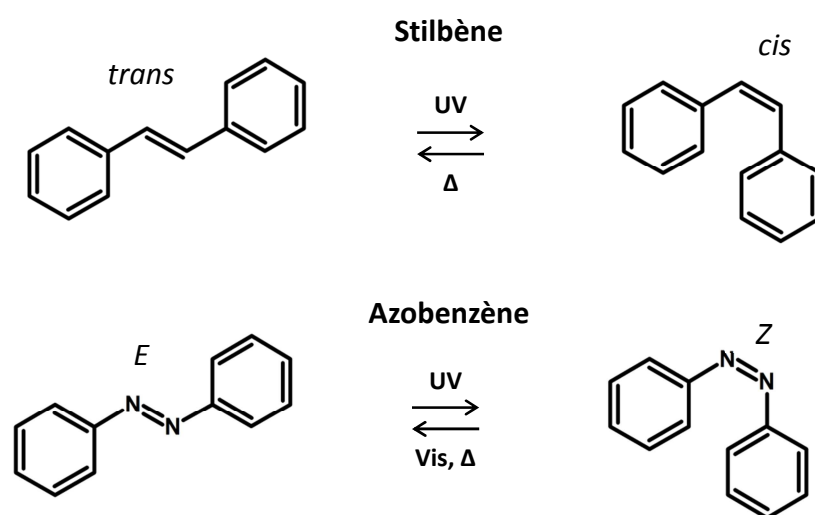


Figure 4: Structure des états de commutation des composés stilbènes et azobenzènes

La commutation vers les états *cis*/Z se fait par irradiation dans l'UV des isomères *trans*/E, ce qui ne s'accompagne généralement pas d'un changement important de couleur. En effet, la taille du système conjugué n'augmente pas en passant d'un état de commutation à l'autre. En revanche, la bande d'absorption due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des isomères *cis*/Z est de bien plus faible intensité et



elle est décalée vers les plus courtes longueurs d'onde (décalages hypo- et hypsochrome). En série azobenzène, la bande  $n \rightarrow \pi^*$  est souvent plus intense pour l'isomère Z que pour le E.

Les isomères *cis*/Z n'étant pas stables thermiquement, la réaction inverse se fait thermiquement. Dans le cas des azobenzènes, l'irradiation lumineuse à une longueur d'onde proche de la bande  $n \rightarrow \pi^*$  de l'isomère Z permet de réaliser un retour photochimique.

Le développement de composés dérivés d'azobenzène a ainsi permis de décaler les bandes d'absorption principales de ces composés dans le visible<sup>9</sup> ou encore d'ajuster la vitesse de de réaction du retour thermique<sup>10</sup> Z  $\rightarrow$  E selon la substitution des groupements aromatiques.

### 1.2.3 Photochromisme par réaction péricyclique

L'absorption d'un photon par une molécule organique entraîne souvent une réorganisation spatiale importante de son nuage électronique. Ainsi, cela peut mener à la formation ou à la rupture de liaisons  $\sigma$  ou la délocalisation de liaisons  $\pi$ . Ces réactions sont alors au cœur d'un grand nombre de réactions photochromiques parmi lesquelles seront décrits deux exemples de ce type de photochromisme : les chromènes/spiropyranes/spirooxazines et les diaryléthènes.

#### 1.2.3.1 Les chromènes, spiropyranes et spirooxazines

Parmi les composés photochromiques les plus classiques, les dérivés benzo- et naphthopyranes, aussi appelés chromènes (Figure 5), sont sûrement ceux qui ont été le plus rapportés dans la littérature,<sup>3</sup> de même que leurs dérivés spirooxazines et spiropyranes (Figure 6). A l'état initial, ces composés sont transparents et absorbent dans le domaine ultraviolet. Le principe de la réaction photochromique de ces composés réside dans la rupture hétérolytique de la liaison C-O sous l'effet de l'irradiation dans l'UV. Par ouverture des cycles pyranes (ou oxazines), on obtient une forme qui absorbe dans le domaine visible du fait du prolongement de la conjugaison électronique.

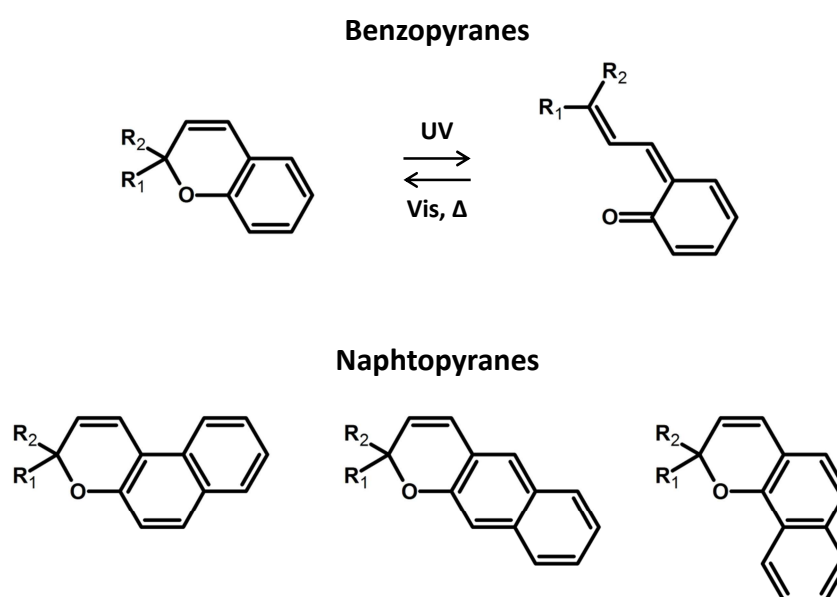


Figure 5: Structure des composés en série chromène (benzopyrane et naphthopyrane) et principe de conversion photochromique

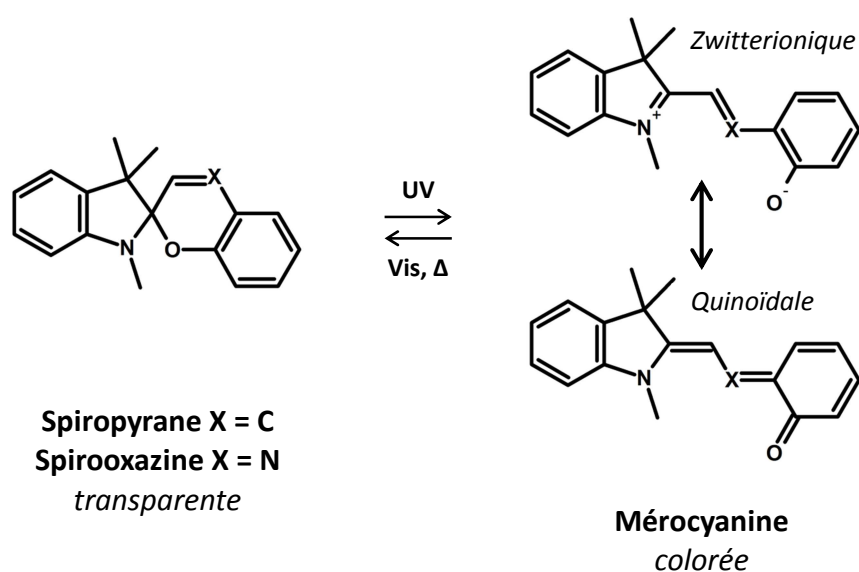
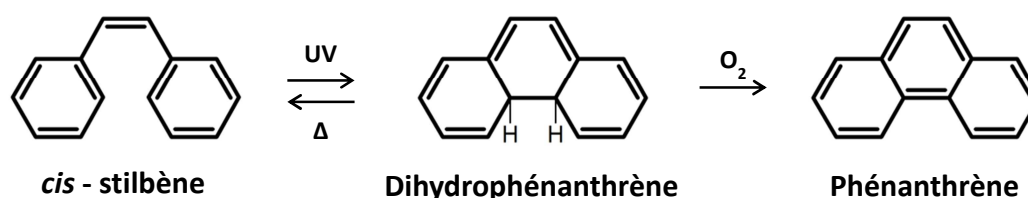


Figure 6: Structure des composés spiropyrane et spirooxazine et principe de la réaction photochromique

Les composés chromènes en forme ouverte absorbent généralement dans le domaine bleu du visible (400-500 nm) tandis que la forme mérocyanine issue de l'ouverture des composés spiropyranes et spirooxazines absorbe entre 550 et 650 nm.<sup>11</sup> Cet état est d'ailleurs caractérisé par un équilibre mésomère entre les formes zwitterionique et quinoïdale selon le solvant dans lequel on le trouve. La fermeture de ces espèces est spontanée et plus ou moins rapide mais peut également être induite photochimiquement par irradiation dans le visible.<sup>3</sup>

### 1.2.3.2 Les diaryléthènes

Nous avons vu précédemment (section 1.2.2) que les composés de type stilbènes sont isomérisables en forme *cis* par voie photochimique sous irradiation dans l'UV. Pour une irradiation prolongée, une réaction de photocyclisation à 6 électrons  $\pi$  peut avoir lieu menant au dihydrophénanthrène qui absorbe dans le visible. En présence d'oxygène, ce composé s'oxyde en phénanthrène qui est stable thermodynamiquement.

Figure 7: Photocyclisation du composé *cis*-stilbène en dihydrophénanthrène, puis phénanthrène après oxydation

La durée de vie du dihydrophénanthrène est relativement courte, avec un temps de demi-vie inférieur à 2 minutes.<sup>12</sup> Pour améliorer la stabilité de ces composés, les groupements phényles ont été remplacés par des thiényles. On appelle ces composés des dithiényléthènes (DTE), lesquels se sont montrés très stables thermiquement dans l'état de commutation cyclisé. Pour améliorer l'efficacité de la réaction de photocyclisation, une stratégie consiste à bloquer l'isomérisation de la fonction éthène en position *cis* par un cycle<sup>13</sup> afin de s'affranchir du retour thermique *cis* → *trans*. Une grande majorité des composés dithiényléthènes rapportés dans la littérature sont contraints en isomérisation *cis* par un cycle perfluorocyclopentène (Figure 8). Le système est alors bistable et commutable par voie photochimique et électrochimique entre la forme ouverte (en conformation antiparallèle) qui est généralement transparente et la forme cyclisée qui est colorée. La réaction de cyclisation se fait à partir de la forme ouverte par irradiation lumineuse dans l'UV et la réaction inverse par irradiation dans le visible. Ces composés ont également la particularité de conserver leur comportement photochromique à l'état solide<sup>14</sup> ce qui n'est pas le cas pour la plupart des systèmes photochromes.

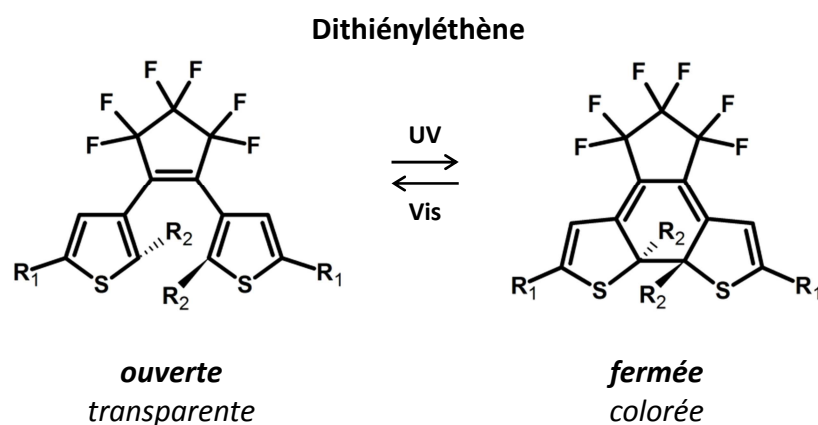


Figure 8: Principe de commutation des composés dithiényléthènes bloqués en *cis* par un cycle perfluorocyclopentène

### 1.2.3.3 Les fulgides

Basés également sur une réaction de photocyclisation, les fulgides constituent une autre famille de composés photochromiques dont le développement et le fonctionnement sont proches des dithiényléthènes. La structure classique des fulgides se compose d'une fonction anhydre succinique et de deux jonctions éthyléniques dont l'une est substituée par un groupement aromatique. Cette dernière est plus stable en isomérisation Z du fait de la gêne stérique ayant lieu autour du groupement aromatique. Cette double liaison peut être isomérisée en forme E par irradiation dans l'UV ce qui rend la géométrie favorable à la réaction de photocyclisation à 6 électrons telle que décrite en Figure 9. La forme cyclisée absorbe dans le domaine visible et sa stabilité thermique dépend de la substitution des jonctions éthyléniques ainsi que du substituant aromatique<sup>15</sup>. Le premier composé fulgide non réversible thermiquement a été synthétisé par Heller et al.<sup>16</sup> et sa structure est présentée en Figure 9.

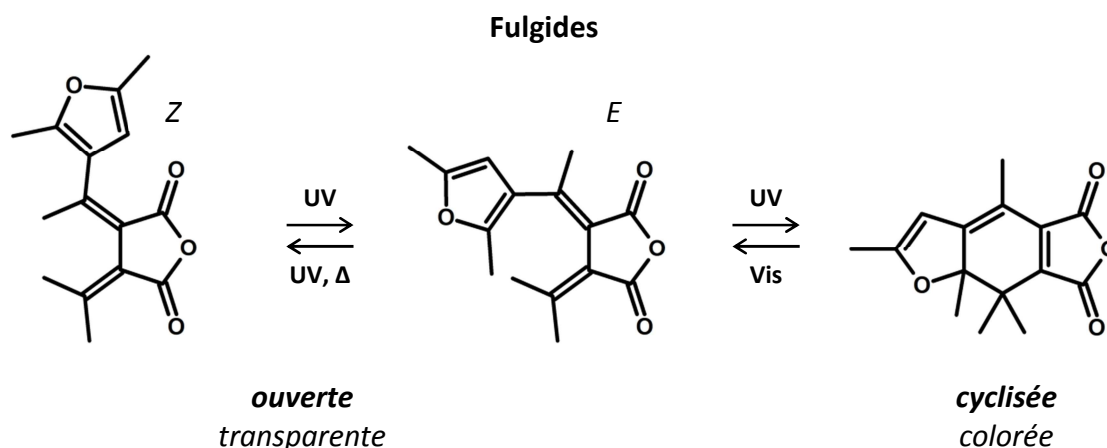


Figure 9: Structure et photochromisme des composés fulgides non réversibles thermiquement

#### 1.2.4 Domaines d'application

Le photochromisme en tant que tel a déjà trouvé un certain nombre d'applications bien connues du grand public. L'un des plus grands succès commerciaux faisant intervenir des composés photochromes est sans aucun doute le verre ophtalmique photochromique. Le principe de ces verres est de se teinter lorsqu'ils sont exposés à de la lumière ultraviolette, typiquement en extérieur, afin que l'utilisateur ne soit pas ébloui par la lumière du jour. En l'absence d'UV (en intérieur), le verre se décolore rapidement. Au départ basé sur une réaction de photo-oxydation inorganique<sup>17,18</sup>, l'avènement des matières plastiques dans l'industrie de l'optique a fortement contribué au développement de composés photochromes organiques. Parmi ceux-ci, les chromènes, spiropyranes et spirooxazines sont maintenant très répandus dans les verres photochromiques. D'autres industries ont également tiré profit de la coloration de ces composés photochromes sous action des UV, notamment pour la production de textiles photochromiques qui préviennent d'une exposition prolongée à la lumière ultraviolette.

La commutation réversible entre deux états d'un même composé renvoie au concept plus général d'interrupteur moléculaire<sup>19</sup>, qui définit ce type de composés activables sous l'effet de différents stimuli (lumière, potentiel électrique, pH etc...). Les deux états de commutation se distinguent par leurs propriétés physiques ou chimiques telles que l'absorbance, la fluorescence, le volume de la molécule ou encore les propriétés d'optique non linéaire (ONL). Les photochromes constituent en fait des interrupteurs moléculaires dont les deux états, différenciés notamment par leur spectre d'absorption, sont accessibles sous l'action de la lumière.

Basé sur ce principe, un certain nombre d'applications ont vu le jour alors que d'autres sont tout juste naissantes.

Le développement exponentiel des différentes technologies informatiques à la fin du siècle dernier a imposé un besoin croissant en capacité de stockage, menant ainsi à la conception du support CD (Compact Disc). L'inscription de données sur CD se fait de manière binaire par gravure à la lumière

d'un matériau photosensible. En tirant profit de la commutation réversible de certains composés photochromes (principalement DTE<sup>20</sup> et fulgides<sup>15</sup>), des technologies de support CD et DVD réinscriptibles (CD-r et DVD-r) ont été développées en intégrant ceux-ci en matrice polymère.

Du point de vue fondamental, le développement de composés ou de matériaux capables de convertir de l'énergie lumineuse en travail trouve un intérêt certain auprès de la recherche académique. Le prix Nobel de Chimie de 2016 a par ailleurs été attribué aux chercheurs Jean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart et Bernard L Feringa pour le développement et la synthèse de machines moléculaires. Le principe de fonctionnement fait intervenir des interrupteurs moléculaires activables par action de la lumière ce qui peut permettre notamment l'activation de moteurs moléculaires rotatifs<sup>21</sup> ou le déplacement d'une navette moléculaire le long d'un axe.<sup>22</sup>

Dans le domaine des télécommunications, l'activation par la lumière de composés organiques conjugués a également trouvé un intérêt en électronique moléculaire. Certains composés photochromes tels que les azobenzènes ou les DTE sont alors utilisés comme jonction moléculaire et leurs propriétés de résistance ohmique dépendent de l'état de commutation.<sup>23</sup>

Il a également été rapporté que certains composés photochromes (DTE<sup>24,25</sup>) pouvaient être utilisés comme sonde fluorescente en microscopie à super-résolution. Ces méthodes d'imagerie reposent notamment sur le principe d'interrupteurs moléculaires dont la fluorescence peut être activée ou désactivée avec la lumière<sup>26</sup>.

Enfin, de nouvelles perspectives s'offrent également dans le domaine de la recherche à l'interface chimie/biologie avec l'utilisation de composés photoactivables. Comme nous l'avons vu, la commutation d'un interrupteur moléculaire peut drastiquement modifier la structure du composé. Par modification génétique, il est possible d'inclure une molécule commutable au sein de certaines protéines ou assemblages macromoléculaires. La fonction de ceux-ci peut alors être altérée par commutation de l'interrupteur moléculaire sous irradiation lumineuse, et rétablie par un processus inverse. Ce procédé trouve des applications dans le domaine de l'optogénétique, par exemple, où des azobenzènes ont été inclus dans des assemblages macromoléculaires gouvernant l'ouverture ou la fermeture de canaux ioniques<sup>27</sup> ou encore contrôlant l'activité synaptique.<sup>28</sup>

### 1.3 Le système Indolinoxazolidine (Box)

La recherche de nouveaux composés commutables est cruciale afin de répondre aux différents critères qui sont propres à chaque domaine d'application décrits plus tôt (section 1.2.4). Dans ce contexte, les indolinoxazolidines (aussi appelées benzazolo-oxazolidines, ou Box) constituent une famille assez confidentielle de composés multi-adressables, c'est-à-dire commutables selon différents stimuli. La fonction Box est caractérisée par la fusion d'un groupement 2,3,3-triméthylindoline avec un hétérocycle oxazolidine (Figure 10). Sous l'effet de la lumière<sup>29</sup>, d'un champ électrique<sup>30</sup> ou en présence d'un acide<sup>31</sup>, ce dernier peut s'ouvrir et former un indolénium qui est alors conjugué avec un composé aromatique, habituellement *via* une jonction éthylénique. Ainsi, le composé en forme ouverte absorbe à plus haute longueur d'onde que la forme fermée, ce qui en fait un composé photo-, électro- et acidochromique. La commutation inverse se fait en

présence de base. L'irradiation lumineuse dans le visible ou l'application d'un potentiel négatif peut également permettre la fermeture du cycle oxazolidine, notamment selon la nature du substituant aromatique.

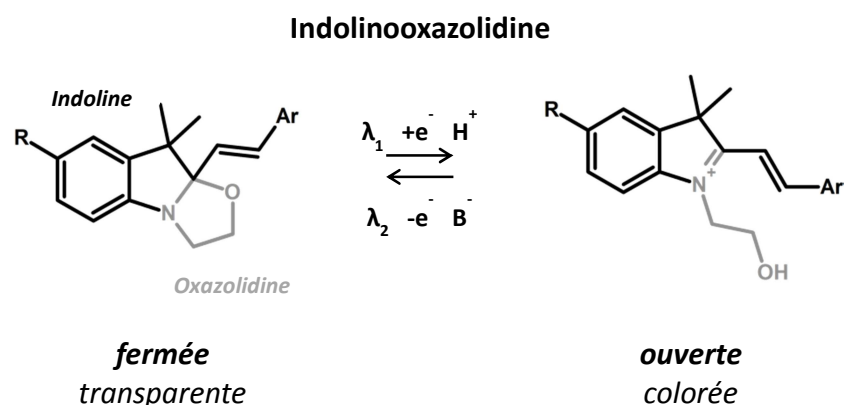


Figure 10: Structure des formes fermée et ouverte du système Indolinoxazolidine (Box)

### 1.3.1 Synthèse

Bien qu'un certain nombre de brevets ait été déposé dans les années 70<sup>32-34</sup>, la première mention de ces composés dans la littérature date de 1972. Zaitseva *et al.*<sup>35</sup> y rapportent la synthèse d'une spirooxazine (Figure 11) par condensation de 2,3,3-triméthylindolinoxazolidine (1) avec la 3-nitrosalicylaldéhyde (2), une procédure classique s'agissant de la synthèse de ce type de molécules.<sup>3</sup> Au lieu d'obtenir la spirooxazine (3) souhaitée, le chauffage à reflux dans l'éthanol mène à la formation d'un composé Box substitué nitrophénol (4). Il est également observé que, lorsque ce dernier est mis en solution dans l'éthanol, on obtient l'équivalent en forme ouverte qui est de couleur bleue.

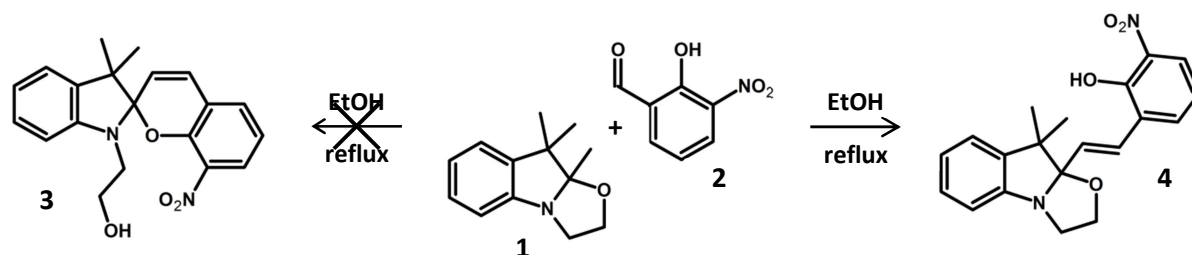


Figure 11: Synthèse d'un composé Box (4) obtenu par condensation de 2,3,3-triméthylindolinoxazolidine (1) et 3-nitrosalicylaldéhyde (2) à reflux dans l'éthanol, en lieu et place de la spirooxazine (3)

Depuis, la condensation du composé (1) avec un aldéhyde lié à un groupement aromatique est devenue la méthode couramment employée pour synthétiser des composés Box. Cette méthode permet potentiellement d'obtenir une quantité très variée de produits. Plus récemment, Szalóki *et*

*al.*<sup>36</sup> ont démontré que cette réaction était grandement accélérée de même que les taux de conversion augmentés lorsque la synthèse était menée en présence de silice.

### 1.3.2 Procédés de commutation

Il faudra néanmoins attendre 1987 pour que soit rapporté un processus de commutation entre les formes ouverte et fermée d'un composé Box. Les travaux de Kawami *et al.*<sup>37</sup> montrent en effet que, pour un composé Box-diméthylaminophényle (Figure 12) à l'état solide, il est possible d'obtenir une forme colorée ouverte à partir de la forme fermée transparente en appliquant un champ électrique (0,8V). La commutation inverse est également possible thermiquement ou en appliquant un potentiel opposé. En parallèle, la structure cristallographique des deux formes est déterminée par diffraction des rayons X. En forme fermée, les auteurs reportent une structure très contrainte autour du carbone asymétrique de la fonction Box lié à la jonction éthylénique. La partie indoline de la molécule est quasi planaire de même que la partie aromatique de la molécule. Un angle d'environ 87° est mesuré entre ces deux plans. En revanche, la structure en forme ouverte est planaire depuis l'indoline jusqu'au substituant diméthylamino du fait de l'hybridation  $sp^2$  du carbone de la liaison iminium.

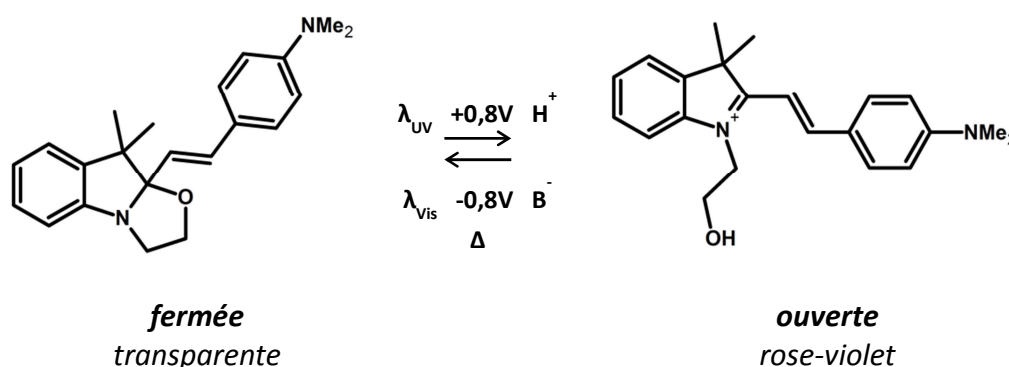


Figure 12: Structure et processus de commutation du composé Box-diméthylaminophényle

En 1998, le photochromisme en solution de ce même composé est démontré avec les travaux de Sertova *et al.*<sup>38</sup>. Les auteurs montrent qu'en solution la forme fermée absorbe dans l'UV et que l'ouverture du cycle oxazolidine a lieu sous irradiation à 254 nm. La réaction photochimique a été menée dans l'acétonitrile, l'éthanol et le chlorobenzène. Après une minute d'irradiation les expériences ont montré que 100 fois plus de forme fermée était convertie en forme ouverte dans le chlorobenzène que dans les autres solvants. En irradiant dans le visible (514 nm), il est montré que la bande d'absorption de la forme ouverte décroît légèrement, ce qui laisse supposer que la fermeture de la Box est possible photochimiquement. Les auteurs rapportent également que ce composé est sensible à la présence d'acide. En effet, en ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à une solution dans l'éthanol, on obtient une solution de forme ouverte colorée, démontrant alors le comportement acidochromique des composés Box, réversible par ajout de base.

### 1.3.3 Les composés Box et l'optique non linéaire

Par la suite les propriétés de commutation de ces systèmes moléculaires ont trouvé un intérêt dans le domaine de l'optique non linéaire (ONL). En effet, le composé de la Figure 12 en forme ouverte possède un groupement diméthylamino qui est fortement donneur d'électrons, alors que la liaison iminium a un caractère attracteur. Ces deux fonctions étant conjuguées *via* un système aromatique, le système est de type donneur-accepteur (*push-pull*) ce qui constitue un bon candidat dans le cadre de la génération de seconde harmonique.<sup>39</sup> En forme fermée, il n'y a plus de groupement accepteur et l'activité de cette forme en ONL est donc très faible. De ce fait, les composés Box peuvent être utilisés comme commutateurs ONL activables par un stimulus électrique, lumineux ou chimique, ayant des applications possibles dans le domaine des télécommunications.

Basés sur ces considérations et sur le principe des composés Box, un certain nombre de travaux ont été initiés afin de développer des composés activables actifs en ONL. Dans ses travaux de thèse<sup>40</sup> de 2003, L. Sanguinet rapporte la synthèse et les propriétés ONL de nombreux composés en série indolino-, benzimidazo-, et benzothiazolooxazolidine. On trouve également le comportement photochromique des molécules de type indolinoxazolidine, les deux autres séries étant rapportées comme sensible aux solvants protiques et leur réactivité photochimique n'a donc pas été reportée. Ces travaux ont donné lieu à des publications dans lesquelles il est fait mention qu'après ouverture de la fonction Box sous irradiation dans l'UV, il est possible de refermer photochimiquement celle-ci en utilisant une longueur d'onde d'irradiation dans le visible<sup>29,31</sup>. Il est également fait état d'un facteur 30 entre les activités ONL des formes fermée et ouverte du composé Box-diméthylaminophényle<sup>41</sup>, caractérisées par le tenseur d'hyperpolarisabilité  $\beta$ . Ces travaux ont également donné lieu à une rationalisation des propriétés d'optique linéaire et non linéaire par des calculs de chimie quantique, lesquels sont davantage détaillés dans l'introduction du chapitre 2.

Plus récemment, les propriétés de commutation<sup>30</sup> ainsi que les propriétés ONL<sup>42</sup> d'une Box substituée par un thiométhyle-bithiophène (Figure 13) ont été rapportées. L'ouverture photochimique de la fonction Box est alors plus lente que ce qui a été observée pour la Box-diméthylaminophényle et possible uniquement à 254 nm dans l'acétonitrile. De même, la réaction de fermeture de la Box n'est pas possible par voie thermique ni photochimique. Les propriétés ONL de ce composé substitué -Me ou -NO<sub>2</sub> sur la fonction indole ont également été rapportées dans une publication de 2017, où les résultats sont rationalisés par des calculs de chimie quantique.<sup>43</sup>

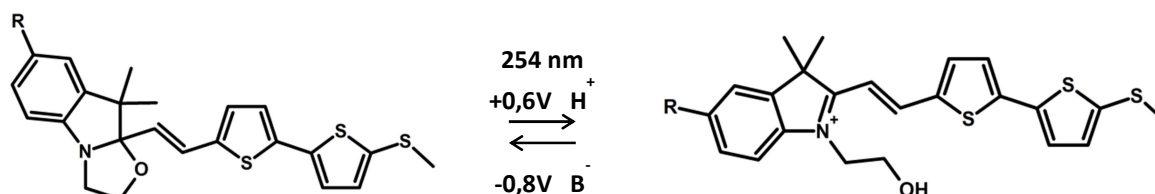


Figure 13: Structure et processus de commutation du composé Box-thiométhyle-bithiophène



### 1.3.4 Composé biphotochrome

Afin d'étendre le nombre d'états de commutation accessibles, un composé Box lié à une entité dithiénylène (DTE) a été synthétisé et reporté en 2010 par Sevez *et al.*<sup>44</sup> En se basant sur la commutation photochimique des fonctions Box et DTE, 4 états de commutation étaient alors accessibles uniquement par voie photochimique dans le chlorobenzène. Les fonctions Box et DTE sont alors adressables sélectivement selon la longueur d'onde d'irradiation. La fonction Box est ouverte par irradiation à 254 nm tandis que l'on obtient la forme cyclisée du DTE à 313 nm (réversible dans le visible). Dans des travaux de 2014, Szalóki *et al.*<sup>45</sup> font mention pour la première fois de l'isomérisation photochimique *trans-cis* de la jonction éthylénique entre les photochromes Box et DTE. Ce procédé de commutation étend alors à 8 le nombre d'états de commutation possibles pour cette molécule. Les propriétés d'optique non linéaire de ce composé ont également été décrites et ces résultats ont été complétés par des calculs de chimie quantique<sup>46-49</sup>.

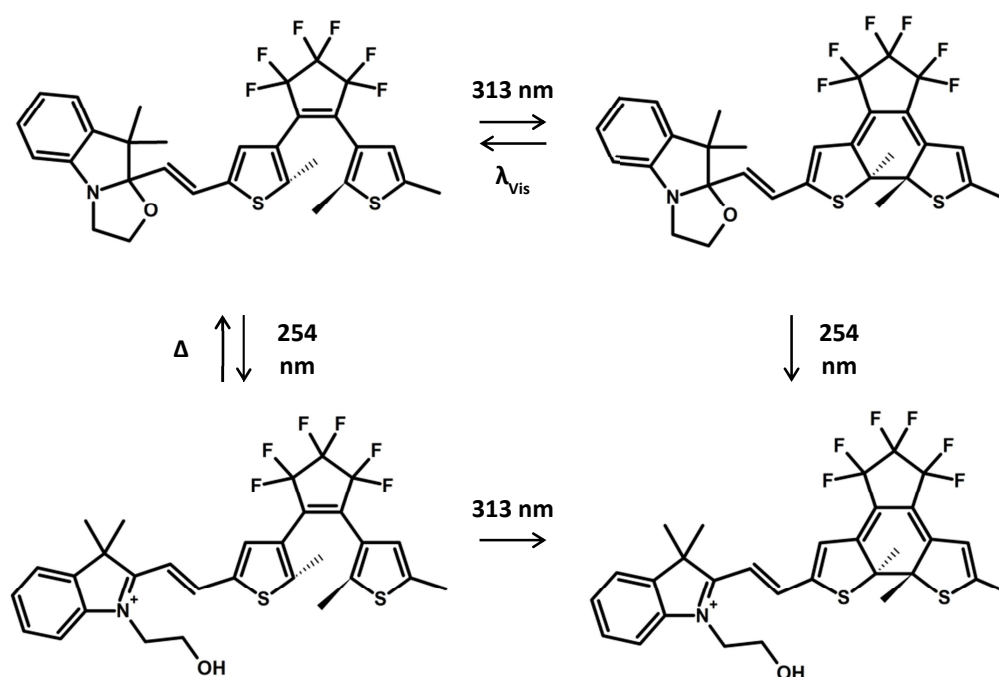


Figure 14: Etats de commutation et structure du composé Box-DTE

### 1.3.5 Autres applications et fluorescence

En 2013, Sheng *et al.*<sup>50</sup> ont mis en évidence des propriétés hydrochromiques pour certains composés Box. La présence d'eau permet l'ouverture du cycle oxazolidine dans l'éthanol, colorant ainsi la solution à l'image de l'ajout d'acide qui a déjà été évoqué. Les auteurs tirent profit de ce phénomène dans le but de mettre au point une méthode d'impression par jet d'eau. Un substrat papier complexe est mis au point, lequel comprend notamment une couche de matrice polymère (PEG) contenant du composé hydrochrome. A l'origine blanc, l'impression se fait à l'aide d'une imprimante dont l'encre

est remplacée par de l'eau qui colore le papier. L'intérêt de ce dispositif est que l'impression est réversible thermiquement. En effet, en chauffant à 70°C, le composé Box se referme et le papier redevient blanc, ce cycle pouvant être répété un certain nombre de fois. L'impression est donc monochromatique mais la couleur du colorant peut être ajustée selon la substitution du groupement aromatique.

Les systèmes Box en formes fermée et ouverte ont une structure électronique tout à fait différente ce qui se traduit notamment par le décalage des bandes d'absorption. Ainsi, ces deux états de commutation doivent également présenter deux spectres d'émission différents, ce qui peut potentiellement faire de la fonction Box un interrupteur moléculaire fluorescent. Trois études basées sur la commutation à la fois de la fluorescence et du spectre d'absorption rapportent des composés Box dans le but de détecter des ions cyanures<sup>51</sup> (CN<sup>-</sup>), l'enzyme  $\beta$ -galactase<sup>52</sup> ou encore des thiophénols<sup>53</sup> en solution. On trouve également dans la littérature la caractérisation du spectre d'émission de la Box-thiométhylbithiophène<sup>42</sup> et les propriétés de fluorescence induite par agrégation d'un composé Box-tetraphényléthène<sup>54</sup> (TPE). Une revue de l'ensemble de ces travaux est détaillée en introduction du chapitre 4.

## 2 PRESENTATION DU SUJET

Dans le contexte scientifique décrit précédemment, les résultats présentés dans ce manuscrit tentent d'approfondir la connaissance et la compréhension des systèmes moléculaires comportant une fonction Box. Pour cela et afin de décrire les différentes voies de commutation chimiques et photochimiques des Box ainsi que leurs propriétés optiques (absorption et émission), une approche expérimentale est réalisée avec les méthodes d'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de spectrophotométrie UV-Visible pour le suivi des différentes réactions chimiques et photochimiques mises en jeu. Les spectres d'émission des composés étudiés seront obtenus par spectroscopie de fluorescence. La seconde approche consiste en une étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le but de rationaliser les observations expérimentales faites en amont.

### 2.1 Apport de la Résonance Magnétique Nucléaire pour le photochromisme

Parmi les techniques d'analyses chimiques les plus répandues de nos jours, la RMN fait également partie des plus polyvalentes. En phase liquide, cette méthode permet en général de résoudre la structure moléculaire d'un soluté, et trouve donc des applications tant en synthèse organique qu'en biologie structurale<sup>55</sup>.

Les travaux de thèses présentés ici ont été réalisés au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR - UMR 8516) au sein de la Faculté de Pharmacie de Lille (Université de Lille - Droit et Santé). Des méthodes de caractérisation de composés organiques photochromes par RMN y sont développées depuis la fin des années 90 et ont permis des collaborations scientifiques fructueuses notamment dans le cadre du Groupement de Recherche International « *Photoswitchable Organic Molecular Systems and Devices* » (GDRI PHENICS).

Le photochromisme repose sur la conversion de molécules entre plusieurs états, ce qui implique des modifications structurales de ladite molécule. La caractérisation de la structure des différents états de commutation est alors cruciale et peut être réalisée par RMN<sup>56</sup>. A ces fins, différents montages expérimentaux ont été mis au point au sein du laboratoire. Premièrement, un banc d'irradiation constitué d'une lampe haute puissance et d'un support pour échantillon thermorégulé permet d'irradier un tube RMN à une longueur d'onde sélectionnée à l'aide de filtres interférentiels. L'échantillon est placé un certain temps sous le faisceau de la lampe puis amené jusqu'au spectromètre RMN afin de déterminer l'évolution des espèces présentes en solution. Ensuite, un second montage expérimental consiste en une lampe dont le faisceau est focalisé sur l'entrée d'une fibre optique. L'autre extrémité de la fibre irradie directement l'échantillon en l'introduisant dans le piston d'un tube de type Shigem. Ce montage permet alors d'irradier directement la solution à l'intérieur du spectromètre. On parle alors d'irradiation *in situ*. L'avantage de cette méthode est de pouvoir réaliser une irradiation continue qui est suivie au cours du temps en enregistrant des spectres RMN *on line*. Il est également possible de réguler en température les expériences menées

sur une gamme assez large allant de -60 à +80°C, ce qui permet notamment, à basse température, de ralentir les réactions thermiques et ainsi stabiliser les espèces fugitives.

La RMN étant une méthode quantitative, le suivi au cours du temps d'une réaction permet d'obtenir l'évolution des concentrations de chaque espèce en solution. Dans ce cas il est possible d'étudier la cinétique de la réaction et d'en déduire ou proposer le mécanisme<sup>57</sup>.

Ces méthodes ont permis d'identifier les différents états de commutation de nombreux photochromes, ainsi que de caractériser la cinétique des réactions photochimiques ou thermiques associées telle que dans le cas des chromènes<sup>58</sup>, spiropyranes<sup>59</sup>, spirooxazines<sup>60</sup>, dithiényléthènes<sup>61</sup>, hexaarylbiimidazoles<sup>62</sup>, ou encore plus récemment des vinylidiène-naphtofuranes.<sup>63</sup> Les méthodes décrites plus haut ont également permis l'attribution de la structure des différents états du composé biphotochrome hybride Box-DTE.<sup>44,45,49</sup> C'est donc sur cette expertise que repose l'étude expérimentale décrite tout au long de ce manuscrit.

## 2.2 Le photochromisme et la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT)

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, le monde de la physique venait de découvrir l'existence de l'électron<sup>64</sup> auquel il était impossible d'appliquer les lois de la physique classique<sup>65</sup>. Le comportement des particules atomiques est en effet régi par les lois de la physique quantique, qui pour un système moléculaire consiste généralement à résoudre l'équation de Schrödinger<sup>66</sup> non dépendante du temps :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

où H est l'opérateur hamiltonien, E l'énergie du système qui est valeur propre de H, et  $|\psi\rangle$  l'état propre correspondant.  $\psi$  est la fonction d'onde du système et dépend des coordonnées des noyaux atomiques et des électrons. La résolution exacte de cette équation est impossible pour des systèmes de plus d'un électron. Un certain nombre de méthodes de calculs et d'approximations permettant d'appliquer ce modèle à des systèmes plus conséquents ont été développées au cours du siècle dernier. Parmi celles-ci, la plus courante est l'approximation de Born-Oppenheimer<sup>67</sup>, qui consiste à considérer les noyaux comme des atomes fixes par rapport aux électrons. La masse de ces derniers étant bien plus faible, leur mouvement est alors bien plus rapide. On résout alors l'équation de Schrödinger avec la fonction d'onde  $\psi_{el}$  qui ne dépend que de la position des électrons.

Un grand nombre de théories de chimie quantique sont basées sur cette approximation, et parmi les plus utilisées, on trouve la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité<sup>68,69</sup> (DFT, de l'anglais *Density Functional Theory*). Celle-ci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger non pas en se basant sur une fonction d'onde, mais sur la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume, ce qui correspond à la densité électronique  $\rho$ . Les électrons sont donc considérés dans leur ensemble comme un nuage électronique. L'intérêt de cette méthode est de réduire le nombre de variables puisque  $\rho$  ne dépend que des trois coordonnées de l'espace (x,y,z).

L'essor de cette théorie est assez récent puisque les développements des premiers programmes codant celle-ci ont vu le jour dans les années 90. Par ailleurs, la contribution de W. Kohn pour ses

travaux sur la Théorie de la Fonctionnelle Densité n'a été récompensée d'un prix Nobel qu'en 1998. A présent, cette méthode constitue un outil efficace et accessible à tous permettant de rationaliser les résultats de travaux expérimentaux.

La DFT est une méthode de choix pour l'étude de composés photochromes et elle est déjà largement employée dans ce domaine. On trouve ainsi fréquemment des calculs de DFT et de son équivalent dépendant du temps, la TD-DFT<sup>70</sup> (*Time Dependent Density Functional Theory*) dans des publications étudiant le comportement de composés photochromiques. Cette méthode de calcul est particulièrement performante pour l'optimisation de la géométrie de molécules organiques, ce qui permet d'avoir accès *in silico* à la structure moléculaire des différents états de commutation d'un photochrome dans l'état fondamental. A partir de ces géométries, les énergies de ces états sont calculées, permettant de mettre en lumière la stabilité relative de chacun. Les propriétés optiques des composés étudiés peuvent être calculées par TD-DFT. Cette méthode permet notamment de calculer le spectre d'absorption électronique qui est généralement en bon accord avec les données expérimentales lorsque des fonctionnelles corrigées à longue portée<sup>71</sup> sont considérées. A partir de ces calculs, on peut en déduire la nature des transitions électroniques et ainsi rationaliser, par exemple, l'effet de la substitution sur la coloration de composés photochromes. Enfin, il est également possible par TD-DFT d'optimiser la structure d'une molécule à l'état excité. Cela permet alors d'apporter des informations sur le mécanisme des réactions photochimiques en jeu lors de la commutation de photochromes ainsi que sur leur spectre d'émission<sup>72</sup>. Dans le cadre de cette théorie, il est également possible de déterminer les propriétés d'optique non linéaire de composés en utilisant une fonctionnelle d'échange-corrélation adaptée, ce qui n'est pas traité dans le présent travail de thèse.

### 2.3 Plan du manuscrit

C'est dans ce contexte bibliographique et scientifique que s'inscrit le présent manuscrit, qui rapporte l'étude détaillée de la structure, des propriétés et du mécanisme de réaction d'un système moléculaire commutable par le biais de la RMN comme méthode d'analyse et de la DFT comme méthode de calcul.

Cet ouvrage se compose de quatre chapitres. Les études expérimentales et théoriques des composés Box liés à un groupement thiényne diversement substitué (Box Simples) se trouvent respectivement en chapitre 1 et 2. Dans le premier chapitre, nous cherchons à déterminer les stimuli permettant de commuter efficacement ces composés entre les différents états de commutation. En particulier, nous utiliserons une irradiation lumineuse à différentes longueurs d'onde ainsi que divers stimuli chimiques. Dans le second chapitre, les différents états du système seront modélisés par calculs DFT et TD-DFT afin de caractériser leurs structures géométriques et électroniques ainsi que leurs propriétés spectroscopiques.

Dans le chapitre 3, la même démarche couplant résultats expérimentaux et calculs théoriques sera utilisée pour des composés comportant deux fonctions Box reliées par un pont aromatique (BiBox). Dans un premier temps, nous étudierons expérimentalement le comportement de ces systèmes sous

l'effet de différents stimuli, tout en mettant en parallèle l'influence du groupement aromatique. La méthodologie de calcul développée en chapitre 2 sera ensuite appliquée à ces systèmes.

Les spectres d'émission de certains composés Box Simples et Bibox seront présentés et discutés dans le chapitre 4. Chaque état de conversion stable thermiquement sera étudié et leur rendement quantique de fluorescence sera rapporté.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus sera synthétisé et mis en perspective dans la conclusion générale du manuscrit.

### 3 BIBLIOGRAPHIE

1. Verhoeven, J. W. Glossary of terms used in photochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry* **68**, 2223–2286 (1996).
2. Chapter 1: Phenomena Involving a Stimulated Colour Change. in *Chromic Phenomena* 9–140 (2010)
3. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. (Springer US, 2002).
4. Chen, Q., Sheng, L., Du, J., Xi, G. & Zhang, S. X.-A. Photooxidation of oxazolidine molecular switches: uncovering an intramolecular ionization facilitated cyclization process. *Chem. Commun.* **54**, 5094–5097 (2018).
5. Görner, H. & Kuhn, H. J. Cis-Trans Photoisomerization of Stilbenes and Stilbene-Like Molecules. in *Advances in Photochemistry* 1–117 (Wiley-Blackwell, 2007).
6. Dias, A. R. *et al.* Enthalpies of formation of cis-azobenzene and trans-azobenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **24**, 439–447 (1992).
7. Waldeck, D. H. Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chem. Rev.* **91**, 415–436 (1991).
8. Vetráková, Ľ. *et al.* The absorption spectrum of cis-azobenzene. *Photochem. Photobiol. Sci.* **16**, 1749–1756 (2017).
9. Yager, K. G. & Barrett, C. J. Chapter 17: Azobenzene Polymers as Photomechanical and Multifunctional Smart Materials. in *Intelligent Materials* 424–446 (2007).
10. Simeth, N. A., Crespi, S., Fagnoni, M. & König, B. Tuning the Thermal Isomerization of Phenylazaindole Photoswitches from Days to Nanoseconds. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 2940–2946 (2018).
11. Crano, J. C., Flood, T., Knowles, D., Kumar, A. & Van Gemert, B. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses. *Pure and Applied Chemistry* **68**, 1395–1398 (1996).
12. Nakamura, S. & Irie, M. Thermally irreversible photochromic systems. A theoretical study. *J. Org. Chem.* **53**, 6136–6138 (1988).
13. Irie, M. & Mohri, M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. *J. Org. Chem.* **53**, 803–808 (1988).
14. Irie, M. Photochromism of diarylethene single molecules and single crystals. *Photochemical & Photobiological Sciences* **9**, 1535–1542 (2010).
15. Yokoyama, Y. Fulgides for Memories and Switches. *Chem. Rev.* **100**, 1717–1740 (2000).
16. Heller, H. G. & Oliver, S. Photochromic heterocyclic fulgides. Part 1. Rearrangement reactions of (E)- $\alpha$ -3-furylethylidene(isopropylidene)succinic anhydride. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **0**, 197–201 (1981).
17. Shirif, M. A., Medhat, M., El-Zaiat, S. Y., Fayad, A. M. & Moustafa, F. A. Optical Properties of Silver Halide Photochromic Glasses Doped with Cobalt Oxide. *Silicon* **10**, 219–227 (2018).
18. Smith, G. P. Photochromic glasses: Properties and applications. *J Mater Sci* **2**, 139–152 (1967).

19. *Molecular Switches*. **1**, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011).
20. Irie, M. Photochromic Diarylethenes for Optical Data Storage Media. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **227**, 263–270 (1993).
21. Roke, D., Wezenberg, S. J. & Feringa, B. L. Molecular rotary motors: Unidirectional motion around double bonds. *PNAS* 201712784 (2018).
22. Murakami, H., Kawabuchi, A., Matsumoto, R., Ido, T. & Nakashima, N. A Multi-Mode-Driven Molecular Shuttle: Photochemically and Thermally Reactive Azobenzene Rotaxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15891–15899 (2005).
23. Zhang, X., Hou, L. & Samorì, P. Coupling carbon nanomaterials with photochromic molecules for the generation of optically responsive materials. *Nature Communications* **7**, 11118 (2016).
24. Pang, S.-C. *et al.* Photoswitchable fluorescent diarylethene in a turn-on mode for live cell imaging. *Chem. Commun.* **48**, 3745–3747 (2012).
25. Nevskiy, O. *et al.* Fluorescent Diarylethene Photoswitches—A Universal Tool for Super-Resolution Microscopy in Nanostructured Materials. *Small* **14**, 1703333
26. Sydor, A. M., Czymmek, K. J., Puchner, E. M. & Mennella, V. Super-Resolution Microscopy: From Single Molecules to Supramolecular Assemblies. *Trends in Cell Biology* **25**, 730–748 (2015).
27. Carroll, E. C. *et al.* Two-photon brightness of azobenzene photoswitches designed for glutamate receptor optogenetics. *PNAS* **112**, E776–E785 (2015).
28. Lin, W.-C. *et al.* A comprehensive optogenetic pharmacology toolkit for in vivo control of GABAA receptors and synaptic inhibition. *Neuron* **88**, 879–891 (2015).
29. Mançois, F. *et al.* Two-Way Molecular Switches with Large Nonlinear Optical Contrast. *Chemistry - A European Journal* **15**, 2560–2571 (2009).
30. Szalóki, G. *et al.* Indolinoxazolidine: A Versatile Switchable Unit. *J. Phys. Chem. B* **119**, 307–315 (2015).
31. Sanguinet, L. *et al.* Acido- and Phototriggered NLO Properties Enhancement. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11139–11150 (2005).
32. Boehmke, G. & Schmitt, E. Beta-hydroxyalkylated hydrazone dyestuffs. (1974).
33. Schmitt, E. Indolenine dyestuffs. (1975).
34. Schmitt, E. Dihydroindoles and indolenine dyestuffs. (1976).
35. Zaitseva, E. L. *et al.* Preparation of N-methacryloxyethyl derivatives of spiropyran of the indoline series. *Chem Heterocycl Compd* **9**, 1233–1239 (1973).
36. Szalóki, G. & Sanguinet, L. Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *J. Org. Chem.* **80**, 3949–3956 (2015).
37. 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. *Chemistry Letters* **16**, 711–714 (1987).



- 
38. Sertova, N., Nunzi, J.-M., Petkov, I. & Deligeorgiev, T. Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **112**, 187–190 (1998).
39. Oudar, J. L. & Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics* **66**, 2664–2668 (1977).
40. Sanguinet, L. Les benzazolo-oxazolidines : nouveaux composés photochromiques dédiés aux applications ONL. (Bordeaux 1, 2003).
41. Szalóki, G. & Sanguinet, L. Properties and Applications of Indolinoxazolidines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. in *Photon-Working Switches* 69–91 (Springer, Tokyo, 2017).
42. Bondu, F. *et al.* Huge Electro-/Photo-/Acidoinduced Second-Order Nonlinear Contrasts From Multiaddressable Indolinoxazolodine. *J. Phys. Chem. B* **119**, 6758–6765 (2015).
43. Pielak, K. *et al.* Second-Order Nonlinear Optical Properties of Multiaddressable Indolinoxazolidine Derivatives: Joint Computational and Hyper-Rayleigh Scattering Investigations. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1851–1860 (2017).
44. Sevez, G. *et al.* Photochromic performance of a dithienylethene–indolinoxazolidine hybrid. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 131–135 (2010).
45. Szalóki, G., Sevez, G., Berthet, J., Pozzo, J.-L. & Delbaere, S. A Simple Molecule-Based Octastate Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13510–13513 (2014).
46. Jacquemin, D., Perpète, E. A., Maurel, F. & Perrier, A. Photochromic properties of a dithienylethene–indolinoxazolidine switch: A theoretical investigation. *Computational and Theoretical Chemistry* **963**, 63–70 (2011).
47. Bondu, F. *et al.* Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Dithienylethene–Indolinoxazolidine Hybrid: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. *Chemistry – A European Journal* **21**, 18749–18757 (2015).
48. Quertinmont, J., Champagne, B., Castet, F. & Hidalgo Cardenuto, M. Explicit versus Implicit Solvation Effects on the First Hyperpolarizability of an Organic Biphotochrome. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5496–5503 (2015).
49. Hadj Mohamed, S., Quertinmont, J., Delbaere, S., Sanguinet, L. & Champagne, B. Assessing the Structure of Octastate Molecular Switches Using <sup>1</sup>H NMR Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1800–1808 (2018).
50. Sheng, L. *et al.* Hydrochromic molecular switches for water-jet rewritable paper. *Nature Communications* **5**, 3044 (2014).
51. Kim, C. Y., Park, S. & Kim, H.-J. Indocyanine based dual optical probe for cyanide in HEPES buffer. *Dyes and Pigments* **130**, 251–255 (2016).
52. Na, S.-Y. & Kim, H.-J. Fused oxazolidine-based dual optical probe for galactosidase with a dramatic chromogenic and fluorescence turn-on effect. *Dyes and Pigments* **134**, 526–530 (2016).
53. Yin, G. *et al.* A novel fluorescence turn-on probe for the selective detection of thiophenols by caged benzoaxazolidinoindocyanine. *RSC Adv.* **7**, 46148–46154 (2017).
54. Qi, Q. *et al.* A TPE-oxazoline molecular switch with tunable multi-emission in both solution and solid state. *RSC Adv.* **3**, 16986–16989 (2013).
-

55. Marion, D. An Introduction to Biological NMR Spectroscopy. *Mol Cell Proteomics* **12**, 3006–3025 (2013).
56. Delbaere, S. NMR Spectroscopy to Investigate Switching Reactions. in *Photon-Working Switches* 301–319 (Springer, Tokyo, 2017). doi:10.1007/978-4-431-56544-4\_15
57. Delbaere, S., Vermeersch, G. & Micheau, J.-C. Quantitative analysis of the dynamic behaviour of photochromic systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **12**, 74–105 (2011).
58. Delbaere, S. *et al.* Kinetic and structural studies of the photochromic process of 3H-naphthopyrans by UV and NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **0**, 1153–1158 (1998).
59. Zakharova, M. I. *et al.* Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors. *Photochemical & Photobiological Sciences* **9**, 199 (2010).
60. Delbaere, S., Bochu, C., Azaroual, N., Buntinx, G. & Vermeersch, G. NMR studies of the structure of the photoinduced forms of photochromic spironaphthoxazines. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **0**, 1499–1502 (1997).
61. Delbaere, S., Vermeersch, G., Frigoli, M. & Mehl, G. H. Controlled Conversion of Isomers in a Hybrid Biphotochromic System. *Organic Letters* **8**, 4931–4934 (2006).
62. Delbaere, S. *et al.* Insights into the recombination of radical pairs in hexaarylbiimidazoles. *Chem. Commun.* **49**, 5841–5843 (2013).
63. Sousa, C. M., Berthet, J., Delbaere, S. & Coelho, P. J. Synthesis of Polycyclic Spironaphthofuran Derivatives by Acid-Catalyzed Domino Reaction of 2-Naphthols with Tetraarylbut-2-yne-1,4-diols. *European Journal of Organic Chemistry* **2018**, 3291–3297
64. F.R.S, J. J. T. M. A. XL. Cathode Rays. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **44**, 293–316 (1897).
65. Broglie, L. D. Recherches sur la théorie des Quanta. *Ann. Phys.* **10**, 22–128 (1925).
66. Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* **384**, 489–527
67. Born, M. & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484
68. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
69. Kohn, W. & Sham, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **137**, A1697–A1705 (1965).
70. Runge, E. & Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).
71. Jacquemin, D., Wathelet, V., Perpète, E. A. & Adamo, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. (2009)
72. Adamo, C. & Jacquemin, D. The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 845–856 (2013).





---

**Chapitre 1 :**  
Processus et états de commutation des Box  
simples par spectroscopies RMN et UV-Vis



## 1 INTRODUCTION

Les composés présentés dans ce chapitre ont été synthétisés par G. Szalóki et L. Sanguinet au Laboratoire Moltech-Anjou de l'Université d'Angers<sup>1</sup>. Ces molécules, appelées ici Box simples, se composent d'une fonction Box liée à un thiophène (substitué -H, -Me et -Br) par un pont éthylénique (Figure 1-1).



9,9-diméthyl-10-[(2-thiényl)-2-éthényl]indolino[2,1-b]oxazolidine

3,3-diméthyl-2-(p-diméthylaminostyryl)indolino[2,1-b]oxazolidine

Figure 1-1 : Structure des Box simples (gauche) et de la diméthylamino-phényle Box (droite)

Des composés similaires comprenant une fonction Box liée à un groupement diméthylamino-phényle par une double-liaison ont déjà été reportés<sup>2,3</sup>. Il a été montré que ces espèces sont commutées en présence d'acide ou sous irradiation à 254 nm par ouverture du cycle oxazolidine. Les formes ouvertes alors obtenues sont refermées par ajout de base, ou sous irradiation dans le visible. La seule fonction Box permet donc d'obtenir une entité commutable entre deux états : fermé et ouvert. Un important effet du solvant sur l'ouverture photochimique de la fonction Box a également été reporté. La réaction d'ouverture de cycle photochimiquement est possible dans l'acétonitrile mais bien plus rapide en solvant chloré tel que le chlorobenzène. C'est pourquoi, toutes les études qui suivront seront réalisées dans l'acétonitrile et dans le chloroforme.

D'autre part, dans ces mêmes travaux publiés, l'intérêt de la double liaison entre la Box et le substituant aromatique n'est que très peu développé. Or, cette fonction peut également être utilisée comme commutateur moléculaire comme cela a déjà été fait pour les composés en série stilbene<sup>4</sup>. En effet, dans la plupart des cas, une jonction éthylénique est stable en isométrie *trans*, mais il est possible de la convertir photochimiquement en isomère *cis*. Dans le cas de composés Box, ce procédé de commutation a déjà été mis à profit dans le cas du couplage avec une entité commutable de type dithiényléthène<sup>5</sup>. Une fois la fonction Box ouverte, l'irradiation du produit sur sa bande d'absorption dans le visible (546 nm) permet d'isomériser la jonction éthylénique en *cis*. La réactivité de cette double liaison peut alors être fortement influencée par le composé aromatique qui lui est lié. C'est pourquoi ici, on s'intéresse au thiophène substitué afin d'étudier l'influence ou non de substituants faiblement donneurs (-H et -Me) ou d'atome lourd (-Br).

Puisque les Box simples possèdent une jonction éthylénique et un groupement Box, tous deux commutables entre deux états, on peut obtenir 4 ( $2^2$ ) états de commutations. Le but de cette étude sera de caractériser chacun des états possibles et de déterminer quels stimuli sont appropriés afin

d'activer sélectivement l'une des deux fonctions. Pour cela, l'influence de la modulation du pH en solution par ajout d'acide/base, l'influence d'une irradiation dans l'UV ainsi que dans le visible et enfin la présence d'eau en solution seront étudiées pour les trois dérivés, par RMN et spectroscopie UV-visible.

Les deux états de commutation accessibles (Figure 1-2) par activation de la fonction Box sont ici appelés « fermé » et « ouvert » et les initiales « C » et « O » y font respectivement référence (Closed et Open). En ce qui concerne l'isomérisation de la fonction éthylénique, on réfère simplement la nature de l'état en fonction de l'isomérisation *trans* ou *cis*<sup>6</sup> de la double liaison. On définit alors les quatre formes de commutation sous les noms **Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**.

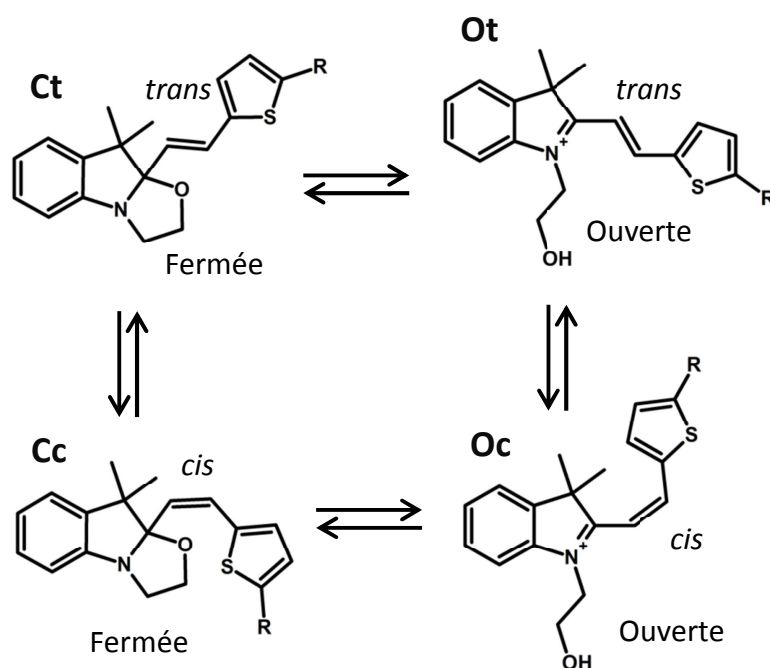


Figure 1-2: Représentation des quatre états de commutations possibles pour les Box simples.

En RMN, les protons d'une double liaison éthylénique en isomérisation *trans* sont couplés avec une constante de couplage de 14 à 20 Hz, tandis qu'en isomérisation *cis*, la valeur se situe entre 6 et 12 Hz. La mesure de cette constante sur les deux doublets des protons 9 et 10 servira donc de sonde pour déterminer la nature de l'isomérisation.

Pour ce qui est de l'état de l'oxazolidine fermé ou ouvert, il a déjà été reporté que les signaux des méthylènes 5 et 6 passent de multiplets peu résolus à deux triplets, lors de l'ouverture de cycle. De même, les méthyles 7 et 8 deviennent isochrones suite au changement d'hybridation du carbone asymétrique ( $sp^3 \rightarrow sp^2$ ). Ces deux fortes variations permettront de caractériser l'ouverture ou la fermeture du cycle oxazolidine.

Les trois composés étudiés, appelés Box-H, Box-Me et Box-Br se présentent à l'état solide, sous la forme d'une poudre jaune-brun qui une fois solubilisée dans l'acétonitrile- $d_3$  ou dans le chloroforme- $d$  donne une solution claire et transparente dont les spectres RMN  $^1H$  sont reportés en Figure 1-3 et Figure 1-4 respectivement.



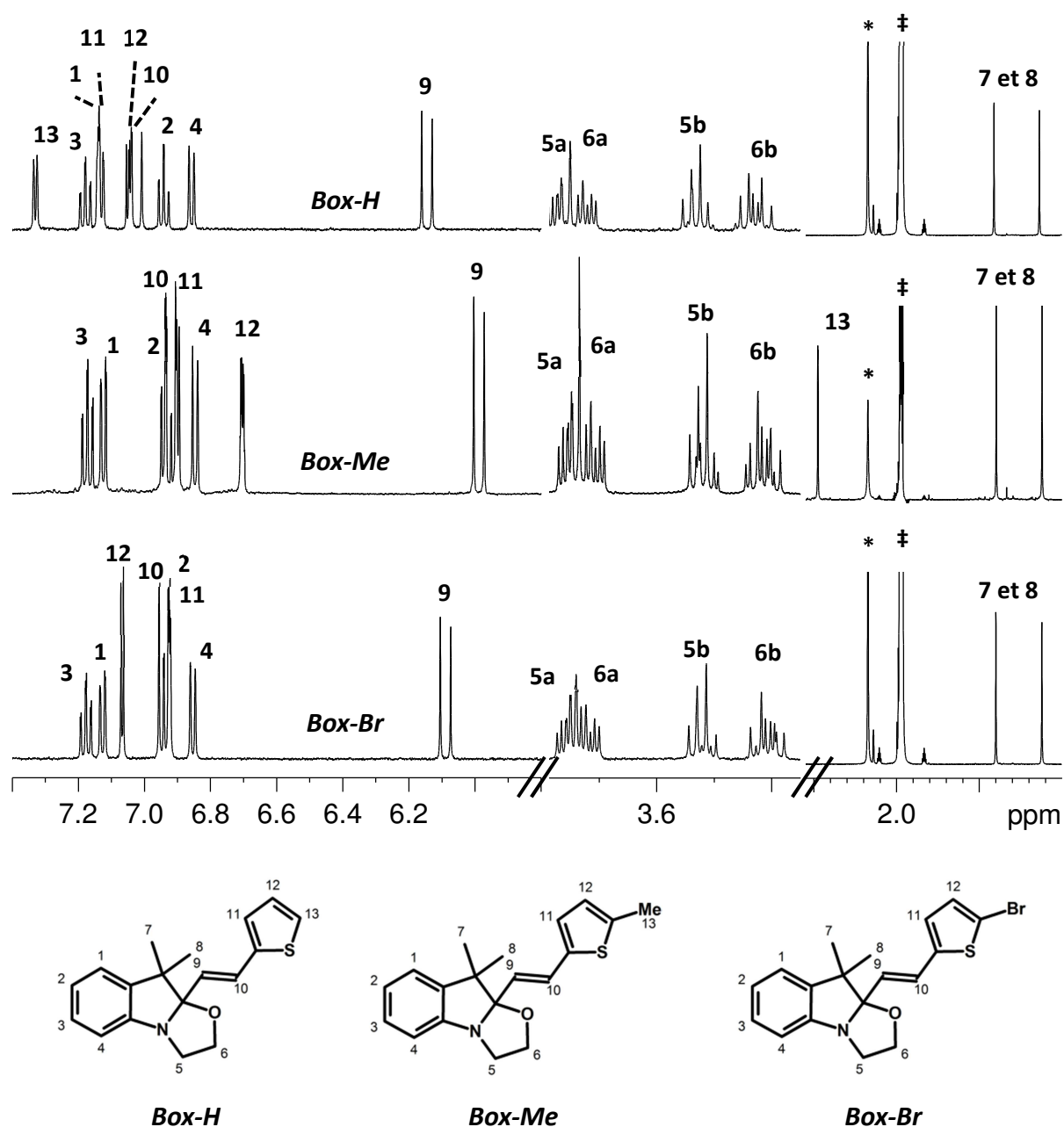


Figure 1-3: Spectres RMN  $^1\text{H}$  des *Box-H*, *-Me* et *-Br* en solution dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$ . (\*) Eau. (‡) Acétonitrile

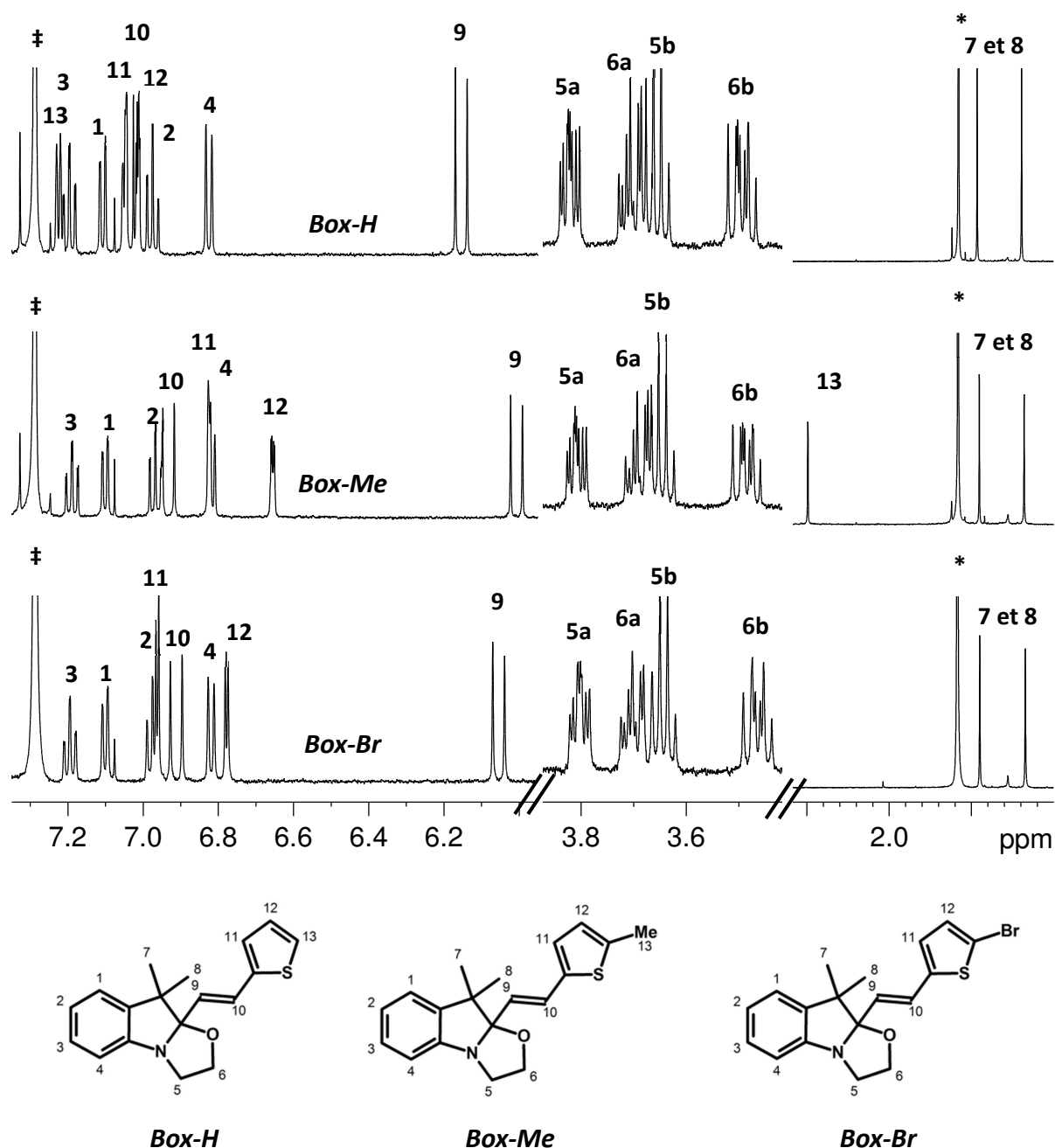


Figure 1-4: Spectres RMN  $^1\text{H}$  des *Box-H*, *-Me* et *Br* en solution dans le chloroforme- $d$ . (\*) Eau. (‡) Chloroforme.

Plusieurs signaux caractéristiques indiquent que l'espèce en présence est une Box fermée en isomérisation *trans* (**Ct** : Closed-*trans*). En prenant comme exemple la Box Simple -H dans l'acétonitrile (pour les composés substitués Me et Br, le même type de signatures spectrales est obtenu), on observe :

- 4 multiplets peu résolus entre 3,4 et 3,8 ppm intégrant pour 4 noyaux qui correspondent aux protons méthyléniques de la fonction oxazolidine en positions 5 et 6, lesquels sont très contraints pour une géométrie en forme fermée, expliquant la complexité de ces signaux.
- 2 doublets apparaissant à 6,15 et 7,03 ppm intégrant pour un proton chacun. La constante de couplage est de 15,7 Hz indiquant le couplage vicinal des protons éthyléniques en isomérisation *trans* (positions 9 et 10).

- Ces molécules possédant un carbone asymétrique, les méthyls en position 7 et 8 sont ici inéquivalents. On trouve en effet deux signaux séparés pour chaque  $-CH_3$  à 1,14 et 1,41 ppm.

- Les trois signaux des protons thiophéniques 11, 12 et 13 se trouvent dans la même gamme de déplacements chimiques que les quatre aromatiques (1, 2, 3 et 4) entre 6,8 et 7,4 ppm.

Les spectres d'absorption des Box simples dans l'acétonitrile (Figure 1-5) en forme **Ct** présentent trois bandes majoritaires dans le domaine ultraviolet : (1) une bande principale autour de 280-290 nm, (2) une secondaire autour de 230 nm et (3) une bande dans l'UV lointain (200 nm) qui n'est pas étudiée ici. Le spectre d'absorption varie très peu d'une Box à une autre dans l'acétonitrile, avec un maximum d'absorption allant de 282 à 293 nm (Tableau 1-1) et un coefficient d'absorption molaire autour de  $20 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Dans le chloroforme, les maxima d'absorption se trouvent sensiblement aux mêmes longueurs d'onde, tandis que les coefficients d'extinction molaire augmentent le long de la série  $-H < -Me < -Br$ . Dans tous les cas, la solution en isomérie **Ct** est incolore.

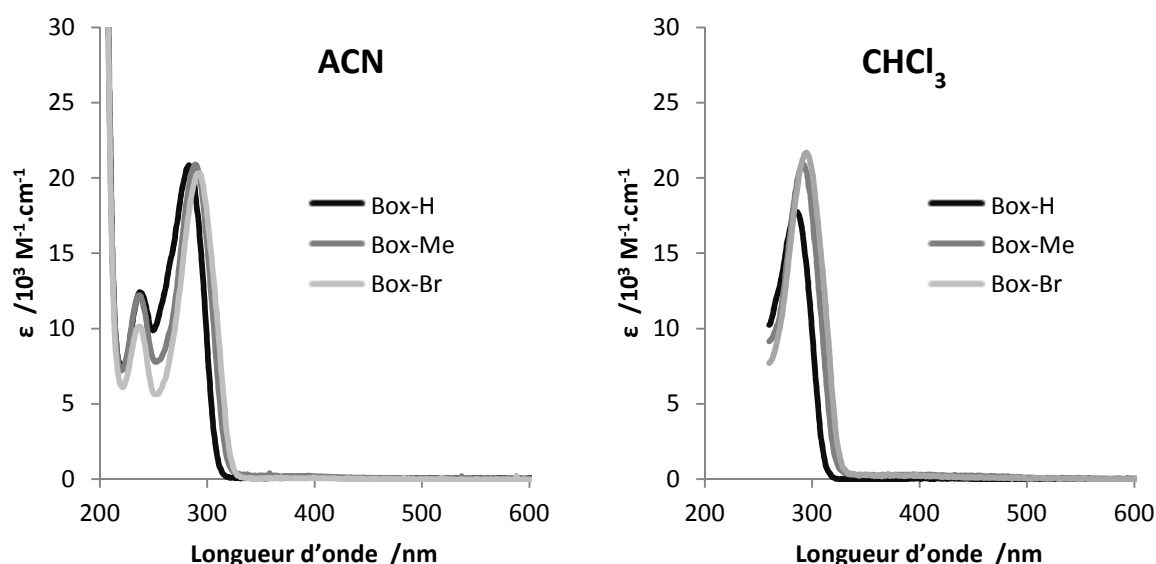


Figure 1-5: Spectres d'absorption des Box-H, -Me et -Br en forme Ct dans l'acétonitrile et le chloroforme

	Acétonitrile		Chloroforme	
	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
<b>Box-H</b>	282	20400	286	17700
<b>Box-Me</b>	290	20800	292	20900
<b>Box-Br</b>	293	20300	295	21700

Tableau 1-1: Longueur d'onde des maxima d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et coefficient d'extinction molaire correspondant ( $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ ) des trois Box simples en forme fermée et en isomérie trans (Ct)

## 2 ETUDE DES DIFFERENTES VOIES D'ACTIVATION DES COMPOSES BOX

### 2.1 Effet de la modification de pH

L'ouverture du cycle oxazolidine pouvant être activée par acide<sup>2,3</sup>, des vapeurs d'acide trifluoroacétique (TFA) sont ajoutées au composé en solution dans l'acétonitrile. La solution, incolore passe instantanément au jaune vif. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  (Figure 1-6) enregistrés avant et après acidification montrent la disparition totale des signaux de la forme initiale **Ct** et l'apparition de nouvelles résonances, quel que soit le substituant (H, Me, Br).

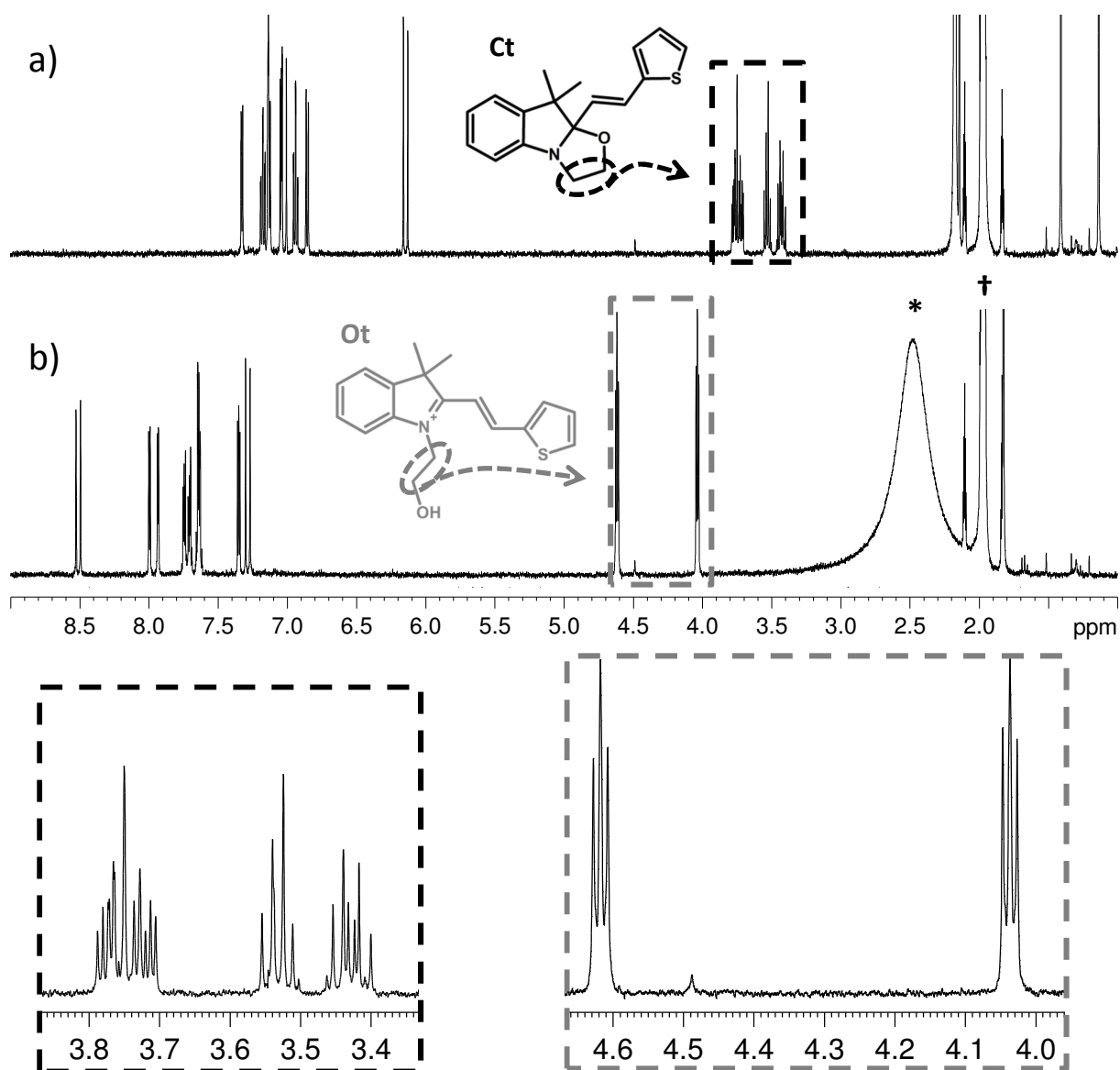


Figure 1-6: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de Box-H à 1,0 mM dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  à 20°C (a) avant et (b) après ajout de vapeurs d'acide trifluoroacétique (TFA). Inserts : signaux des protons méthyléniques en forme fermée et ouverte. (\*) Eau (†) Acétonitrile.

En particulier, pour le composé Box-H dans l'acétonitrile (Figure 1-7):

- Les deux méthyls de la fonction indole en position 7 et 8 sont désormais isochrones (singulet intégrant pour 6 protons à 1,82 ppm) suite à l'ouverture du cycle et la suppression du centre d'asymétrie
- Deux doublets à 8,51 ppm et 7,59 ppm avec une constante de couplage de 16,0 Hz caractérisent les 2 protons éthyléniques en isomérisation *trans*.
- Deux triplets à 4,62 ppm et 4,04 ppm intégrant pour 2 protons chacun et avec une constante de couplage de 5,3 Hz caractérisent les deux méthylènes de la chaîne aliphatique, rendue mobile par l'ouverture du cycle oxazolidine.

A partir de ces signatures spectrales, la structure produite par l'addition de vapeur d'acide peut sans aucune ambiguïté être attribuée à l'état **Ot**, Open-*trans*.

Les mêmes observations sont faites dans le chloroforme (Figure 1-8)

Cet état **Ot** est réversible puisque l'ajout de vapeur de triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ ) entraîne une décoloration de la solution et par RMN, on retrouve les signaux de la forme **Ct**, soit l'état initial.

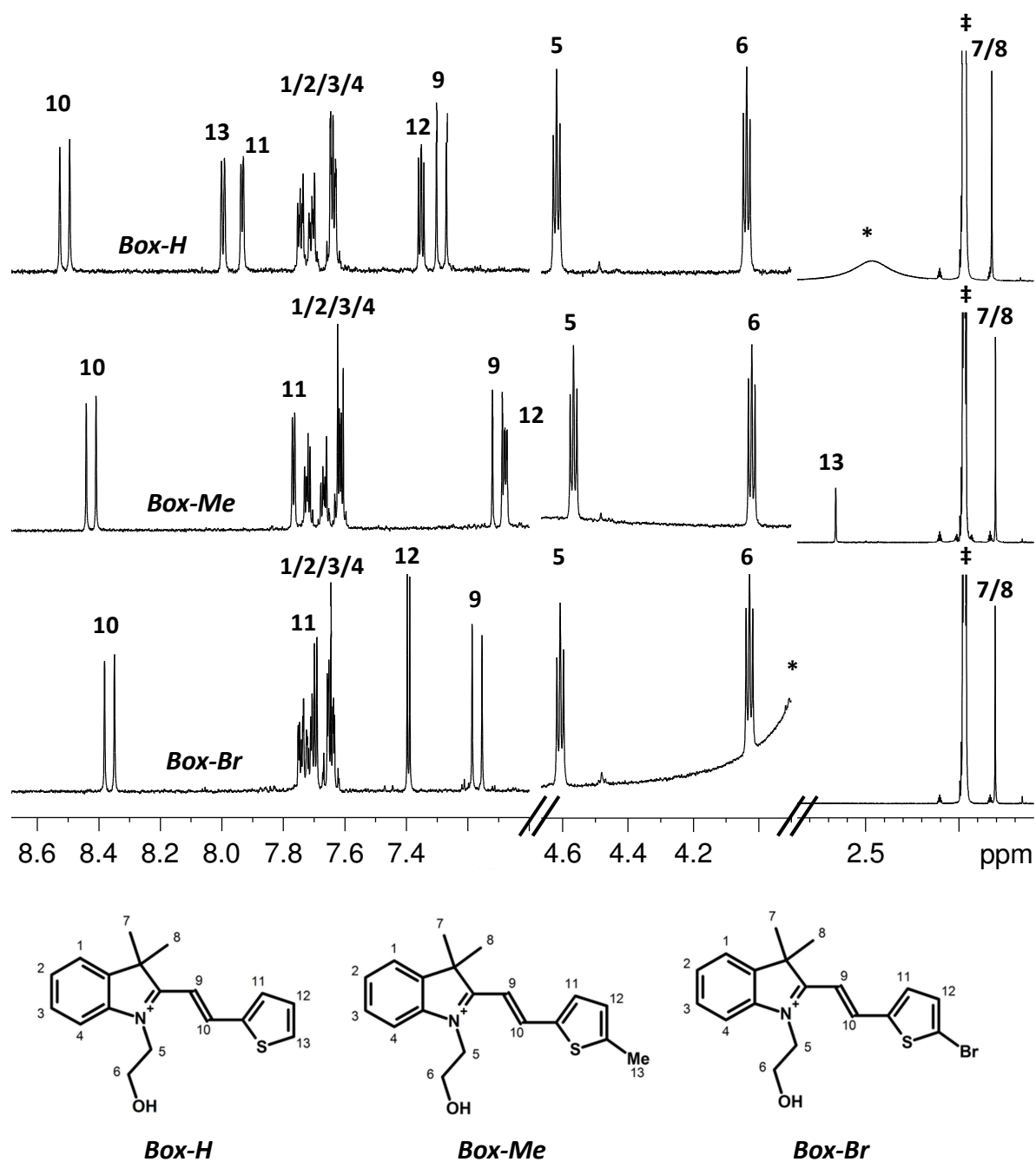


Figure 1-7 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  des Box simples en solution dans l'acétonitrile après ajout de TFA (Ot). (\*) Eau. (‡) Acétonitrile

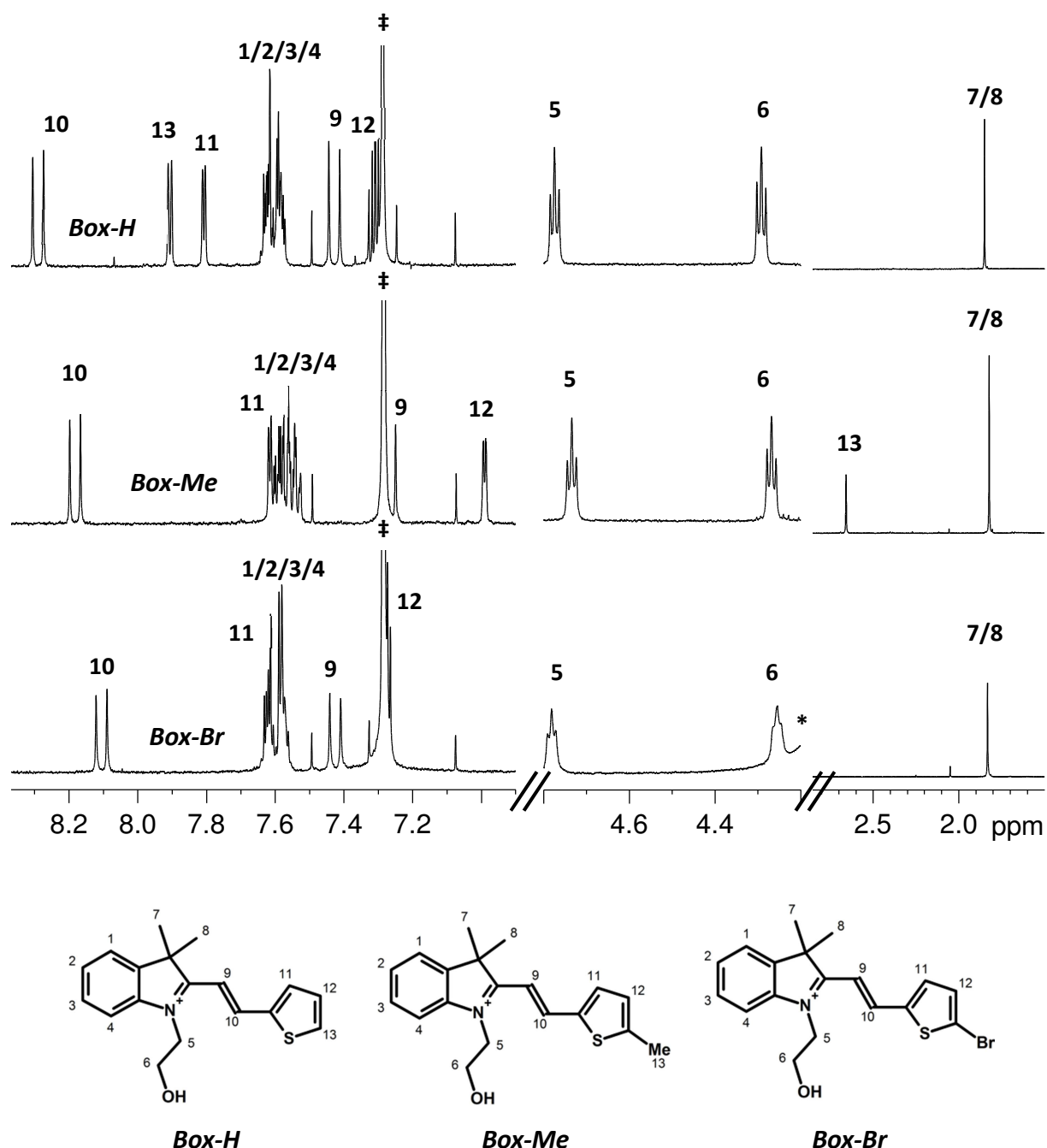


Figure 1-8: Spectres RMN  $^1\text{H}$  des Box simples en solution dans le chloroforme après ajout de TFA (Ot). (\*) Eau. (‡) Chloroforme

Le suivi de cette réaction a été également réalisé par spectroscopie UV-Vis (Figure 1-9). Par ajout d'acide, la forme générée **Ot** absorbe dans la région bleue du visible, expliquant la couleur jaune de la solution. Le maximum d'absorption se situe selon le substituant de 420 à 440 nm et le ratio des absorbances maximales de **Ot/Ct** est d'environ 2. La position, l'intensité des bandes et leur structure varient peu selon les substituants (Figure 1-9 et Tableau 1-2). Deux bandes secondaires sont également observées dans l'UV autour de 210 et 310 nm. L'ajout de vapeur de  $\text{NEt}_3$  permet de retrouver le spectre de la forme **Ct**.

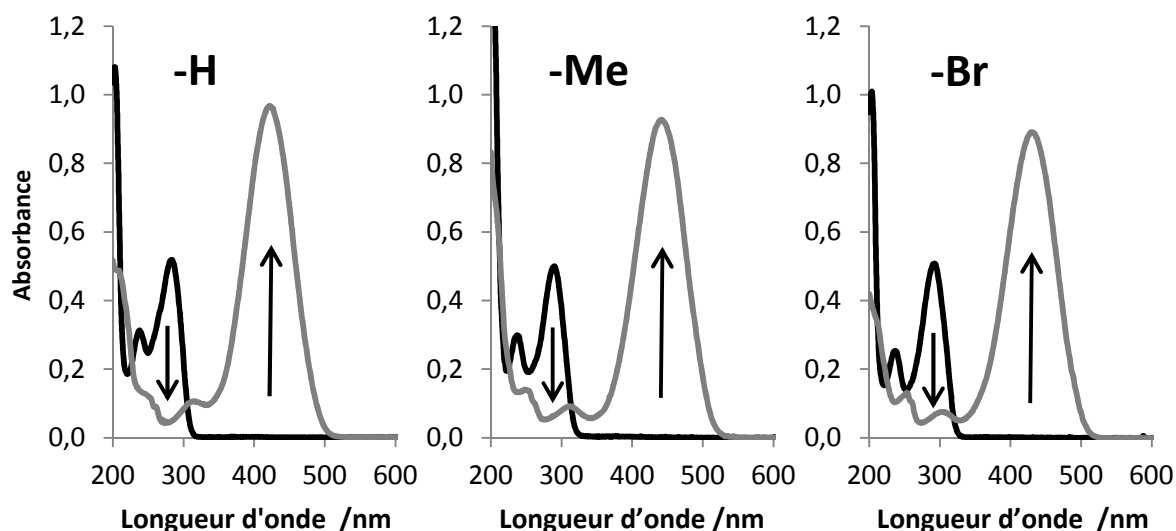


Figure 1-9: Spectre UV-Visible des Box-H, -Me et -Br à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M dans l'acétonitrile à 20°C avant (noir) et après (gris) ajout de vapeurs de TFA.

	Acétonitrile		Chloroforme	
	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	$\lambda_{\max}$ nm	$\epsilon_{\lambda_{\max}}$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
<b>Box-H</b>	422	37900	434	33900
<b>Box-Me</b>	442	38600	458	44200
<b>Box-Br</b>	430	35600	448	41200

Tableau 1-2 : Longueur d'onde des maxima d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) et coefficient d'extinction molaire correspondant ( $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ ) des différentes Box en forme ouverte et en isomérisation trans (Ot)

## 2.2 Effet de l'irradiation lumineuse à 254 nm

### 2.2.1 Dans l'acétonitrile

#### 2.2.1.1 Cas des Box-H et -Me

Comme indiqué dans l'introduction, des études précédentes ont montré que pour certains dérivés de Box, l'ouverture pouvait être photoinduite<sup>2,7</sup>. Des expériences d'irradiation de la forme **Ct** ont donc ici été menées afin de déterminer le photochromisme potentiel des Box simples sous irradiation à 254 nm.

Les solutions de Box dans l'acétonitrile (ACN-d<sub>3</sub> - 1,0 mM - 20°C) sont irradiées par paliers successifs en les plaçant face à une lampe (de révélation chromatographique) à 254 nm. Entre chaque période d'irradiation, le tube RMN est transféré dans le spectromètre où un spectre proton est enregistré permettant de suivre son évolution. Les signaux de l'état initial **Ct** diminuent en intensité au profit de nouvelles résonances qui vont permettre d'identifier le ou les nouveaux photoproduits.



Les signaux de la forme **Ct** décroissent rapidement, tandis que ceux d'une nouvelle forme apparaissent (Figure 1-10), jusqu'à un état quasi photostationnaire. Parmi ces nouveaux signaux on trouve:

- 2 singulets dans la région aliphatique à 1,47 et 1,19 ppm, indiquant la non-équivalence des méthyles 7 et 8
- des multiplets complexes entre 3,2 et 3,8 ppm indiquant que le cycle oxazolidine est fermé
- 2 doublets intégrant pour un proton chacun ont une constante de couplage commune de 12,0 Hz et se trouvent à des déplacements chimiques de 5,5 et 6,8 ppm, caractéristiques d'une fonction éthylénique en isomérisation *cis*.

Le produit formé au début de l'irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile est alors attribué à l'état Fermé-*cis* (**Cc**).

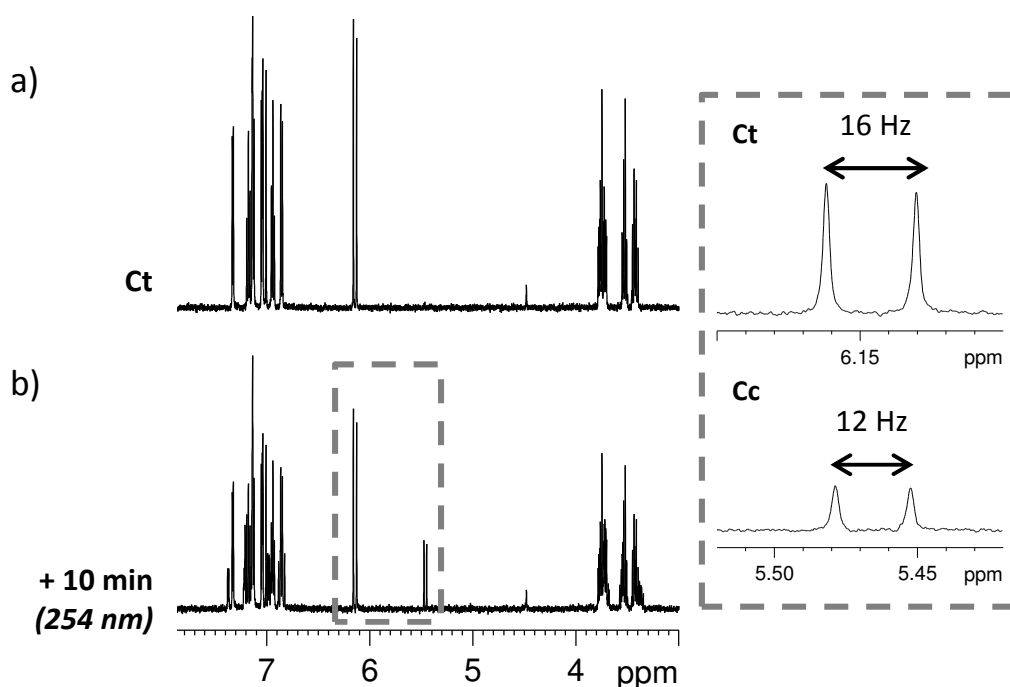


Figure 1-10: Spectres RMN <sup>1</sup>H de la Box-H dans l'acétonitrile avant et après 10 minutes d'irradiation à 254 nm à 20°C.  
Insert: doublets de la fonction éthylénique en isomérisation *trans* (haut) et *cis* (bas)

Pour les Box-H et Box-Me, un état quasi photostationnaire apparaît dès 300 secondes d'irradiation comme le montrent les suivis cinétiques présentés en Figure 1-11. Ceux-ci sont obtenus par intégration de signaux caractéristiques d'une forme donnée que l'on divise par le nombre de protons intégrant pour ce signal.

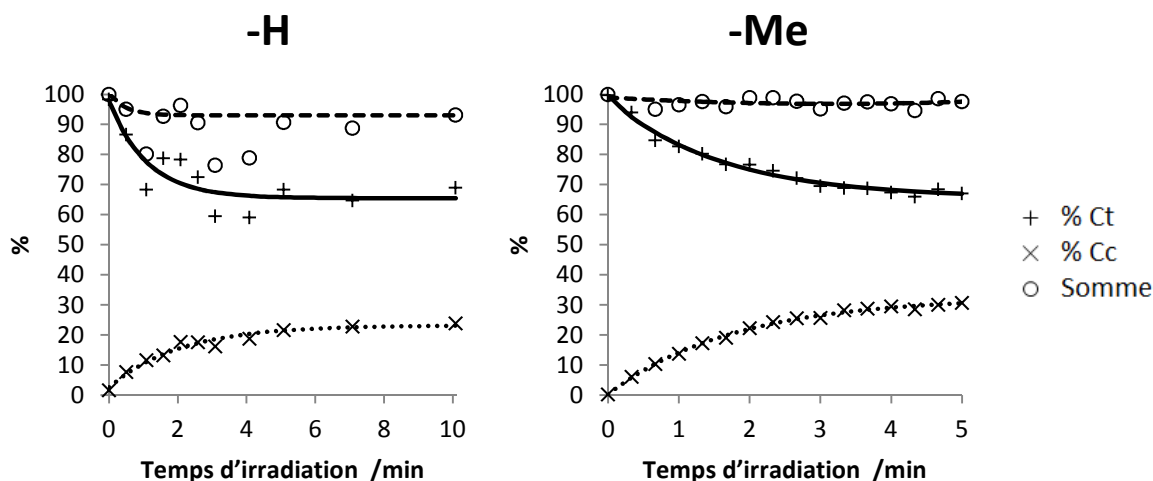
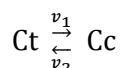


Figure 1-11: Cinétique de photoconversion des Box-H (gauche) et -Me (droite) sous irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile (1,0 mM - 20°C). Symboles: valeurs expérimentales. Lignes continues: modèle monoexponentiel ajusté

Des taux de conversion en **Cc** d'environ 25 et 35% sont obtenus au pseudo état photostationnaire respectivement pour la Box-H et -Me ce qui indique que la réaction photochimique **Ct** → **Cc** doit être en compétition avec la réaction inverse **Cc** → **Ct** tel que :



où  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement les vitesses des réactions directes et inverses de l'isomérisation photochimique. D'après la théorie de la photocinétique<sup>8</sup>, ces vitesses sont définies selon :

$$v_1 = I_0 \epsilon_{\text{Ct}} l \Phi_{\text{Ct} \rightarrow \text{Cc}} F[\text{Ct}]$$

$$v_2 = I_0 \epsilon_{\text{Cc}} l \Phi_{\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}} F[\text{Cc}]$$

où:

-  $I_0$  est l'intensité de la source d'irradiation lumineuse en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$

-  $\epsilon_{\text{Ct}}$  et  $\epsilon_{\text{Cc}}$  sont respectivement les coefficients d'absorption molaire des isomères **Ct** et **Cc** à la longueur d'onde d'irradiation en  $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$

-  $l$  est le trajet optique de l'échantillon irradié en cm

-  $\Phi_{\text{Ct} \rightarrow \text{Cc}}$  et  $\Phi_{\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}}$  sont respectivement les rendements quantiques des réactions d'isomérisation photochimique **Ct** → **Cc** et **Cc** → **Ct**.

-  $F$  est le facteur photocinétique, dépendant de l'absorbance de la solution  $Abs$  à la longueur d'onde d'irradiation, tel que :

$$F = \frac{(1 - 10^{-Abs})}{Abs}$$

-  $[\text{Ct}]$  et  $[\text{Cc}]$  sont les concentrations des espèces **Ct** et **Cc** au temps  $t$  en  $\text{mol.L}^{-1}$

On observe que la somme des signaux de **Ct** et **Cc** reste constante sur cette gamme de temps d'irradiation ce qui induit un mécanisme jusque-là sans dégradation. De plus, nous verrons plus loin (Figure 1-12) que l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'irradiation (254 nm) est quasi constante sur des temps courts d'irradiation. Le facteur photocinétique peut alors être considéré comme constant au cours du temps et la réaction suit une cinétique d'ordre 1. On peut alors ajuster un modèle mono-exponentiel à l'évolution des concentrations de **Ct** et **Cc** au cours du temps et en déduire les constantes de vitesse de réaction  $h_{obs}$  associées telles que :

$$[A]_t = ([A]_0 - [A]_e)e^{-h_{obs}t} + [A]_e$$

où  $[A]_t$ ,  $[A]_0$  et  $[A]_e$  sont respectivement les concentrations d'une espèce donnée à l'instant  $t$ , à l'instant initial et à l'équilibre photostationnaire et  $h_{obs}$  la constante de vitesse apparente de la réaction.  $h_{obs}$  est égale à la somme des constantes de vitesses associées aux réactions photochimiques directe **Ct** → **Cc** ( $h_1$ ) et inverse **Cc** → **Ct** ( $h_2$ ). Soit :

$$h_{obs} = h_1 + h_2$$

On montre alors également qu'à l'état photostationnaire, le rapport des concentrations  $[C]_e$  et  $[Ct]_e$  est égal au ratio des constantes de vitesses  $h_1$  et  $h_2$ . On appelle ici ce ratio  $K_{eq}$ , comme étant la constante d'équilibre entre **Ct** et **Cc** sous irradiation, telle que :

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{[Cc]_e}{[Ct]_e} = K_{eq}$$

Par ajustement du modèle mono-exponentiel, on obtient les valeurs de  $h_{obs}$ ,  $K_{eq}$ ,  $h_1$  et  $h_2$  résumées dans le Tableau 1-3.

		-H	-Me
$h_{obs}$	$s^{-1}$	0,0115	0,0099
$[Ct]_e$	%	73,8	67,2
$[Cc]_e$	%	26,2	32,8
$K_{eq}$		0,35	0,49
$h_1$	$s^{-1}$	0,0030	0,0032
$h_2$	$s^{-1}$	0,0085	0,0066

Tableau 1-3: Données photocinétiques obtenues par RMN à l'état photostationnaire sous irradiation à 254 nm des Box -H et -Me dans l'acétonitrile. Concentration 1,0 mM à 20°C

On peut en conclure que pour ces deux Box, la réaction inverse **Cc** → **Ct** est favorisée par rapport à la réaction directe, et ce d'un facteur 2 pour la Box-Me et 3 pour la Box-H. On peut également noter que les constantes de réaction photochimique sont de l'ordre de  $10^{-3} s^{-1}$  et que celles-ci varient peu d'une Box à l'autre.

On montre également qu'à l'état photostationnaire, les vitesses de réaction  $v_1$  et  $v_2$  se compensent et on obtient alors :

$$v_1 = v_2$$

$$I_0 \epsilon_{Ct} l \Phi_{Ct \rightarrow Cc} F[Ct]_e = I_0 \epsilon_{Cc} l \Phi_{Cc \rightarrow Ct} F[Cc]_e$$

On en déduit alors que le rapport des rendements quantiques des réactions d'isomérisation photochimique directe et inverse est égal à :

$$\frac{\Phi_{\text{Ct} \rightarrow \text{Cc}}}{\Phi_{\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}}} = \frac{[\text{Cc}]_e}{[\text{Ct}]_e} \times \frac{\varepsilon_{\text{Cc}}}{\varepsilon_{\text{Ct}}}$$

On montrera plus tard (Figure 1-32) que les formes **Ct** et **Cc** ont sensiblement le même coefficient d'absorption molaire autour de la longueur d'onde d'irradiation à 254 nm. Ceci nous permet de déduire que le rapport des rendements quantiques de photoisomérisation des réactions directe et indirecte  $\Phi_{\text{Ct} \rightarrow \text{Cc}} / \Phi_{\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}}$  est très proche de la valeur du ratio  $K_{\text{eq}} = [\text{Cc}]_e / [\text{Ct}]_e$ . On a donc des rapports de rendements quantiques de 0,35 et 0,49 entre pour les Box-H et -Me respectivement.

Le comportement de ces deux composés sous irradiation à 254 nm a également été étudié par spectroscopie UV-Visible. Des cuves spectroscopiques (quartz – 1 cm) contenant des solutions de Box-H et Box-Me, respectivement à des concentrations 8,0 et  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M, sont placées sous la même lampe d'irradiation que celle utilisée lors du suivi RMN, pendant un temps donné. Les spectres alors obtenus sont reportés en Figure 1-12, où l'on voit qu'après 1 à 2 minutes d'irradiation, la seule variation spectrale observée est la baisse d'intensité de la bande d'absorption principale de **Ct** autour de 290 nm. Aucune modification spectrale n'est observée dans le domaine du visible. On attribue alors la diminution de la bande à de l'isomérisation **Ct** → **Cc** car, nous le verrons plus tard (Figure 1-32), les bandes d'absorption de **Ct** et **Cc** sont confondues bien que le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'absorbance maximale (290 nm) soit plus faible dans le cas de l'isomère *cis* (Voir partie 2.5. de ce chapitre, page 69).

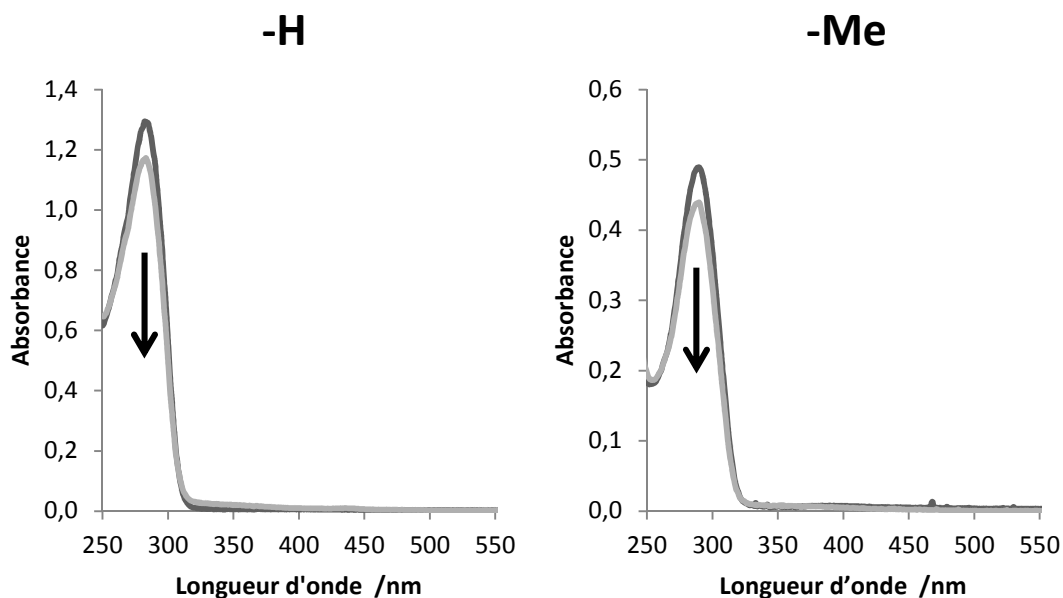


Figure 1-12: Spectres UV-Visible de solutions de Box-H (gauche) et -Me (droite) dans l'acétonitrile avant et après irradiation à 254 nm. Temps d'irradiation : Box-H = 2 min ; Box-Me = 1 min.

### 2.2.1.2 Pour une irradiation prolongée

L'irradiation à 254 nm de ces composés a été prolongée sur des temps de plusieurs heures afin de tester leur résistance à la fatigue. On a vu que sur des temps courts d'irradiation, l'état **Cc** est formé et un équilibre photostationnaire apparaît en 5 minutes. En prolongeant l'irradiation, les signaux des formes **Ct** et **Cc** décroissent progressivement et de nouveaux signaux apparaissent sur le spectre RMN (Figure 1-13: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de Box-H dans l'acétonitrile avant (a) et après (b) 3 heures d'irradiation à 254 nm). En particulier, des singulets sont détectés à des déplacements chimiques autour de 10 ppm. Ces signaux sont attribués à des produits contenant une fonction aldéhyde qui sont caractéristiques des produits de photodégradation de ce type de composés comme pour les photochromes en série spiropyranes et spiroxazines<sup>8</sup>.

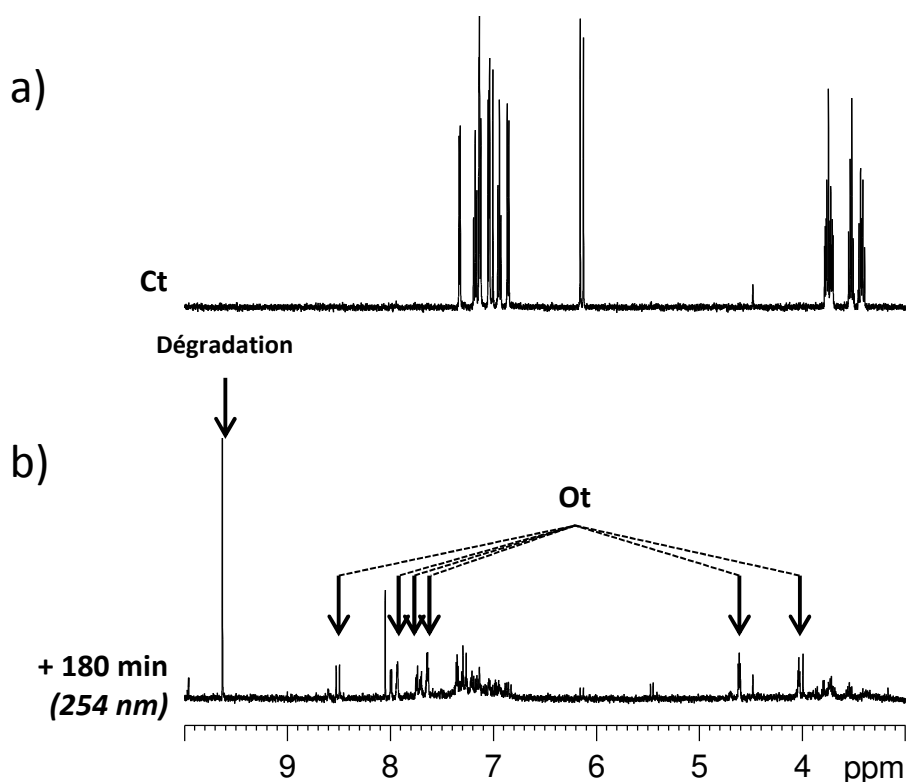


Figure 1-13: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de Box-H dans l'acétonitrile avant (a) et après (b) 3 heures d'irradiation à 254 nm

On observe également l'apparition d'un ensemble de signaux déjà rencontrés précédemment, tels que :

- deux triplets à 4,62 ppm et 4,04 ppm, typiques d'une Box ouverte
- un singulet dans la région aliphatique à 1,82 ppm caractéristique d'une forme ouverte
- deux doublets à 8,51 et 7,59 ppm couplant ensemble à 16,0 Hz

Ces signaux sont tout à fait superposables avec ceux de la forme **Ot** comme décrite dans la partie 2.1. Grâce au suivi cinétique (Figure 1-14), on peut noter que la formation de cette espèce reste assez faible et nécessite de très longs temps d'irradiation. De plus, la somme des intensités des formes **Ct**, **Cc** et **Ot** chute très fortement, indiquant bien la présence de nouveaux composés de dégradation. Par conséquent, la forme **Ot** ne peut donc pas être directement liée à une réaction photochimique mono-moléculaire dans les conditions expérimentales présentes. Vu la quantité de produits de

dégradation et la durée de l'irradiation nécessaire à son apparition, la formation de **Ot** est expliquée comme résultant de l'acidification du milieu par un sous-produit de dégradation, la fonction Box étant très sensible à la présence d'acide.

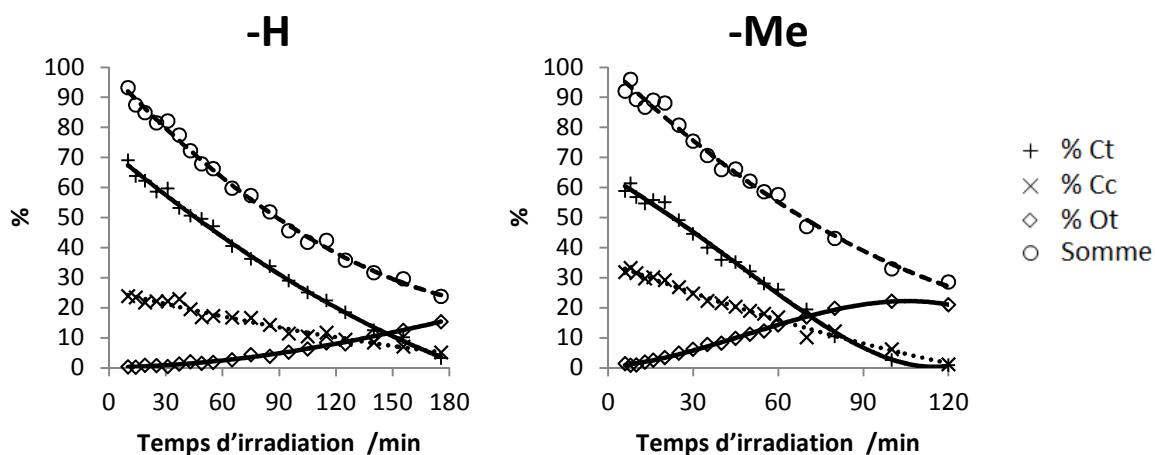


Figure 1-14: Cinétique de l'irradiation à 254 nm des Box-H et -Me dans l'acétonitrile sur des temps prolongés d'irradiation

Les solutions utilisées en UV-Visible précédemment ont également subi une irradiation prolongée à 254 nm. La même méthode a alors été utilisée et l'évolution des spectres UV-Visible au cours de l'irradiation (jusqu'à 80 et 50 minutes pour les Box-H et -Me respectivement) a été suivie (Figure 1-15).

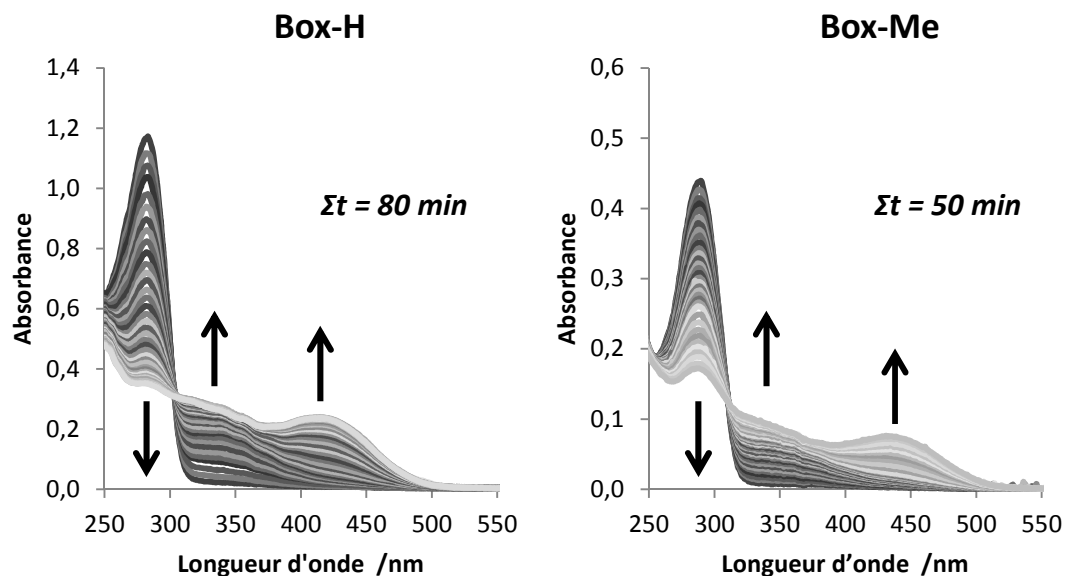


Figure 1-15: Evolution des spectres UV-Visible de solutions de Box-H et -Me dans l'acétonitrile pendant une durée prolongée d'irradiation à 254 nm.

On observe alors que dans un premier temps la bande d'absorption autour de 290 nm décroît et une autre bande autour de 340 nm apparaît, ce qui est associé à la formation de produit de dégradation. Dans un second temps, la bande caractéristique de la forme ouverte apparaît à 420 (Box-H) et 440

nm (Box-Me). On retrouve alors le même mécanisme que celui observé par RMN, à savoir d'abord la dégradation du système qui mène ensuite à l'ouverture de la Box.

### 2.2.1.3 Cas de la Box-Br

Le même protocole expérimental a été utilisé afin d'étudier la Box-Br. L'irradiation à 254 nm donne également lieu à l'isomérisation de **Ct** vers **Cc** (mêmes signaux caractéristiques que Box-H et -Me par RMN). En traçant la cinétique de l'irradiation (Figure 1-16), on s'aperçoit que cette réaction se déroule maintenant en parallèle avec la dégradation du système et de l'ouverture.

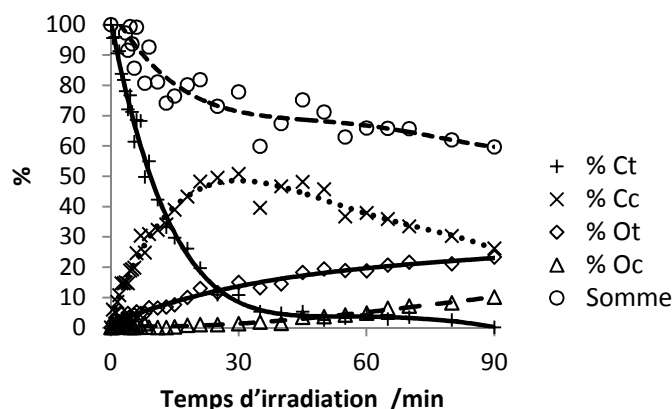


Figure 1-16: Suivi cinétique de l'irradiation à 254 nm de la Box-Br dans l'acétonitrile- $d_3$ .

En effet, dès les premières irradiations, on observe l'apparition de forme **Ot**, ce qui n'était pas le cas pour les Box-H et -Me. De même, jusqu'à 50% de **Cc** sont obtenus au bout de 30 minutes d'irradiation, mais cela au détriment de la résistance du produit, puisque la somme des espèces Box ( $[Ct] + [Cc] + [Ot] + [Oc]$ ) diminue fortement dès le début de l'irradiation, signe d'une dégradation importante du système. On note également l'apparition de l'état **Oc** qui sera caractérisé en détail plus loin et qui semble provenir de l'isomérisation de **Ot** à 254 nm.

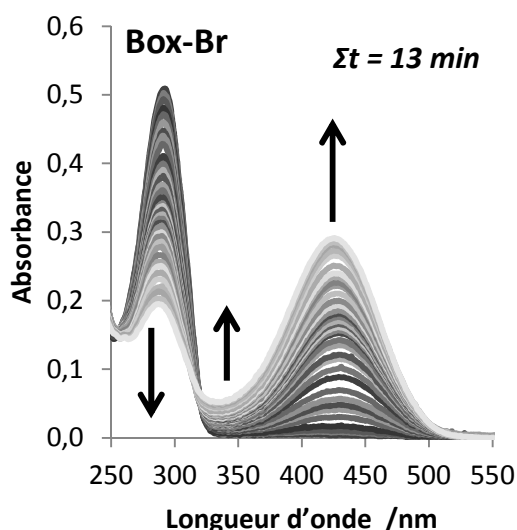


Figure 1-17: Suivi cinétique de l'irradiation à 254 nm d'une solution de Box-Br à  $2,5 \cdot 10^{-5} M$  pendant un temps total de 13 minutes.

De même que pour les Box-H et -Me, une solution à  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  de Box-Br a subi des séances d'irradiation successives en enregistrant un spectre UV-Visible entre chaque séance (Figure 1-17). On observe alors la décroissance progressive de la bande d'absorption à 290 nm caractéristique des formes fermées ainsi qu'en parallèle l'apparition d'une bande à 430 nm caractéristique de la forme **Ot**. La bande autour de 340 nm caractéristique des produits de dégradation augmente également au cours de l'irradiation.

## 2.2.2 Dans le chloroforme

### 2.2.2.1 Suivi par RMN

La même étude par RMN dans le chloroforme-d montre que l'irradiation à 254 nm des Box simples mène vers une réactivité photochimique tout à fait différente de celle qui a été vue dans l'acétonitrile.

On irradie un tube RMN en quartz contenant une solution (1,0 mM - 20°C –  $\text{CDCl}_3$ ) de Box sous la même lampe que précédemment à 254 nm successivement pendant un temps donné. Entre chaque séance d'irradiation, un spectre RMN  $^1\text{H}$  est enregistré et le suivi cinétique est alors réalisé.

Dès le début de l'irradiation et quelle que soit la Box considérée, la solution se colore en jaune. Par RMN, on observe que les signaux de la forme **Ct** de départ diminuent, ce qui donne lieu à l'apparition de signaux de deux formes distinctes (Figure 1-18).

Les signaux caractéristiques de la première forme photoproduite pour la Box-H sont :

- deux doublets à 8,36 et 8,21 ppm avec une constante de couplage de 15,8 Hz, soit une double liaison en isomérisation *trans*
- deux triplets à 4,95 et 4,23 ppm intégrant pour deux protons, indiquant l'ouverture de la fonction Box
- un singulet intégrant pour 6 protons à 1,86 ppm

Ces signaux sont alors attribués à un état où la fonction Box est ouverte et la jonction éthylénique en isomérisation *trans*, soit la forme **Ot**. Pour la seconde espèce photoinduite, on trouve :

- deux doublets à 6,79 et 5,47 ppm avec une constante de couplage de 13,1 Hz, caractéristique d'une jonction éthylénique en isomérisation *cis*.
- deux singulets séparés dans la région aliphatique à 1,53 et 1,25 ppm
- des multiplets non résolus dans la région 3,4 – 3,9 ppm indiquant une forme fermée du cycle oxazolidine

Les déplacements chimiques, multiplicité et constantes de couplage de ces signaux sont caractéristiques de l'isomère *cis* en forme fermée (**Cc**).



Les quantités d'**Ot** formées pendant l'irradiation restent toujours supérieures à celles de **Cc**. On observe alors principalement deux réactions en parallèle : (1) l'ouverture prépondérante de la Box et (2) l'isomérisation de la fonction éthylénique.

En comparant les spectres de la forme **Ot** obtenue après irradiation à 254 nm ou par ajout d'acide (Figure 1-18), on observe que les déplacements chimiques de certains signaux sont très dépendants du stimulus utilisé pour ouvrir la Box. Les signaux des protons thiophéniques et vinyliques sont particulièrement affectés avec un décalage allant jusqu'à 1 ppm. De même, le signal du proton thiophénique adjacent à la jonction éthylénique est moins bien résolu sur le spectre de la forme **Ot** après ouverture à la lumière. Ces différences spectrales s'expliquent par le fait que l'environnement du composé varie fortement entre ces deux conditions d'ouverture. Dans le cas de l'ouverture à l'acide, les vapeurs ajoutées mettent ce réactif en large excès ce qui implique un changement important de pH, ce qui permet à la Box de se retrouver facilement en présence de proton pour s'ouvrir. On peut donc principalement attribuer ces modifications par la différence de pH entre les deux solutions qui doit également sûrement impliquer pour **Ot** d'adopter une conformation différente.

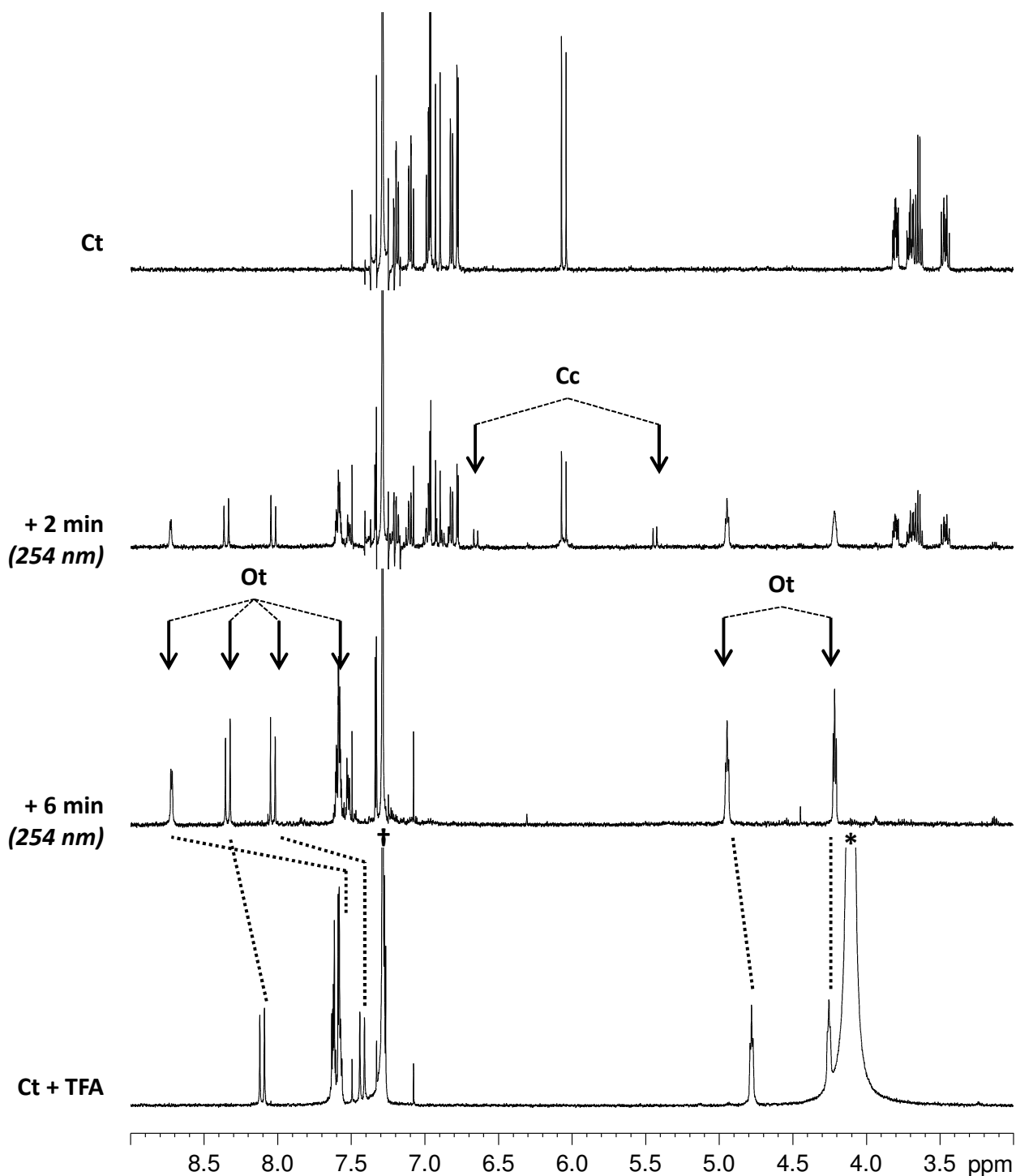


Figure 1-18: Spectres RMN <sup>1</sup>H de la Box-Br sous irradiation à 254 nm dans le chloroforme-d à 20°C à différents temps d'irradiation et comparés au spectre de la forme Ot obtenue par ajout d'acide (TFA). (\*) Eau. (+) Chloroforme

Le suivi cinétique des espèces **Ct**, **Cc** et **Ot** sous irradiation se trouve en Figure 1-19 et les résultats montrent une certaine homogénéité quel que soit le substituant considéré. Les temps d'irradiation nécessaires à la conversion complète du **Ct** de départ sont de l'ordre de quelques minutes, et les taux de dégradation sont très raisonnables comparés à ceux obtenus dans l'ACN avec un rendement global de 60 à 70% de **Ot** en fin d'irradiation. La dégradation du système est donc bien présente bien que moins importante que ce qui a déjà été observé, comme en témoigne la somme des signaux **Ct**,

**Cc** et **Ot** qui décroît. La forme **Cc** quant à elle se stocke avec un maximum autour de 10-15% avant de progressivement disparaître avec la forme **Ct**.

Lorsque tout le **Ct** est consommé, la forme **Ot** restante n'évolue pas si l'irradiation est poursuivie. En effet, en doublant le temps d'irradiation, elle reste constante. Lorsque des vapeurs de triéthylamine sont ajoutées après irradiation, le produit de départ **Ct** est retrouvé à hauteur de 65 % en moyenne. L'isomérisation **Ot** → **Oc** à 254 nm n'est pas à exclure mais n'est pas observée dans les présentes conditions expérimentales ce qui peut être dû à la rapide relaxation thermique **Oc** → **Ot** (Voir partie 2.4)

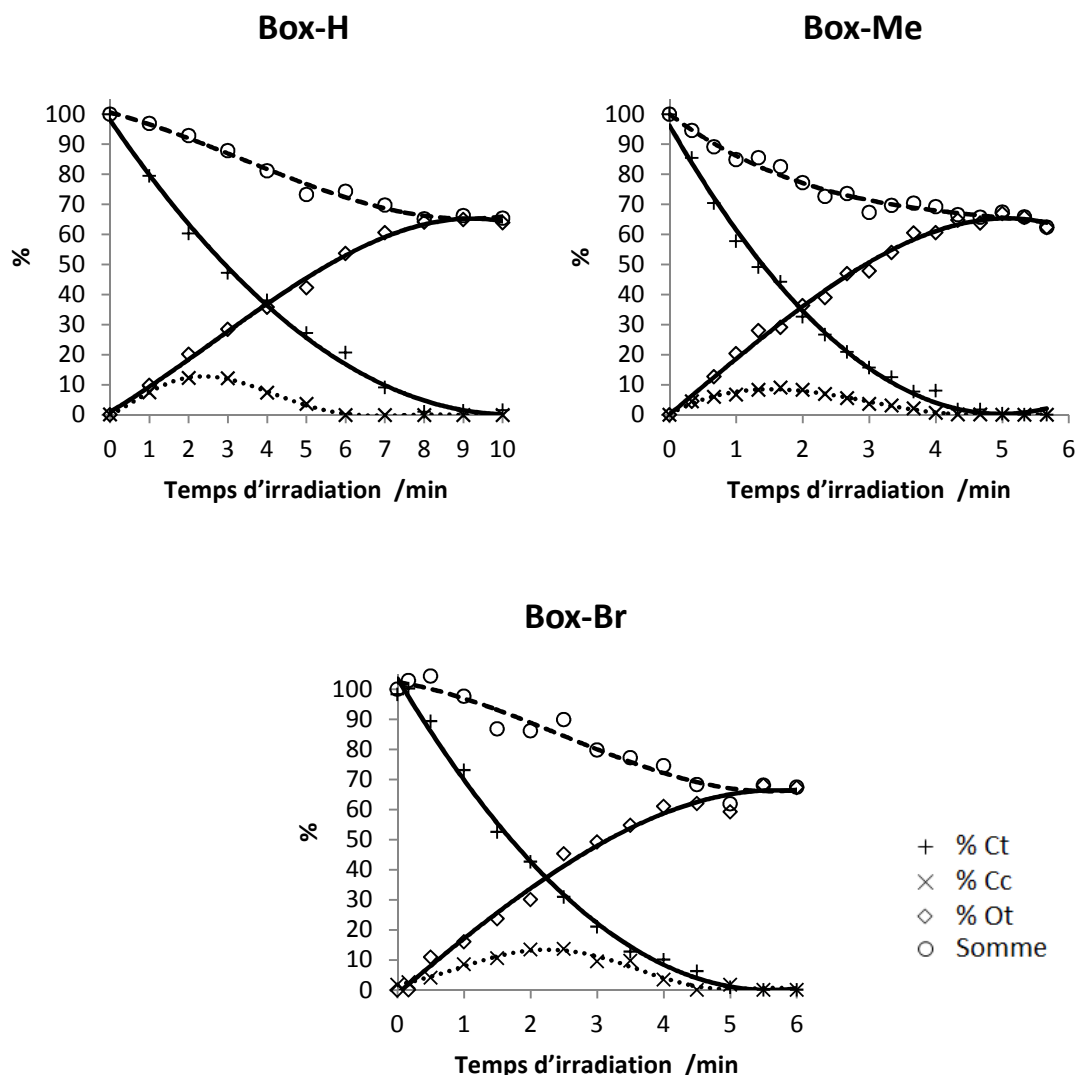


Figure 1-19: Suivi cinétique des Box simples -H, -Me et -Br dans le chloroforme-d sous irradiation à 254 nm à 20°C. Symboles: points expérimentaux. Lignes continues: allure ajustée (polynôme)

### 2.2.2.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible

La même étude est répétée par UV-Visible ( $2,5 \cdot 10^{-5} M$  - 20°C - cuve de 1 cm en quartz). Cependant, les séances d'irradiation sont beaucoup plus courtes (de l'ordre de quelques secondes), la réaction étant beaucoup plus rapide que lors du suivi par RMN. Dès les premières secondes d'irradiation, la

solution se colore et une bande large autour de 420-440 nm apparaît sur le spectre UV-Visible selon la Box considérée (Figure 1-20). L'augmentation de cette bande s'accompagne de la disparition de la bande caractéristique de la forme fermée. La bande dans le domaine visible est attribuée à la forme **Ot** puisqu'elle est superposable avec celle du spectre d'**Ot** obtenu par ouverture à l'acide.

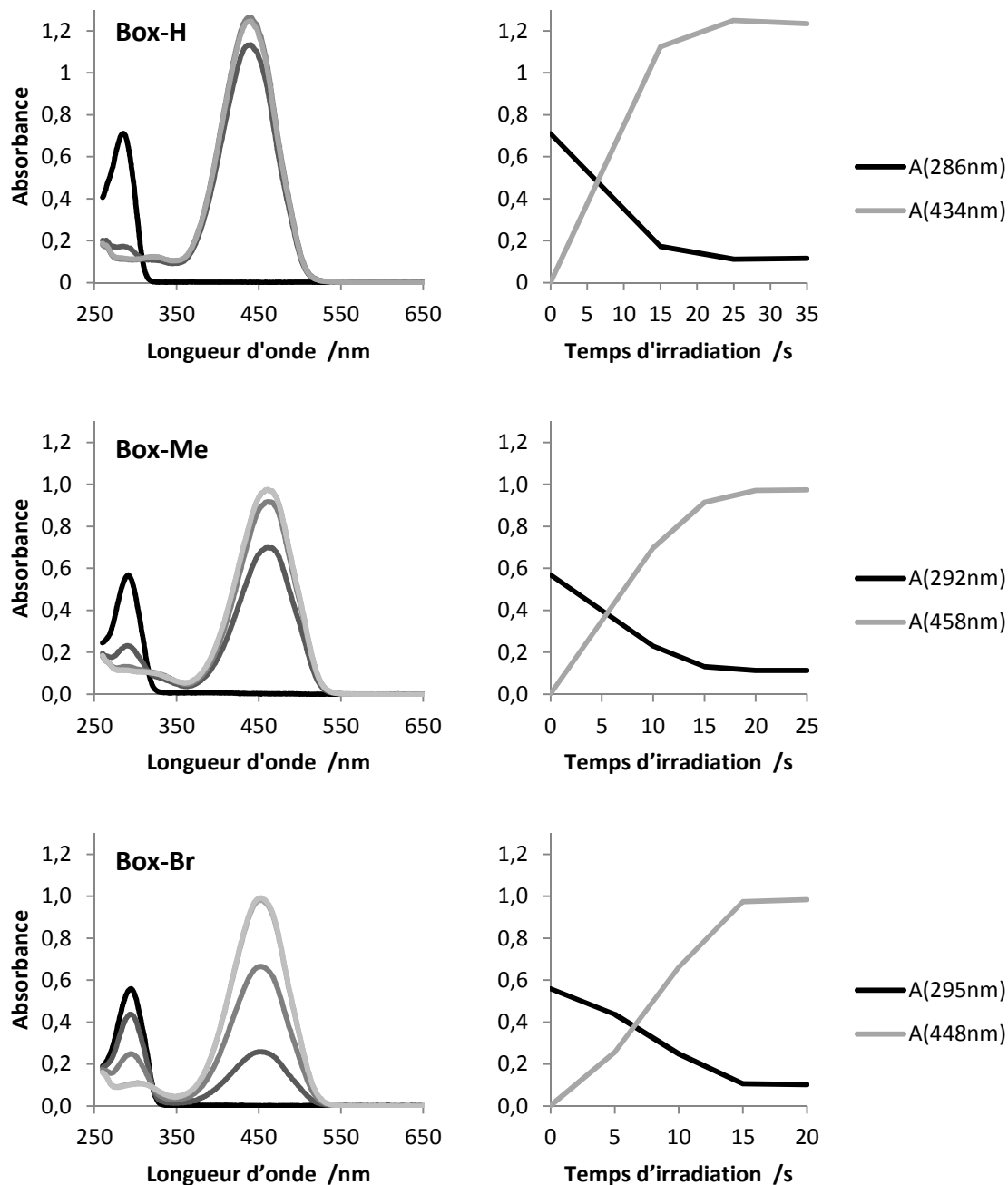


Figure 1-20: Suivi photocinétique des Box -H, -Me et -Br sous irradiation à 254 nm dans le chloroforme par spectroscopie UV-Vis, à 20°C et  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M. Gauche: Spectres acquis au fur et à mesure de l'irradiation. Droite: Evolution des bandes caractéristiques de Ct (noir) et Ot (gris) en fonction du temps d'irradiation

### 2.3 Effet de l'irradiation à 313 nm

Afin de se prémunir de l'absorption de photons par le chloroforme<sup>9</sup>, des irradiations à plus haute longueur d'onde (313 nm) ont été menées avec un suivi par spectroscopie UV-Visible sur la Box-Br en solution dans l'acétonitrile et dans le chloroforme ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  -  $20^\circ\text{C}$ ) comme montré en Figure 1-21. La méthode utilisée consiste en une irradiation *in situ* de la cuve contenant la solution. Lorsqu'un état photostationnaire semble atteint, l'irradiation est stoppée et on enregistre l'évolution thermique de la solution à l'obscurité.

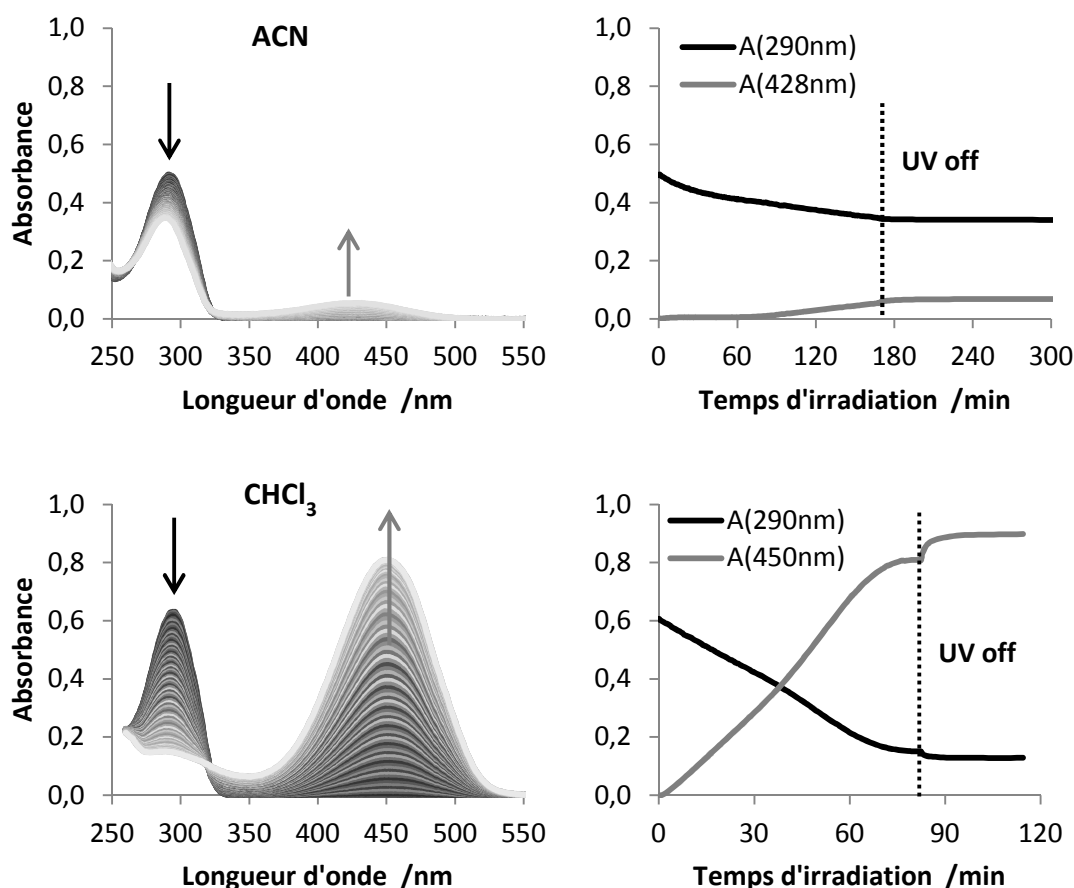


Figure 1-21: Suivi photocinétique de la Box-Br sous irradiation à 313 nm dans l'acétonitrile et dans le chloroforme par spectroscopie UV-Visible.  $20^\circ\text{C}$  à  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Dans l'acétonitrile, on observe que lors de la première heure d'irradiation, la principale modification spectrale se situe dans l'UV. La bande caractéristique de la forme **Ct** décroît lentement et se décale légèrement vers les plus courtes longueurs d'onde. On attribue alors ces variations à de l'isomérisation **Ct** → **Cc**. Si l'irradiation est poursuivie, une bande d'absorption dans le domaine visible apparaît discrètement autour de 430 nm tandis que la bande à 290 nm continue de décroître. Ceci met en évidence la production de forme **Ot**. A l'obscurité, la solution n'évolue pas comme en témoignent les absorbances à 290 et 428 nm qui restent stables.

Dans le chloroforme, la solution se colore dès le début de l'irradiation, alors que la bande d'absorption des formes fermées décroît linéairement au cours du temps. La bande dans le domaine du visible est attribuée à la forme **Ot**, laquelle augmente jusqu'à une absorbance de 0,8 ce qui

indique de bons rendements de conversion. Une fois arrivé à l'état photostationnaire, l'irradiation est coupée et la solution évolue thermiquement par une augmentation de l'absorbance dans le visible. L'irradiation à 313 nm de l'état **Ot** formé doit alors mener à l'isomérisation de cet état vers de petites quantités de l'isomère **Oc**. L'évolution thermique est alors attribuée à la relaxation de **Oc** vers **Ot** comme caractérisé en détail dans la partie 2.4.

Un fort effet de solvant est alors déduit de cette expérience puisque dans l'acétonitrile l'irradiation à 313 nm mène principalement à de l'isomérisation **Ct** → **Cc**, alors que de l'ouverture a lieu dès le début de l'irradiation dans le chloroforme. Puisque ce dernier n'absorbe pas à 313 nm, on en conclut alors que le chloroforme favorise significativement la réaction d'ouverture. Ce constat semble contradictoire car on pourrait s'attendre à ce que l'acétonitrile très polaire favorise la formation de la forme ouverte.

Les temps nécessaires à l'ouverture de la fonction Box étant dans ce cas très longs, l'irradiation à 313 nm est alors peu concluante quant à l'utiliser comme stimulus afin de commuter la Box entre ses états fermé et ouvert.

## 2.4 Effet de l'irradiation à 436 nm sur l'état Ot

L'état **Ot** (*Open-trans*) est accessible par ajout d'acide ou par irradiation à 254 nm dans le chloroforme. Son maximum d'absorption étant entre 420 et 440 nm selon le substituant sur la Box et selon le solvant, la photochimie dans le visible a par conséquent été réalisée par irradiation à 436 nm et suivie par RMN et par spectroscopie UV-Visible.

### 2.4.1 Suivi par RMN

Les échantillons de Box en solution dans le chloroforme et l'acétonitrile ont été soumis à des périodes successives d'irradiation à 436 nm après ajout de TFA ou après ouverture complète à 254 nm (uniquement CDCl<sub>3</sub>) comme décrit plus tôt. Entre chaque période d'irradiation, le tube RMN est transféré dans le spectromètre où un spectre <sup>1</sup>H est enregistré afin de suivre quantitativement et qualitativement l'évolution des espèces.

La Figure 1-22 montre l'évolution du spectre RMN de la Box-Br après conversion en forme **Ot** par ajout de vapeurs d'acide (Figure 21-b) puis après irradiation à 436 nm (Figure 21-c). Les signaux d'**Ot** diminuent assez rapidement en intensité et de nouvelles résonances apparaissent :

- entre 4 et 5 ppm, deux triplets sont détectés indiquant que le cycle oxazolidine est toujours en forme ouverte
- à 6,5 et 7,5 ppm, deux doublets avec une constante de couplage commune de 13Hz sont attribués aux 2 protons de la fonction éthyléniques en isomérisation *cis*

De ces deux signatures très caractéristiques, il est ainsi possible de conclure que l'irradiation dans le visible convertit la forme **Ot** en son isomère **Oc**. On peut d'ores et déjà conclure que la lumière visible ne produit pas la fermeture du cycle, mais agit sur l'isomérisation *trans* → *cis*. Aucun signal caractérisant un autre photoproduit n'est détecté.

A partir des spectres enregistrés à intervalles réguliers d'irradiation, l'intégration des signaux de la forme **Ot** et celle des signaux de la forme **Oc** permet de tracer le graphe de l'évolution des

concentrations en fonction du temps d'irradiation. L'état photostationnaire est atteint après environ 6 minutes d'irradiation (Box-Br), la conversion vers **Oc** n'est pas totale. En effet, de 10 à 20% de la quantité d'**Ot** de départ restent présents même à de très longs temps d'irradiation. En absence d'irradiation lumineuse, la forme **Oc** n'est pas stable thermiquement et retourne vers **Ot** (Figure 1-22 -d).

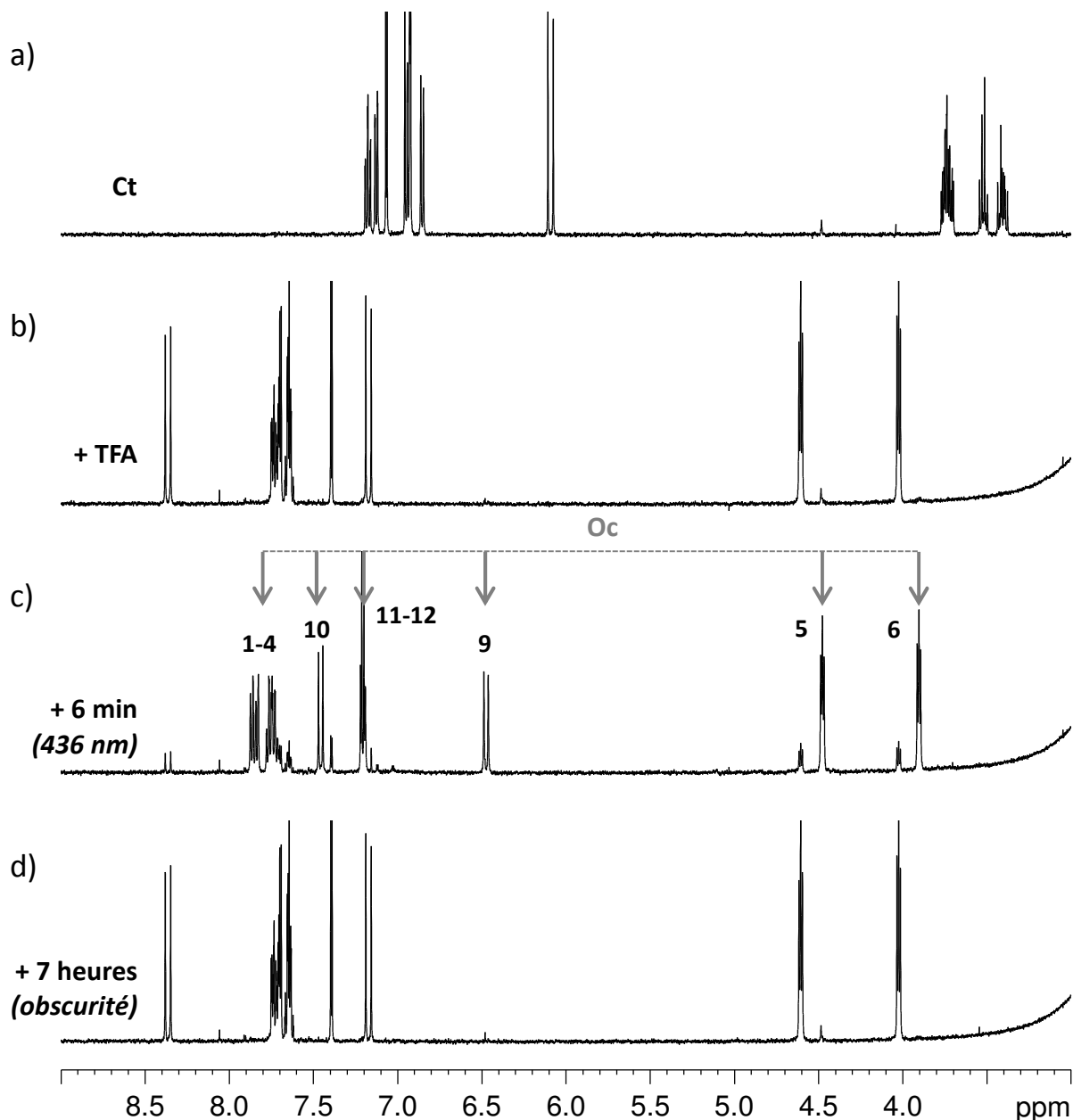


Figure 1-22: Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la Box-Br (a) avant puis (b) après ouverture au TFA, (c) à l'état photostationnaire sous irradiation à 436nm et (d) après relaxation thermique totale à l'obscurité. 20°C à 1,0 mM

La RMN étant une méthode quantitative, le suivi cinétique des réactions photochimiques et thermiques par cette méthode permet de quantifier plusieurs paramètres d'importance associés à ces mécanismes tels que les quantités de produit formés, ou les constantes de vitesse de réaction. En Figure 1-23 sont détaillés ces paramètres obtenus à partir des cinétiques sous irradiation et les relaxations thermiques. Un échantillon est irradié successivement pendant un temps donné et l'évolution des concentrations des espèces en solution au cours du temps est suivie en acquérant un

spectre RMN entre chaque session d'irradiation. Cette procédure est alors répétée jusqu'à l'équilibre photostationnaire. On en déduit à ce stade le rendement maximal en forme **Oc** appelé ici  $\tau_{\max}$ . Afin de quantifier la vitesse à laquelle la conversion photochimique se passe, on peut repérer le temps  $t_{50\%}$  auquel 50% du **Ot** de départ a été converti. En revanche, la réaction n'étant pas totale, cette grandeur va être très dépendante de  $\tau_{\max}$ . Pour s'affranchir de cette limitation, le temps  $t_{1/2\text{iso}}$  pour lequel la conversion est à 50% de  $\tau_{\max}$  est mesuré. Après la dernière séance d'irradiation, l'échantillon est laissé à l'obscurité à l'intérieur du spectromètre RMN et des spectres sont acquis régulièrement au cours du temps afin de mesurer la cinétique de relaxation thermique **Oc** → **Ot**. La réaction étant du premier ordre, un modèle mono-exponentiel est ajusté aux concentrations de **Ot** et **Oc**. Les paramètres ajustés sont alors la constante de vitesse de la réaction de relaxation thermique  $k_{\Delta}$  et la quantité  $\tau_{\max\text{-réel}}$  d'**Oc** présent à  $t_0$  de la relaxation. Ce dernier paramètre est différent de  $\tau_{\max}$  obtenu grâce au suivi sous irradiation du fait du temps entre la fin d'une séance d'irradiation et l'acquisition du spectre RMN suivant, temps durant lequel une partie d'**Oc** s'est convertie en **Ot**. De ce fait, en extrapolant la relaxation thermique à  $t_0$ , on obtient une mesure plus fiable des rendements de photoconversion en particulier dans des conditions où **Oc** est peu stable. Afin de se faire une idée plus concrète de la vitesse de relaxation, on peut déterminer le temps  $t_{1/2\Delta}$  nécessaire à la conversion thermique de la moitié de la quantité de **Oc** de départ. Ce temps caractéristique est exprimé ici en minutes.

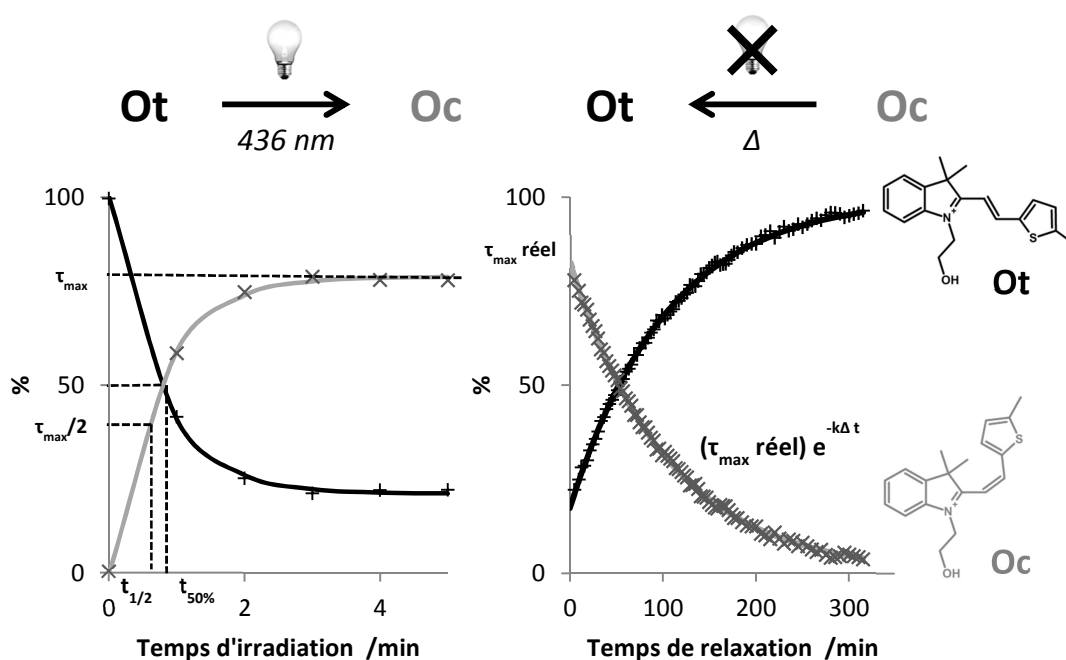


Figure 1-23: Détail des différents paramètres cinétiques obtenus grâce au suivi par RMN des réactions de photoisomérisation à 436 nm (gauche) puis de la relaxation thermique (droite), ici pour Box-Me dans le  $\text{CDCl}_3$  après ouverture à l'acide (TFA).

L'ensemble des suivis cinétiques réalisés se trouvent en Figure 1-24, Figure 1-25 et Figure 1-26. Les paramètres détaillés plus haut extraits de ces cinétiques sont reportés dans le Tableau 1-4 pour toutes les Box dans l'acétonitrile après ouverture à l'acide et dans le chloroforme pour une ouverture à l'acide et à la lumière.



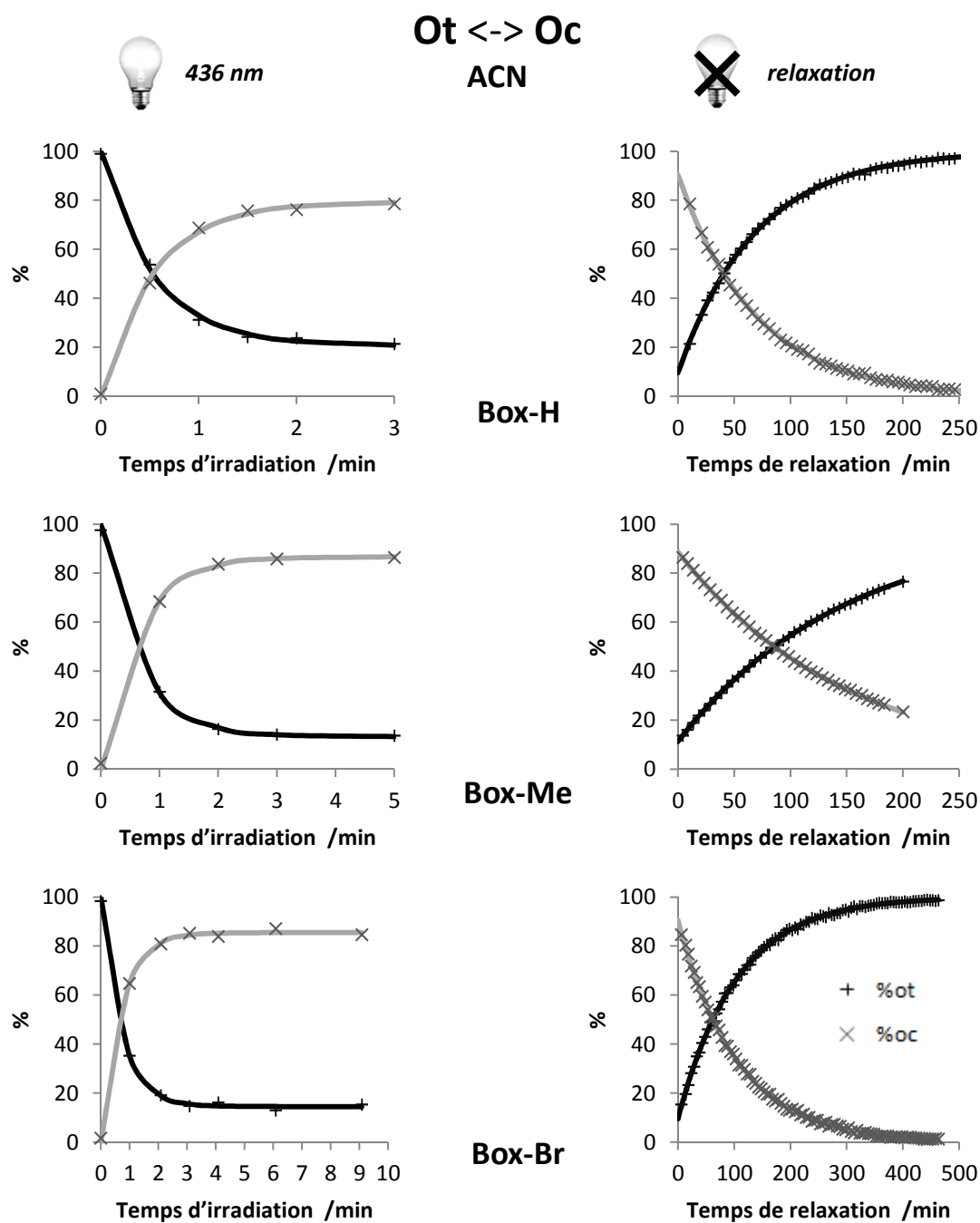


Figure 1-24: Evolution des concentrations de Ot et Oc sous irradiation à 436 nm dans l'acétonitrile puis pendant la relaxation thermique. Ouverture au TFA. 20°C à 1,0 mM. Symboles = valeurs expérimentales. Ligne continue = modèle mono-exponentiel ajusté

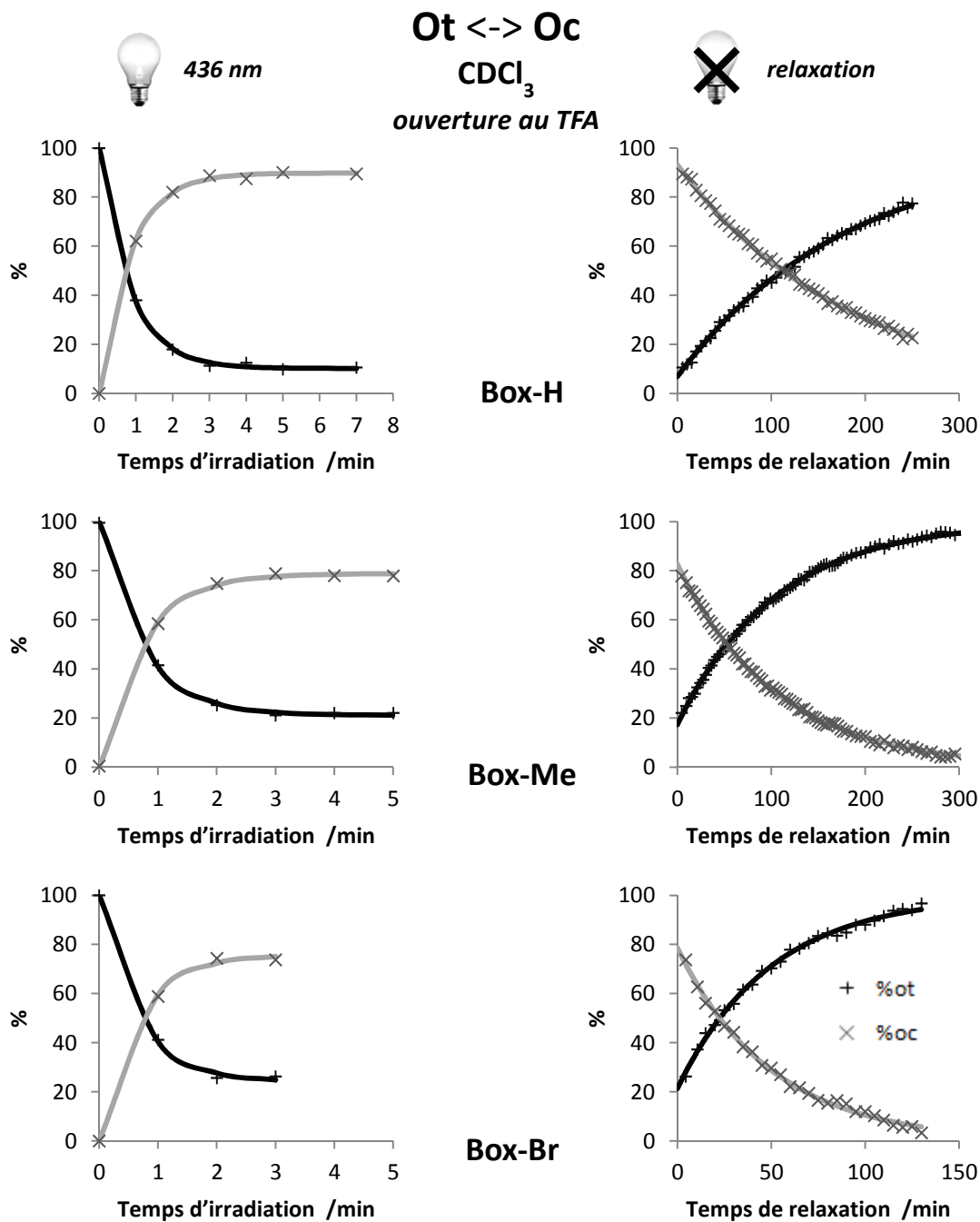


Figure 1-25: Evolution des concentrations de Ot et Oc sous irradiation à 436 nm dans le chloroforme puis pendant la relaxation thermique. Ouverture au TFA. 20°C à 1,0 mM. Symboles = valeurs expérimentales. Ligne continue = modèle mono-exponentiel ajusté

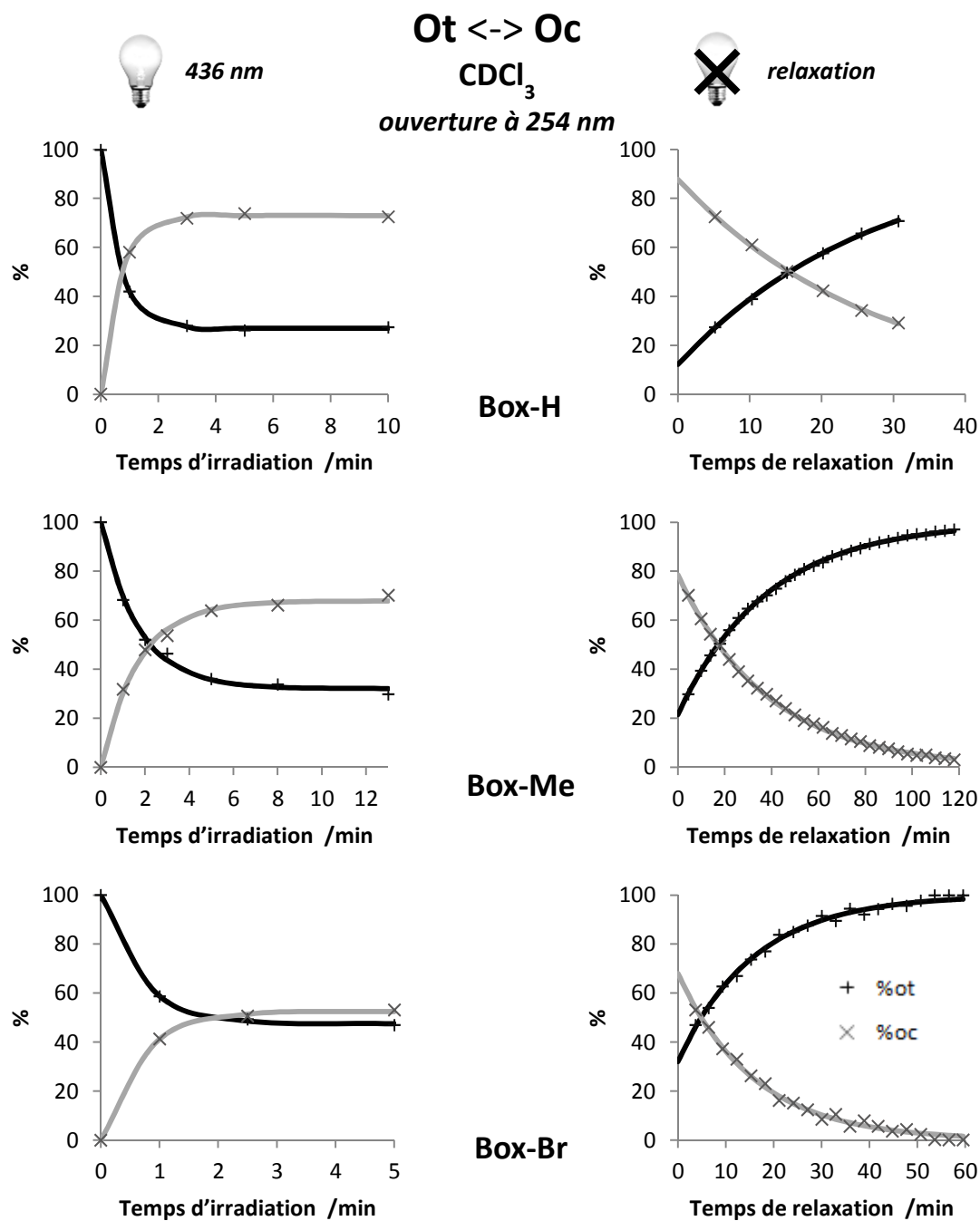


Figure 1-26: Evolution des concentrations de Ot et Oc sous irradiation à 436 nm dans l'acétonitrile puis pendant la relaxation thermique. Ouverture à 254 nm. 20°C à 1,0 mM. Symboles = valeurs expérimentales. Ligne continue = modèle mono-exponentiel ajusté

	Ouverture		A l'acide (TFA) – 20°C			A la lumière (254 nm) – 0°C			
	Espèce		H	Me	Br	H	Me	Br	
CDCl <sub>3</sub>	Irradiation	$\tau_{\max}$ (réel)	%	90 (93)	79 (83)	76 (79)	73 (88)	68 (78)	52 (68)
		$t_{50\%}$	s	50	40	50	45	140	140
		$t_{1/2}$ iso	s	35	30	27	26	71	27
	Relaxation	$k_{\Delta}$	$10^{-5} \text{ s}^{-1}$	9,3	15,9	33,5	60,3	43,6	104,7
		$t_{1/2} \Delta$	min	125	72	34	19	26	11
	ACN-d <sub>3</sub>	Irradiation	$\tau_{\max}$ (réel)	%	79 (90)	87 (89)	85 (91)		
$t_{50\%}$			s	40	40	40			
$t_{1/2}$ iso			s	22	26	29			
Relaxation		$k_{\Delta}$	$10^{-5} \text{ s}^{-1}$	24,3	11,1	15,9			
		$t_{1/2} \Delta$	min	48	104	72			

Tableau 1-4 : Données photocinétiques et thermiques obtenues par RMN pour les réactions de photoisomérisation  $O_t \rightarrow O_c$  par irradiation à 436 nm et de relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$  dans le chloroforme et dans l'acétonitrile, après ouverture à l'acide ou par irradiation à 254 nm. Concentration de 1,0 mM.

Sous irradiation, on observe que pour une ouverture à l'acide, l'état photostationnaire est relativement rapide à atteindre et que le temps  $t_{50\%}$  nécessaire à convertir la moitié du  $O_t$  de départ est homogène quel que soit le solvant ou le substituant considéré. En effet, la quantité de  $O_c$  dépasse celle de  $O_t$  en 40 à 50 secondes d'irradiation. De même, des rendements de photoconversion  $\tau_{\max}$  réels accessibles vont de 80 à 90% dans le chloroforme et sont en moyenne de 90% dans l'acétonitrile. Pour convertir la moitié de ces quantités, un temps d'irradiation  $t_{1/2}$  iso de seulement 20 à 35 secondes est nécessaire dans les présentes conditions expérimentales. On en conclut donc que la réactivité des Box ouvertes à la stimulation à 436 nm ne dépend pas de manière significative du solvant ou du substituant.

Concernant la relaxation thermique, la forme  $O_c$  est relativement stable à 20°C, puisque des temps de demi-vie  $t_{1/2}\Delta$  de l'ordre de quelques dizaines de minutes sont mesurés. A nouveau, on retrouve la même gamme de temps d'un solvant à un autre, mais cette fois-ci il semblerait que le substituant ait un effet plus marqué sur la cinétique de la réaction. Dans le chloroforme, la forme  $O_c$  de la Box-H est environ deux fois plus stable que celle de la Box-Me et quatre fois que pour la Box-Br, ce qui nous donne l'ordre suivant : -H > -Me > -Br. Cette tendance n'est pas retrouvée dans l'acétonitrile puisque l'on peut classer les substituants dans cet ordre : -Me > -Br > -H.

Comme détaillé en partie 2.2.1, l'ouverture de la Box à 254 nm n'était pas efficace dans l'acétonitrile. C'est pourquoi les données d'isomérisation  $O_t \leftrightarrow O_c$  dans ces conditions ne sont présentées que dans le cas du chloroforme où de bonnes quantités de forme ouverte sont obtenues. Dans un premier temps, des séances d'irradiation à 436 nm à une température de 20°C ont été menées sur les Box en forme  $O_t$  (après sa formation sous lumière à 254 nm). L'isomère  $O_c$  est dans ces conditions bien plus fugitif et on n'observe que très peu voire pas cette forme. De ce fait, les résultats présentés dans le Tableau 1-4 dans le cas d'une ouverture photochimique sont obtenus à 0°C pour stabiliser et accumuler l'espèce  $O_c$ . Cependant, les constantes de vitesse pour la relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$  à 0°C sont bien supérieures à celles obtenues après ouverture à l'acide. Les temps de demi-vie  $t_{1/2}\Delta$  associés vont de 11 à 26 minutes. En conséquence, le taux de conversion photochimique à 436 nm mesuré est relativement faible par rapport à ce qui a déjà été vu, avec des  $\tau_{\max}$  réels allant de 70 à 90 %. Il en va de même pour les temps d'irradiation nécessaires à la

conversion de 50% d'**Ot** de départ qui se voient rallongés par rapport aux données après ouverture à l'acide, du fait de taux de conversion moins importants. En revanche, pour les Box-H et -Br, la moitié de la conversion maximale se fait en des temps  $t_{1/2}$  comparables à ce qui a été vu plus tôt.

De ces données, on peut estimer des constantes de vitesse de réaction photochimique directe **Ot** → **Oc** et inverse **Oc** → **Ot** ainsi que du ratio des rendements quantique de ces réactions, comme ce qui a été réalisé pour l'isomérisation **Ct** → **Cc** à 254 nm dans l'acétonitrile. On obtient alors les résultats regroupés dans le Tableau 1-5. Ne sont pas présentés dans ce tableau les calculs dans le cas d'une ouverture à la lumière du fait du retour thermique **Oc** → **Ot** qui est rapide et donc non négligeable pour modéliser convenablement la cinétique sous irradiation. Pour l'ouverture par acide, la constante apparente  $h_{\text{obs}}$  est au moins 80 fois plus grande que la constante de relaxation thermique  $k_{\Delta}$ , on peut donc ne pas tenir compte de la relaxation thermique.

Les résultats montrent que la constante de vitesse de la réaction directe est d'un ordre de grandeur supérieur à celle de la réaction inverse et que ces valeurs de  $h_1$  et  $h_2$  sont globalement peu sensibles au solvant ou à la substitution. Les calculs du ratio des rendements quantiques nécessitent cette fois-ci de connaître les coefficients d'absorption molaire  $\epsilon$  des formes **Ot** et **Oc** sachant qu'à 436 nm ils sont drastiquement différents. On évalue  $\epsilon_{\text{Oc}}$  à l'état photostationnaire comme décrit plus bas dans le Tableau 1-5. Le ratio des rendements quantique nous indique alors que dans le cas de la Box-H la forme **Oc** est plus sensible à une irradiation à 436 nm que son homologue *trans*, alors que c'est l'inverse pour la Box-Me, et ce quel que soit le solvant. En revanche, il semblerait que pour la Box-Br, la réaction favorisée dépend du solvant. En effet dans le chloroforme le ratio des rendements quantiques est inférieur à 1 alors qu'il est égal à 1 dans l'acétonitrile.

		Acétonitrile			Chloroforme		
		-H	-Me	-Br	-H	-Me	-Br
$h_{\text{obs}}$	$\text{s}^{-1}$	0,0308	0,0261	0,0236	0,0199	0,0266	0,0255
$K_{\text{eq}}$		3,8	6,7	5,7	6,7	5,7	3,2
$h_1$	$\text{s}^{-1}$	0,0244	0,0228	0,0201	0,0173	0,0227	0,0194
$h_2$	$\text{s}^{-1}$	0,0065	0,0034	0,0035	0,0026	0,0040	0,0061
$\epsilon_{\text{Ot}}$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	34500	38100	35100	33800	36400	38600
$\epsilon_{\text{Oc}}$	$\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$	4800	9500	6200	3100	9800	5700
$\phi_{\text{Ot} \rightarrow \text{Oc}} / \phi_{\text{Oc} \rightarrow \text{Ot}}$		0,52	1,67	1,00	0,61	1,53	0,47

Tableau 1-5: Données photocinétiques pour l'isomérisation à 436 nm des Box ouvertes par acide dans l'acétonitrile et le chloroforme, à 1,0 mM à 20°C

#### 2.4.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible

L'isomérisation photochimique **Ot** → **Oc** se traduit par une décoloration partielle de la solution (Figure 1-27). Un suivi au cours du temps de solutions de Box ( $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  – 20°C) sous irradiation à 436 nm après ouverture à l'acide ou à la lumière a été réalisé par spectroscopie UV-Visible. Le système d'irradiation est ici fibré et une irradiation in situ de la solution se fait à température régulée et sous agitation régulière. Des spectres sont acquis au cours du temps et la cinétique peut également être suivie à une longueur d'onde fixe.

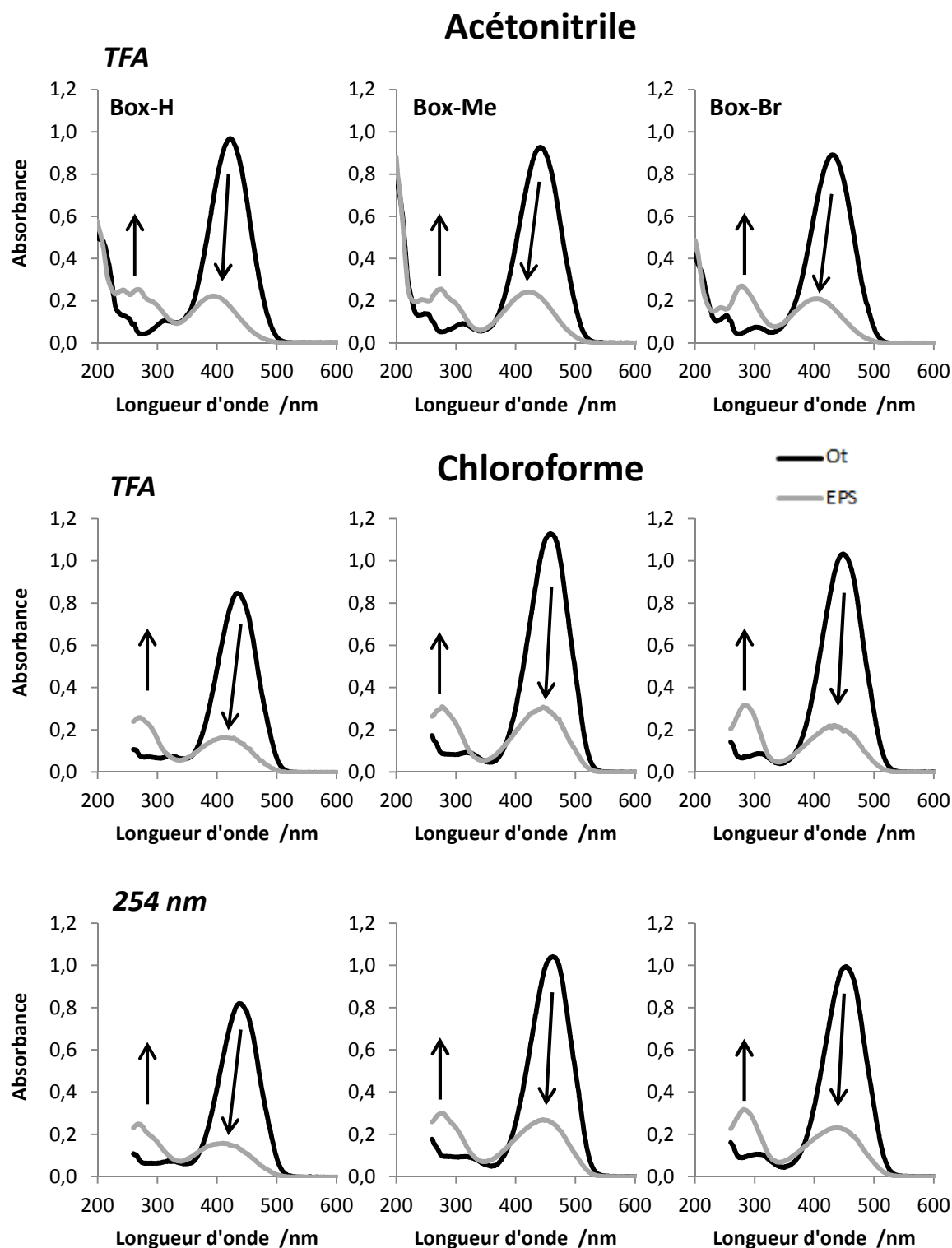


Figure 1-27: Spectre UV-Visible des Box-H, -Me et -Br en forme ouverte (Ot) à l'acide (ACN et CHCl<sub>3</sub>) et à la lumière (CHCl<sub>3</sub>) comparés aux spectres correspondants à l'état photostationnaire (EPS) sous irradiation à 436 nm. C=2,5.10<sup>-5</sup>M T=20°C.

Les variations du spectre de Box en forme **Ot** sous irradiation se traduisent principalement par une diminution importante de l'intensité de la bande d'absorption principale ainsi qu'un décalage de 10 à

40 nm vers le bleu (hypsochromique) de celle-ci. Le spectre d'absorption de la forme **Oc** se caractérise donc par une première bande de faible intensité dans le visible (390-420 nm) ainsi que par une seconde se situant dans l'UV autour de 280 nm (valeurs dans l'acétonitrile). Cette seconde bande est à bien distinguer de celle des formes fermées de par sa position qui ne correspond pas à celles-ci.

Puisque la forme **Oc** absorbe également à 436 nm, la réaction photochimique inverse **Oc** → **Ot** est possible, expliquant un ratio à l'état photostationnaire de 80 à 90 % de forme **Oc** (selon le substituant) mesuré par RMN. L'ensemble des données extraites des spectres UV-visible sont reportées dans le Tableau 1-6 : longueurs d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\max}$  de l'état **Ot** et à l'état photostationnaire, les coefficients d'extinction molaire associés ainsi que la différence de longueur d'onde entre **Ot** et l'état photostationnaire.

		<i>Ot formé par ajout d'acide (TFA)</i>					<i>Ot formé par irradiation à 254 nm</i>				
		<b>Ot</b>			<b>EPS</b>		<b>Ot</b>			<b>EPS</b>	
<b>Box</b>		$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\Delta\lambda_{\max}$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$	$\epsilon$	$\Delta\lambda_{\max}$
		/nm	/L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	/nm	/L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	/nm	/nm	/L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	/nm	/L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup>	/nm
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	<b>-H</b>	434	33900	393	5100	41	437	34400	394	6000	43
	<b>-Me</b>	458	44200	446	10200	12	462	42500	444	10000	18
	<b>-Br</b>	448	41200	416	6300	32	453	39800	423	7600	30
<b>ACN</b>	<b>-H</b>	422	37900	394	8700	28					
	<b>-Me</b>	442	38600	420	10100	22					
	<b>-Br</b>	430	35600	403	8400	27					

Tableau 1-6: Position et intensité des bandes principales des spectres UV-Visibles des solutions de Box en forme ouverte par TFA ou par la lumière dans l'acétonitrile et le chloroforme. Comparaison entre la forme **Ot** et le spectre pris à l'état photostationnaire (EPS). Concentration de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M à 20°C

Il apparaît que le solvant joue un rôle important dans la position relative des bandes. Dans le chloroforme, le maximum d'absorption pour la Box-Me ne se décale que de 10 à 20 nm sous irradiation, alors qu'un décalage de 30 et 40 nm est observé pour les Box-Br et -H respectivement. Dans l'acétonitrile, cette différence est moins marquée car les décalages vont de 22 à 28 nm. On peut cependant noter que dans tous les cas la bande d'absorption maximale se décale d'au moins une dizaine de nanomètres vers les plus courtes longueurs d'onde et décroît au moins d'un facteur. Ce comportement est comparable à ce qui a déjà été reporté pour des composés en séries hémicyanine<sup>11</sup> et stilbene<sup>12</sup> ou encore pour un composé Box-dithiényléthène<sup>5</sup>.

Pour comparer avec les résultats déduits de la RMN, la relaxation thermique **Oc** → **Ot** a également été suivie par spectroscopie UV-Visible. Pour cela, les solutions de Box ouvertes à l'acide ou à la lumière sont irradiées à 436 nm (*in situ*) jusqu'à équilibre photostationnaire puis suivies à l'obscurité afin de mesurer la relaxation thermique (Figure 1-28). L'acquisition d'un spectre UV-Visible demandant environ une minute et les temps caractéristiques de la réaction d'isomérisation **Ot** → **Oc** étant ici de l'ordre de quelques secondes, on n'enregistre qu'un spectre avant irradiation (**Ot**) et un spectre à l'état photostationnaire (EPS).

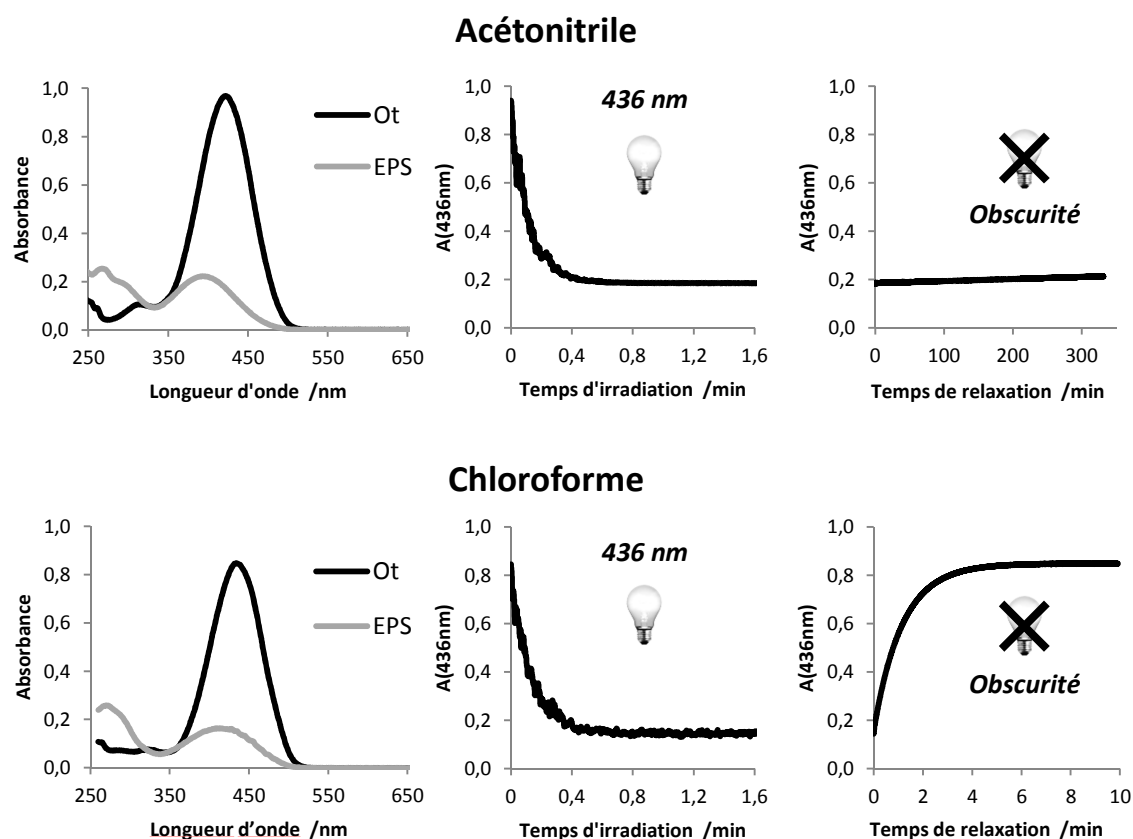


Figure 1-28: (gauche) Spectre UV-Visibles d'une solution de Box-H en forme ouverte par acide et à l'état photostationnaire (EPS) sous irradiation à 436nm. (droite) Suivis cinétiques des réactions d'isomérisation Ot  $\rightarrow$  Oc à 436 nm et de relaxation thermique à l'obscurité.

Les cinétiques de réaction sont suivies en enregistrant uniquement l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation ( $A(436\text{nm})$ ) en fonction du temps. On peut alors ajuster des modèles mono-exponentiels à ces cinétiques afin d'extraire de ces données les constantes de vitesse associées aux réactions considérées. Dans le Tableau 1-7, sont reportés les temps  $t_{1/2\text{iso}}$  obtenus pour les cinétiques réalisées sous irradiation pour la réaction Ot  $\rightarrow$  Oc. Pour la relaxation thermique, les valeurs de constantes de vitesse  $k\Delta$  et le temps de demi-vie  $t_{1/2\Delta}$  sont également extraits.

		<i>Ouverture</i>			<i>A l'acide (TFA)</i>			<i>A la lumière (254 nm)</i>		
		Espèce			H	Me	Br	H	Me	Br
CHCl <sub>3</sub>	Irradiation	$t_{1/2\text{iso}}$	s		5,1	6,5	6,6	5,3	6,5	5,8
	Relaxation	$k\Delta$	$10^{-5} \text{ s}^{-1}$		1479	1110	1240	720	470	1170
		$t_{1/2\Delta}$	s		46,9	62,4	55,9	96,3	147,5	59,2
ACN	Irradiation	$t_{1/2\text{iso}}$	s		4,6	5,5	5,0			
	Relaxation	$k\Delta$	$10^{-5} \text{ s}^{-1}$		0,7	10,5	1,1			
		$t_{1/2\Delta}$	Heures		26,8	1,8	18,3			

Tableau 1-7 : Données photocinétiques et thermiques obtenues par spectroscopie UV-Visible pour les réactions de photoisomérisation Ot  $\rightarrow$  Oc par irradiation à 436 nm et de relaxation thermique Oc  $\rightarrow$  Ot dans le chloroforme et dans l'acétonitrile, après ouverture à l'acide (gauche) ou par irradiation à 254 nm (droite).



D'après ces données, la photoconversion **Ot** → **Oc** à 436 nm est très rapide puisque les temps de demi-réaction  $t_{1/2,iso}$  sont de l'ordre de 5 à 6 secondes dans ces conditions expérimentales. Les valeurs étant homogènes entre elles, il n'est pas possible d'en déduire un quelconque effet de solvant, substituant ou de la nature du stimulus utilisé pour ouvrir la Box (acide ou lumière). En revanche, d'après les cinétiques de relaxation thermique, la stabilité de la forme **Oc** est grandement influencée par le solvant utilisé. Le temps de demi-vie de cet isomère dans le chloroforme est de quelques dizaines de secondes, alors qu'il est estimé à des temps allant de 2 à 27 heures dans l'acétonitrile. Cette différence est d'autant plus étonnante que l'on ne retrouve pas la même tendance ni le même ordre de grandeur lors de l'étude par RMN.

L'acétonitrile étant un solvant bien plus polaire que le chloroforme, on peut supposer que l'intermédiaire réactionnel pour l'isomérisation thermique **Oc** → **Ot** serait fortement déstabilisé dans l'acétonitrile, donc potentiellement peu polaire. Le fait que l'on obtienne de telles différences avec la RMN pourrait s'expliquer par des effets de concentration. On peut supposer que les concentrations utilisées par RMN (1,0mM) rendent possibles des interactions spécifiques entre les molécules de Box en solution qui auraient plus d'effet que le solvant. A l'inverse, en UV-Visible, la dilution importante entrainerait une prépondérance de l'effet de solvant tel que décrit plus haut.

On peut également noter une autre singularité vis-à-vis des résultats obtenus par RMN au sujet de la méthode d'ouverture de la Box sur la stabilité de l'isomère **Oc**. Par RMN, la cinétique de relaxation thermique **Oc** → **Ot** après ouverture à la lumière est très rapide, nécessitant de descendre en température pour la mesurer convenablement. En UV-Visible, les constantes de vitesse associées à cette réaction sont tout à fait comparables que l'on ait ouvert la Box à l'acide ou à la lumière, et on peut même noter que dans le deuxième cas on obtient des cinétiques sensiblement plus longues, à l'inverse des observations faites par RMN.

### 2.4.3 Etude en température

#### 2.4.3.1 Par spectroscopie UV-Visible

Les résultats des expériences en UV-Visible ne sont présentés jusqu'ici que sur la base des constantes réactionnelles à 20°C, mais il est aussi intéressant d'étudier l'influence de la température sur la vitesse de ces réactions. Pour cela, une étude en température par spectroscopie UV-Visible a d'abord été envisagée dans le chloroforme. En effet, dans l'acétonitrile, le temps nécessaire à l'obtention d'une mesure fiable des constantes de vitesse de relaxation étant de plusieurs heures, voire de plusieurs jours, une telle étude dans ce solvant n'a donc pas pu être menée.

Les cycles de conversion **Ot** ↔ **Oc** sont donc répétés à différentes températures (entre 15 et 30°C) sur une même cuve pour une Box donnée afin d'en déduire les constantes thermodynamiques, énergies d'activation et facteurs de fréquence par les lois d'Eyring et d'Arrhenius respectivement. Les diagrammes correspondants sont représentés en Figure 1-29 et les données qui en sont extraites se trouvent dans le Tableau 1-8.

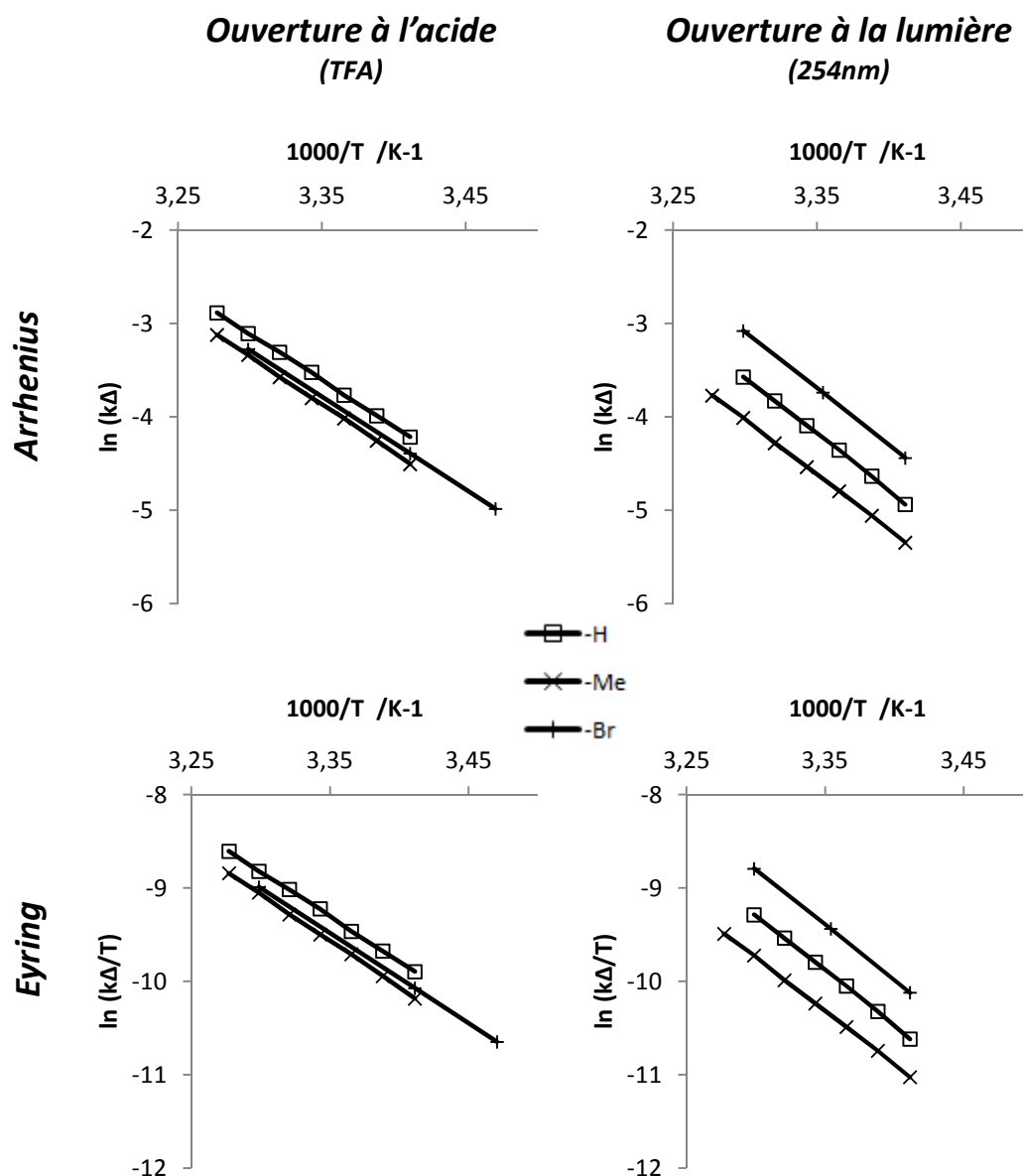


Figure 1-29: Diagrammes d'Arrhenius (haut) et d'Eyring (bas) pour la réaction de relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$  des Box simples dans le chloroforme après ouverture à l'acide (gauche) et à la lumière (droite) obtenus par suivi cinétique par spectroscopie UV-Visible.

D'après ces résultats, la substitution de la Box semble avoir très peu d'effet sur les énergies mises en jeu dans cette réaction, puisque toutes les valeurs  $E_a$  ou  $\Delta H$  sont similaires. La seule divergence notable se trouve pour le facteur de fréquence  $A$  de la Box-Me qui est 3 fois plus grande que les Box-H et -Br après ouverture à l'acide alors qu'elle est 5 et 10 fois plus faible dans le cas de l'ouverture à la lumière.

Box	Ouverture	Arrhenius		$\Delta H^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	Eyring	$\Delta G^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>
		Ea /kcal.mol <sup>-1</sup>	A /s <sup>-1</sup>		TΔS <sup>‡</sup> /kcal.mol <sup>-1</sup>	
-H	TFA	19,7	7,5E+12	19,1	-0,5	19,6
-Me		20,4	18,2E+12	19,8	0,0	19,8
-Br		19,8	6,7E+12	19,5	-0,5	19,8
-H	254 nm	24,0	5,7E+15	23,4	3,4	20,0
-Me		23,3	1,1E+15	22,7	2,4	20,3
-Br		24,0	9,9E+15	23,5	3,7	19,8

Tableau 1-8: Grandeurs thermodynamiques de la réaction de relaxation thermique Oc → Ot pour les Box ouvertes à l'acide et à la lumière dans le chloroforme. Données déduites des lois d'Arrhenius et d'Eyring suite à un suivi par spectroscopie UV-Visible. Terme entropique TΔS<sup>‡</sup> calculé à 293,15 K

En revanche, une différence de 3 à 4 kcal.mol<sup>-1</sup> est à noter lorsque sont comparées les énergies d'activation (Ea) entre les Box ouvertes à l'acide et ouvertes à la lumière. Le même effet s'observe évidemment au niveau des enthalpies ( $\Delta H^\ddagger$ ). De même, le facteur de fréquence A est 1000 fois plus faible après ouverture à l'acide qu'après ouverture à la lumière, ce qui implique une contribution entropique positive dans le deuxième cas et négligeable dans le premier. En effet, pour une ouverture à la lumière, on note un TΔS<sup>‡</sup> positif autour de 3 kcal.mol<sup>-1</sup> alors que cette grandeur est quasi nulle lorsque les Box sont ouvertes à l'acide. On peut alors en déduire que l'environnement influe sur la nature de l'état de transition pour la réaction d'isomérisation thermique **Oc** → **Ot**. De par cette contribution entropique, les énergies libres d'activation  $\Delta G^\ddagger$  sont homogènes indépendamment de la méthode d'ouverture de la Box.

#### 2.4.3.2 Par spectroscopie RMN

La même étude en température a été menée par RMN (1,0 mM) pour la Box-H dans l'acétonitrile après ouverture à l'acide et la Box-Br dans le chloroforme après ouverture à la lumière. Une solution est irradiée à 436 nm par un système fibré *in situ* jusqu'à obtention d'un état photostationnaire tout en suivant l'avancement de la réaction en prenant des spectres RMN au cours du temps. L'irradiation est ensuite coupée et la relaxation thermique est enregistrée afin d'extraire les constantes de vitesse en fonction de la température. En Figure 1-30 sont représentés les diagrammes selon les lois d'Arrhenius et d'Eyring pour trois températures différentes et les constantes thermodynamiques extraites se retrouvent en Tableau 1-9.

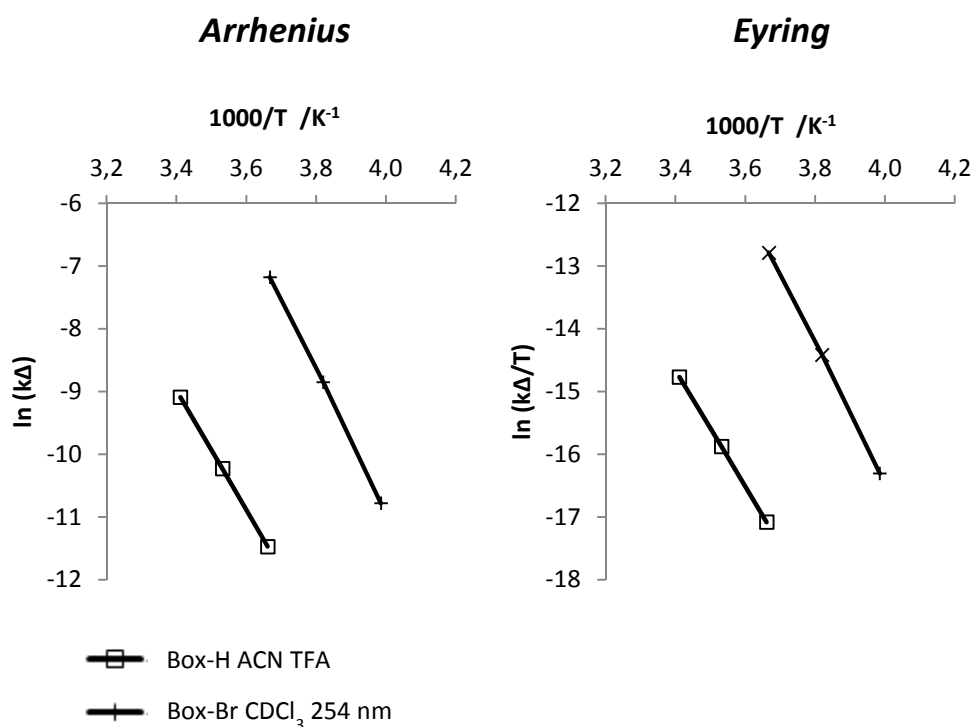


Figure 1-30: Diagrammes d'Arrhenius (gauche) et d'Eyring (droite) pour la réaction de relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$  des Box-H après ouverture à l'acide dans l'acétonitrile et la Box-Br après ouverture à la lumière dans le chloroforme obtenus par suivi cinétique par RMN

Box	Solvant	Ouverture	Arrhenius		Eyring		
			$E_a$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	A /s <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	$T\Delta S^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>
-H	ACN	TFA	18,9	1,5E+10	18,4	-3,8	22,2
-Br	$CDCl_3$	254 nm	22,5	8,9E+14	22,0	2,1	19,9

Tableau 1-9: Grandeurs thermodynamiques de la réaction de relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$  pour la Box-H ouverte à l'acide dans l'acétonitrile et la Box-Br ouverte à la lumière dans le chloroforme. Données déduites des lois d'Arrhenius et d'Eyring suite à un suivi par RMN. Terme entropique  $T\Delta S^\ddagger$  calculé à 293,15 K

Les grandeurs thermodynamiques pour la Box-Br ouverte à la lumière dans le chloroforme sont tout à fait comparables à celles obtenues par spectroscopie UV-Visible, avec une énergie d'activation de 23 kcal.mol<sup>-1</sup> et une énergie libre d'activation de 20 kcal.mol<sup>-1</sup>. La différence notable entre les résultats des deux méthodes est la constante de fréquence A qui est à un ordre de grandeur inférieur par RMN. Ceci résulte alors en une contribution entropique  $T\Delta S^\ddagger$  légèrement inférieure. Toutefois, on observe également que les énergies libres d'activation  $\Delta G^\ddagger$  obtenues par les deux méthodes sont également comparables.

Bien que n'ayant pas de d'élément de comparaison direct dans l'acétonitrile, on peut noter que pour la Box-H ouverte à l'acide dans ce solvant les constantes thermodynamiques sont du même ordre de grandeur que dans le chloroforme pour l'étude par UV-Visible. On observe en revanche un facteur de fréquence bien inférieur et une contribution entropique significativement négative, ce qui donne en définitive une énergie libre d'activation plus importante que dans le cas précédent.

## 2.5 Fermeture de l'espèce Oc - Cycle de conversion

En Figure 1-31 sont reportés les spectres RMN d'une solution de Box-Me dans l'acétonitrile après différents stimuli successifs : 1) ouverture de la Box par ajout d'acide, conduisant à 100% de **Ot**. 2) irradiation à 436 nm de **Ot** conduisant à l'état photostationnaire, à 90% de **Oc** et 10% de **Ot**. 3) ajout de vapeur de  $\text{NEt}_3$ . On observe alors sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  deux ensembles de signaux dont l'un est plus concentré que l'autre. Pour l'espèce la plus concentrée, les signaux caractéristiques sont :

- 2 singulets dans la région aliphatique à 1,47 et 1,19 ppm et des multiplets complexes entre 3,2 et 3,8 ppm indiquant que le cycle oxazolidine est fermé

- 2 doublets intégrant pour un proton ont une constante de couplage commune de 13,0 Hz et se trouvent à un déplacement chimique de 5,5 et 6,8 ppm, caractéristiques d'une fonction éthylénique en isomérisation *cis*.

Pour l'espèce la moins concentrée, on distingue :

- des multiplets peu résolus entre 3,4 et 3,8 ppm intégrant en tout pour 4 noyaux ainsi que deux singulets dans la région aliphatique à 1,14 et 1,41 ppm, caractérisant à nouveau un cycle oxazolidine fermé.

- 2 doublets à 6,15 et 7,03 ppm intégrant pour un proton chacun. La constante de couplage est de 15,7 Hz pour ces signaux indiquant des protons éthyléniques en isomérisation *trans*

L'ensemble de ces signaux sont les signatures spectrales des formes **Cc** et **Ct** comme étant respectivement l'espèce la plus concentrée (90%) et la moins concentrée (10%)

En ajoutant de la base au mélange de formes ouvertes, chacun des isomères est converti en son équivalent fermé dans la même isomérisation. On prouve alors que les espèces *cis* sont également commutables entre elles par modulation du pH.

Ce même cycle peut être reproduit avec un suivi sous spectroscopie UV-Visible, et les spectres correspondants aux différentes étapes se trouvent en Figure 1-32 (ici dans l'acétonitrile avec une ouverture à l'acide).

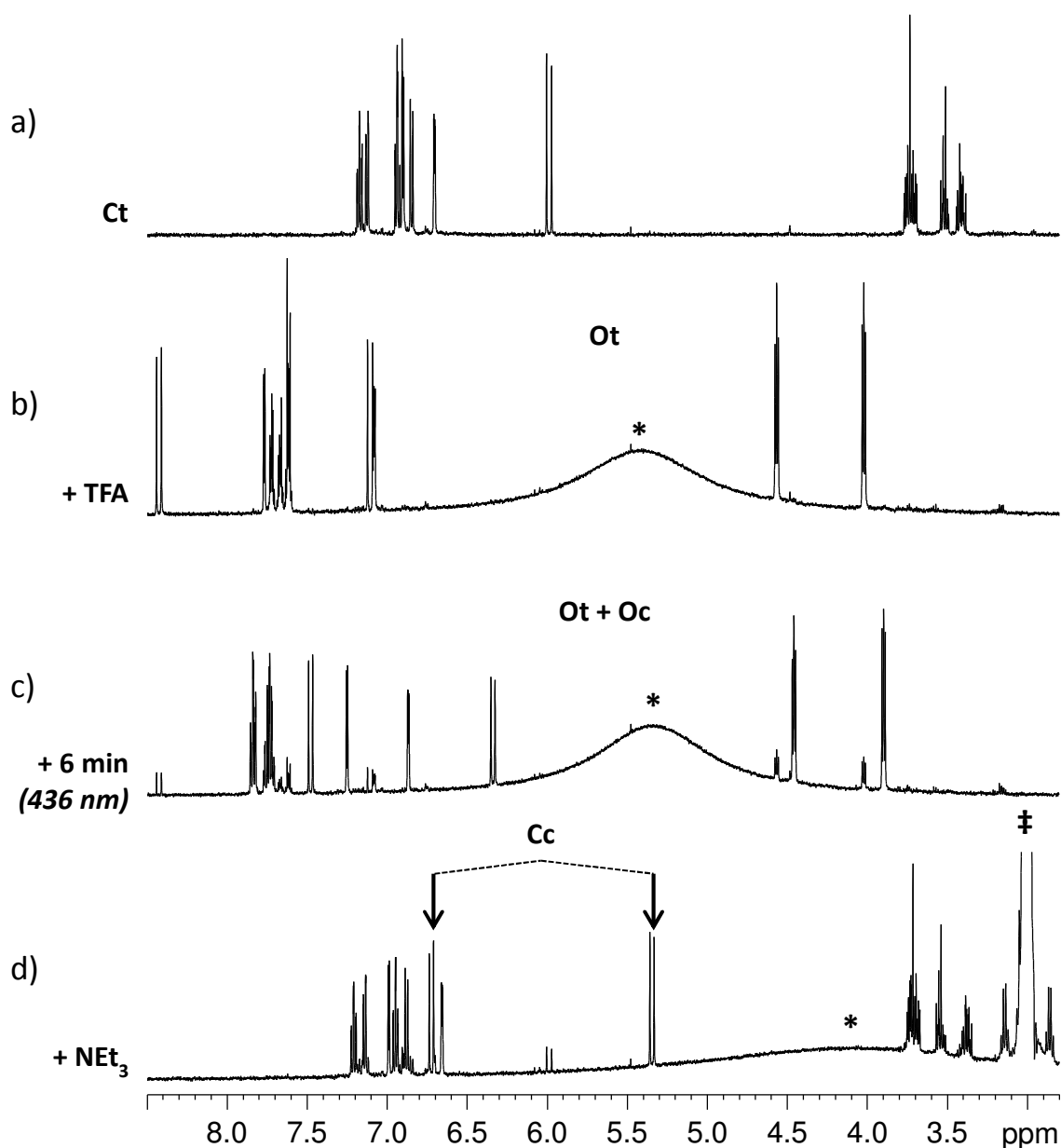


Figure 1-31: Spectre RMN <sup>1</sup>H de la Box-Me (a) en forme Ct puis (b) après ouverture par ajout d'acide puis (c) isomérisation à 436nm en Oc et enfin (d) fermeture en Cc. Dans l'acétonitrile à 1,0mM et 20°C. (\*) Eau (‡) NEt<sub>3</sub>

Sachant que pour une solution de forme ouverte à l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm on obtient environ 90% de **Oc**, en ajoutant de la base à cette solution on devrait récupérer 90% de **Cc**. De ce fait, on peut conclure que l'allure du spectre d'absorption obtenu après le cycle de conversion (Figure 1-32) doit être très proche du spectre de la forme **Cc**. On peut donc caractériser le maximum d'absorption de cet isomère comme étant décalé de 3 nm vers les plus courtes longueurs d'onde par rapport à **Ct**. De même, aucune bande à 350 nm caractéristique de la dégradation du système n'est observée sur ce spectre ce qui nous permet d'affirmer que l'isomère **Cc** absorbe globalement moins que son équivalent *trans*. On estime respectivement à 16900, 17600 et 15900 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> les coefficients d'absorption molaire des Box-H, -Me et -Br à l'état **Cc**, soit un ratio des bandes d'absorption **Cc/Ct** de 0,8. Il est à noter que la forte absorbance dans l'UV lointain pour le spectre de l'état **Cc** en Figure 1-32 est ici due à la triéthylamine qui absorbe dans cette région.

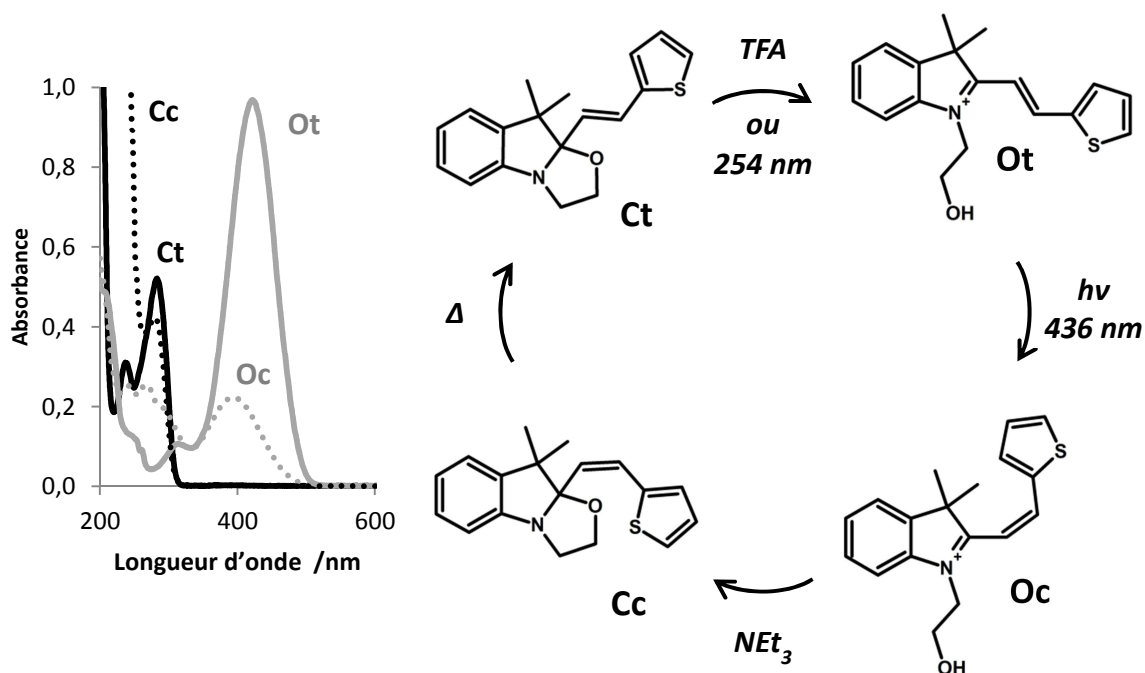


Figure 1-32: Spectres UV-Visible de la Box-H dans l'acétonitrile le long d'un cycle de conversion comprenant une ouverture de la fonction Box à l'acide ou à la lumière suivie de l'isomérisation de la fonction vinylique à 436 nm puis d'une refermeture de la Box à la triéthylamine. 20°C –  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M

Partant des conversions successives  $\text{Ct} \rightarrow \text{Ot} \rightarrow \text{Oc} \rightarrow \text{Cc}$ , on peut donc réaliser un cycle complet en terminant par le retour thermique  $\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}$ . Cependant, comme nous allons le voir par la suite, cette relaxation thermique peut s'avérer très longue, voire inexistante selon le substituant ou le solvant utilisé. Il est même montré que la présence de triéthylamine ralentit la relaxation. On peut toutefois passer outre cette limitation dans le cas particulier des Box-H et -Me dans l'acétonitrile. Il a été montré que sous irradiation à 254 nm, on obtient rapidement un état quasi photostationnaire avec un rendement de 25 à 35% de  $\text{Cc}$  (Cf Figure 1-16). Partant d'une solution à 85% de  $\text{Cc}$  obtenue après refermeture d'une solution à 90% de  $\text{Oc}$ , on peut inverser le ratio  $\text{Cc}/\text{Ct}$  en irradiant quelques minutes à 254 nm comme montré par RMN en Figure 1-33. En effet, alors que 20 heures de relaxation à l'obscurité n'ont pas fait évoluer les concentrations en  $\text{Ct}$  et  $\text{Cc}$  (spectres (d) et (e) de la Figure 1-33), 12 minutes d'irradiation à 254 nm ont permis de passer de 85 à 20% de  $\text{Cc}$ . Cette méthode permet donc d'accélérer le retour  $\text{Cc} \rightarrow \text{Ct}$  de manière photochimique.

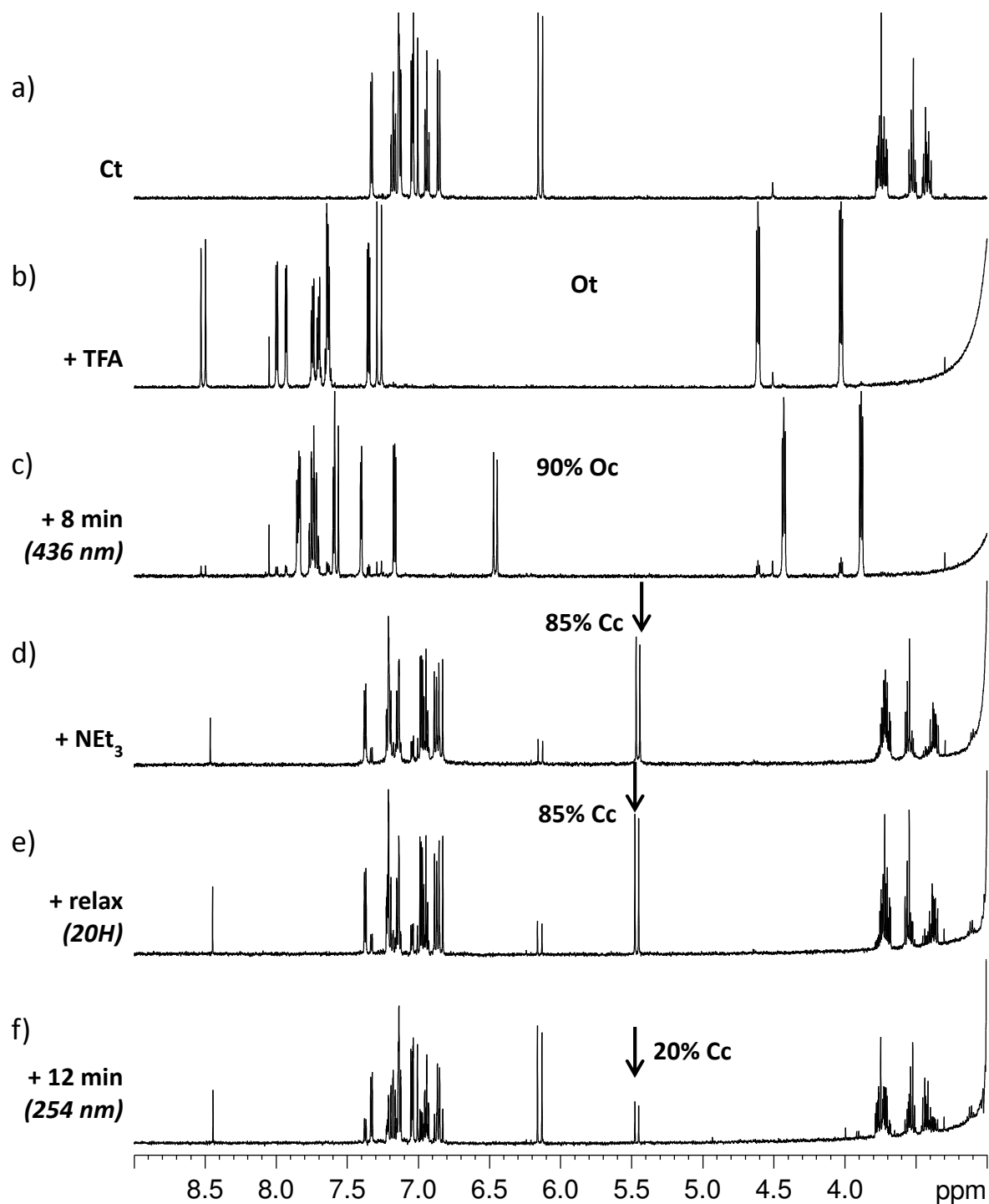


Figure 1-33: Spectres RMN du  $^1\text{H}$  de la Box-H dans l'acétonitrile (a) en forme Ct de départ, (b) après ajout de TFA, (c) à l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm, (d) après fermeture à la base, (e) puis 20 heures de relaxation thermique à l'obscurité et enfin (f) après 12 minutes d'irradiation à 254 nm.



## 2.6 Influence de la quantité de TFA

Lors de l'ouverture de la Box par ajout de vapeurs d'acide, il a été observé que la quantité d'acide ajoutée influe de manière non négligeable sur la vitesse de la relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$ , que ce soit dans le chloroforme ou dans l'acétonitrile. La présence d'acide tend à stabiliser la forme  $O_c$  vis-à-vis de  $O_t$ , puisque, plus la quantité d'acide ajoutée est importante, plus la relaxation thermique est lente.

On trouve en Figure 1-34 l'évolution des cinétiques de photoconversion  $O_t \rightarrow O_c$  et de relaxation  $O_c \rightarrow O_t$  en fonction de la quantité de TFA ajoutée. La vitesse et le rendement d'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* sous irradiation à 436 nm ne varie pas selon la quantité d'acide, alors qu'une diminution de la constante de relaxation  $k\Delta$  est observée.

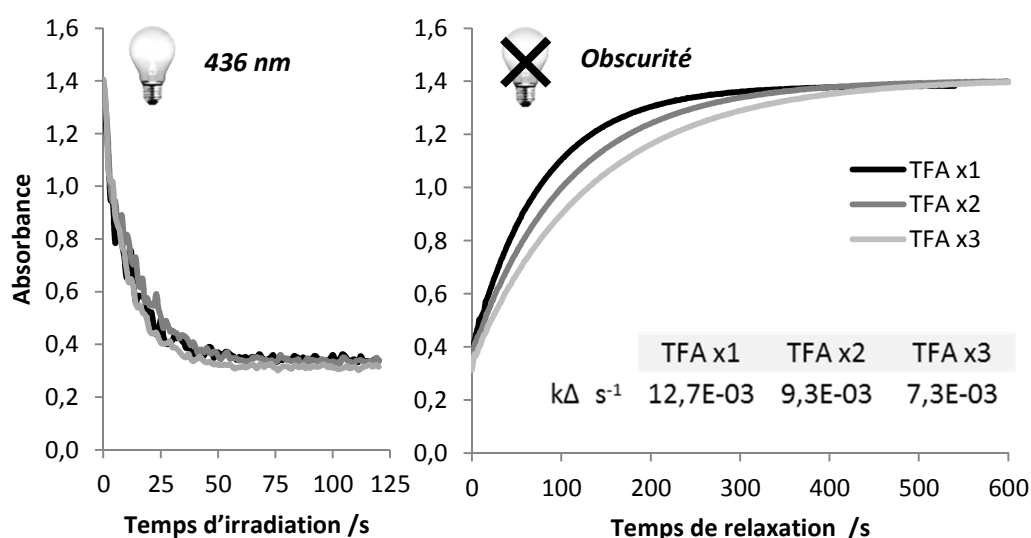


Figure 1-34: Suivi cinétique de l'absorbance à 436 nm d'une solution de Box-H sous irradiation à 436 nm (gauche) puis pendant la relaxation thermique (droite) après ajouts successifs de TFA. Concentration  $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  à  $20^\circ \text{C}$

## 2.7 Estérification de la fonction alcool

### 2.7.1 Formation et structure de l'ester

Suite à l'observation de l'influence de la quantité de TFA ajoutée pour ouvrir la fonction Box sur la relaxation thermique  $O_c \rightarrow O_t$ , des expériences ont été menées dans lesquelles des quantités importantes d'acide étaient ajoutées à la solution. Par RMN, ces ajouts importants ont mené dans le chloroforme à la diminution des signaux de la forme  $O_t$  et à l'augmentation d'un autre ensemble de signaux.

En Figure 1-35, sont représentés les spectres RMN d'une solution de Box-Me à laquelle est ajoutée du TFA (b). Après une heure d'évolution thermique (c) on voit l'apparition de nouveaux signaux qui continuent à augmenter si l'on ajoute à nouveau du TFA. On dénombre le même nombre de signaux pour cette nouvelle forme que pour la forme  $O_t$  et avec la même multiplicité. Chaque signal de cette

nouvelle forme possède un signal équivalent dans le spectre de la forme **Ot**. On note en particulier les doublets éthyléniques indiquant une double liaison *trans* et un singulet dans la région aliphatique, témoin d'une forme ouverte. Ces deux formes se différencient principalement par le déplacement chimique des triplets pour les protons méthyléniques. Un décalage en déplacement chimique de +0,6 ppm est mesuré pour les protons en position 6 et +0,3 ppm pour les protons en position 5. On en déduit alors que les deux structures doivent être très proches et que la différence doit venir de ce qui se trouve en bout de chaîne éthanoïque. Sachant que la quantité de produit formé dépend visiblement de la quantité de TFA ajoutée, la réaction qui mène à l'espèce inconnue doit donc se faire entre la Box et le TFA. On propose alors qu'une réaction d'estérification a lieu entre la fonction alcool de la Box et le TFA.

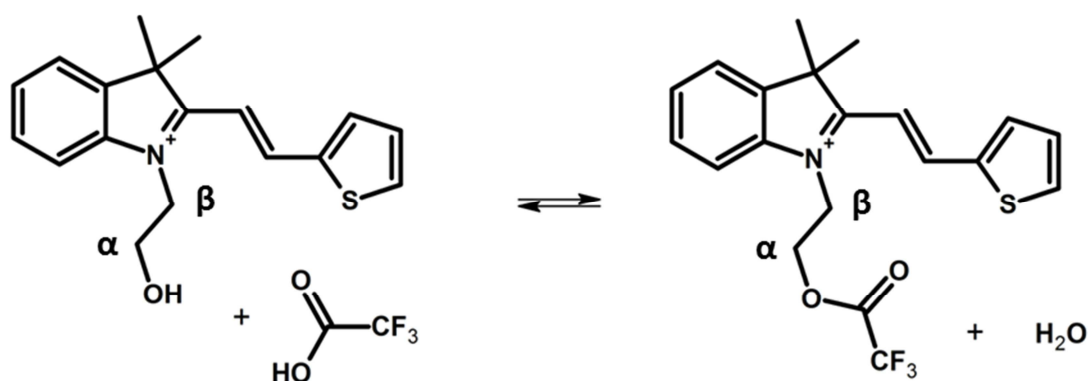
Parmi les réactions chimiques depuis longtemps étudiées, l'estérification est une des plus documentées<sup>13</sup>. La réaction d'estérification, dite de Fischer<sup>14</sup>, consiste en la condensation d'un acide carboxylique et d'un alcool formant une fonction ester et une molécule d'eau. L'équation de cette réaction est la suivante :



Équation 1 : Equation de la réaction d'estérification de Fischer

Il s'agit en fait d'un équilibre entre les réactifs et les produits ce qui permet soit par ajout des premiers, soit par élimination des seconds, de déplacer l'équilibre dans le sens des produits. Cette réaction peut avoir lieu en l'absence de catalyseur et à température ambiante, bien qu'elle soit assez lente<sup>15,16</sup>.

Des études cinétiques de l'estérification d'alcool dans le TFA ont déjà été reportées<sup>15</sup> et les décalages en déplacement chimique que l'on observe entre la forme **Ot** et la forme estérifiée sont tout à fait classiques de ce type de réaction. La structure d'un ester de Box par le TFA est montrée en Équation 2.



Équation 2: Réaction d'estérification de la fonction alcool de la Box par le TFA

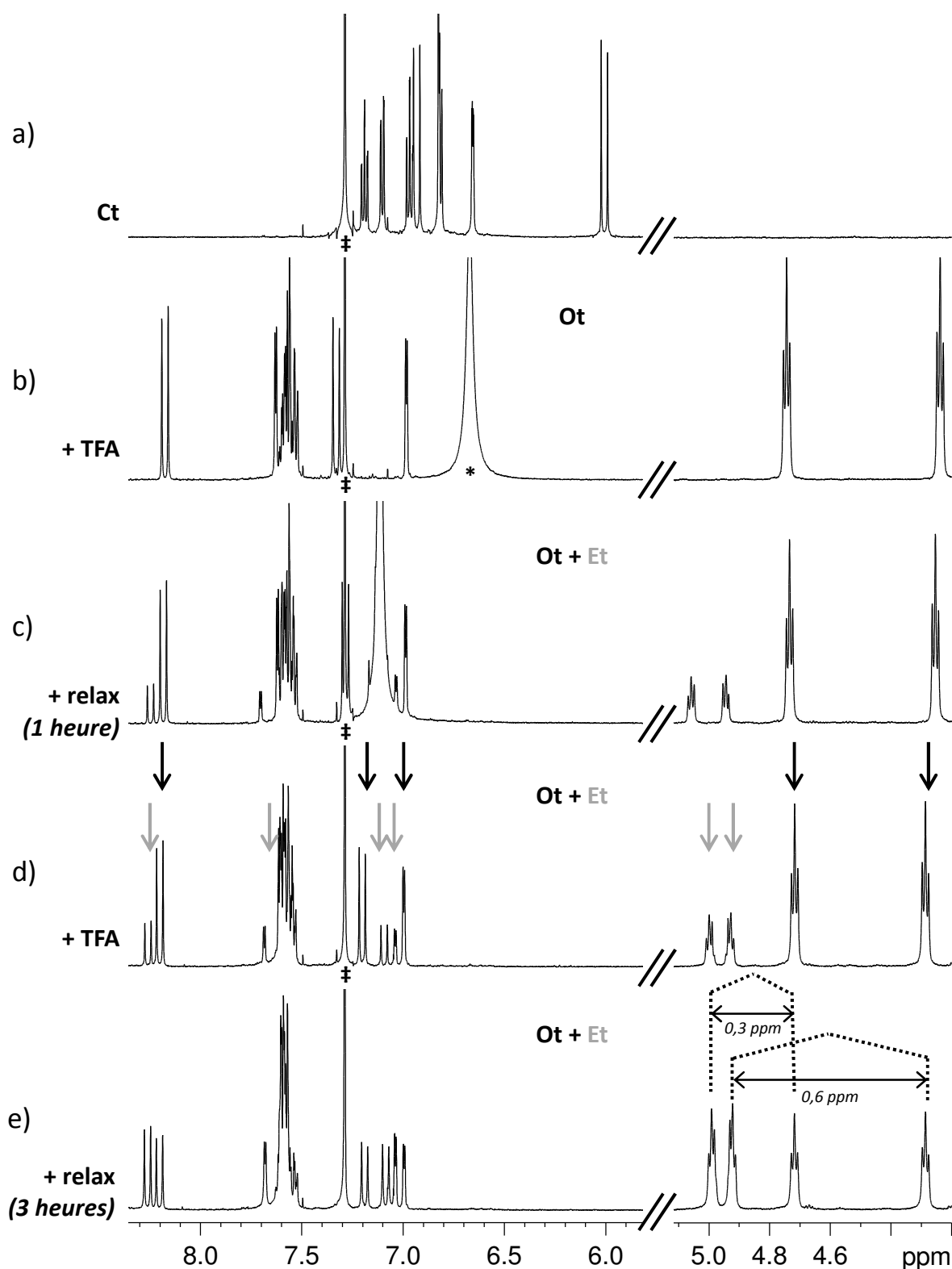


Figure 1-35: Spectres RMN du  $^1\text{H}$  pour la Box-Me dans le  $\text{CDCl}_3$  à 6,4 mM et 20°C. (a) Ct en solution, (b) juste après un premier ajout de TFA, (c) après 1 heure d'évolution à 20°C, (d) après un second ajout de TFA, (e) après 3 heures d'évolution à 20°C. (\*) Eau (‡)  $\text{CDCl}_3$

Afin de confirmer la structure de la forme **Et** et de la quantifier, des expériences quantitatives ont été menées par RMN en croisant les données obtenues par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{19}\text{F}$ . Pour cela, un capillaire

contenant une référence titrée a été introduit dans le tube contenant une solution de Box-Me dans le chloroforme. La référence (**Ch**) est un composé de la série des [3H]-chromène, possédant un groupement  $-CF_3$  sur un des phenyls telle que représentée en Figure 1-36.

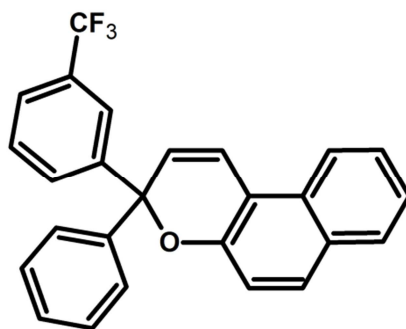


Figure 1-36: Formule développée du [3H]-Chromène utilisé comme référence dans le capillaire

Le spectre RMN  $^1H$  de ce composé comporte des signaux dans la partie aromatique ainsi qu'un doublet autour de 6,29 ppm alors que son spectre  $^{19}F$  se compose d'un singulet à -61,3 ppm intégrant pour trois noyaux (Figure 1-37). Après s'être assuré que l'intégration des signaux de la référence n'évolue pas au cours du temps, on peut déduire de celle-ci la concentration des autres espèces en présence comme suit :

$$[X] = \frac{nX}{nRef} \times [Ref]$$

[X] et [Ref] sont les concentrations de l'espèce X et de la référence, nX et nRef l'intégration d'un signal ramené au nombre de proton de l'espèce X et de la référence respectivement. Dans notre cas, la référence choisie possède des atomes d'hydrogène et de fluor de sorte à ce que l'on puisse lier les signaux d'un spectre  $^1H$  à ceux d'un spectre  $^{19}F$  pour une espèce donnée.

En Figure 1-37, on voit l'évolution des spectres RMN  $^1H$  et  $^{19}F$  d'une solution de Box-Me dans le chloroforme avec un tube capillaire de la solution contenant le **Ch** de référence. Dans un premier temps on ajoute du TFA à la solution de Box, ce qui mène vers de la forme **Ot**, sans résonance en RMN  $^{19}F$ . Au cours de l'évolution thermique, on observe l'apparition d'un singulet à -73,7 ppm sur le spectre  $^{19}F$ , caractérisant l'apparition de l'espèce **Et**. Après un nouvel ajout de TFA, la forme **Ot** continue de se convertir en **Et** et le singulet du spectre  $^{19}F$  continue également d'augmenter. On trace (Figure 1-38) l'évolution des concentrations déduites des signaux  $^1H$  et  $^{19}F$  au cours du temps après les deux ajouts de TFA. L'intensité du signal fluor suit l'intensité des signaux proton de la forme **Et** qui est par conséquent un composé ester trifluoré, dont la photoréactivité a été ensuite étudiée.

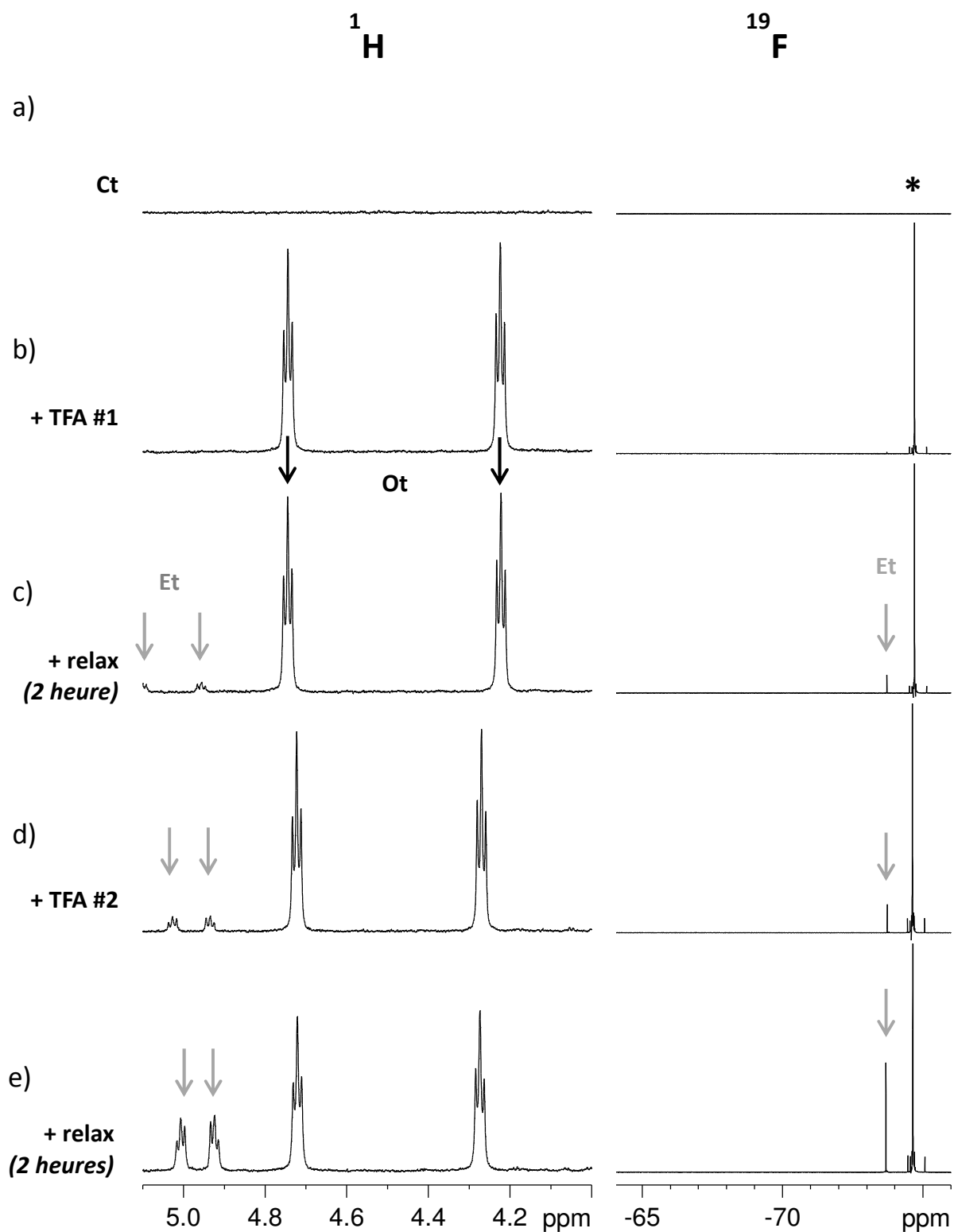


Figure 1-37: Spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{19}\text{F}$  (droite) d'un tube contenant une solution de Box-Me à 7,5 mM dans le chloroforme ainsi qu'un capillaire de Ch à 6,4 mM. (a) avant ajout de TFA, (b) tout de suite après un premier ajout de TFA, (c) après équilibre de la solution, (d) tout de suite après un second ajout de TFA et (e) après équilibre de la solution – 20°C – (\*) TFA.

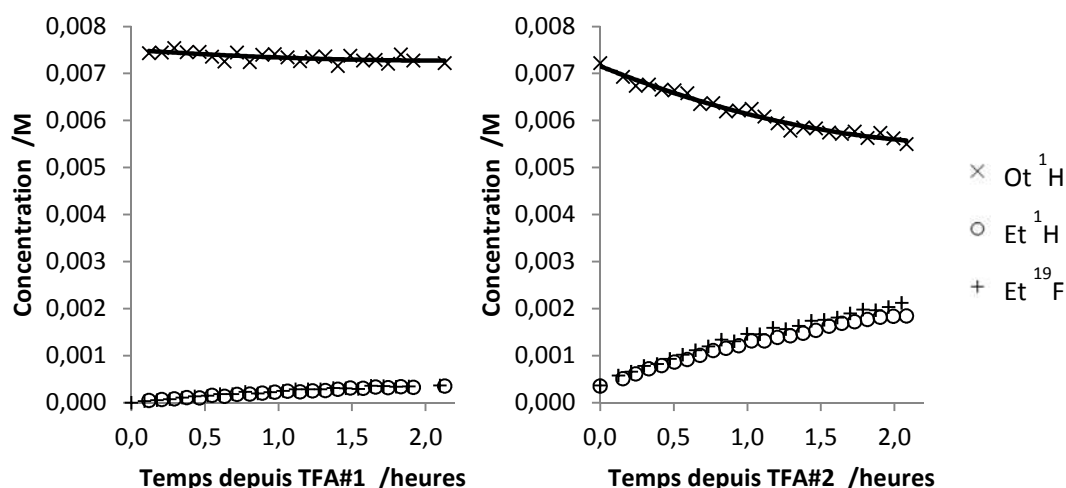


Figure 1-38: Evolution thermique des concentrations en Ot et Et après le premier ajout de TFA (gauche) et après le second (droite) déduites des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  enregistrés au cours du temps

### 2.7.2 Photochimie de l'ester

Un suivi cinétique sous irradiation à 436 nm a été réalisé afin de décrire un potentiel comportement photochimique de **Et**. Sachant que seule la fonction alcool de la Box est concernée par l'estérification, on peut supposer que la fonction vinylique est libre et peut donc être isomérisée en *cis* par irradiation à 436 nm. L'expérience est faite à 0°C, car l'espèce formée sous irradiation est trop fugitive à température ambiante.

Sur les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$  (Figure 1-40), on observe sous irradiation à 436 nm la diminution des signaux de **Ot** et **Et** au profit de deux autres produits. Le premier est attribué à l'isomère *cis* de la forme ouverte **Oc**, comme reporté précédemment. Parmi les signaux du second photoproduit, on observe :

- deux doublets à 7,39 et 6,09 ppm d'une constante de couplage de 13,3 Hz, indiquant une double liaison en isomérisie *cis*

- un singulet à 4,85 ppm intégrant pour 4 protons, correspondant aux protons méthyléniques résonant au même déplacement chimique

Ces signaux caractérisent la forme estérifiée ouverte de la Box avec la jonction éthylénique en isomérisie *cis*, soit **Ec**.

5 minutes d'irradiation sont nécessaires pour convertir 50% de **Et** et 50% de **Ot** présents au départ et un état photostationnaire est atteint au bout de 10 minutes. En fin de réaction, 80% de **Ot** a été converti en **Oc** et un rendement d'environ 75% est obtenu pour la conversion **Et** → **Ec**, ce qui indique que la présence de la fonction  $-\text{CF}_3$  ne modifie pas les propriétés de l'isomérisation *trans-cis* de la Box ouverte.

Lorsque l'irradiation est stoppée, la relaxation thermique dans l'obscurité est enregistrée indiquant le retour *cis* → *trans* de chaque espèce : **Oc** → **Ot** et **Ec** → **Et**. Cependant, la relaxation de la forme estérifiée **Ec** est plus rapide que celle de la forme **Oc**. En revanche, on observe que les évolutions des

concentrations ne suivent pas une loi mono-exponentielle comme en témoignent les concentrations de **Ot** et **Oc** qui n'évoluent pas pendant la première heure de relaxation thermique. Ceci met en évidence des équilibres possibles entre les formes ouvertes classiques (**Ot** et **Oc**) et estérifiées (**Et** et **Ec**).

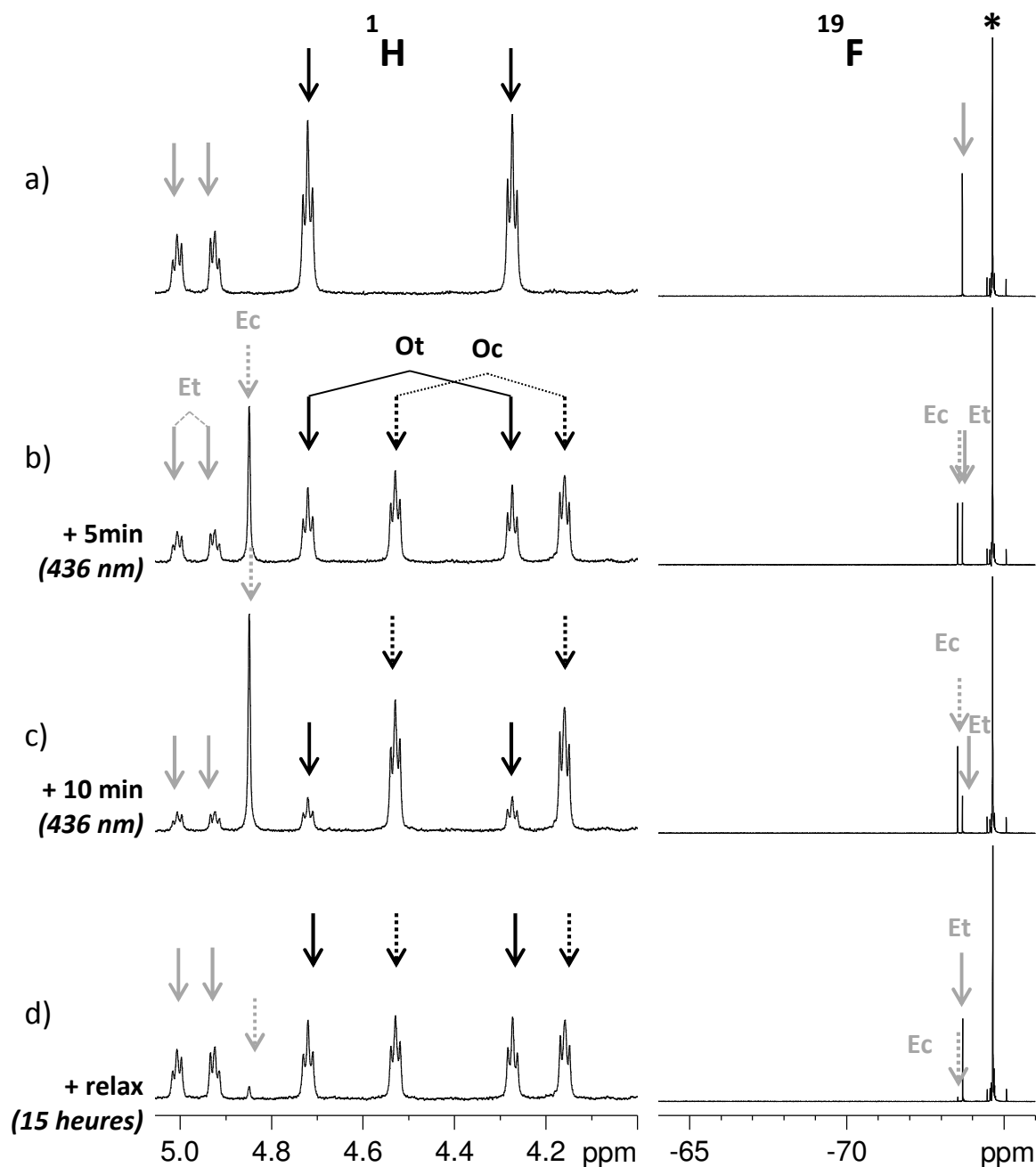


Figure 1-39: Détail des spectres RMN  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{19}\text{F}$  (droite) de la solution de Box-Me précédente avec le tube capillaire avant (a) pendant (b-c) et après irradiation (d) à  $0^\circ\text{C}$ .

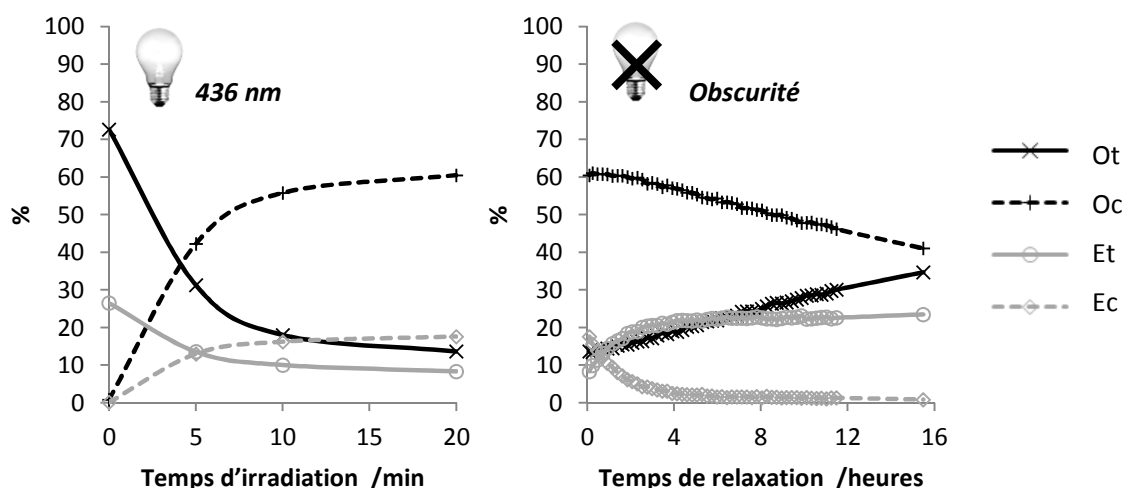


Figure 1-40: Suivi cinétique à 0°C des différentes espèces en présence sous irradiation (gauche) et pendant la relaxation thermique (droite). (\*) TFA

Il est important de noter que cette réaction d'estérification est observée en présence d'un très large excès de TFA et ce uniquement dans le chloroforme. Pour les cinétiques d'isomérisation des formes ouvertes **Ot** et **Oc** présentées précédemment, la quantité d'acide ajoutée pour ouvrir la Box ne doit donc pas être trop importante afin que l'estérification n'interfère pas.

## 2.8 Irradiation à 436 nm de la forme fermée Ct

Nous avons vu jusqu'à présent qu'irradier la forme **Ct** dans l'UV (254 nm) menait soit à de l'ouverture dans le chloroforme, soit à de l'isomérisation avec de faibles rendements dans l'acétonitrile. Bien qu'une solution de Box fermée n'absorbe pas dans le visible, l'irradiation de la forme **Ct** à 436 nm a été réalisée.

Une solution de Box-Me à 1,0 mM dans le chloroforme est soumise à des irradiations à 436 nm puis l'évolution thermique est suivie à 20°C (Figure 1-41, spectres et cinétiques). Sous irradiation, les signaux de la forme **Ct** diminuent au profit de résonances caractéristiques de l'état **Cc** (doublets couplant à 13 Hz indiquant une forme *cis* et multiplets non résolus indiquant une forme fermée). Cette réaction d'isomérisation *trans* → *cis* est surprenante car non attendue mais aussi parce qu'elle est quasi quantitative et sans dégradation. Dans les conditions utilisées, 90% de **Ct** est converti en quelques minutes d'irradiation dans le chloroforme. Lorsque l'irradiation est stoppée, l'isomère **Cc** retourne thermiquement vers le **Ct** selon une loi mono-exponentielle.

Pour expliquer cette réactivité dans le visible phénomène, un équilibre forme fermée-forme ouverte est supposé bien que l'on ne détecte pas en RMN  $^1\text{H}$  ou en UV de signaux ou bandes caractéristiques. Néanmoins, les expériences sont réalisées avec des concentrations d'environ 1mM. Un échantillon plus concentré de Box-Me à  $2,3 \cdot 10^{-2}\text{M}$  a donc été préparé et son spectre RMN a été enregistré (Figure 1-42). Après une accumulation importante pour augmenter le rapport signal sur bruit, il est possible d'observer les signaux de la forme **Ot** dont la proportion est estimée à 0,4%.



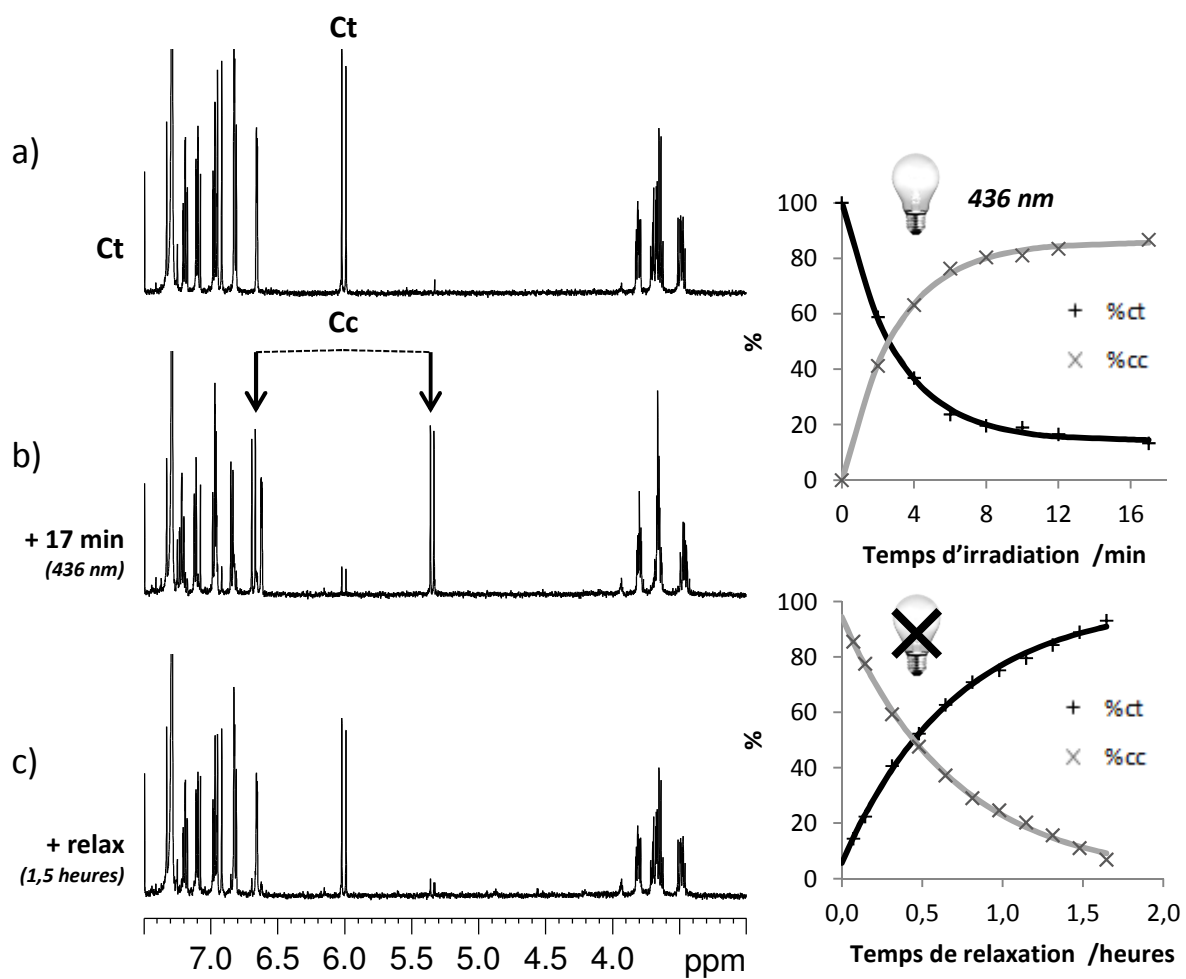


Figure 1-41: (gauche) Spectres RMN d'une solution à 1,0 mM de Box-Me dans le chloroforme (a) avant irradiation, (b) après 17 minutes d'irradiation à 436 nm et (c) après une 1,5 heure de relaxation thermique. (droite) Evolution des concentrations des espèces Ct et Cc au cours du temps (haut) d'irradiation et (bas) de relaxation.

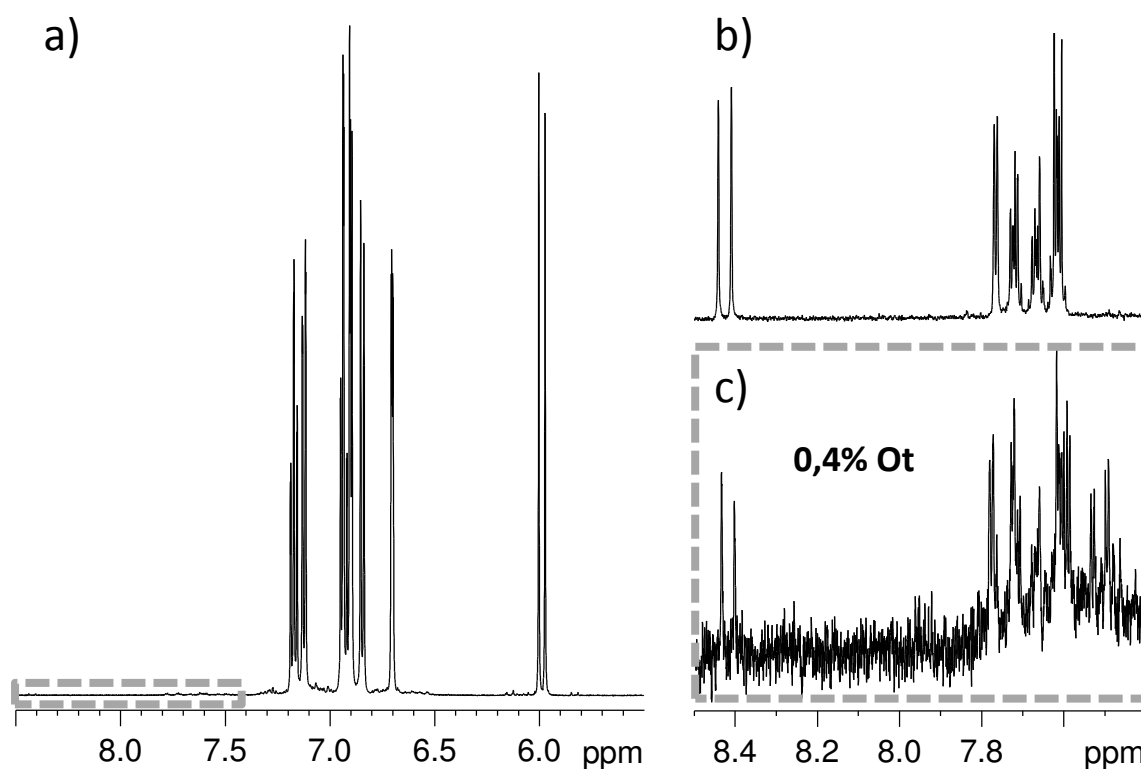


Figure 1-42: (a) Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la Box-Me dans l'acétonitrile à  $2,3 \cdot 10^{-2}$  M (b) Spectre RMN de la forme ouverte à l'acide Ot de la Box-Me dans l'acétonitrile (c) détail du spectre en (a) montrant la présence de forme Ot à hauteur de 0,4%.

On peut alors supposer que les espèces **Ct** et **Ot** sont en équilibre de type acide/base en solution qui serait largement déplacé en faveur des formes fermées. Il est raisonnable de penser que ce type d'équilibre doit également avoir lieu entre les formes **Cc** et **Oc**. Ce qui implique alors que la conversion **Ct**  $\rightarrow$  **Cc** observée sous irradiation à 436 nm est en fait une réaction « indirecte » passant par les formes ouvertes (Figure 1-43). La forme **Ct** est en équilibre avec la forme ouverte **Ot**, laquelle est isomérisée à 436 nm en **Oc**, laquelle est également en équilibre largement déplacé vers la forme fermée, **Cc** qui est lui-même suffisamment stable pour être stocké au fur et à mesure de l'irradiation.

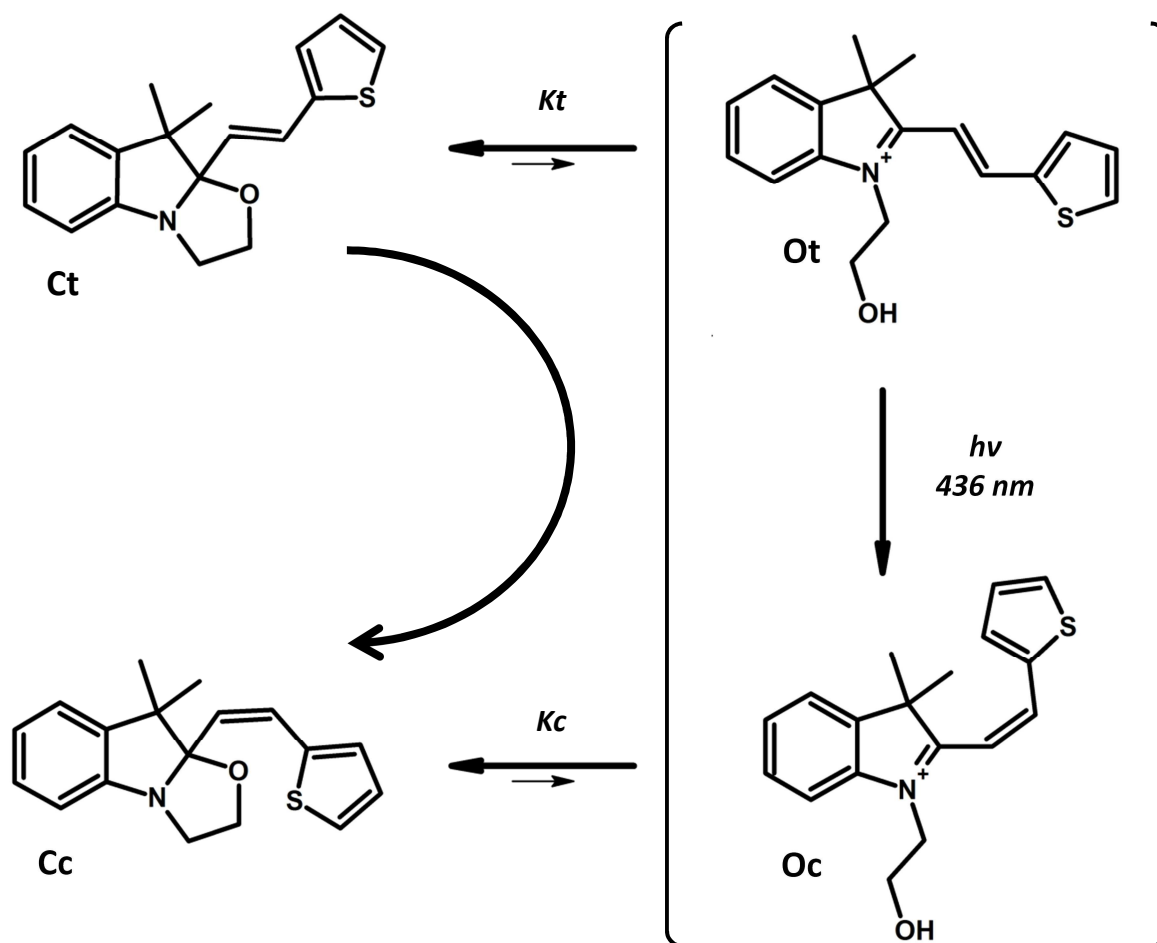


Figure 1-43: Mécanisme proposé afin d'expliquer la photoconversion Ct → Cc sous irradiation à 436 nm.

Partant de ce principe, si on fait en sorte de déplacer l'équilibre davantage vers les formes fermées, en réduisant donc la présence de **Ot**, on devrait diminuer la photoconversion **Ct** → **Cc**. Pour le vérifier, des vapeurs de  $\text{NEt}_3$  sont ajoutées à une solution de Box-Me dans l'acétonitrile, préalablement à l'irradiation et celle-ci est ensuite irradiée. Le spectre  $^1\text{H}$  obtenu est comparé à celui enregistré pour une solution sans  $\text{NEt}_3$  également irradiée dans les mêmes conditions (Figure 1-44 b et c). En présence de base, 10% de **Ct** est converti en **Cc**, alors qu'en absence de base, 90% avait été mesuré. Ainsi, la réaction photochimique **Ct** → **Cc** sous irradiation à 436 nm dépend de l'équilibre entre formes fermées et ouvertes, ce qui confirme qu'elle n'est pas directe.

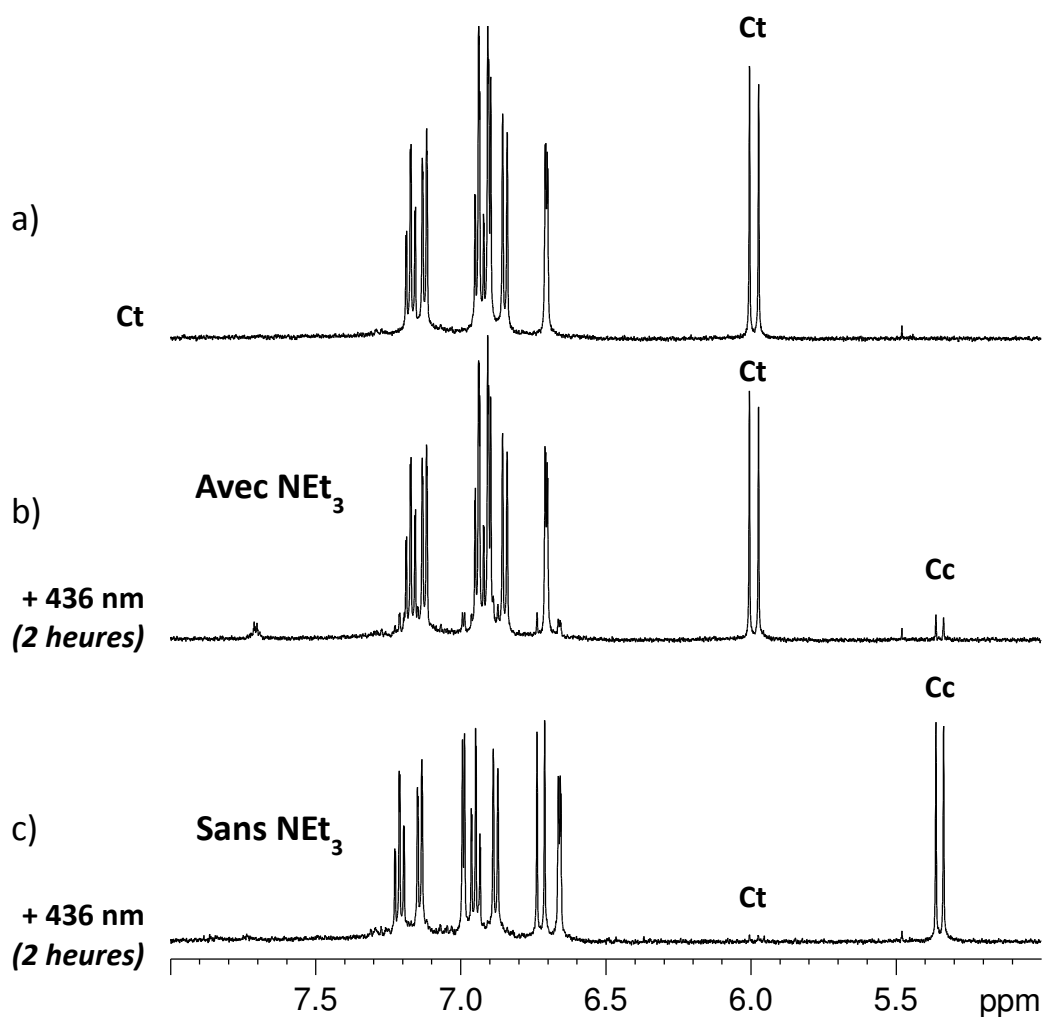


Figure 1-44: (a) Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution à 2,4 mM de Box-Me dans l'acétonitrile +  $\text{NEt}_3$ , (b) et (c) Spectres de la solution après deux heures d'irradiation à 436 nm respectivement en présence et en l'absence de  $\text{NEt}_3$ .

Une étude cinétique de la photoconversion et de la relaxation thermique a ensuite été réalisée pour les trois Box dans les deux solvants (Figure 1-45 et Figure 1-46). Sur les graphiques d'évolution des concentrations en fonction du temps, les conversions photochimiques et thermiques des Box dans l'acétonitrile sont plus faibles que dans le chloroforme. En effet, là où il ne faut que quelques minutes pour convertir la totalité du **Ct** de départ sous irradiation dans le chloroforme, plusieurs heures sont nécessaires dans l'acétonitrile. En revanche les rendements maximum semblent être équivalents d'un solvant à un autre. Pour estimer les vitesses de réaction, un modèle mono-exponentiel a été ajusté aux cinétiques sous irradiation. Pour les Box-H et -Me, les données expérimentales suivent très bien le modèle alors que pour la Box-Br, la correspondance est moins bonne. En effet, l'évolution des concentrations de **Ct** et **Cc** de Box-Br semble au début de l'irradiation suivre une loi cinétique d'ordre 0. Ici les échanges entre formes ouvertes et fermées doivent moduler davantage le facteur photocinétique F et ainsi influencer la cinétique.

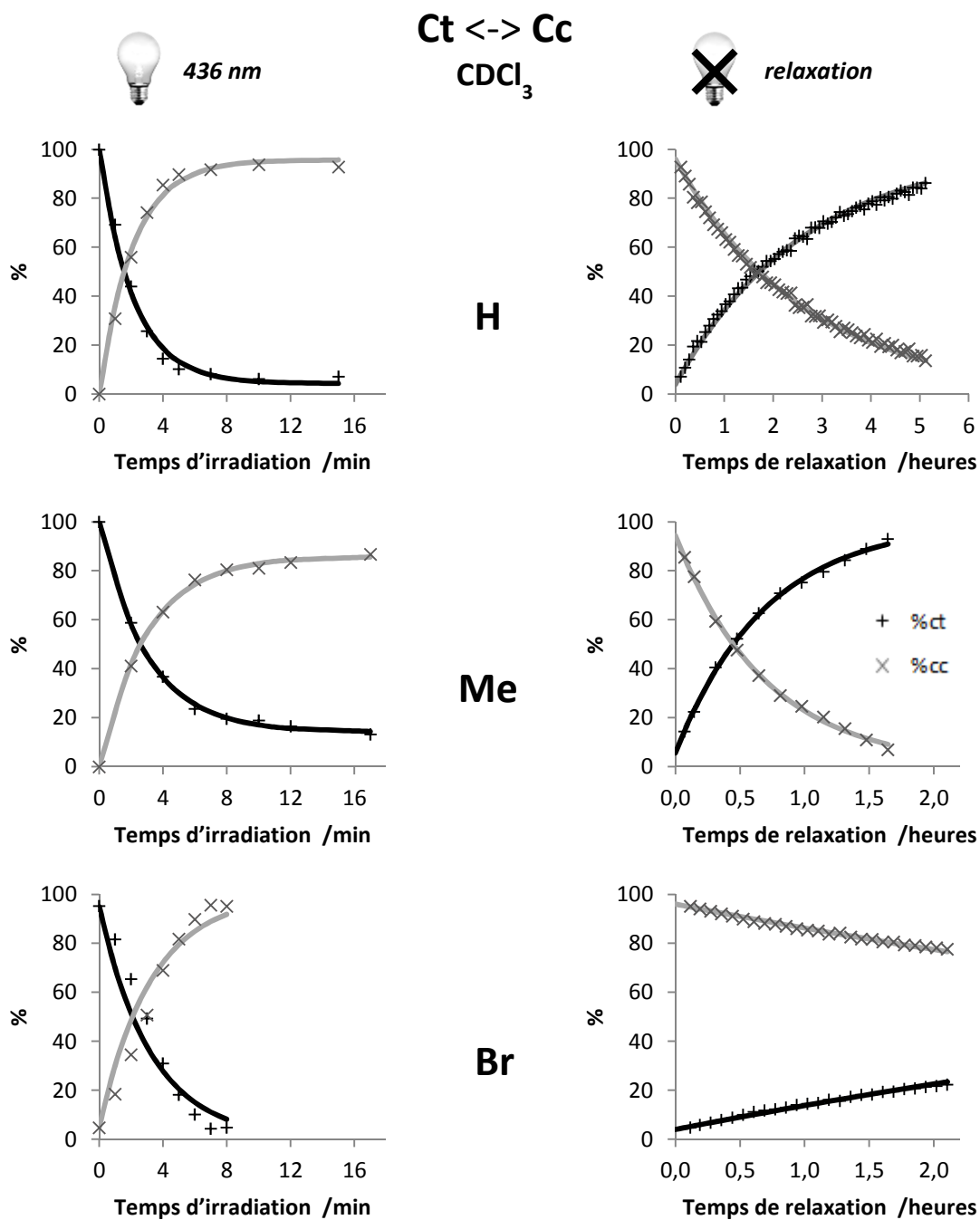


Figure 1-45: Evolution des concentrations de Ct et Cc sous irradiation à 436 nm dans le chloroforme puis pendant la relaxation thermique. 20°C à 1,0 mM. Symboles = valeurs expérimentales. Ligne continue = modèle mono-exponentiel ajusté.

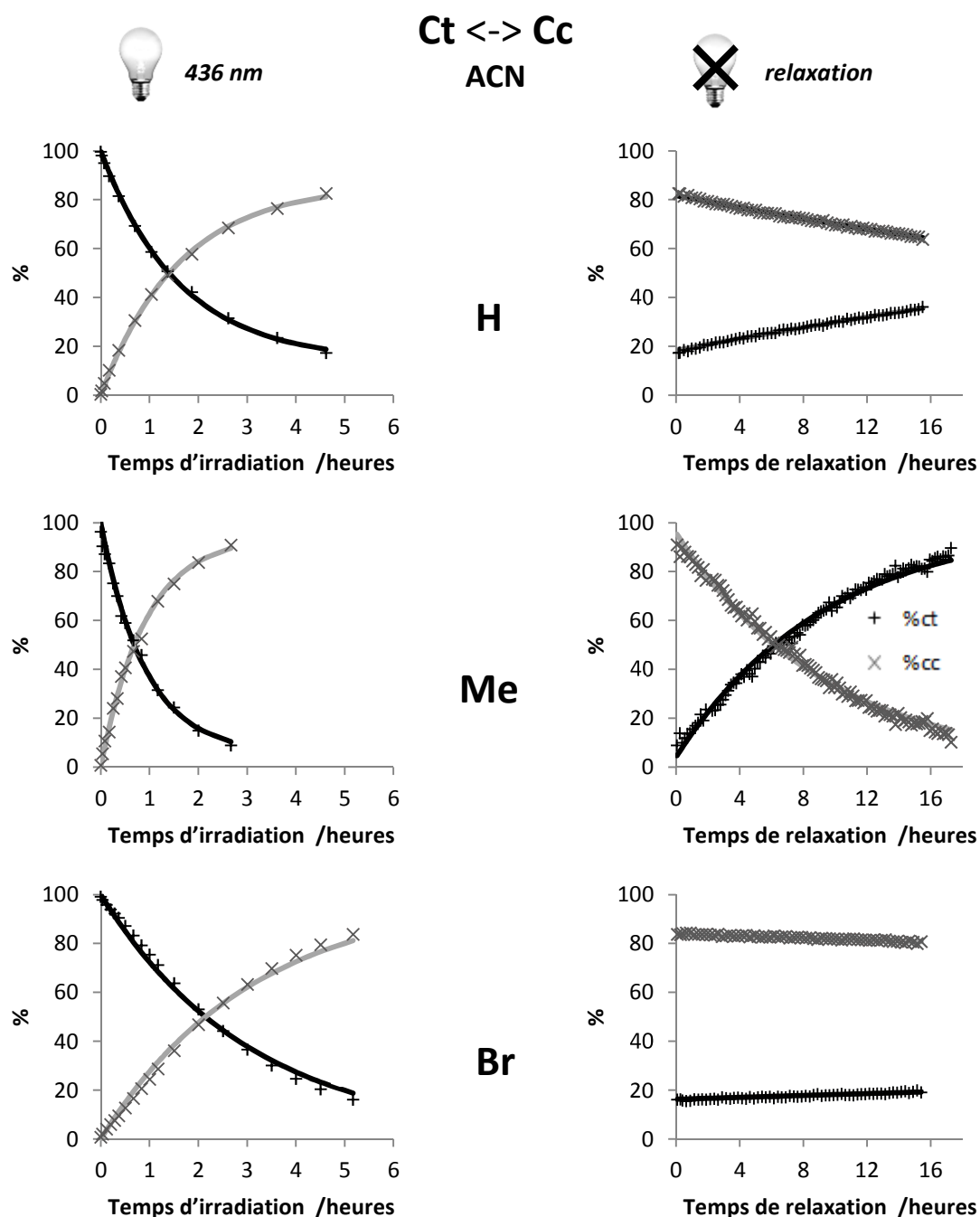


Figure 1-46: Evolution des concentrations de Ct et Cc sous irradiation à 436 nm dans l'acétonitrile puis pendant la relaxation thermique. 20°C à 1,0 mM. Symboles = valeurs expérimentales. Ligne continue = modèle mono-exponentiel ajusté.

L'ensemble des données extraites de l'analyse cinétique est regroupé dans le Tableau 1-10. Dans l'acétonitrile, les valeurs extrapolées du rendement maximum de conversion sont entre 85 et 95%. Dans le chloroforme, la même gamme est observée. Seulement 85% de **Ct** est converti à l'état photostationnaire pour la Box-Me alors que 95% sont obtenus pour les Box-H et Box-Br. Cependant, la Box-Me relaxe très rapidement, son  $\tau_{\max}$  réel au début de la relaxation thermique est également proche de 95%. Les rendements sont donc homogènes le long du substituant dans le chloroforme.

La vraie différence de comportement est liée au solvant puisque des temps d'irradiation compris entre 30 minutes et deux heures sont nécessaires pour convertir 50% du **Ct** dans l'acétonitrile quand seulement 100 à 180 secondes permettent d'obtenir le même résultat dans le chloroforme. De la même façon, la stabilité thermique des formes **Cc** est fortement dépendante du solvant : dans le chloroforme, les temps de demi-vie varient entre 30 minutes et 6h, alors que dans l'acétonitrile, plusieurs heures voire jours sont estimées. Par contre, dans les deux solvants, la stabilité de la forme **Cc** suit le même ordre en fonction des substituants : Box-Me < Box-H < Box-Br.

		Espèce	H	Me	Br			Espèce	H	Me	Br
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	$\tau_{\max}$	%	96	86	95	<b>ACN-d<sub>6</sub></b>	$\tau_{\max}$	%	86	95	90
	$t_{50\%}$	s	100	160	180		$t_{50\%}$	S	5000	2000	8000
	$k\Delta$	$10^{-5} s^{-1}$	10,55	39,46	2,98		$k\Delta$	$10^{-5} s^{-1}$	0,42	2,95	0,07
	$t_{1/2}\Delta$	heures	1,8	0,5	6,5		$t_{1/2}\Delta$	heures	45,4	6,5	296,2

Tableau 1-10: Données photocinétiques et thermiques de l'isomérisation Ct ↔ Cc à 20°C pour une irradiation à 436 nm obtenues par RMN

La Box-Me possédant la forme **Cc** la moins stable relativement aux autres Box, une étude de l'influence de la température sur la constante de relaxation thermique **Cc** → **Ct** a été menée dans l'acétonitrile. Une solution de Box-Me est irradiée à une température donnée, puis sa relaxation thermique est suivie (0, 20 et 40°C). A partir de la constante thermique et des diagrammes d'Arrhenius et d'Eyring (Figure 1-47), les paramètres thermodynamiques sont estimés (Tableau 1-11).

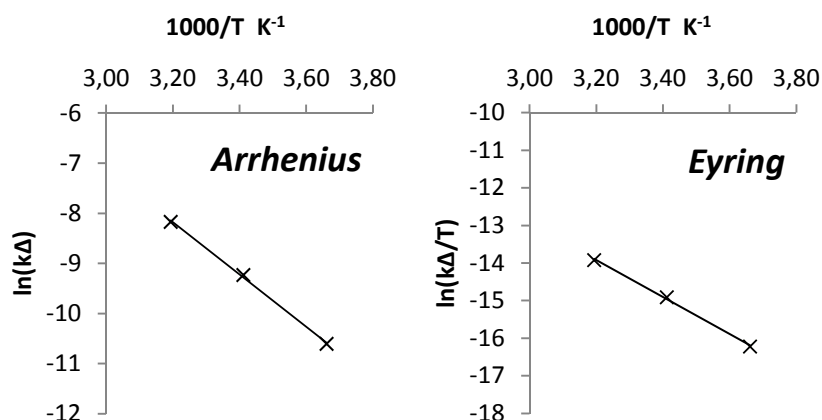


Figure 1-47: Diagrammes d'Arrhenius (gauche) et d'Eyring (droite) pour la réaction d'isomérisation thermique Cc → Ct de la Box-Me dans l'acétonitrile à 2,4 mM.

<b>Box</b>	Solvant	Arrhenius		Eyring		
		Ea /kcal.mol <sup>-1</sup>	A /s <sup>-1</sup>	$\Delta H^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	$T\Delta S^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ /kcal.mol <sup>-1</sup>
<b>-Me</b>	ACN	10,4	4,9E+03	9,8	-12,8	22,6

Tableau 1-11: Données thermochimiques obtenues selon les lois d'Arrhenius et d'Eyring pour la réaction de relaxation thermique Cc → Ct de la Box-Me dans l'acétonitrile. Terme entropique  $T\Delta S^\ddagger$  calculé à 293,15 K.

Ces résultats montrent alors des valeurs tout à fait différentes de celles obtenues pour la relaxation thermique en forme ouverte (**Oc** → **Ot**) avec des énergies d'activation Ea deux fois plus faibles. Le

facteur de fréquence est 7 à 11 ordres de grandeur plus faible, d'où une contribution entropique  $\Delta S^\ddagger$  significativement négative, à l'opposé de ce qui a été vu en forme ouverte où cette grandeur était nulle ou positive.

La forme **Cc** pouvant être produite en concentration élevée sous irradiation à 436 nm, des vapeurs d'acide sont alors ajoutées à la solution. Le mélange **Cc:Ct** est ainsi converti en mélange **Oc:Ot**. L'état **Oc** est instable thermiquement et retourne vers **Ot**, qui lui-même, par ajout de base, est refermé vers l'état initial **Ct**. L'ensemble des spectres RMN enregistrés après chaque stimulus est reporté Figure 1-48 ainsi que les spectres UV-visible correspondants en Figure 49 et le schéma bilan en Figure 1-50.

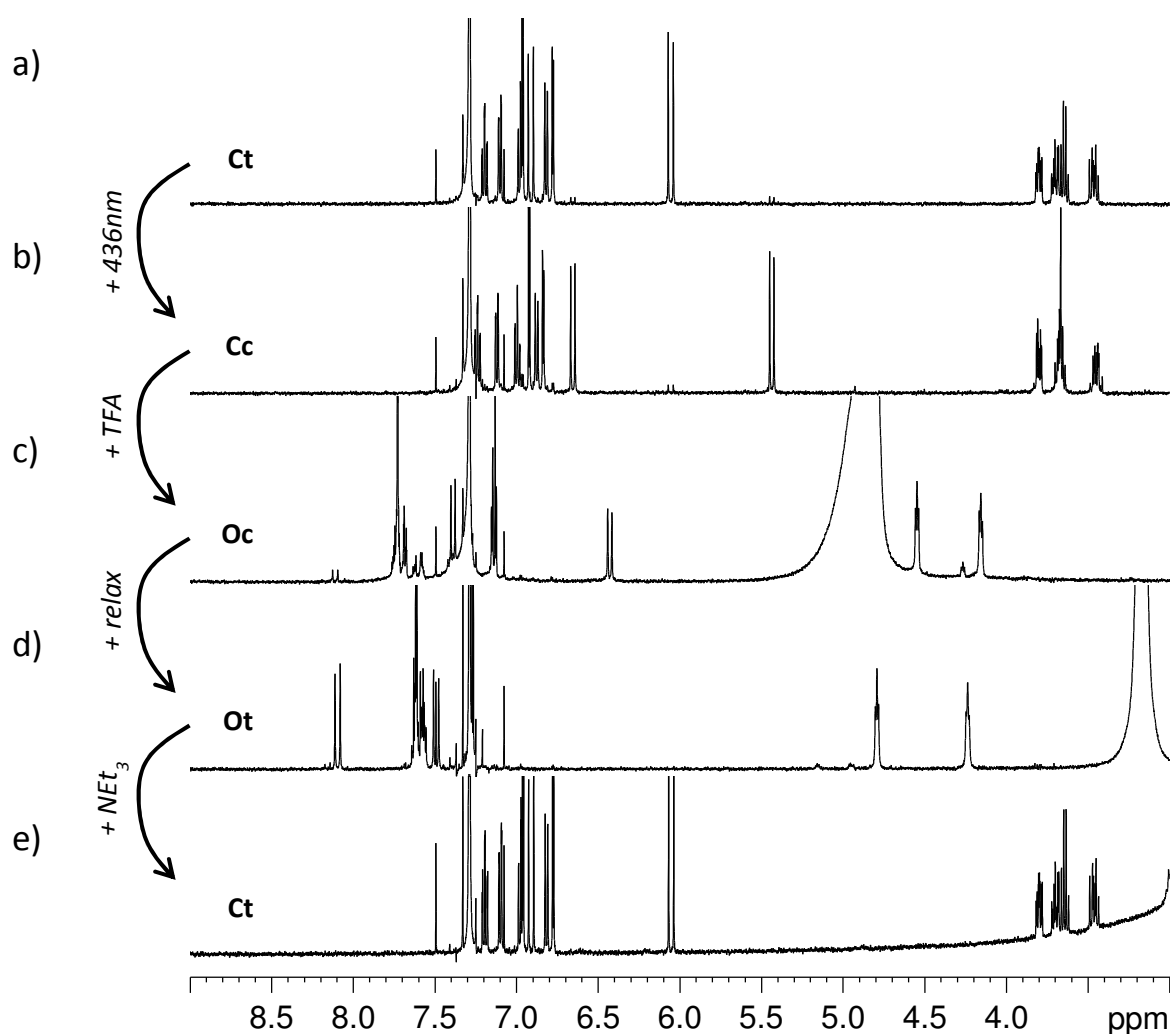


Figure 1-48: Solution de Box-Br dans le chloroforme après action de différents stimuli. (a) Ct (b) à l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm puis (c) après ajout de TFA on obtient majoritairement du Oc qui (d) après relaxation thermique retourne vers Ot que l'on referme à base (e) vers Ct



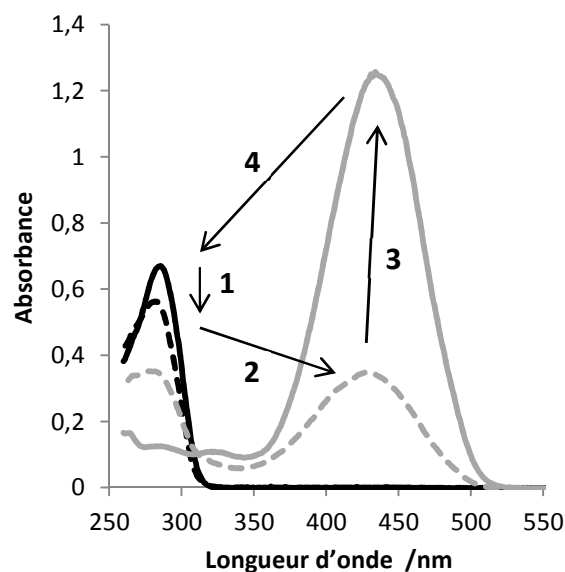


Figure 49: Spectres UV-Visible d'une solution de Box-H dans le chloroforme après différents stimuli. (1) irradiation à 436 nm (2) ajout de TFA (3) relaxation thermique et (4) fermeture à la  $NEt_3$

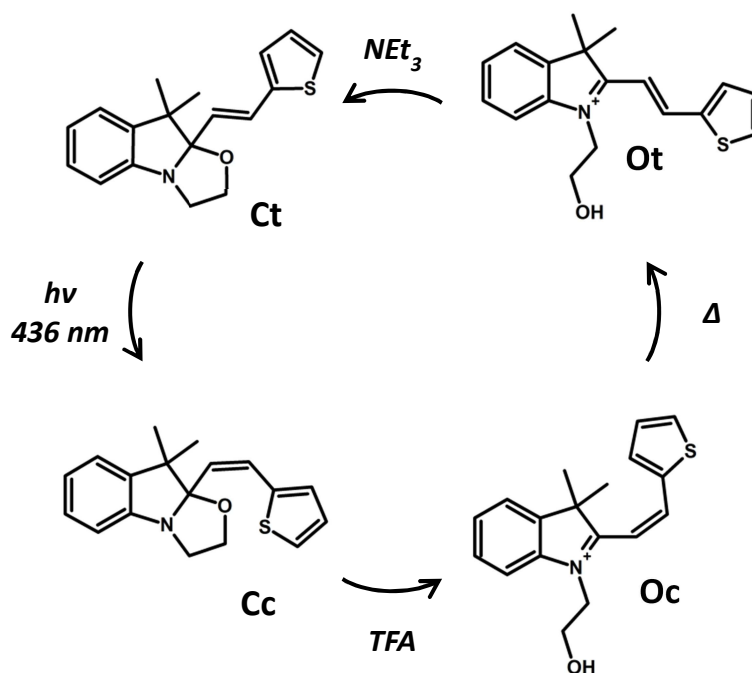


Figure 1-50: Cycle de conversion « antihoraire » entre les quatre états des Box simples comprenant une isomérisation de la fonction vinylique de Ct vers Cc puis l'ouverture vers Oc à l'acide qui va relaxer thermiquement vers Ot. Enfin, le cycle est clos en fermant Ot vers Ct.

## 2.9 Solvants protiques et présence d'eau

La fonction Box est sensible à la modulation du pH, par ouverture de la fonction oxazolidine en présence d'acide trifluoroacétique. Dans la littérature, certains travaux rapportent l'ouverture de la

fonction Box en présence de solvant protique<sup>2</sup> ou d'eau<sup>17,18</sup>. La même étude a été appliquée aux trois Box simples.

### 2.9.1 En solvants protiques

Des solutions à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M de Box-Me dans le méthanol et l'éthanol ont été préparées. Sur les spectres UV (Figure 1-51), une bande est présente dans le visible autour de 446 nm, alors qu'elle était absente du spectre enregistré dans l'acétonitrile. Cette bande caractérise la forme ouverte **Ot** résultant de la protonation de la forme **Ct** en solvant protique. L'absorbance dans le visible étant plus importante dans le méthanol que dans l'éthanol, on en déduit que le méthanol favorise plus efficacement l'ouverture, ce qui est assez logique puisque le pKa du méthanol est plus faible que celui de l'éthanol (respectivement 15,2 et 15,9), donc sa constante d'acidité  $K_a$  est plus importante. Ainsi, la dissociation du proton du méthanol étant favorisée dans ce cas, on obtient davantage de forme ouverte dans ce solvant.

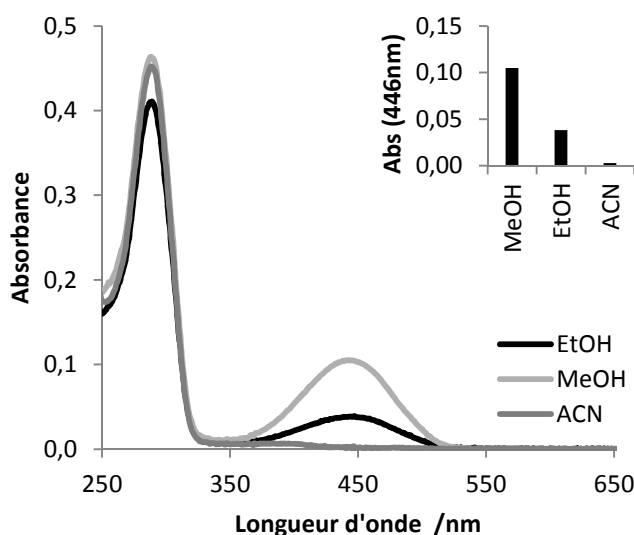


Figure 1-51: Spectres d'absorption de solutions à  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M de Box-Me dans différents solvants aprotique (acétonitrile) et protiques (méthanol et éthanol). Insert : Absorbance de ces solutions à 446 nm

### 2.9.2 En présence d'eau

Afin d'étudier l'influence de l'eau sur l'ouverture de Box-Me, des solutions aux mêmes concentrations à différents ratios solvant/eau (maximum 85% d'eau car au-delà, les Box ne sont plus solubles) ont été préparées dans le méthanol, l'éthanol et l'acétonitrile, et le suivi a été effectué par spectroscopie UV-visible (Figure 1-52). Pour les trois solvants, l'absorbance dans le visible augmente significativement avec le pourcentage d'eau du mélange, ce qui indique que la Box s'ouvre en présence d'eau. L'absorbance au  $\lambda_{max}$  des solutions ainsi que l'allure générale des spectres UV suggèrent une conversion totale de **Ct** vers **Ot**.

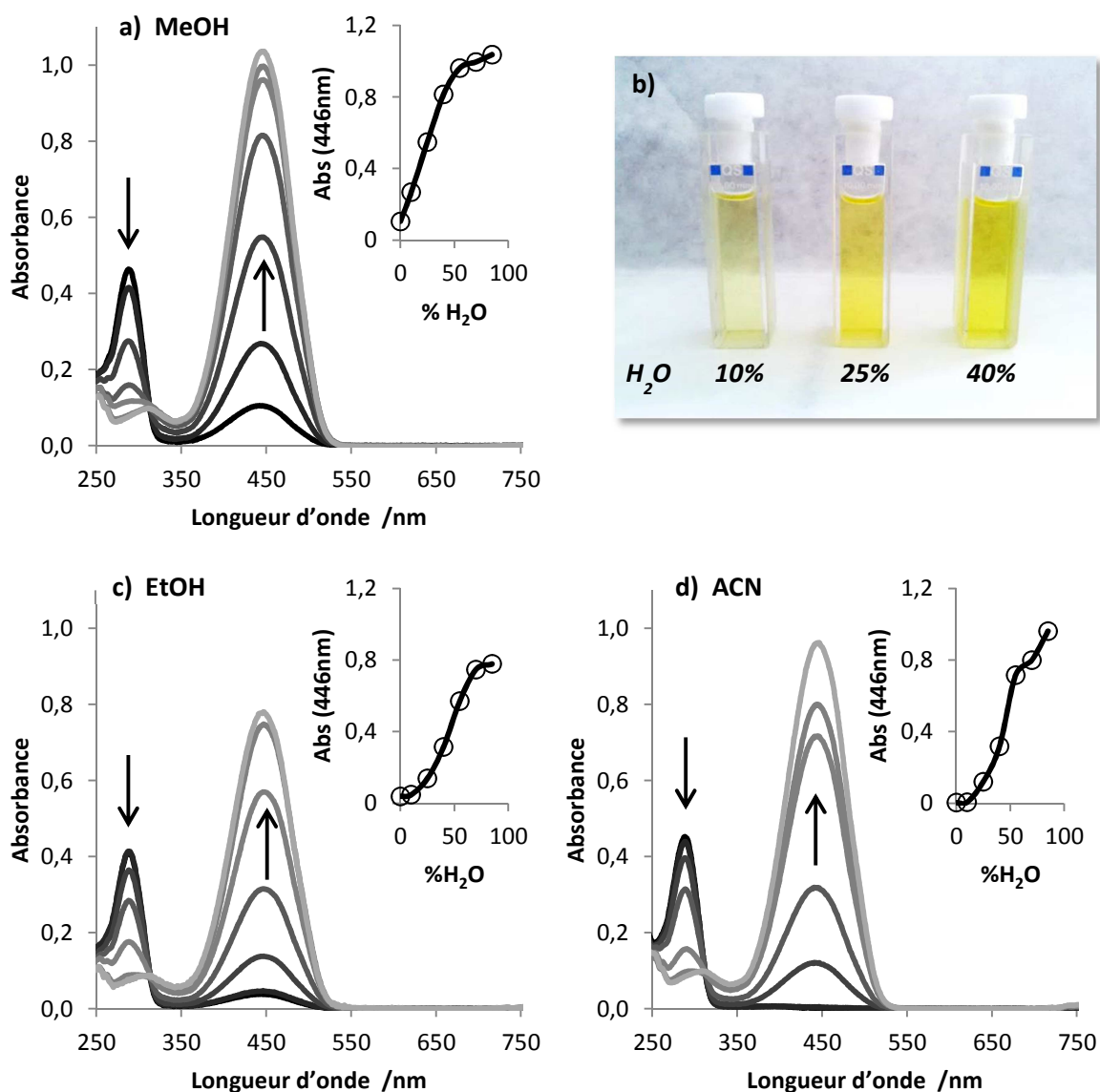


Figure 1-52: Spectres UV visible de la Box-Me en solution à différents ratio solvant/eau et photographie des solutions correspondantes dans le Méthanol (b). Solvants: (a) (b) Méthanol, (c) Ethanol et (d) Acétonitrile. Inserts: évolution de l'absorbance à 446 nm en fonction du pourcentage d'eau. A 20°C et  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Que ce soit en solvant protique ou aprotique, la fonction Box des composés étudiés ici est activable par ajout d'eau au mélange, ce qui offre un stimulus supplémentaire quant à l'ouverture de cette fonction.

### 3 CONCLUSION

Les expériences décrites dans le chapitre 1 ont permis de montrer les structures des différentes formes des systèmes Box simples. De même, l'allure des spectres d'absorption électronique de chacun de ces états a été définie.

Les réactivités chimique et photochimique des systèmes Box simples ont également été décrites de manière aussi complète que possible. La fonction Box répond rapidement et totalement à la modulation du pH en solution par ajout d'acide ou de base, et ce quelle que soit l'isomérisation de la jonction éthylénique. Il a également été démontré que l'on pouvait adresser sélectivement l'ouverture de la Box photochimiquement sous irradiation à 254 nm dans le chloroforme. La réaction d'ouverture se déroule en parallèle avec l'isomérisation **Ct** → **Cc** mais qui reste toutefois négligeable devant la réaction d'ouverture. L'isomérisation en *cis* de la forme **Ot** pendant l'irradiation à 254 nm n'a pas été observée, ce qui peut soit témoigner d'un isomère **Oc** peu stable thermiquement, ou de réactivité photochimique négligeable de **Ot** à cette longueur d'onde.

Le stimulus le plus adéquat afin d'isomériser la fonction vinylique est commun aux formes ouvertes et fermées. En effet, des solutions de **Ct** ou **Ot** sous irradiation à 436 nm mènent à la formation des isomères *cis* correspondants (**Cc** et **Oc**) lesquels sont thermiquement moins stables et retournent spontanément à l'isomère *trans*.

Ces deux stimuli permettent de réaliser des cycles de conversion entre les quatre états des systèmes étudiés, soit dans le sens **Ct** → **Ot** → **Oc** → **Cc** → **Ct** par les processus 1-TFA, 2-436 nm, 3-NEt<sub>3</sub>, 4-Δ dans cet ordre ou dans le sens **Ct** → **Cc** → **Oc** → **Ot** → **Ct** avec les stimuli 1-436 nm, 2-TFA, 3-Δ, 4-NEt<sub>3</sub>.

Ont également été définies certaines limites de ces stimuli tels que la dégradation des produits sous irradiation à 254 nm, ou encore l'estérification de la fonction alcool en présence de TFA.

Un net effet de solvant a également été observé, en particulier au sujet de l'ouverture de la Box à 254 nm qui n'a pas lieu dans l'acétonitrile alors qu'elle est quasi quantitative dans le chloroforme. De même, les processus photochimique **Ct** → **Cc** à 436 nm et thermique **Cc** → **Ct** associés sont bien plus rapides dans le chloroforme que dans l'acétonitrile. En ce qui concerne les mêmes processus en forme ouverte à l'acide (**Ot** ↔ **Oc**), les résultats sont homogènes d'un solvant à l'autre.

Enfin, dans certains cas, la substitution des Box a un effet non négligeable sur la réactivité du système. L'irradiation à 254 nm de la Box-Br dans l'acétonitrile mène à une réactivité très différente des Box-H et -Me. Pour ces deux dernières, l'irradiation mène à l'isomérisation de **Ct** vers **Cc** et un état photostationnaire avec des rendements de 25 à 35% est rapidement atteint. Dans le cas de la Box-Br en revanche, aucun état photostationnaire n'est atteint et le système se dégrade rapidement. De même, l'irradiation à 436 nm de cette Box mène également à l'isomérisation **Ct** → **Cc** mais ne semble pas suivre de loi cinétique simple. Aussi, la relaxation thermique **Cc** → **Ct** est la plus lente des trois Box, quel que soit le solvant considéré. L'ordre -Me > -H > -Br est d'ailleurs conservé dans ce cas précis de la relaxation **Cc** → **Ct** d'un solvant à un autre.

Les observations expérimentales faites ici seront rationalisées par calculs de chimie quantique, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité, dans le chapitre 2.

---

## 4 BIBLIOGRAPHIE

1. Szalóki, G. & Sanguinet, L. Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *J. Org. Chem.* **80**, 3949–3956 (2015).
2. Sertova, N., Nunzi, J.-M., Petkov, I. & Deligeorgiev, T. Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **112**, 187–190 (1998).
3. Sanguinet, L. *et al.* Acido- and Phototriggered NLO Properties Enhancement. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11139–11150 (2005).
4. Waldeck, D. H. Photoisomerization dynamics of stilbenes. *Chem. Rev.* **91**, 415–436 (1991).
5. Szalóki, G., Sevez, G., Berthet, J., Pozzo, J.-L. & Delbaere, S. A Simple Molecule-Based Octastate Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13510–13513 (2014).
6. Moss, G. P. Basic terminology of stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **68**, 2193–2222 (1996).
7. Szalóki, G. *et al.* Indolinoxazolidine: a versatile switchable unit. *J. Phys. Chem. B* **119**, 307–315 (2015).
8. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds: Volume 2: Physicochemical Studies, Biological Applications, and Thermochromism.* (Springer US, 1999).
9. Hill, D. G. Photochemical Decomposition Of Chloroform. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 32–40 (1932).
10. Jędrzejewska, B., Ośmiałowski, B. & Zaleśny, R. Application of spectroscopic and theoretical methods in the studies of photoisomerization and photophysical properties of the push–pull styryl-benzimidazole dyes. *Photochem. Photobiol. Sci.* **15**, 117–128 (2016).
11. Beveridge, D. L. & Jaffé, H. H. The Electronic Structure and Spectra of cis- and trans-Stilbene. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5340–5346 (1965).
12. Iwasaki, T., Maegawa, Y., Ohshima, T. & Mashima, K. Esterification. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 1–33 (American Cancer Society, 2012).
13. Fischer, E. & Speier, A. Darstellung der Ester. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 3252–3258 (1895).
14. Gallaher, T. N., Gaul, D. A. & Schreiner, S. The Esterification of Trifluoroacetic Acid: A Variable Temperature NMR Kinetics Study. *J. Chem. Educ.* **73**, 465 (1996).
15. Johnston, B. H., Knipe, A. C. & Watts, W. E. A kinetic study of the mechanisms of esterification of alcohols by trifluoroacetic acid. *Tetrahedron Lett.* **20**, 4225–4226 (1979).
16. Sheng, L. *et al.* Hydrochromic molecular switches for water-jet rewritable paper. *Nat. Commun.* **5**, 3044 (2014).
17. Qi, Q. *et al.* A TPE-oxazoline molecular switch with tunable multi-emission in both solution and solid state. *RSC Adv.* **3**, 16986–16989 (2013).



---

Chapitre 2 :  
Etude théorique des composés Box  
simples par calculs DFT





## 1 INTRODUCTION

Dans le chapitre 1, la caractérisation des propriétés optiques des systèmes Box simples et leur réactivité à des stimuli chimiques et photochimiques ont été décrites expérimentalement. Dans le présent chapitre, l'étude théorique de ces composés est réalisée afin de décrire leurs structures géométriques et électroniques ainsi que leurs caractéristiques spectroscopiques.

Dans la littérature on ne trouve qu'un nombre limité d'études théoriques sur des composés comportant une fonction Box. La plupart de ces travaux cherchent notamment à rationaliser les propriétés d'optique linéaire et non linéaire (ONL) des composés Box car ils ont la particularité de présenter un contraste d'activité ONL remarquable entre leurs formes fermée et ouverte.<sup>1</sup> Basée sur ceci, nous nous focaliserons exclusivement sur la modélisation des propriétés d'optique linéaire qui sont les seules pertinentes pour les travaux que nous souhaitons mener.

La première étude théorique a été publiée en 2005 par Sanguinet *et al.*<sup>2</sup> Elle présente les propriétés d'optique linéaire et non-linéaire de composés en série Box liés à un groupement aromatique phényle et naphthyle diversement substitués. Les calculs de chimie quantique menés pour cette étude utilisaient la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*Density Functional Theory*, DFT<sup>3,4</sup>) et consistaient en l'optimisation de la géométrie (B3LYP/6-31G) et le calcul de la structure électronique des composés. Les propriétés ONL ont été évaluées grâce à une approche semi-empirique (CIS INDO/S) paramétrée pour les études spectrales utilisant la méthode des interactions de configurations simples et doubles (CIS) et l'hamiltonien de Zerner (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*, INDO/S<sup>5-7</sup>). Dans cette étude, seules les espèces dont la jonction éthylénique est en isomérisation *trans* ont été considérées. Pour un composé Box substitué par un groupement diméthylamino-phényle (Figure 2-1), les géométries optimisées des états fermés et ouverts reportées sont très proches des structures cristallographiques précédemment publiées.<sup>8</sup> L'étude montre un accord expérience-théorie satisfaisant pour le calcul de la longueur d'onde de la bande d'absorption principale des composés en formes fermée et ouverte. En effet, la déviation relative à l'énergie de cette transition est inférieure à 0,1 eV en forme fermée et de +/- 0,2 eV pour les formes ouvertes. A partir de ces calculs, la nature de la transition principale a pu être déterminée grâce à l'étude des orbitales frontières impliquées dans les excitations électroniques. En forme ouverte, cette transition est majoritairement due à la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) à l'orbitale LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) qui sont toutes deux délocalisées sur la totalité du système allant de l'indoline au groupement aromatique. Dans le cas du composé Box-diméthylamino-phényle, deux transitions quasi-dégénérées sont calculées et davantage d'orbitales participent à celles-ci. En particulier, on trouve les excitations (HOMO → LUMO) à hauteur de 65 et 25%, et la (HOMO → LUMO+2) à hauteur de 23 et 57% pour les transitions à plus faible et haute énergies, respectivement. La première transition implique principalement la fonction oxazolidine tandis que la seconde est centrée sur le groupement styrylique.

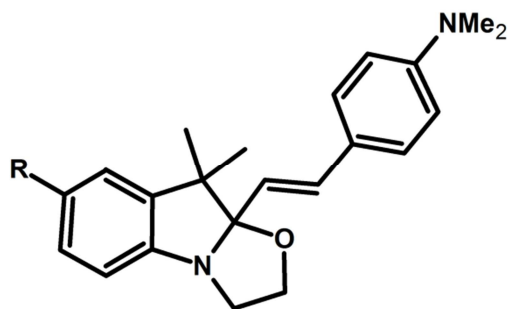


Figure 2-1: Structure de la Box liée à un groupement diméthylamino-phényle.

Une autre étude assez similaire a été publiée en 2009 par Mançois *et al.*<sup>9</sup> Elle porte sur l'influence de la substitution du cycle benzénique de la fonction indole du composé Box-diméthylamino-phényle sur les propriétés optiques (linéaire et non linéaire). Les calculs d'optimisation de la géométrie et des spectres d'absorption UV-vis de ces composés sont ici basés uniquement sur la méthode DFT et sa version dépendante du temps, la TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*<sup>10</sup>). Les structures sont tout d'abord optimisées avec le couple fonctionnelle/base B3LYP/6-31G(d) puis utilisées comme point de départ pour le calcul des propriétés d'optique linéaire (B3LYP/6-31G(d)) en incluant les effets de solvant *via* le modèle de solvation *Polarizable Continuum Model* (PCM). Expérimentalement, les composés étudiés absorbent autour de 300 nm et la position de leur bande principale est très peu influencée par la nature du substituant de la fonction indole. En revanche, le composé substitué par un groupement fortement attracteur (-NO<sub>2</sub>) a sa bande d'absorption principale décalée d'une quarantaine de nanomètre vers le rouge en comparaison des autres produits étudiés qui absorbent entre 544 et 548 nm selon le type de substituant (-H, -Br et -CHO). Cette tendance est bien reproduite par le calcul, tout comme la position de la bande d'absorption majoritaire des espèces en forme fermée. En revanche, un écart de 0,3 eV en moyenne subsiste lorsqu'il s'agit de reproduire les spectres d'absorption des formes ouvertes, cette valeur se situant dans la limite haute de la précision de calcul de la méthode de TDDFT.<sup>11</sup> L'analyse des orbitales frontières participant aux transitions principales des composés substitués -H, -Br et -CHO mène à des conclusions très proches de celles obtenues dans l'étude précédente. En forme fermée, la bande d'absorption principale est caractérisée par une excitation du type (HOMO → LUMO) avec un caractère  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système diméthylamino-phényle. En forme ouverte, les mêmes orbitales sont mises en jeu mais elles présentent cette fois-ci un caractère délocalisé sur l'ensemble du système conjugué, allant de la Box jusqu'au groupement aromatique.

En 2010, des travaux de recherche ont porté sur un composé biphotochrome obtenu par condensation d'une entité Box avec un système dithiénylène (DTE) (Figure 2-2).<sup>12</sup> Ces deux fonctions étant liées par une jonction éthylénique photo-isomérisable *trans-cis*, il a été démontré que ce composé pouvait être commuté entre huit états<sup>13</sup> ce qui a suscité un intérêt certain auprès de la communauté de chimie théorique.<sup>14-17</sup> Parmi ceux-ci, une étude basée sur la DFT a consisté en l'analyse comparative (*benchmark*) d'un certain nombre de fonctionnelles afin de déterminer celle qui était la plus à même de reproduire les spectres d'absorption UV-vis des quatre isomères *trans* du système.<sup>14</sup> Pour ce faire, deux molécules modèles sont étudiées séparément : (1) une fonction Box liée à un 2-bromo-3-méthyl-thiophène par une jonction éthylénique et (2) un dithiénylène substitué méthyle (Figure 2-2). Après une optimisation de la géométrie avec le couple fonctionnelle/base PBE0/6-311G(d,p), le spectre d'absorption UV-vis des deux systèmes modèles ont été calculés par TDDFT avec la base 6-311+G(2d,p) et en comparant les fonctionnelles PBE0, CAM-

B3LYP, LC- $\omega$ PBE,  $\omega$ B97X et  $\omega$ B97X-D. L'effet du solvant a été pris en compte en utilisant le modèle de solvatation PCM. Pour le composé modèle (1), le calcul de la longueur d'onde de la bande d'absorption principale de la forme fermée est très proche de la valeur expérimentale et donne lieu à un écart maximal de 0,1 eV lorsque les fonctionnelles CAM-B3LYP,  $\omega$ B97X et  $\omega$ B97X-D sont utilisées. En forme ouverte,  $\omega$ B97X reste une fonctionnelle très performante dans ce cas précis avec un accord expérience-théorie de 0,04 eV tandis que les fonctionnelles CAM-B3LYP et  $\omega$ B97X-D prévoient cette transition à plus basse énergie avec des écarts de 0,38 et 0,34 eV, respectivement. L'intérêt de cette étude est que le composé modèle (1) est assimilable à un système Box simple tels que ceux décrits en chapitre 1 et qui seront étudiés d'un point de vue théorique dans le présent chapitre.

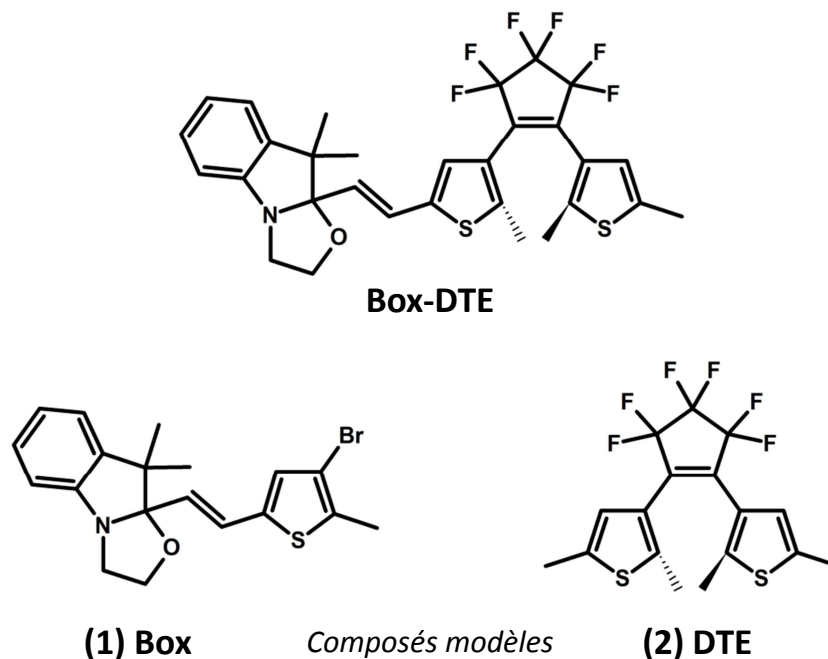


Figure 2-2: Structure du biphotochrome Box-DTE et composés modèles

Une autre étude théorique de Box-DTE a également été reportée en 2015 sur notamment ses propriétés d'optique non linéaire.<sup>15</sup> Les structures optimisées (M06/6-311+G(d)/PCM) des huit états de commutation accessibles sont décrites et un benchmark de fonctionnelles (M06, M06-2X, LC-BLYP et TDHF) pour la modélisation des propriétés optiques des espèces *trans* stables thermodynamiquement est réalisé. Le caractère des transitions principales caractérisant ces états est déduit des différences de densité entre l'état fondamental et l'état excité. Ce dernier étant très dépendant de l'état de la Box ainsi que de celui du DTE, il devient complexe de conclure quoique ce soit concernant la nature du système Box seul.

En dehors du composé biphotochrome Box-DTE, des études plus récentes sur un composé Box lié à un groupement aromatique thiométhyle-bithiophène ont montré que celui-ci constituait un interrupteur moléculaire adressable chimiquement, photochimiquement et électrochimiquement<sup>18</sup>. Une étude théorique de ce composé datant de 2017 a été réalisée par Pielak et ses collaborateurs<sup>19</sup> basée sur la DFT. Ils proposent une caractérisation avancée des stabilités relatives des différents conformères de celui-ci. Les conformations possibles du système en formes ouverte et fermée ont toutes été optimisées (M06/3-11G(d)) et les calculs TDDFT (M06-2X/6-311G(d)) réalisés à partir de ces structures mènent globalement aux mêmes conclusions que les études précédentes en ce qui

concerne la précision du calcul de la longueur d'onde d'absorption maximale. En revanche, l'étude de la différence de densité pour la transition principale met en évidence la grande influence de la substitution de la fonction indole lorsque la Box se trouve sous forme ouverte. En effet, un groupement fortement attracteur tel que  $-NO_2$  mène à une plus forte délocalisation du nuage électronique dans cet état alors que ce groupement n'a pratiquement pas d'effet sur la forme fermée.

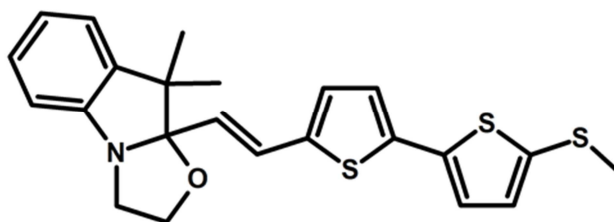


Figure 2-3: Structure du composé Box substitué thiométhyle-bithiophène.

Vu le faible nombre de travaux théoriques réalisés à ce jour sur les systèmes Box, des études théoriques par calcul de chimie quantique sur les composés Box simples ont été entreprises. La structure et les propriétés de chaque état du système Box simple (**Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**) seront modélisées selon une procédure commune utilisant le logiciel ORCA<sup>20</sup>. La géométrie de chacun des conformères possibles d'un même état sera optimisée afin d'en déduire le ou les plus stables. A partir de ces géométries, des calculs TDDFT seront menés pour modéliser les spectres d'absorption UV-vis des différents états du système Box et l'étude comparative d'un certain nombre de fonctionnelles sera réalisée pour sélectionner celle qui donne lieu aux prédictions les plus fiables. Une fois déterminée la fonctionnelle la plus performante, nous effectuerons l'étude de la structure électronique de ces composés dans leurs quatre états de commutation. Pour ce faire, nous nous focaliserons sur l'analyse des orbitales frontières et des différences de densité associées aux transitions électroniques principales de ces systèmes. Enfin, des pistes seront proposées pour améliorer les prédictions des propriétés optiques par TDDFT et pour approfondir la compréhension de la relation existant entre le système étudié et les méthodes de calculs.

## 2 ETUDE CONFORMATIONNELLE

### 2.1 En forme fermée *trans* et *cis* (Ct et Cc)

#### 2.1.1 Effets de la fonctionnelle, de la base, du solvant et de la dispersion

Dans la littérature, l'optimisation de la géométrie d'un composé Box substitué diméthylamino-phényle<sup>2</sup> a déjà été reportée et a été comparée à sa structure cristallographique<sup>8</sup>. Cette dernière correspond à un état fermé en isomérie *trans*. Dans notre cas, partant d'une géométrie proche, des calculs d'optimisation ont été réalisés sur la Box-H en faisant varier différents paramètres afin d'étudier leur influence sur la géométrie résultante. En particulier, ont été comparées les performances des fonctionnelles GGA BP86<sup>21,22</sup> et hybride B3LYP<sup>23-25</sup> ainsi que les effets de solvant dans le cadre du modèle de solvation par continuum diélectrique COSMO<sup>26</sup> ou les effets de la dispersion *via* la correction empirique de Grimme *et al.*<sup>27</sup> Pour cette dernière, il est souvent indiqué de l'inclure lorsque l'on étudie des molécules présentant des liaisons intra ou intermoléculaires faibles. On s'attend donc à ne pas observer un grand effet de la dispersion. De même, l'influence d'une base plus ou moins étendue est étudiée (SVP et TZVP de Ahlrichs *et al.*)<sup>28</sup>

La formule développée de la Box-H avec numérotation des atomes ainsi que la structure optimisée par calculs DFT (BP86/TZVP) sans prise en compte des effets de solvant ni de la dispersion sont reportées Figure 2-4. La géométrie de cet état est caractérisée par la présence de deux plans bien distincts. Le premier plan se constitue de la partie indolinique de la molécule et le second concerne la partie thiophène et jonction éthylénique.

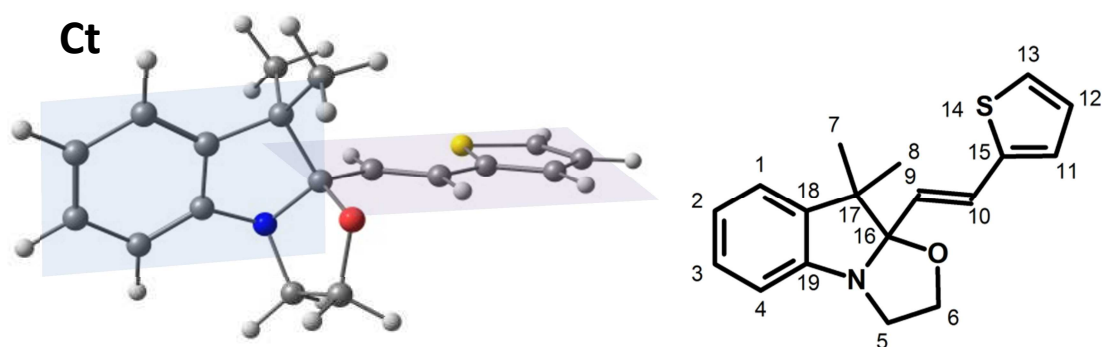


Figure 2-4: Structure optimisée de l'état Ct de la Box-H (gauche) et formule développée de la Box-H et numérotation des atomes (droite).

Dans le Tableau 2-1, sont rassemblées certaines valeurs de paramètres géométriques extraites des structures optimisées avec différents jeux de paramètres (fonctionnelle, base, etc...). On trouve en particulier la distance entre le carbone asymétrique 16 et l'oxygène de la fonction oxazolidine ( $r_{(16-21)}$ ), la torsion des cycles oxazolidine et de la fonction indole ( $d_{(20-5-6-21)}$  et  $d_{(19-18-17-16)}$ , respectivement) ainsi que les angles diédraux entre la jonction éthylénique et le thiophène ( $d_{(9-10-15-11)}$  et  $d_{(16-9-10-15)}$ ).

Coordonnée	Vide	B3LYP						BP86					
		SVP			TZVP			SVP			TZVP		
		Vide	COSMO	D3BJ	Vide	COSMO	D3BJ	Vide	COSMO	D3BJ	Vide	COSMO	D3BJ
r(16-21)	Å	1,436	1,436	1,438	1,444	1,444	1,442	1,447	1,446	1,446	1,456	1,455	1,454
d(20-5-6-21)	°	-18,04	-17,10	-19,02	-17,02	-16,29	-18,06	-17,84	-17,01	-18,92	-17,15	-16,27	-18,06
d(19-18-17-16)	°	-16,19	-16,26	-17,14	-16,56	-16,61	-17,37	-16,45	-16,45	-17,32	-16,74	-16,75	-17,43
d(9-10-15-11)	°	179,93	-179,98	-179,67	179,73	179,70	-179,74	179,22	179,36	179,74	179,12	178,82	179,58
d(16-9-10-15)	°	-179,35	-179,36	-178,95	-179,35	-179,42	-179,05	-179,26	-179,26	-178,76	-179,31	-179,38	-178,96

Tableau 2-1: Paramètres géométriques de l'état Ct optimisé selon différents jeux de paramètres.

Quelle que soit l'approche employée, on peut conclure sur le caractère planaire de la fonction composée du thiophène et de la jonction éthylénique. On trouve en effet des angles très proches de 180° pour les angles diédraux autour de ces fonctions ( $d_{(9-10-15-11)}$  et  $d_{(16-9-10-15)}$ ). Du côté indoline de la molécule, le carbone C<sub>17</sub> ainsi que l'atome d'azote N<sub>20</sub> se trouvent dans le même plan que le cycle phényle. On trouve en revanche le carbone asymétrique C<sub>16</sub> en dehors de ce plan, le cycle oxazolidine étant fermé. Un angle de 16 à 19° est alors observé pour l'angle diédral  $d_{(20-5-6-21)}$ .

Comme en témoignent les faibles variations des paramètres décrits ici, la géométrie optimisée de l'état Ct dépend très peu de la fonctionnelle utilisée. De même, la prise en compte d'un modèle de solvatation ou d'effets de dispersion semble avoir très peu d'influence sur la structure de la molécule.

Par la suite, les structures des différents conformères pour chaque état seront donc optimisées en utilisant la fonctionnelle GGA BP86, celle-ci convergeant plus rapidement que la fonctionnelle hybride B3LYP. La base retenue ici sera TZVP pour des raisons de précision des calculs.

### 2.1.2 Différentes conformations pour les formes Ct et Cc

En forme fermée, la partie indolinique des systèmes Box simples étant très contrainte, l'étude conformationnelle des états Ct et Cc va se jouer uniquement autour des liaisons se situant entre la fonction Box et le thiophène. Des calculs d'optimisation de la géométrie ont été réalisés sur la Box-H en modifiant la structure de départ pour obtenir toutes les conformations possibles associées à la variation de trois angles diédraux (Figure 2-5) :

- $\alpha = d_{(9-10-15-11)}$  traduit la variation d'orientation du thiophène par rapport à la double liaison éthylénique. Deux conformères stables semblent alors envisageables. Dans le premier cas, l'angle  $\alpha$  est proche de 180° et on trouve donc les doubles liaisons 9-10 (jonction éthylénique) et 15-11 (thiophène) colinéaires. Dans le second cas, ces doubles liaisons se retrouvent du même côté de la liaison 10-15. On appellera ces deux conformères *transoid* et *cisoid* respectivement.

- $\beta = d_{(16-9-10-15)}$  définit l'isométrie *trans* ou *cis* de la jonction éthylénique. Si cet angle diédral a une valeur autour de 180°, ce conformère sera en isométrie *trans* tandis qu'on parlera d'isomère *cis* si l'angle est autour de 0° (respectivement Ct et Cc).

- $\omega = d_{(17-16-9-10)}$  rend compte de l'orientation de la jonction éthylénique par rapport à la fonction Box. En forme fermée, cela se traduit par la disposition relative de la fonction éthylénique et de l'oxygène. Si ces deux derniers pointent dans la même direction, le conformère est appelé Z (de l'allemand *zusammen*) avec ( $\omega > 0$ ), sinon il est appelé E (de l'allemand *entgegen*) avec ( $\omega < 0$ ).

Etant donné qu'il est possible d'obtenir deux conformations stables pour chacun des trois angles, on devrait aboutir à  $2^3 = 8$  conformations possibles pour la Box en forme fermée, dont 4 en isométrie *trans* (**Ct**) et 4 en isométrie *cis* (**Cc**). Enfin, pour chaque isomère (**Ct** et **Cc**), on trouve les 4 conformères suivants : *Z-transoid*, *Z-cisoid*, *E-transoid* et *E-cisoid*.

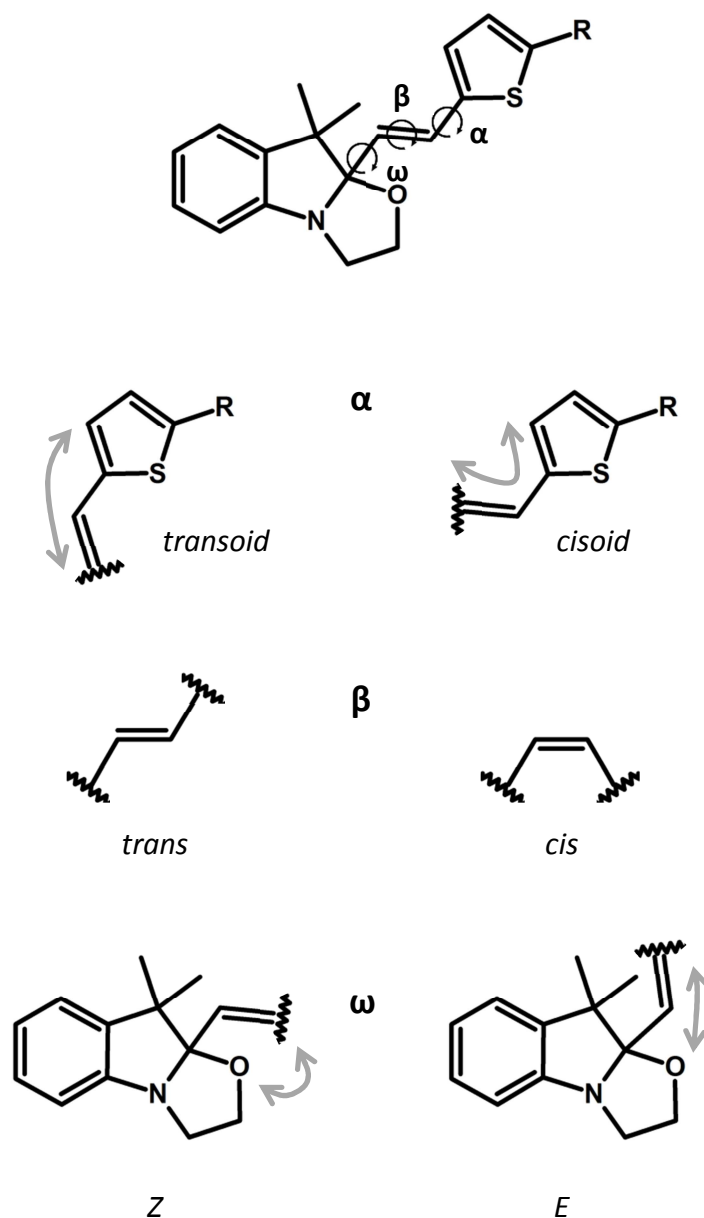


Figure 2-5: Représentation graphique et nomenclature des angles de rotation considérés pour étudier les différents conformères possibles des Box en forme fermée.

A partir des différentes structures approchées, l'optimisation de ces 8 conformères a été réalisée par calculs DFT (BP86/TZVP) comme décrit plus tôt dans ce chapitre. Pour chacune de ces structures, on s'est assuré que l'optimisation avait convergé vers un minimum d'énergie grâce à un calcul de fréquences vibrationnelles à l'issue duquel aucune fréquence imaginaire n'a été trouvée. Les

structures ainsi optimisées sont présentées en Figure 2-6 et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  mesurés pour chaque conformère sont rassemblés dans le Tableau 2-2.

Les angles  $\alpha$  et  $\beta$  varient peu d'un conformère à l'autre. En effet,  $\alpha$  a une valeur moyenne, à plus ou moins  $3^\circ$  près, de  $180^\circ$  et  $0^\circ$  pour les conformations *transoid* et *cisoid*, respectivement,. Pour un isomère donné (*trans* ou *cis*), les valeurs de l'angle  $\beta$  sont également très proches, allant de  $-177^\circ$  à  $-179^\circ$  en isométrie *trans* et de  $0^\circ$  à  $3^\circ$  en isométrie *cis*. Ces valeurs sont indicatives d'un système thiophène/jonction-éthylénique planaire et ce, quel que soit le conformère considéré.

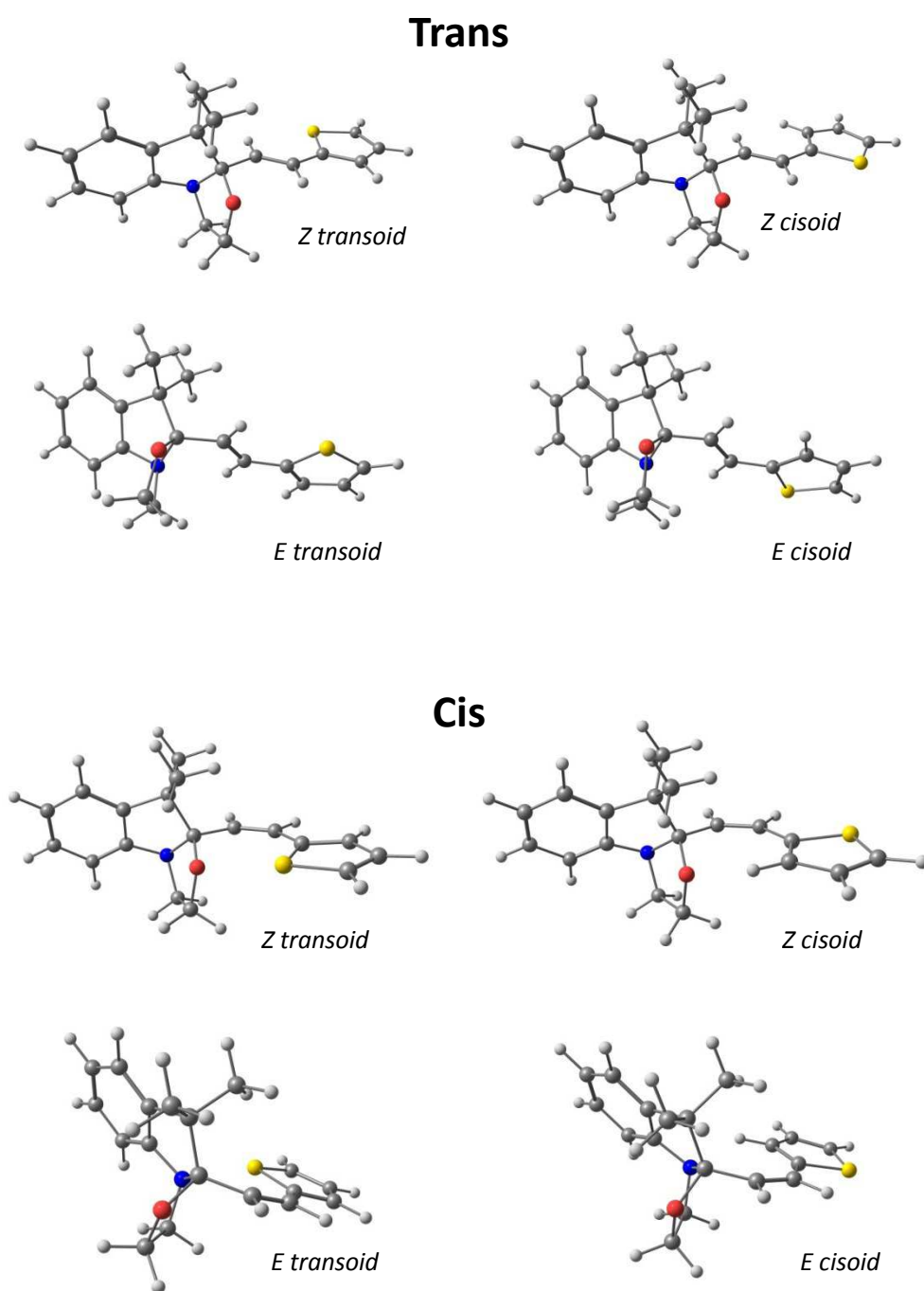


Figure 2-6: Structures optimisées des conformères possibles pour la Box-H en forme fermée.



		Trans				Cis			
		E		Z		E		Z	
		<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>
$\alpha$	°	-179,65	3,01	179,12	-1,36	177,28	3,15	-176,48	1,56
$\beta$	°	-178,26	-177,55	-179,31	-179,45	3,19	2,71	-0,42	0,11
$\omega$	°	-106,77	-111,06	109,24	109,84	-100,74	-102,72	101,81	96,60

Tableau 2-2: Valeurs des angles de rotation  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  des conformères de la Box-H en forme fermée.

Concernant l'orientation de la jonction éthylénique par rapport à la fonction Box, en conformation Z, l'angle  $\omega$  est proche de  $109^\circ$  pour l'isomère *trans*, et qu'il est compris entre  $97$  et  $102^\circ$  pour l'isomère *cis*. Dans le premier cas, l'hydrogène en position 10 est à proximité de l'oxygène du cycle oxazolidine, tandis que dans le second on trouve soit le soufre soit l'hydrogène en position 11. En conformation E, l'angle  $\omega$  est proche de  $101^\circ$  en isomérisation *cis*, alors qu'il est plus élevé en *trans* (entre  $107$  et  $111^\circ$ ). On peut en conclure que tous les conformères considérés ici adoptent une structure où les fonctions indoline et vinyle-thiophène de la Box sont globalement planaires, et qu'une torsion importante existe entre celles-ci.

### 2.1.3 Considérations énergétiques en forme fermée

Un calcul de fréquences vibrationnelles a été réalisé à la suite de chaque optimisation de géométrie avec la même combinaison de fonctionnelle et de base que celle utilisée dans la section précédente (BP86/TZVP). Cela permet alors d'accéder à l'énergie totale d'une molécule donnée et donc d'en déduire les grandeurs thermodynamiques suivantes :

- l'énergie interne (U)
- l'enthalpie ( $H = U + k_B T$ )
- l'entropie (S)
- l'énergie libre de Gibbs ( $G = H - TS$ )

avec T la température en Kelvin ( $298,15$  K) et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

L'ensemble des grandeurs pour les 8 conformères décrits plus tôt est résumé dans le Tableau 2-3. A partir de ces données, on peut en déduire les énergies libres de Gibbs relatives pour chaque espèce, en prenant l'espèce la plus stable comme point de référence. On peut également calculer la population de chaque espèce à l'équilibre thermodynamique en utilisant la statistique de Maxwell-Boltzmann (Figure 2-7).

		Trans				Cis			
		E		Z		E		Z	
		<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>
<b>U</b>	Ha	-1225,4706	-1225,4681	-1225,4703	-1225,4695	-1225,4618	-1225,4601	-1225,4604	-1225,4604
<b>H</b>	Ha	-1225,4696	-1225,4672	-1225,4694	-1225,4686	-1225,4609	-1225,4592	-1225,4595	-1225,4595
<b>TS</b>	Ha	0,0598	0,0615	0,0614	0,0591	0,0612	0,0611	0,0628	0,0607
<b>G</b>	Ha	-1225,5294	-1225,5287	-1225,5308	-1225,5277	-1225,5221	-1225,5202	-1225,5222	-1225,5202
<b>G<sub>rel</sub></b>	kcal.mol <sup>-1</sup>	0,89	1,34	0,00	1,98	5,49	6,65	5,39	6,66
<b>Pop.</b>	%	16,38	7,63	73,39	2,58	0,01	0,00	0,01	0,00

Tableau 2-3: Energies internes (U), enthalpies (H), entropies (TS), énergies libres de Gibbs (G), énergies libres de Gibbs relatives (G<sub>rel</sub>) et populations relatives (Pop.) à 298 K des différents conformères de la Box-H en forme fermée.

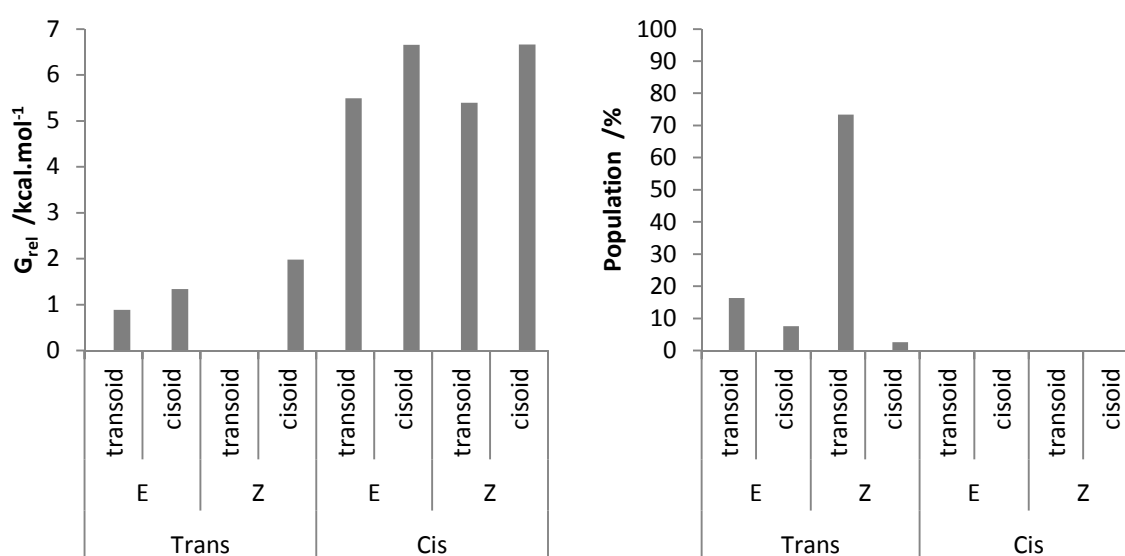


Figure 2-7: Représentation graphique des énergies libres de Gibbs relatives (G<sub>rel</sub>, gauche) et des populations relatives (droite) des conformères de la Box-H en forme fermée.

De ces valeurs, on peut conclure que :

- Les isomères *trans* sont plus stables que leurs analogues *cis*, avec une différence d'énergie allant de 5 à 6 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ceci est en accord avec les observations expérimentales selon lesquelles la forme **Cc** se convertit thermiquement en **Ct**.

- Les conformères *transoid* sont un peu plus stables que leur correspondants *cisoid*, avec une différence d'énergie allant de 0,5 à 2 kcal.mol<sup>-1</sup>. Pour les conformations *cisoid* en isométrie *trans*, H<sub>11</sub> et H<sub>9</sub> sont assez proches ce qui permettrait d'attribuer la différence de stabilité relative des espèces *transoid* et *cisoid* à une simple gêne stérique. Cependant nous avons vu que la fonction vinylo-thiophène demeurerait planaire en isométrie *cis* alors que l'on s'attendrait à une torsion plus importante de l'angle  $\alpha$  en cas d'effets stériques actifs. De plus, en isométrie *cis*, la conformation *cisoid* est moins stable, bien que l'on ne trouve pas de proximité entre des hydrogènes du thiophène et de la jonction éthylénique pouvant mener à une gêne stérique. Par conséquent la stabilisation des

espèces *transoid* est principalement attribuée à des effets électroniques et non à des origines stériques comme cela est souvent reporté dans la littérature<sup>29</sup>.

- La conformation E ou Z ne semble pas avoir d'influence sur la stabilité relative des conformères en isomérisation *cis*. En effet, les énergies libres de Gibbs des conformères *cis* E et Z *transoid* sont comparables et il en va de même pour ceux en conformation *cisoid*. Dans le cas des isomères *trans*, on trouve une différence d'énergie de 0,4 kcal.mol<sup>-1</sup> entre les espèces *transoid* et *cisoid* pour la conformation E alors que cet écart est plus important (2 kcal.mol<sup>-1</sup>) en conformation Z.

- La population calculée pour les conformères en isomérisation *cis* est faible face à celle des isomères *trans* ( $\leq 0,01$  %). Ce résultat est compatible avec les observations faites par spectroscopie RMN où l'isomère *cis* n'est pas détecté à l'équilibre thermodynamique d'une solution de Box en forme fermée.

- En isomérisation *cis* Z, le thiophène se retrouve du même côté de la molécule que le cycle oxazolidine. Dans le cas du conformère *transoid*, l'atome de soufre du thiophène se retrouve à proximité de l'oxygène de l'oxazolidine. En conformation *cisoid*, c'est l'hydrogène en position 11 qui semble être en interaction avec l'oxygène. Les distances correspondantes sont de 2,80 et 2,19 Å respectivement, ce qui pourrait alors être interprété comme des interactions faibles de type soufre-oxygène<sup>30</sup> ou liaisons hydrogène. En revanche, on a vu que les énergies des conformères Z sont comparables à celles de ceux en conformation E quand la fonction vinyloxy-thiophène est dirigée dans la direction opposée au cycle oxazolidine. On ne peut donc pas affirmer avec certitude que de telles interactions intramoléculaires stabilisent la conformation E à ce niveau de théorie. En revanche, les effets de répulsion stérique entre les cycles oxazolidine et thiophène doivent être importants en conformation Z. On peut donc penser que si des interactions faibles (type S-O ou hydrogène) stabilisent cette conformation, elles sont compensées par les effets stériques de sorte que les énergies des conformères Z et E soient du même ordre de grandeur. Néanmoins, pour attribuer ces effets avec certitude, il faudrait réaliser une étude théorique faisant appel à des approches adaptées à la modélisation de ce type d'interactions telles que les approches de DFT non-locales (DFT-NL<sup>31</sup>) ou les méthodes *ab initio* (Møller-Plesser Perturbation Theory to Second Order, MP2<sup>32</sup>).

#### 2.1.4 Application aux systèmes Box-Me et Box-Br

D'après le diagramme énergétique en Figure 2-7, l'isomère *trans* en conformation Z *transoid* de la Box-H est le plus stable. Pour cette raison, nous partirons de cette géométrie pour l'optimisation des systèmes substitués Box-Me et -Br et pour le calcul des propriétés optiques. En isomérisation *cis*, les conformations Z et E *transoid* ont des énergies très proches ne permettant pas de les distinguer l'une de l'autre. Par la suite, nous verrons que ces deux structures se différencient néanmoins par leurs propriétés optiques.

Les calculs d'optimisation de géométrie des systèmes Box-Me et -Br ont été effectués avec la fonctionnelle/base (BP86/TZVP). Des calculs de fréquences vibrationnelles ont ensuite été réalisés afin de s'assurer que la géométrie de notre système avait bien convergé vers un minimum d'énergie. Ces calculs ont permis d'accéder à l'énergie totale des Box-Me et -Br et aux contributions spécifiques à

celle-ci à 298,15 K. Afin de prendre en compte les effets de solvant, une correction est appliquée aux énergies totales calculées. Celle-ci est obtenue grâce un modèle de continuum diélectrique nommé COSMO pour *Conductor-like Screening Model*. Pour cela et dans le but de pouvoir corrélérer nos données avec celle issues de l'expérience, nous avons utilisé la constante diélectrique et l'indice de réfraction de l'acétonitrile. Les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  ainsi que les énergies des Box-H, -Me et -Br en isomérisation *trans* et *cis* (*Z transoid*) sont rassemblés dans le Tableau 2-4.

		-H		-Me		-Br	
		<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
$\alpha$	°	179,12	-176,48	179,40	-177,09	179,18	-175,90
$\beta$	°	-179,31	-0,42	-179,41	-0,54	-179,27	-0,43
$\omega$	°	109,24	101,81	109,23	102,18	109,51	102,08
H	Ha	-1225,4844	-1225,4740	-1264,7865	-1264,7758	-3799,3163	-3799,3084
TS	Ha	0,0614	0,0628	0,0630	0,0650	0,0632	0,0623
G	Ha	-1225,5459	-1225,5367	-1264,8495	-1264,8408	-3799,3795	-3799,3707
$\Delta G_{cis-trans}$	kcal.mol <sup>-1</sup>	5,7		5,5		5,5	

Tableau 2-4: Angles dièdres et énergies des formes fermées des Box-H, -Br et -Me en isomérisation *trans* et *cis* (conformation *Z transoid*).

Les géométries optimisées des Box-Me et -Br sont structurellement très proches de celles obtenues pour la Box-H comme en témoignent les valeurs des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$ . La différence d'énergie  $\Delta G_{trans-cis}$  entre les isomères *cis* et *trans* d'un même composé est de 5,7 kcal.mol<sup>-1</sup> pour la Box-H et de 5,5 kcal.mol<sup>-1</sup> pour les Box-Me et -Br. On peut conclure à un faible effet du substituant sur la stabilité relative des espèces *trans* et *cis* des Box en forme fermée.

## 2.2 En forme ouverte *trans* et *cis* (O<sub>t</sub> et O<sub>c</sub>).

Dans la littérature, la structure cristallographique d'un composé Box substitué diméthylamino-phényle en forme ouverte *trans* a déjà été rapportée<sup>8</sup>. La géométrie de ce système est planaire en allant de l'indoline au groupement phényle, du fait de l'ouverture du cycle oxazolidine. La fonction éthanoïque résultante se situe hors de ce plan, sur le côté de la molécule. En reprenant la notation décrite plus tôt dans ce chapitre, les angles diédraux  $\alpha$  et  $\beta$  mesurés sont de l'ordre de 180°. L'angle  $\omega$  est, quant à lui, proche de 0° ce qui indique que la jonction éthylénique est orientée dans la direction des méthyles en position 7 et 8. Une géométrie très proche est également rapportée pour un composé Box lié à une fonction tétraphényléthylène<sup>33</sup>.

Un certain nombre d'études théoriques décrivent une structure de conformation très similaire pour des composés Box substitués diméthylamino-phényle<sup>2</sup> ou encore dithiényléthène<sup>14,15</sup>. D'autres conformères en isomérisation *trans* ont été étudiés sur des composés Box thiométhyle-bithiophène<sup>19</sup>. En se basant sur les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$ , cette étude montre que la conformation adoptée par la molécule en phase cristalline n'est pas nécessairement la plus stable. Nous allons donc voir s'il en est de même

dans le cas des présents composés sachant que la structure de la Box ouverte en isométrie *cis* n'a jusqu'à présent pas été rapportée, d'où l'intérêt de notre étude.

### 2.2.1 Différentes conformations pour les formes **Ot** et **Oc**

A l'image de ce qui a été réalisé en forme fermée, une étude conformationnelle a été menée sur les Box simples en forme ouverte. Les différentes conformations possibles sont obtenues par rotation autour des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  comme définis plus tôt. Partant de géométries brutes, la structure est optimisée par calculs DFT (BP86/TZVP) puis un calcul de fréquences vibrationnelles est mené afin de s'assurer de la convergence de la géométrie vers un minimum d'énergie.

En isométrie *trans* (**Ot** -  $\beta = 180^\circ$ ), l'optimisation de la géométrie a d'abord été réalisée à partir d'une structure proche de celle rapportée précédemment. Pour rappel, il s'agit d'une structure plane avec  $\alpha = \beta = 180^\circ$  (*trans transoid*). La jonction éthylénique étant orientée en direction opposée à la fonction éthanoïque ( $\omega = 0^\circ$ ), cette conformation est appelée E (Figure 2-8).

La rotation autour des angles  $\alpha$  et  $\beta$  mène à quatre conformations possibles. Les conformères pour lesquels l'angle  $\alpha$  est proche de  $180^\circ$  sont appelés *transoid*, et on les nomme *cisoid* pour un angle autour de  $0^\circ$ . En partant d'une structure pour laquelle  $\omega = 0^\circ$ , l'optimisation de la géométrie mène au conformère E déjà décrit plus haut comme étant planaire. En revanche, l'optimisation converge vers une structure déviant significativement de la planarité lorsque l'optimisation débute avec  $\omega = 180^\circ$ . Cette conformation est appelée Z, puisque la jonction éthylénique est orientée en direction de la fonction éthanoïque. Les quatre conformères obtenus par rotation de ces deux angles sont les suivants : E *transoid*, E *cisoid*, Z *transoid* et Z *cisoid*. Les structures correspondantes, obtenues après optimisation de la géométrie, sont présentées en Figure 2-8.

## Trans

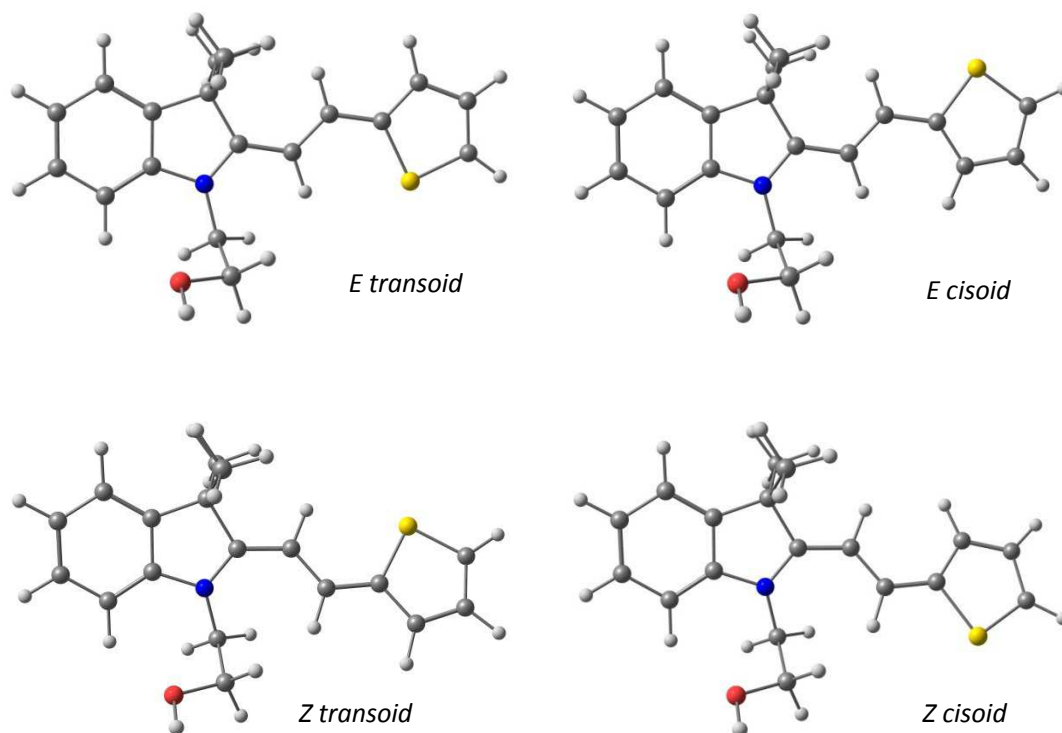


Figure 2-8: Structures optimisées des quatre conformères possibles de la forme ouverte de la Box-H en isométrie *trans*.

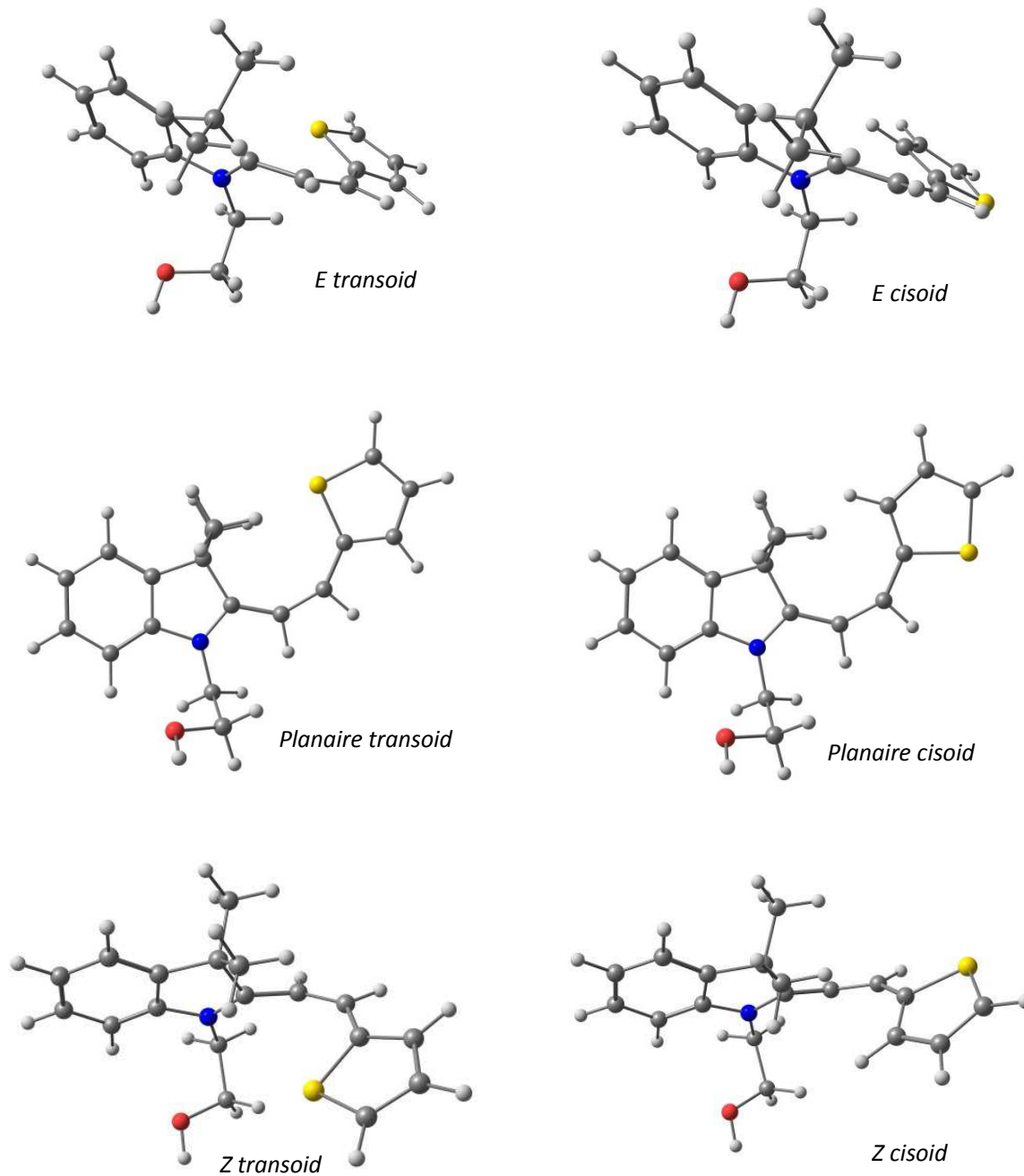
En isométrie *cis* (**Oc** avec  $\beta = 0^\circ$ ), la rotation autour de l'angle  $\alpha$  mène également vers deux conformères stables nommés *transoid* et *cisoid*, comme décrit à plusieurs reprises. Concernant l'angle  $\omega$ , on trouve les trois conformations suivantes :

- pour  $\omega = 0^\circ$ , la jonction éthylénique pointe en direction des méthyles en position 7 et 8 et la structure adopte une géométrie plane
- pour  $\omega > 0^\circ$ , la double liaison du pont éthylénique est orientée du même côté de la molécule que la fonction éthanoïque (*Z*)
- pour  $\omega < 0^\circ$ , la double liaison est dirigée de l'autre côté de la molécule (*E*).

Chaque conformère (*E*, *Z*, plane) pouvant se trouver en configuration *transoid* ou *cisoid*, six conformères sont alors obtenus pour l'isomère *cis* après optimisation de géométrie (Figure 2-9).

L'ensemble des angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  pour les différentes conformations des isomères *trans* et *cis* est regroupé dans le Tableau 2-5.

## Cis

Figure 2-9: Structures optimisées des six conformères possibles de la forme ouverte de la Box-H en isomérisation *cis*.

		<i>Trans</i>				<i>Cis</i>					
		<i>E</i>		<i>Z</i>		<i>E</i>		<i>Z</i>		<i>planaire</i>	
		<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>
$\alpha$	°	-179,59	0,63	176,10	-5,50	-173,17	14,54	-164,29	27,14	-179,96	-0,40
$\beta$	°	-179,73	-179,53	179,58	179,41	10,36	9,99	18,91	25,98	1,66	1,50
$\omega$	°	0,17	0,18	163,97	163,42	-136,39	-141,68	65,63	38,77	-0,06	0,58

Tableau 2-5: Valeurs des angles dièdres pour les différents conformères de la Box-H en forme ouverte.

En isométrie *trans*, l'angle  $\beta$  est très proche de 180° alors que la valeur de l'angle  $\omega$  est de 0° ce qui témoigne d'une planarité très prononcée pour la conformation E. L'angle  $\alpha$  est, quant à lui, soit très proche de 180 soit de 0°, en conformation *transoid* ou *cisoid*. En conformation Z, la jonction éthylénique est toujours planaire comme en témoigne la valeur de l'angle  $\beta$  situé autour de 180°. En revanche, l'orientation de cette double liaison par rapport à la Box forme un angle  $\omega$  non négligeable d'une valeur de 164°, ce qui rend la structure non planaire. De même, l'angle  $\alpha$  dévie de 5° par rapport au plan ce qui indique que la fonction thiophène et la jonction éthylénique ne sont pas coplanaires pour ce conformère.

En isométrie *cis*, la fonction thiophène se retrouve entre les méthyles des positions 7 et 8 pour la structure dite *planaire*. Dans ce cas, on note que l'angle  $\omega$  est systématiquement proche de 0 et qu'il en va de même pour l'angle  $\beta$ . Ce conformère apparait donc très planaire, le thiophène et la double liaison étant également coplanaires ( $\alpha = 180$  ou 0°). Pour les conformères Z et E, ces deux structures se différencient par l'orientation de la fonction vinyle-thiophène vis-à-vis de la Box. Dans les deux cas, l'optimisation de la géométrie mène à des structures très contraintes et tordues, comme en témoignent les valeurs de  $\beta$  comprises entre 10 et 26°. Dans le cas des conformères Z, le thiophène se retrouve entre les méthyles et la fonction éthanoïque. L'angle  $\omega$  est alors très dépendant de l'orientation *transoid* ou *cisoid* du thiophène, puisqu'il est égal à 66° dans le premier cas et à 39° dans le second cas. En conformation E, la fonction vinyle-thiophène est orientée à l'opposé de la fonction éthanoïque et l'angle  $\omega$  a alors une plus grande amplitude, allant de -137 à -142°.

### 2.2.2 Considérations énergétiques.

Dix conformations possibles ont été déduites pour la Box-H en forme ouverte, dont quatre en isométrie *trans* et six en isométrie *cis*. Afin de déterminer la stabilité relative de chacune de ces espèces, les grandeurs thermodynamiques du système sont extraites du calcul de fréquences (Tableau 2-6 et Figure 2-10).



		<i>Trans</i>				<i>Cis</i>					
		<i>E</i>		<i>Z</i>		<i>E</i>		<i>Z</i>		<i>planar</i>	
		<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>	<i>transoid</i>	<i>cisoid</i>
<b>U</b>	Ha	-1225,863	-1225,861	-1225,860	-1225,857	-1225,849	-1225,849	-1225,843	-1225,842	-1225,839	-1225,841
<b>H</b>	Ha	-1225,862	-1225,860	-1225,859	-1225,856	-1225,848	-1225,848	-1225,842	-1225,841	-1225,838	-1225,840
<b>TS</b>	Ha	0,067	0,068	0,064	0,067	0,065	0,065	0,064	0,064	0,066	0,064
<b>G</b>	Ha	-1225,929	-1225,927	-1225,923	-1225,923	-1225,913	-1225,913	-1225,906	-1225,906	-1225,904	-1225,904
<b>G<sub>rel</sub></b>	kcal.mol <sup>-1</sup>	0,0	1,1	3,7	3,8	10,1	10,3	14,4	14,5	15,5	15,5
<b>Pop</b>	%	85,5	14,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau 2-6: Energies internes (U), enthalpies (H), entropie (TS), énergies libres de Gibbs (G), énergies libres de Gibbs relatives (G<sub>rel</sub>) et populations relatives (Pop.) à 298,15 K des différents conformères de la Box-H en forme ouverte.

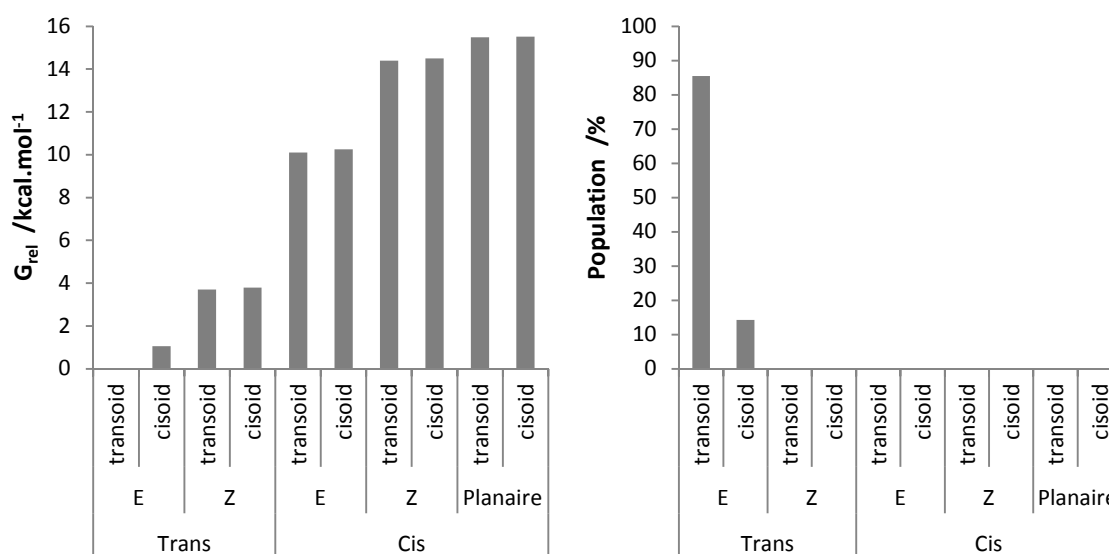


Figure 2-10: Représentation graphique des énergies libres de Gibbs relatives (G<sub>rel</sub>, gauche) et des populations relatives (droite) des conformères de la Box-H en forme ouverte.

- Les énergies libres de Gibbs des conformères en isométrie *trans* sont plus faibles qu'en isométrie *cis*, à l'image de ce qui a été observé pour la forme fermée. La différence d'énergie libre de Gibbs entre conformations *trans* et *cis* est cette fois-ci de l'ordre de 10 à 16 kcal.mol<sup>-1</sup>, ce qui est deux fois plus important qu'en forme fermée.

- La conformation la plus stable en isométrie *trans* est la *E transoid*, ce qui est proche de la structure cristallographique décrite plus haut dans ce chapitre<sup>8,33</sup>. A partir de cette géométrie, un écart de 1 kcal.mol<sup>-1</sup> est obtenu en pivotant le thiophène (*cisoid*). Les conformères *Z* sont, quant à eux, moins stables de 3,7 kcal.mol<sup>-1</sup> et dépendent très peu de l'orientation du thiophène.

- En isométrie *cis* et pour une conformation *E*, *Z* ou planaire donnée, les formes *transoid* et *cisoid* ont des énergies très proches. L'énergie du système n'est donc pas affectée par la rotation du groupement thiophène. Les conformères *Z* et planaires sont très peu favorisés par rapport aux conformères *E*, avec une différence d'énergie de Gibbs de 4 et 5 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivement. Cette différence peut être attribuée à la gêne stérique importante existant au sein des conformères *Z* et

planaires. *A contrario*, le thiophène se trouve le plus éloigné possible des méthyles et de la fonction éthanoïque, ce qui va avoir pour effet de stabiliser les conformères E.

- A partir des distributions de population des différents conformères, il semblerait que la conformation *trans* E *transoid* soit largement favorisée thermodynamiquement. On observe à nouveau que les conformations *cis* ont une population négligeable (< 0,01%) face aux analogues *trans*, ce qui est compatible avec les observations expérimentales où la forme **Oc** n'est pas observée à l'équilibre thermodynamique d'une solution de Box en forme ouverte. La conformation E *transoid* étant significativement plus stable parmi les conformères en isométrie *cis*, on retiendra cette structure pour l'étude de la structure électronique et des propriétés optiques du composé sous forme **Oc**.

### 2.2.3 Application aux systèmes Box-Me et -Br

Partant des conformations E *transoid trans* et *cis*, les optimisations de la géométrie des composés Box-Me et Box-Br sous les formes **Ot** et **Oc** ont été réalisées par calculs DFT avec la même combinaison fonctionnelle/base que précédemment (BP86/TZVP). La procédure d'optimisation de géométrie a été initiée à partir de la géométrie E *transoid* des isomères *cis* et *trans* qui ont été décrits dans la section précédente. Un calcul de fréquences vibrationnelles a ensuite été réalisé afin de déterminer les différentes composantes à l'énergie totale du système. Nous avons également pris en compte les effets de solvant (acétonitrile, ACN) grâce au modèle de solvation COSMO. Les angles diédraux  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\omega$  ainsi que les énergies des structures ainsi optimisées pour les trois Box sont rassemblés dans le Tableau 2-7.

On remarque alors que les angles de rotation varient très peu d'une Box à l'autre. Il semblerait que la géométrie de ces composés soit très peu affectée par la substitution du thiophène. On trouve ainsi une structure très plane pour les trois Box en isométrie *trans* et tordue en isométrie *cis*. Cette torsion s'effectue principalement autour de la double liaison ce qui va orienter celle-ci par rapport à la Box. On trouve en effet une déviation de  $10^\circ$  pour l'angle  $\beta$  et de  $137^\circ$  en moyenne pour l'angle  $\omega$ . Le thiophène et la jonction éthylénique sont également déviés d'environ  $5^\circ$  par rapport au plan ( $180^\circ$ ).

Sur le plan énergétique, on trouve une différence d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_{\text{cis-trans}}$  entre les formes **Oc** et **Ot** allant de 10 à 11 kcal.mol<sup>-1</sup>, ce qui est deux fois supérieur à la valeur que nous avons trouvé en forme fermée (Tableau 4). De même, la faible variation de cette différence d'énergie indique qu'elle ne dépend pas du substituant du thiophène, ce qui est identique à ce que nous avons observé pour la forme fermée.

		-H		-Me		-Br	
		<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
$\alpha$	°	-179,59	-173,17	-179,76	-175,84	-179,61	-174,91
$\beta$	°	-179,73	10,36	-179,08	11,80	179,86	11,07
$\omega$	°	0,17	-136,39	0,88	-138,14	-0,74	-137,04
H	Ha	-1225,9323	-1225,9184	-1265,2366	-1265,2215	-3799,7648	-3799,7501
TS	Ha	0,0673	0,0647	0,0694	0,0672	0,0693	0,0664
G	Ha	-1225,9996	-1225,9831	-1265,3060	-1265,2887	-3799,8341	-3799,8165
$\Delta G_{cis-trans}$	kcal.mol <sup>-1</sup>	10,3		10,9		11,0	

Tableau 2-7: Angles diédres et énergies des formes ouvertes des Box-H, -Me et -Br en isomérisation *trans* et *cis* (conformation *E transoid*).

### 2.3 Résumé des calculs d'optimisation de structures

A partir de l'étude conformationnelle réalisée, on peut en déduire qu'un isomère *trans* est largement favorisé par rapport aux autres conformères. En forme fermée, le conformère *Z transoid* est peuplé à plus de 70 %, alors qu'en forme ouverte, le conformère *E transoid* est majoritaire à 85 %. De ce fait, pour la description de la structure électronique ainsi que le calcul des propriétés optiques des formes **Ct** et **Ot**, on utilisera les géométries de ces deux conformères.

En revanche, on a observé que certains conformères des isomères *cis* en formes fermée et ouverte avaient des énergies suffisamment proches pour ne pas être négligés. Dans le cas de la forme fermée, les conformères se distinguent par la direction de la double liaison et du thiophène par rapport à la Box (*Z* et *E transoid*). Nous verrons par la suite que ces conformères présentent des propriétés optiques légèrement différentes et que la prédiction du spectre d'absorption de l'isomère *cis* en forme fermée (**Cc**) est davantage en accord avec l'expérience lorsque l'on considère le cas du conformère *Z transoid*. Pour cette raison, ce dernier sera désormais utilisé pour les calculs à venir. En forme ouverte, on a vu que la conformation *E* était la plus stable des isomères *cis* mais qu'il n'était pas possible de différencier énergétiquement les conformères *transoid* et *cisoid*. De même que pour la forme **Cc**, nous verrons que la conformation *E transoid* permet de modéliser un spectre d'absorption qui est en bon accord avec les données issues de l'expérience.

Pour résumer, nous retiendrons les conformations *Z transoid* pour les formes fermées *trans* (**Ct**) et *cis* (**Cc**) et *E transoid* en formes ouvertes *trans* (**Ot**) et *cis* (**Oc**) (Figure 2-11).

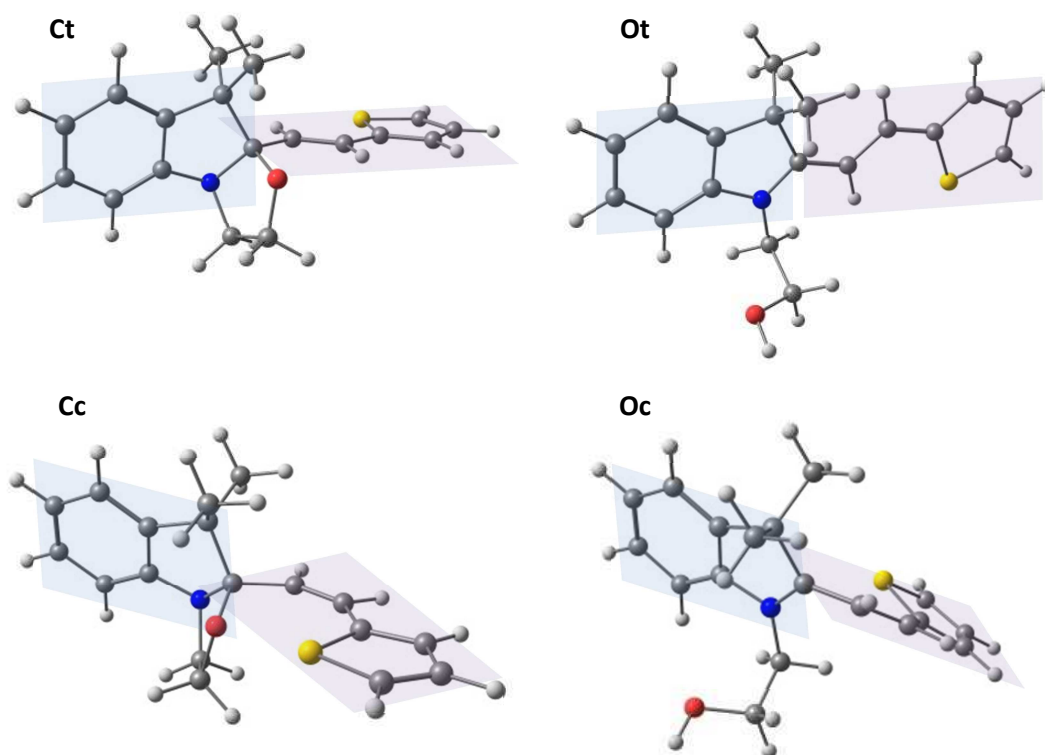
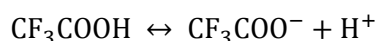


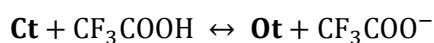
Figure 2-11: Géométries des conformères retenus pour l'étude des propriétés optiques de la Box-H.

## 2.4 Ouverture en présence d'acide et calcul de pKa

Dans le chapitre 1, il a été vu que le cycle oxazolidine pouvait être ouvert en présence d'acide trifluoroacétique (TFA). Les réactions de déprotonation de cet acide et de la Box s'écrivent :



La réaction bilan de la protonation de la Box par l'acide est donc la suivante :



Si l'on pose  $\Delta G_{\text{acide}} = [G(\text{CF}_3\text{COO}^-) + G(\text{H}^+)] - G(\text{CF}_3\text{COOH})$ , la différence d'énergie libre de Gibbs de la réaction directe, on peut définir le  $\text{pK}_{\text{acide}}$  de cet acide comme étant :

$$\text{pK}_{\text{acide}} \approx \frac{\Delta G_{\text{acide}}}{2,3RT}$$

où R est la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin.

En posant  $\Delta G_{\text{Box}} = [G(\text{Ct}) + G(\text{H}^+)] - G(\text{Ot})$ , la différence d'énergie libre de Gibbs associée à la réaction et  $\text{pK}_{\text{Box}}$  le pKa de la Box en isomérisation *trans*, on obtient :

$$pK_{a_{\text{Box}}} \approx \frac{\Delta G_{\text{Box}}}{2,3RT}$$

La différence d'énergie libre  $\Delta G_{\text{Tot}}$  est telle que :

$$\Delta G_{\text{Tot}} = (G(\mathbf{Ot}) + G(\text{CF}_3\text{COO}^-)) - (G(\mathbf{Ct}) + G(\text{CF}_3\text{COOH}))$$

On en déduit donc :

$$\Delta pK_a = pK_{a_{\text{Box}}} - pK_{a_{\text{acide}}} = \frac{\Delta G_{\text{Box}} - \Delta G_{\text{acide}}}{2,3RT}$$

Avec :

$$\Delta pK_a = \frac{G(\mathbf{Ct}) - G(\mathbf{Ot}) + G(\text{CF}_3\text{COOH}) - G(\text{CF}_3\text{COO}^-)}{2,3RT} = -\frac{\Delta G_{\text{Tot}}}{2,3RT}$$

On note alors que si  $\Delta G_{\text{Tot}}$  est négatif alors  $\Delta pK_a$  est positif et la réaction d'ouverture de la Box à l'acide est spontanée.

Les énergies libres de Gibbs des espèces **Ot** et **Ct** ont été calculées dans la précédente section et il en va de même pour celles des états **Cc** et **Oc** qui sont commutables entre eux par ajout d'acide. Pour le TFA, un calcul d'optimisation de structure suivi d'un calcul de fréquences vibrationnelles a été réalisé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les systèmes Box (BP86/TZVP/COSMO(ACN)). Les résultats des calculs de pKa sont présentés dans le Tableau 2-8.

		-H	-Me	-Br
G( <b>Ct</b> )	Ha	-1225,5459	-1264,8495	-3799,3795
G( <b>Cc</b> )	Ha	-1225,5367	-1264,8408	-3799,3707
G( <b>Ot</b> )	Ha	-1225,9996	-1265,3060	-3799,8341
G( <b>Oc</b> )	Ha	-1225,9831	-1265,2887	-3799,8165
G(CF <sub>3</sub> COOH)	Ha		-527,0326	
G(CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> )	Ha		-526,6019	
$\Delta G_{\text{Box}}^{\text{trans}}$	Ha	0,4537	0,4565	0,4546
$\Delta G_{\text{Box}}^{\text{cis}}$	Ha	0,4464	0,4479	0,4458
$\Delta G_{\text{acide}}$	Ha	0,4308	0,4308	0,4308
$\Delta G_{\text{Tot}}^{\text{trans}}$	kcal.mol <sup>-1</sup>	-14,4	-16,1	-14,9
$\Delta G_{\text{Tot}}^{\text{cis}}$	kcal.mol <sup>-1</sup>	-9,8	-10,8	-9,4
$\Delta pK_a^{\text{trans}}$		10,7	12,0	11,1
$\Delta pK_a^{\text{cis}}$		7,3	8,0	7,0

Tableau 2-8: Calculs des pKa pour la réaction d'ouverture de la Box-H, -Me et -Br en présence l'acide TFA.

D'après ces résultats, on trouve un écart énergétique  $\Delta G_{\text{Tot}}$  pour la réaction d'ouverture de la Box à l'acide allant de -14 à -16 kcal.mol<sup>-1</sup> en isométrie *trans* et autour de -10 kcal.mol<sup>-1</sup> en *cis*. Les différences de pKa entre Box et TFA correspondantes sont respectivement de l'ordre de 10 à 12 en isométrie *trans* et 7 à 8 en isométrie *cis*. Les valeurs de différences d'énergies libres de Gibbs,  $\Delta G_{\text{Tot}}$

étant toutes négatives, on en déduit que les produits de la réaction (**Ot** et  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ) sont plus stables que les réactifs (**Ct** et  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). La réaction d'ouverture de la Box en présence d'acide est donc favorisée et spontanée. La même conclusion peut être faite après analyse des valeurs de  $\Delta pK_a$  qui sont positives pour toutes les Box, et ce quelle que soit l'isomérisation considérée. Au vu de l'ordre de grandeur des valeurs de  $\Delta G_{\text{Tot}}$  et  $\Delta pK_a$ , on en déduit également que cette réaction est totale. En isomérisation *cis*, la différence d'énergie libre de Gibbs étant moins importante, la réaction d'ouverture peut être un peu moins favorisée qu'en isomérisation *trans*. En revanche, cette différence d'énergie reste suffisamment grande pour que la réaction soit totale.

De plus, ces observations sont tout à fait compatibles avec les observations expérimentales décrites dans le chapitre 1 puisque la réaction d'ouverture de la Box à l'acide a été caractérisée comme spontanée et totale.

### 3 STRUCTURE ELECTRONIQUE ET PROPRIETES OPTIQUES

Dans le chapitre 1, il a été observé expérimentalement que le spectre d'absorption d'une solution de Box simple dépendait grandement de l'état fermé/ouvert de la fonction Box et de l'isométrie *cis/trans* de la jonction éthylénique. Les états fermés **Ct** et **Cc** n'absorbent que dans l'intervalle de longueur d'onde de l'UV alors que la bande d'absorption majoritaire des formes ouvertes **Ot** et **Oc** se trouvent dans le domaine bleu du visible. De plus, une réactivité photochimique a été observée pour chacun de ces états. L'intérêt des travaux de la partie qui va suivre consistera à rationaliser ces résultats expérimentaux par des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT<sup>10</sup>).

Dans la littérature, on retrouve de nombreux travaux de recherche faisant appel aux méthodes de chimie quantique<sup>2,9,15,19</sup> pour modéliser et prédire la structure électronique et les propriétés optiques linéaires de composés de type Box en isométrie *trans* et en formes fermée ou ouverte. On peut également faire mention de l'étude comparative de plusieurs fonctionnelles usuelles qui a été réalisée sur un composé Box-dithiényléthène<sup>14</sup> en se basant sur la prédiction théorique de la longueur d'onde de sa bande d'absorption principale. Dans tous les cas, il n'est aucunement fait mention de ce type de travaux sur des systèmes en isométrie *cis*.

L'approche proposée ici est d'utiliser les méthodes DFT et TDDFT pour calculer la structure électronique, accéder aux orbitales frontières et prédire les transitions électroniques principales des Box simples. Pour une meilleure corrélation avec les données expérimentales, une étude comparative de fonctionnelles de différents types sera également réalisée en se basant sur la même approche que celle utilisée pour le composé Box-dithiényléthène<sup>14</sup>. Suite à cela, les caractères des transitions électroniques principales seront dérivés des tracés des différences de densité. Enfin, nous présenterons dans la partie suivante l'ensemble des approches qui auront été testées pour améliorer l'accord entre expérience et théorie, notamment pour ce qui est des propriétés optiques des Box en forme ouverte.

#### 3.1 Propriétés optiques des formes fermées (Ct et Cc)

Dans le chapitre 1, les spectres d'absorption électronique des différents états des Box simples ont été décrits aussi précisément que possible. Le but de la présente section va être de retrouver au mieux l'allure de ces signatures spectrales par des calculs employant la méthode TDDFT afin de décrire l'origine et la nature des transitions électroniques responsables des bandes d'absorption majoritaires de chaque état.

### 3.1.1 Comparaison de différentes fonctionnelles pour la forme Ct

Dans un premier temps, nous allons déterminer quelle est l'approche permettant de reproduire au mieux la signature spectrale de la forme **Ct** des trois systèmes Box. La calibration se fera sur la position des deux bandes d'absorption majoritaires de cette espèce. Dans ce but, un certain nombre de fonctionnelles seront testées afin de déterminer quelle est celle qui donne lieu au meilleur accord expérience-théorie. Nous avons ainsi considéré plusieurs fonctionnelles hybrides à portées séparées<sup>34</sup> telles que LC-BLYP<sup>35</sup>, CAM-B3LYP<sup>36</sup>,  $\omega$ B97<sup>37</sup> et  $\omega$ B97X-D3<sup>38</sup> car elles permettent de modéliser correctement les interactions faibles et notamment celles dues à la dispersion. Elles sont également aptes à traiter les propriétés moléculaires de systèmes présentant des phénomènes de transfert de charge. Les Box résultants de la combinaison d'unités oxazolidine et indoline, on s'attend à ce que des interactions de ce type soient effectivement actives au sein de ces systèmes. A titre de comparaison, la fonctionnelle hybride PBE0<sup>39</sup> a également été utilisée.

Partant de la géométrie optimisée précédemment pour les formes **Ct** des trois Box, le calcul de 30 transitions électroniques verticales a été réalisé par calculs TDDFT basée sur l'approximation de Tamm-Dancoff<sup>40</sup> pour chacune des fonctionnelles mentionnées ci-dessus et en utilisant la base de triple zeta pour la valence avec polarisation TZVP.<sup>28</sup> La vitesse de convergence des calculs a été améliorée grâce à l'approximation de la résolution de l'identité (RI). Enfin, les effets du solvant ont été pris en compte grâce au modèle COSMO qui permet de modéliser l'interaction électrostatique d'une molécule avec un solvant. Les résultats de l'ensemble de ces calculs seront comparés aux données expérimentales de spectroscopie UV-vis obtenues dans l'acétonitrile qui est le solvant utilisé pour nos modélisations avec le modèle COSMO.

A partir des 30 transitions calculées, nous n'avons retenu que les deux ayant les plus grandes valeurs de force d'oscillateur ( $f_{osc}$ ) pour ensuite comparer les longueurs d'onde calculées ( $\lambda_{calc}$ ) à celles issues de l'expérience ( $\lambda_{exp}$ ). Il est important de mentionner que plus la valeur de la force d'oscillateur sera grande, plus la probabilité de la transition sera importante étant donné que la force d'oscillateur correspond au moment électrique de transition dipolaire des électrons.

Comme décrit dans le chapitre 1, le spectre d'absorption des Box simples en forme **Ct** comporte notamment deux bandes principales dans le domaine de l'Ultra-Violet. La première bande est intense et située autour de 280-290 nm (bande principale) tandis que la seconde bande est de plus faible intensité. Cette bande secondaire se situe autour des 237 nm et elle ne change pas de position en fonction du substituant. Les résultats des calculs comparés aux données expérimentales sont reportés en Tableau 2-9 avec une représentation graphique des longueurs expérimentales ( $\lambda_{exp}$ ) en fonction des valeurs calculées ( $\lambda_{calc}$ ) pour la transition principale sur la Figure 2-12. Afin de quantifier l'erreur sur la prédiction de la position des bandes d'absorptions, nous avons également calculé la racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE (*Root Mean-Square Error*) qui se calcule comme la racine de la somme des écarts ( $\lambda_{exp} - \lambda_{calc}$ ) au carré ramenée au nombre de données :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_n (\lambda_{exp} - \lambda_{calc})^2}{n}}$$



A partir de ces résultats, on observe que les fonctionnelles  $\omega$ B97 et LC-BLYP donnent des résultats très similaires et tendent à surestimer la longueur d'onde des deux transitions. Pour la transition principale, un écart allant de 10 à 20 nm est obtenu avec la valeur expérimentale, et cela va jusque 30 nm pour la bande secondaire. La fonctionnelle PBE0 sous-estime globalement la transition principale de 13 à 15 nm, alors qu'elle surestime la secondaire de 1 à 13 nm.

	$\lambda_{\text{exp}}$ nm	$\epsilon$ $M^{-1}.cm^{-1}$	CAM-B3LYP		$\omega$ B97X-D3		PBE0		$\omega$ B97		LC-BLYP	
			$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$
<b>Box</b>												
<b>-H</b>	281	20400	275	0,77	273	0,77	267	0,47	292	0,48	292	0,81
	237	12400	244	0,14	242	0,15	236	0,15	265	0,12	266	0,14
<b>-Me</b>	289	20800	282	0,87	281	0,88	274	0,41	301	0,58	308	0,89
	237	12200	231	0,12	230	0,11	223	0,12	270	0,09	271	0,11
<b>-Br</b>	292	20300	289	0,90	288	0,92	280	0,60	311	0,52	310	0,94
	237	10100	230	0,10	229	0,10	224	0,05	266	0,08	262	0,11
<b>RMSE</b>			6,2		6,9		12,5		23,6		23,9	

Tableau 2-9: Comparaison des longueurs d'onde expérimentales et calculées en fonction de la fonctionnelle utilisée.

Les deux fonctionnelles pour lesquelles la valeur de RMSE est la plus faible sont CAM-B3LYP et  $\omega$ B97X-D3. Pour celles-ci, les deux bandes d'absorption des Box en forme **Ct** sont reproduites de manière satisfaisante avec une erreur maximale de -7 nm pour la bande principale et -8 nm pour la bande secondaire. Les longueurs d'onde ainsi que les forces d'oscillateur calculées avec ces deux fonctionnelles sont par ailleurs très semblables. Comme en témoignent la valeur RMSE et les données présentées en Figure 2-12, les longueurs d'onde calculées pour la transition principale sont légèrement plus proches des valeurs expérimentales lorsque l'on emploie la fonctionnelle CAM-B3LYP. Pour cette raison, nous retiendrons cette fonctionnelle pour les calculs de propriétés optiques des formes **Cc**, **Ot** et **Oc** des différentes Box.

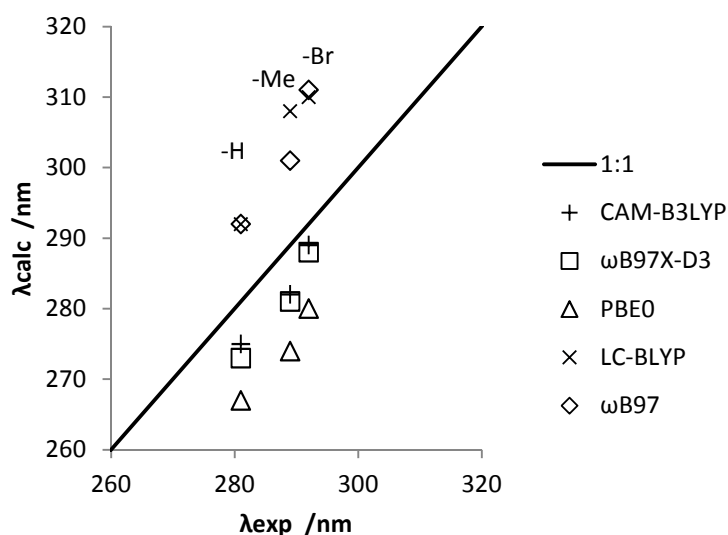


Figure 2-12: Corrélation expérience-théorie dans le cas de la longueur d'onde de la transition principale.

Légende : symboles pour les résultats des calculs et ligne continue pour la bissectrice 1:1.

### 3.1.2 Application à la forme Cc

Dans le cas des Box simples, la fonctionnelle CAM-B3LYP s'avère être celle prédisant une longueur d'onde pour la bande d'absorption principale au plus proche de la valeur expérimentale obtenue en forme **Ct**. Pour cette raison, les calculs de TDDFT ont été réalisés en utilisant cette fonctionnelle sur les formes **Cc** dans les mêmes conditions que décrites précédemment. Lors de l'optimisation de la géométrie, il a été montré qu'il était impossible de distinguer deux conformères pour l'isomère **Cc** en se basant uniquement sur des considérations énergétiques. Les calculs TDDFT vont donc être menés sur les conformères *transoid* E et Z afin d'en déduire celui reproduisant le mieux les données expérimentales. Il est utile de rappeler qu'expérimentalement, le spectre d'absorption de la forme **Cc** est très proche de celui de la forme **Ct**. En isomérisant **Ct** vers **Cc**, il a néanmoins été démontré que la bande d'absorption principale se décalait de 3 nm vers les plus courtes longueurs d'onde et que le ratio d'intensité entre ces deux bandes était estimé à 0,8. Ici, nous ne retiendrons que le conformère reproduisant au mieux ces décalages hypso- et hypochromes.

Le Tableau 2-10 compile les transitions électroniques majoritaires calculées pour l'ensemble des conformères E et Z des trois Box simples et ayant la plus grande force d'oscillateur ( $f_{osc}$ ). Nous avons également rapporté la variation  $\Delta\lambda_{cis-trans}$  qui est définie comme la différence de longueur d'onde calculée entre l'isomère *cis* et le *trans*, ainsi que le ratio  $f_{cis}/f_{trans}$  qui est le rapport des forces d'oscillateur des transitions calculées pour les deux isomères.

Box	Trans		Cis							
	Z <i>transoid</i>		E <i>transoid</i>				Z <i>transoid</i>			
	$\lambda_{calc}$ nm	$f_{osc}$	$\lambda_{calc}$ nm	$f_{osc}$	$\Delta\lambda_{cis-trans}$ nm	$f_{cis}/f_{trans}$	$\lambda_{calc}$ nm	$f_{osc}$	$\Delta\lambda_{cis-trans}$ nm	$f_{cis}/f_{trans}$
-H	275	0,77	275	0,40	0	0,52	272	0,60	-3	0,78
-Me	282	0,87	282	0,50	0	0,57	279	0,71	-3	0,82
-Br	289	0,90	290	0,50	1	0,56	286	0,70	-3	0,78

Tableau 2-10: Comparaison des caractéristiques de la bande d'absorption principale calculée pour les formes Cc et Ct.

On observe alors qu'en conformation E *transoid*, la longueur d'onde prédite pour l'isomère *cis* est au mieux la même qu'en isomérisation *trans* et que le ratio des forces d'oscillateur est autour de 0,55. En revanche, dans le cas de la conformation Z *transoid*, le modèle prédit un faible décalage vers les plus courtes longueurs d'onde ainsi qu'un rapport  $f_{cis/trans}$  proche de celui trouvé expérimentalement (0,8).

A partir de ces considérations, il semblerait que les observations expérimentales faites pour la forme **Cc** soient mieux reproduites dans le cas du conformère Z *transoid*. Celui-ci sera donc retenu pour la comparaison avec les autres états **Ct**, **Ot** et **Oc**.

### 3.2 Propriétés optiques des formes ouvertes (Ot et Oc)

Dans les mêmes conditions que précédemment, les calculs TDDFT avec la fonctionnelle CAM-B3LYP ont été réalisés à partir des géométries optimisées des conformations E *transoid* pour les formes ouvertes **Ot** et **Oc**. Le but de ces calculs est de pouvoir comparer les maxima d'absorption issus des calculs avec les valeurs expérimentales obtenues pour chaque isomère.

En forme ouverte, nous avons observé que les Box simples en isomérisation *trans* absorbaient dans le domaine bleu du visible et que leur maximum d'absorption dans l'acétonitrile se situait entre 420 et 440 nm selon le substituant (-H, -Me, -Br). Il a également été montré qu'en irradiant ce produit dans la zone où il absorbe, la jonction éthylénique s'isomérisait en *cis*. Cette réaction photochimique mène à un décalage de la bande d'absorption principale de la solution vers les plus courtes longueurs d'onde et s'accompagne d'une diminution importante de l'intensité de cette bande.

Les caractéristiques spectrales obtenues expérimentalement ( $\lambda_{\text{exp}}$  et  $\epsilon_{\text{max}}$ ) pour les bandes d'absorption des formes **Ot** et **Oc** sont rappelées dans le Tableau 2-11 et comparées aux valeurs obtenues par calculs TDDFT ( $\lambda_{\text{calc}}$  et  $f_{\text{osc}}$ ). Nous avons également calculé les décalages en longueur d'onde  $\Delta\lambda_{\text{cis-trans}}$  entre les bandes d'absorption principales des formes **Ot** et **Oc**.

D'après nos calculs, la transition principale des Box simples en forme ouverte *trans* se situe entre 412 et 425 nm selon la nature du substituant et les forces d'oscillateurs associées vont de 1,15 à 1,42. Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues sur la forme **Ct**, on retrouve bien le décalage batho- et hyperchrome caractéristique de l'ouverture de la Box en isomérisation *trans*. En revanche, on remarque que la longueur d'onde de la bande d'absorption principale de la forme **Ot** est globalement sous-estimée de 5 à 28 nm par rapport à la valeur expérimentale. Par ailleurs, cette erreur est bien plus importante que dans le cas de la Box en forme fermée.

Box	Trans				Cis				$\Delta\lambda_{\text{cis-trans}}$	
	$\lambda_{\text{exp}}$ nm	$\epsilon_{\text{max}}$ $M^{-1}.cm^{-1}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\lambda_{\text{exp}}$ nm	$\epsilon_{\text{max}}$ $M^{-1}.cm^{-1}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	Exp nm	Calc nm
-H	422	37900	412	1,15	394	8700	417	0,54	-28	+5
-Me	442	38600	414	1,35	420	10100	429	0,62	-22	+15
-Br	430	35600	425	1,42	403	8400	435	0,61	-27	+10

Tableau 2-11: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption des Box simples sous formes Ot et Oc.

La force d'oscillateur calculée qui est associée à la transition principale de l'état **Oc** des Box simples se situe autour de 0,6. Ceci indique que la bande d'absorption de cette forme doit être moins intense que pour **Ot**, ce qui est en accord avec la perte importante d'absorbance qui est observée lors de l'isomérisation de **Ot** en **Oc**. Cependant, la longueur d'onde calculée pour la principale bande d'absorption des isomères *cis* se situe entre 417 et 435 nm, ce qui est 10 à 30 nm au-dessus des valeurs expérimentales.

La sous-estimation de la position de la bande de la forme **Ot** et la surestimation de celle de la forme **Oc** mène à une incompatibilité nette avec les observations expérimentales. Par calcul, la différence de longueur d'onde entre les bandes des deux isomères va de +5 à +15 nm, alors qu'expérimentalement ce décalage se fait dans l'autre direction et va de -20 à -30 nm. Afin d'améliorer l'accord expérience-calcul en ce qui concerne la prédiction des propriétés optiques des

formes ouvertes et dans le but rationaliser les déviations ainsi obtenues, nous avons testé un certain nombre de facteurs tels que la géométrie ou l'environnement pouvant influencer nos résultats. Les données issues de cette étude complémentaire sont détaillées en partie 4 de ce chapitre. Il convient tout de même de noter que, pour une comparaison directe avec les formes fermées, nous avons considéré la méthode DFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)) comme un niveau suffisant de théorie dans le cadre de notre étude pour discuter et conclure quant au caractère des transitions électroniques des systèmes Box simples.

### 3.3 Structure électronique et orbitales frontières

A partir des calculs TDDFT présentés dans la section précédente, les orbitales moléculaires HOMO-1, HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des systèmes Box-H, -Me et -Br ont été générées pour les quatre états **Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**. Les représentations en trois dimensions de ces orbitales frontières sont obtenues à l'aide de l'utilitaire `orca_plot` du logiciel ORCA et visualisées grâce au logiciel Chemcraft<sup>41</sup>. Les orbitales moléculaires ainsi tracées sont présentées en Figure 2-13, Figure 2-14 et Figure 2-15 et les énergies correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 2-12.

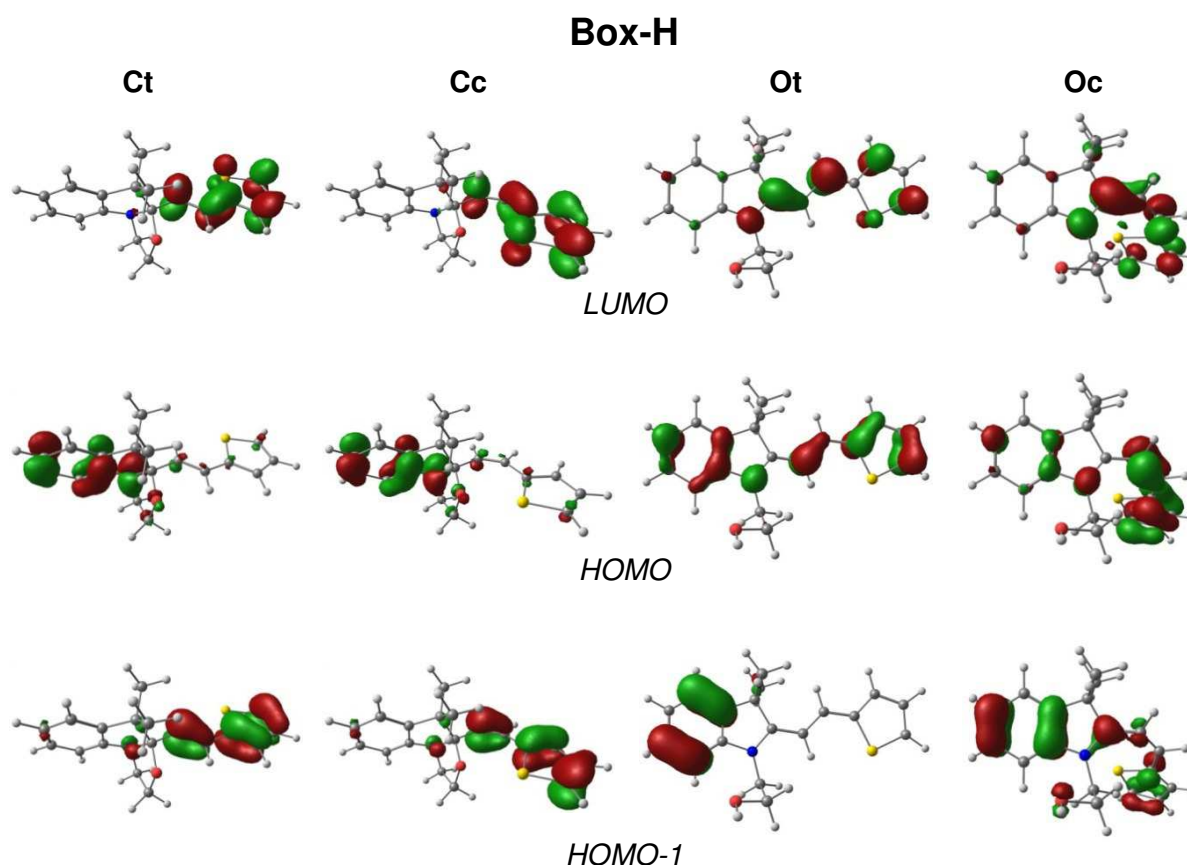


Figure 2-13 : Représentation graphiques des orbitales frontières pour les quatre états de la Box-H.

Niveau de précision du tracé = 0,05

Pour la Box-H en forme **Ct**, on observe que la HOMO-1 et la LUMO sont essentiellement localisées autour de la fonction thiophène et de la jonction éthylénique qui correspondent respectivement aux orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  de ce système conjugué. A l'inverse, la HOMO est localisée autour du cycle benzénique de la fonction indole et de l'atome d'azote. Ces deux parties de la molécule n'étant pas conjuguées en forme fermée, les orbitales frontières de la forme **Cc** sont très semblables à celles de son équivalent *trans*.

La HOMO de la Box-H en forme **Ot** est totalement délocalisée allant de la fonction indole jusqu'au thiophène. La distribution spatiale de cette orbitale ressemble à une combinaison entre la HOMO-1 et la HOMO de la forme fermée. Cette orbitale a donc un caractère  $\pi$  liant. La LUMO a également un caractère délocalisé mais celle-ci s'étend uniquement entre le thiophène et l'iminium (atome de  $N^+$ ). Au sujet de la HOMO-1, elle se localise uniquement sur le cycle benzénique et se rapproche fortement de l'orbitale  $\pi_3$  liante de la molécule de benzène isolée<sup>42</sup>, orientée en direction de l'atome d'azote de la molécule.

En isomérie *cis*, la LUMO conserve les mêmes caractéristiques qu'en *trans*, à savoir une conjugaison de l'iminium au thiophène et un caractère antiliant, bien que cette orbitale soit plus distordue du fait de la torsion de la molécule. La HOMO-1 et la HOMO sont toutes deux liantes et délocalisées sur l'ensemble de la structure, bien que la HOMO semble plutôt localisée sur le vinyle-thiophène et la HOMO-1 autour du benzène.

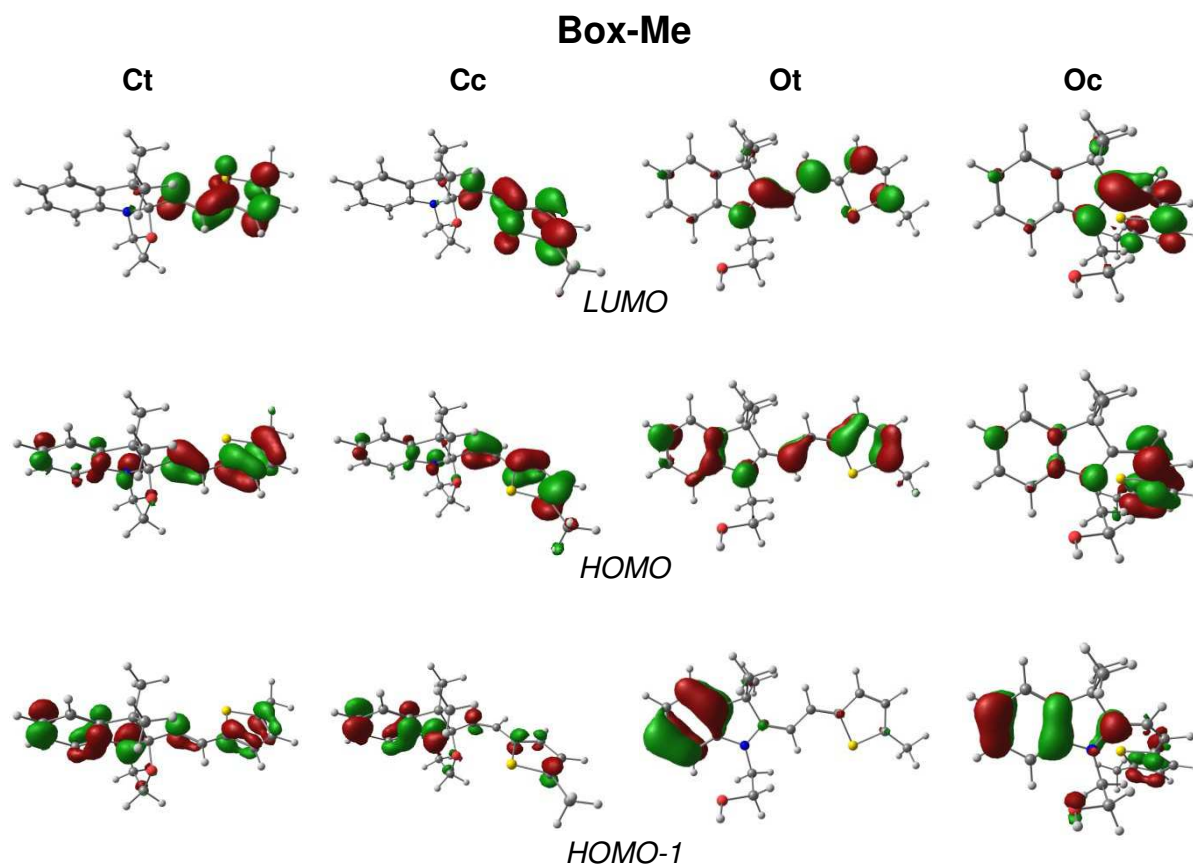


Figure 2-14 : Représentation graphiques des orbitales moléculaires frontières pour les quatre états de la Box-Me.

Niveau de précision du tracé = 0,05

Dans le cas de la Box-Me, on retrouve une structure électronique semblable à celle de la Box-H, à la différence près que les HOMO et HOMO-1 en formes fermées ne sont pas dans le même ordre. En forme **Ct** et **Cc**, on trouve en effet que la HOMO correspond à l'orbitale  $\pi$  du système thiophène-jonction éthylénique, et que la HOMO-1 est désormais principalement localisée autour du benzène et de l'atome d'azote de la fonction indole. Pour la Box-H, ces orbitales étaient en effet inversées en caractère et on trouvait l'orbitale  $\pi$  du système conjugué à plus basse énergie. On observe également que la HOMO et HOMO-1 de la Box-Me sont bien plus délocalisées que dans le cas de la Box-H et qu'elles sont distribuées sur l'ensemble du squelette de la molécule. Ceci est tout particulièrement vrai pour les formes fermées et peut probablement s'expliquer par un écart énergétique suffisamment faible pour permettre un mélange des contributions respectives de chacune de ces orbitales (Tableau 2-12).

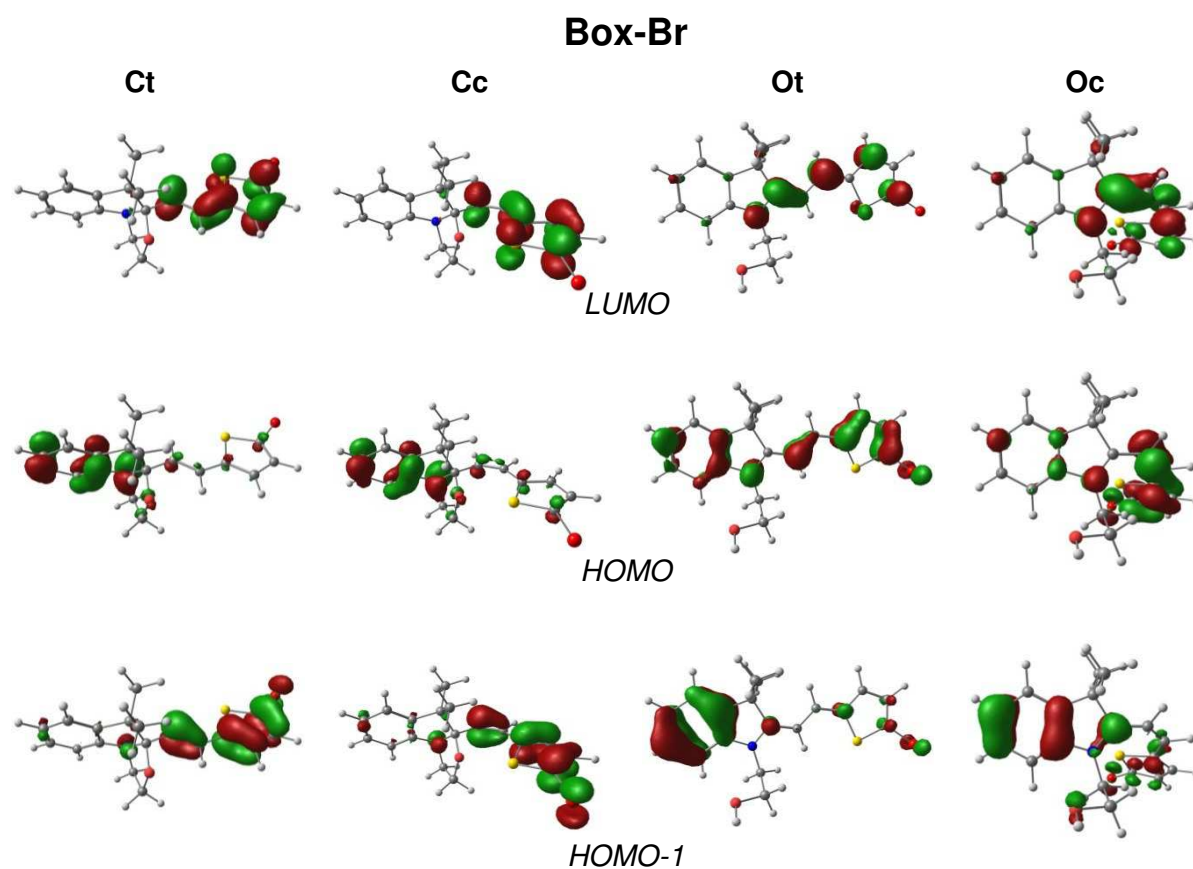


Figure 2-15 : Représentation graphiques des orbitales moléculaires frontières pour les quatre états de la Box-Br.

Niveau de précision du tracé = 0,05

Pour finir, l'analyse de la structure électronique de la Box-Br montre deux différences notables avec celle de la Box-H. En particulier, on observe une contribution non négligeable de la part de l'atome de brome pour la HOMO-1 des formes **Ct** et **Cc**. Il en va de même pour les orbitales HOMO et HOMO-1 des états **Ot** et **Oc**. Par ailleurs, la HOMO-1 de l'état **Ot** n'est plus uniquement localisée sur le cycle benzénique et présente une petite contribution tout le long du système conjugué. La présence de l'atome de brome a également modifié la forme de l'orbitale autour du benzène qui ressemble maintenant à la  $\pi_2$  de la molécule isolée.

Box	eV	Ct	Cc	Ot	Oc
<b>-H</b>	LUMO	0,1539	0,2261	-1,7356	-1,6259
	HOMO	-4,0747	-4,0541	-4,6735	-4,7897
	HOMO-1	-4,2577	-4,2114	-5,6616	-5,6283
<b>-Me</b>	LUMO	0,2283	0,2957	-1,6687	-1,5686
	HOMO	-4,0045	-3,9702	-4,5376	-4,5859
	HOMO-1	-4,1247	-4,0852	-5,6278	-5,5362
<b>-Br</b>	LUMO	-0,0276	-0,0458	-1,814	-1,7209
	HOMO	-4,0858	-4,0763	-4,6318	-4,7303
	HOMO-1	-4,2505	-4,2001	-5,6515	-5,5779

Tableau 2-12 : Energies des orbitales frontières pour les quatre états des Box-H, -Me et -Br, en eV.

### 3.4 Nature des transitions électroniques majoritaires

A partir des calculs TDDFT, il est également possible de déterminer la nature de la transition électronique associée à la bande d'absorption principale des quatre états des Box simples (**Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**). Ces caractéristiques peuvent être déduites des contributions orbitales à chaque transition électronique et des représentations graphiques des différences de densité correspondantes. Dans la plupart des cas, la première approche tend à réduire la transition électronique à la simple promotion d'un électron d'une orbitale moléculaire à une autre. Cela implique donc de négliger la contribution des orbitales participant plus faiblement à ladite transition ce qui est assez simpliste. L'étude des différences de densité permet alors de palier à cette limitation. Cette grandeur consiste à représenter la différence de densité électronique entre l'état fondamental et l'état excité qui est obtenue suite à une transition adiabatique. L'étude des tracés résultant de cette représentation permet généralement de suivre la transition du point de vue d'un électron isolé tout en considérant la participation de toutes orbitales mises en jeu dans la transition considérée. Tout comme pour les orbitales frontières, ces représentations graphiques sont obtenues à l'aide de l'utilitaire `orca_plot` du logiciel ORCA et visualisées grâce au logiciel Chemcraft.

Dans le Tableau 2-13 sont rassemblées les contributions orbitales pour la transition principale de chaque état des trois systèmes Box. Seuls les trois premiers termes ayant les contributions les plus importantes sont présentés ici.

Pour les formes fermées **Ct** et **Cc**, la bande d'absorption principale est principalement due à une excitation de type (HOMO-1 → LUMO) avec une contribution autour de 80% dans le cas des Box-H et -Br. Celle-ci est attribuée à la transition électronique  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système conjugué formé par la jonction éthylénique et le groupement thiophène. Dans le cas de la Box-Me, un mélange (HOMO-1 → LUMO) + (HOMO → LUMO) participe à près de 90 % à la transition électronique. La contribution principale vient de l'excitation (HOMO → LUMO) pour les formes **Ct** et pour **Cc** (51 et 60 %) avec une participation non-négligeable (37 et 27%) de l'excitation (HOMO-1 → HOMO). Les orbitales HOMO et

HOMO-1 de la Box-Me en formes fermées sont délocalisées sur toute la structure tandis que la LUMO est concentrée autour du thiophène et de la jonction éthylénique. Dans des travaux publiés en 2011, Jacquemin *et al.*<sup>14</sup> ont réalisé l'étude par calculs DFT et TDDFT d'un composé de type Box simple substitué -Me et -Br respectivement en positions 2 et 3 du thiophène. Ils ont mis en évidence la présence d'une transition majoritaire avec des contributions de type (HOMO-1 → LUMO) + (HOMO → LUMO), les orbitales frontières du système en question étant tout à fait semblables à celles obtenues pour la Box-Me. Les auteurs avaient conclu à l'existence d'un transfert de charge important en forme fermée, partant du principe que les orbitales HOMO et HOMO-1 étaient délocalisées sur toute la structure tandis que la LUMO était distribuée autour du thiophène et de la double liaison. Dans notre cas, les différences de densité vont permettre de confirmer ou d'infirmer cette interprétation.

Box	Ct				Cc			
	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition
-H	275	0,77	80	HOMO-1 → LUMO	272	0,61	76	HOMO-1 → LUMO
			7	HOMO → LUMO			6	HOMO → LUMO
			5	HOMO-3 → LUMO			6	HOMO-3 → LUMO
-Me	282	0,87	51	HOMO → LUMO	279	0,71	60	HOMO → LUMO
			37	HOMO-1 → LUMO			27	HOMO-1 → LUMO
			4	HOMO-3 → LUMO			5	HOMO-3 → LUMO
-Br	289	0,90	83	HOMO-1 → LUMO	286	0,73	80	HOMO-1 → LUMO
			9	HOMO → LUMO			11	HOMO → LUMO
			1	HOMO-4 → LUMO				
Box	Ot				Oc			
	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition
-H	412	1,15	87	HOMO → LUMO	417	0,54	92	HOMO → LUMO
			4	HOMO-3 → LUMO			3	HOMO-3 → LUMO
			3	HOMO-1 → LUMO			1	HOMO-1 → LUMO+1
-Me	414	1,35	88	HOMO → LUMO	429	0,62	93	HOMO → LUMO
			4	HOMO-1 → LUMO			2	HOMO-9 → LUMO
			2	HOMO-2 → LUMO			1	HOMO → LUMO+1
-Br	425	1,42	90	HOMO → LUMO	435	0,61	94	HOMO → LUMO
			5	HOMO-1 → LUMO			1	HOMO → LUMO+1
			1	HOMO-7 → LUMO			1	HOMO-4 → LUMO

Tableau 2-13 : Contributions orbitales aux principales transitions électroniques des systèmes Box-H, -Me et -Br dans les quatre états Ct, Cc, Ot et Oc.

Dans le cas des formes **Ot** et **Oc**, l'excitation HOMO → LUMO est responsable à 90 % de la transition électronique principale pour les deux isomères. En forme **Ot**, on peut attribuer cette transition à la promotion d'un électron de l'orbitale  $\pi$  du système conjugué vers l'orbitale  $\pi^*$  qui est distribuée de l'iminium au thiophène. On peut alors s'attendre à un caractère à transfert de charge discret. En forme **Oc**, l'absorption électronique principale correspond à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  impliquant le système conjugué restreint entre l'iminium et le thiophène.



Les différences de densité électronique pour les transitions considérées jusqu'à présent sont représentées en Figure 2-16. La convention utilisée ici implique que les zones en rouge rendent compte de la distribution de la densité électronique dans l'état donneur tandis que les zones en jaune correspondent à celle de l'état accepteur. La différence de densité va donc rendre compte de la variation de la densité lors de la transition électronique et des différentes contributions à celle-ci.

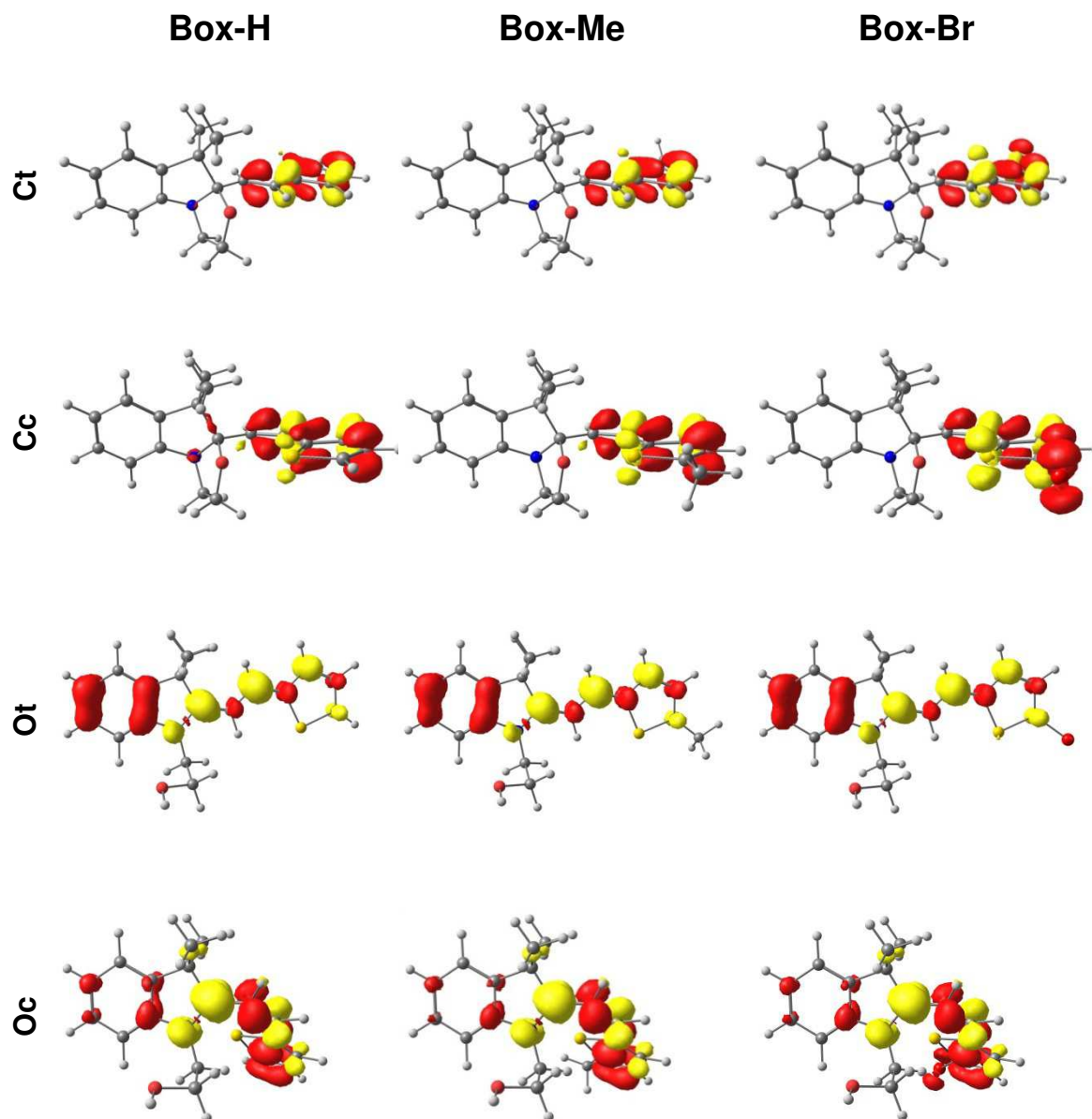


Figure 2-16 : Différences de densité associées aux transitions électroniques principales des quatre états des Box simples.

La répartition de la densité électronique dans l'état donneur est représentée en rouge et celle dans l'état accepteur en jaune. Niveau de précision du tracé : 0,001

En forme **Ct** et **Cc**, les variations de densité électronique sont limitées dans l'espace et ne concernent que les liaisons doubles et simples du système  $\pi$  conjugué thiophène-jonction éthylénique. Cette caractéristique est typique d'une transition de type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . On retrouve ce motif quelle que soit la

Box considérée. De manière intéressante, on a vu que la transition principale de la Box-Me présentait une contribution des orbitales HOMO-1 et HOMO qui sont toutes deux délocalisées sur toute la molécule. Les contributions de chacune semblent donc se compenser de sorte que la transition principale pour cette Box est également assimilable au type  $\pi \rightarrow \pi^*$ . On note également une contribution non négligeable de l'atome de brome de la Box-Br qui rend compte du caractère donneur associé à l'effet mésomère +M de ce substituant. En forme fermée, on observe donc que la bande d'absorption principale des Box simples est principalement de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  et qu'elle est localisée au niveau du système conjugué thiophène-jonction éthylénique. Les variations de densité électronique dépendent très peu de l'isomérisation *trans* ou *cis*, ce qui explique en partie le fait que les bandes d'absorption principales de formes **Ct** et **Cc** soient très proches.

Dans le chapitre 1, il a été observé expérimentalement que le système Box pouvait s'ouvrir sous irradiation de sa bande d'absorption principale par rupture de la liaison C<sub>16</sub>-O menant à la forme **Ot**. Nos calculs ne semblent pas corrélés à cette donnée expérimentale puisqu'aucune variation de la densité électronique n'est observée autour de cette liaison pour les composés en forme fermée. Il a également été montré que les Box-H et -Me en forme **Ct** s'isomérisaient en forme **Cc** sous irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile avec un rendement assez faible (20-30%). D'après la Figure 2-16, ceci est reproduit par nos calculs puisqu'une importante variation de la densité est observée autour de la jonction éthylénique C<sub>9</sub>=C<sub>10</sub> pour la transition principale des formes **Ct** et **Cc**. Cette variation traduit le fait que la liaison soit moins rigide, facilitant l'isomérisation **Ct**  $\leftrightarrow$  **Cc** par rotation autour de celle-ci. Le fait que la Box-Br se dégrade plus rapidement et s'isomériser à des rendements plus importants sous irradiation à 254 nm peut avoir un lien avec le caractère donneur du substituant -Br.

En forme **Ot**, les différences de densité sont très similaires d'une Box à l'autre. On retrouve systématiquement un caractère attracteur fort autour des carbones C<sub>16</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub> et C<sub>13</sub> et de l'atome d'azote, alors que les carbones C<sub>9</sub>, C<sub>15</sub> et C<sub>12</sub> ont plutôt un caractère donneur. On note aussi un caractère donneur conséquent du cycle benzénique de la fonction indole. Il semblerait que la transition principale de la Box en forme ouverte ait un caractère à transfert de charge partant du benzène et se délocalisant le long de la structure vers le thiophène. Pour l'état **Ot** de la Box, les substituants -H, -Me et -Br semblent n'avoir aucun effet sur la nature de la transition.

En isomérisation *cis*, la conjugaison du système est fortement perturbée par la géométrie tordue de la molécule en forme ouverte. On observe que le caractère donneur du cycle benzène est ici fortement atténué, la majeure partie de la transition s'effectuant entre l'iminium et le thiophène. On observe un fort caractère donneur de la double liaison C<sub>13</sub>=C<sub>12</sub> puis une alternance de variations de la densité jusqu'à l'iminium qui se révèle fortement attracteur. Il semblerait donc que la transition considérée présente un caractère à transfert de charge partant de la fonction thiophène vers l'iminium. Dans le cas de la Box-Br, l'atome de brome joue à nouveau un rôle donneur non négligeable.

## 4 CORRELATION EXPERIENCE-THEORIE EN FORME OUVERTE

Dans la partie précédente, nous avons vu que la prédiction des longueurs d'onde d'absorption maximale  $\lambda_{\max}$  par calculs TDDFT était satisfaisante pour les formes fermées et moins précise pour les formes ouvertes. En effet, la méthode TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)) donne des résultats présentant 7 nm d'écart maximum avec les données expérimentales tout en conservant l'ordre  $-H < -Me < -Br$  pour la forme **Ct**. En forme ouverte, le  $\lambda_{\max}$  est sous-estimé jusqu'à 28 nm en isométrie *trans* et le décalage hypsochrome en isométrie *cis* n'est pas reproduit par le calcul.

La plupart des études théoriques publiées jusqu'à présent sur des séries de composés Box en formes ouvertes sont basées sur des calculs TDDFT ou des méthodes semi-empiriques. Elles rapportent également des différences importantes entre longueurs d'onde calculées et données expérimentales. Dans la littérature, il semble ressortir que la qualité des prédictions faites par les calculs théoriques peut dépendre de différents facteurs :

- La nature du groupement aromatique lié à la Box, comme en témoignent les travaux de Sanguinet *et al.*<sup>2</sup> En effet, l'erreur sur la prédiction de la longueur d'onde par la méthode de calcul semi-empirique INDO/S<sup>5-7</sup>, allait de -47 à +66 nm en fonction du type de substituant aromatique utilisé.
- Le type de substitution du cycle benzène de la fonction indole. Les travaux de Mançois *et al.*<sup>9</sup> montrent que la méthode TDDFT (B3LYP/6-31G(d)/PCM) sous-estime systématiquement la prédiction de la valeur du  $\lambda_{\max}$  de 60 à 80 nm pour un composé Box-diméthylaminophényle.
- La fonctionnelle comme en témoigne l'étude comparative réalisée par Jacquemin *et al.*<sup>14</sup> sur un composé modèle Box-Thiophène substitué -Me et -Br en positions 2 et 3 du thiophène. En effet, les fonctionnelles hybrides à portées séparées CAM-B3LYP, LC- $\omega$ PBE et  $\omega$ B97XD donnent des résultats pouvant dévier de 6 à 70 nm par rapport aux données expérimentales sur la forme ouverte.

Dans la partie qui va suivre, nous allons tenter de rationaliser les causes possibles de telles divergences entre théorie et expérience. En premier lieu, nous étudierons l'influence de la substitution de la Box côté aromatique ainsi que côté indoline. A titre de comparaison avec le travail effectué jusqu'ici sur les Box simples, notre étude sera basée sur la méthode décrite plus haut (partie 3) et utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP couplée à la base TZVP. Dans un second temps, nous étudierons l'influence de la géométrie des Box simples isolées vis-à-vis de la prédiction de la valeur du  $\lambda_{\max}$  des formes **Ot** et **Oc** en envisageant différentes rotations autour des angles diédraux du système conjugué. Enfin, l'influence de l'environnement de la Box sur la position relative des bandes d'absorption principales des formes **Ot** et **Oc** sera également décrite. Pour cela, nous prendrons en compte la présence de molécules d'eau, de contre-ions ou la modification des paramètres du modèle de solvant.

### 4.1 Effet du substituant aromatique sur différentes séries de Box

Comme nous l'avons vu plus tôt dans ce chapitre, le substituant aromatique lié à la Box participe grandement à la transition électronique principale des composés en formes ouverte et fermée. Les

calculs TDDFT se révèlent robustes quant à la prédiction de la longueur d'onde d'absorption maximale de ces produits en forme fermée. En revanche, les prédictions en forme ouverte sont nettement moins satisfaisantes et on observe une forte délocalisation de la densité électronique entre les états donneurs et accepteurs caractérisant la transition principale de ce type de Box. On peut alors supposer que l'accord expérience-théorie va dépendre fortement de la substitution aromatique et de celle de la fonction indole. L'étude que nous proposons ici consiste à comparer un nombre important de composés Box substitués de différentes manières et d'étudier leurs propriétés optiques à l'aide de calculs de TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)).

Pour cela, la base de données utilisée est tirée des travaux de thèse du Dr. Sanguinet<sup>43</sup> qui a synthétisé un certain nombre de composés Box dont les caractéristiques spectrales ont été mesurées dans l'acétonitrile. Les différents composés de la série (A) varient selon le substituant aromatique lié à la fonction Box *via* le pont éthylénique. Parmi les types de groupements aromatiques, on trouve notamment le phényle, le thiophène, le naphthalène, le phénanthrène et l'anthracène diversement substitués. Des composés parents des systèmes Box sont également rapportés en substituant le centre C<sub>17</sub> portant les deux méthyles de la fonction indole par les hétéroatomes N et S, menant respectivement aux composés de type benzimidazo- (série B) et benzothiazolo-oxazolidine (série C). Ces produits seront également étudiés ici à titre de comparaison. Les structures de l'ensemble des composés étudiés sont présentées en Figure 2-17.

Pour chacun de ces composés, la méthode de calcul employée ici est la même que celle utilisée pour l'étude des Box simples. En premier lieu, la géométrie des différents conformères de chaque composé est obtenue par rotation autour des angles de torsion le long du système  $\pi$  conjugué puis optimisée par calculs DFT (BP86/TZVP). Suite à cela, un calcul de fréquences vibrationnelles permet de s'assurer de la convergence de l'optimisation vers un minimum d'énergie. Ce calcul permet également d'avoir accès à l'énergie libre de Gibbs de chaque conformère et d'en déduire le plus stable et celui dont la géométrie sera utilisée pour les calculs de propriétés optiques. Si deux conformères ont des énergies proches, les calculs de spectre UV sont réalisés sur les deux structures en utilisant la méthode décrite plus tôt dans ce chapitre (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)). Suite à cela, la longueur d'onde de la transition majoritaire calculée  $\lambda_{\text{calc}}$  est comparée au maximum d'absorption expérimental  $\lambda_{\text{exp}}$ .

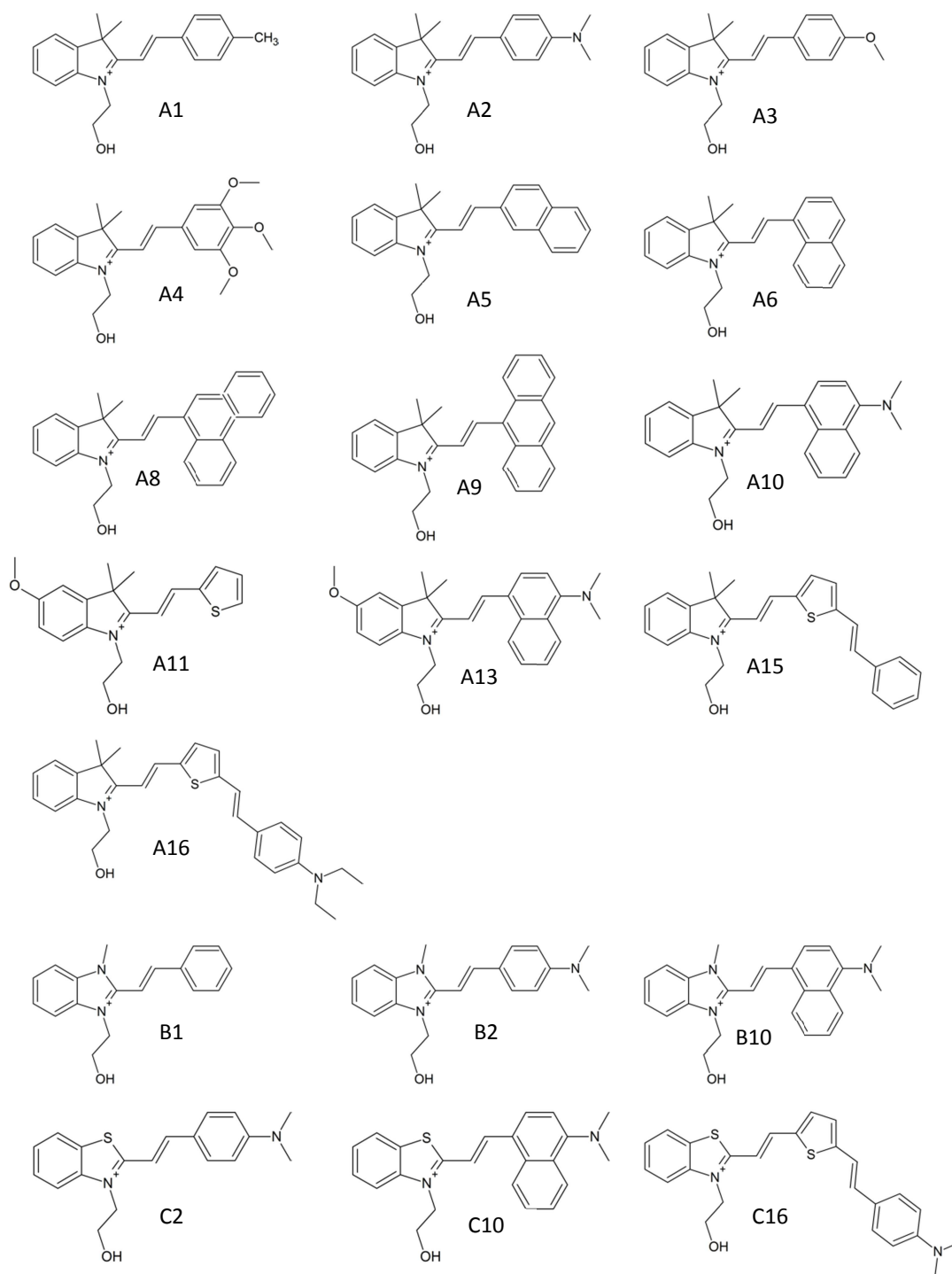


Figure 2-17: Structure des composés utilisés pour l'étude comparative incluant différents groupements aromatiques, une variation des substituants du benzène de la fonction indole et des altérations de la fonction Box.

Légende : A = série indolino-oxazolidine ; B = série benzimidazolo-oxazolidine ; C = série benzothiazolo-oxazolidine.

Pour chacun des composés ci-dessus, la structure optimisée la plus stable du point de vue énergétique est représentée en Figure 2-18.

Pour des substituants aromatiques de petite taille (A1-A4 et A11), on remarque que les composés de la série A sont relativement planaires. Il en va de même pour des groupements plus larges mais seulement lorsque ces derniers pointent dans une direction opposée à la Box, comme dans le cas des composés A5, A8, A10, A15 et A16. En série benzimidazolo-oxazolidine (B), la structure est systématiquement distordue du fait de la gêne stérique se produisant entre le substituant aromatique et le méthyle tenu par l'atome d'azote. Les composés de la série C sont, quant à eux, peu planaires avec C2 et C10 adoptant plutôt une conformation Z où la jonction éthylénique est orientée dans la même direction que la queue éthanoïque.

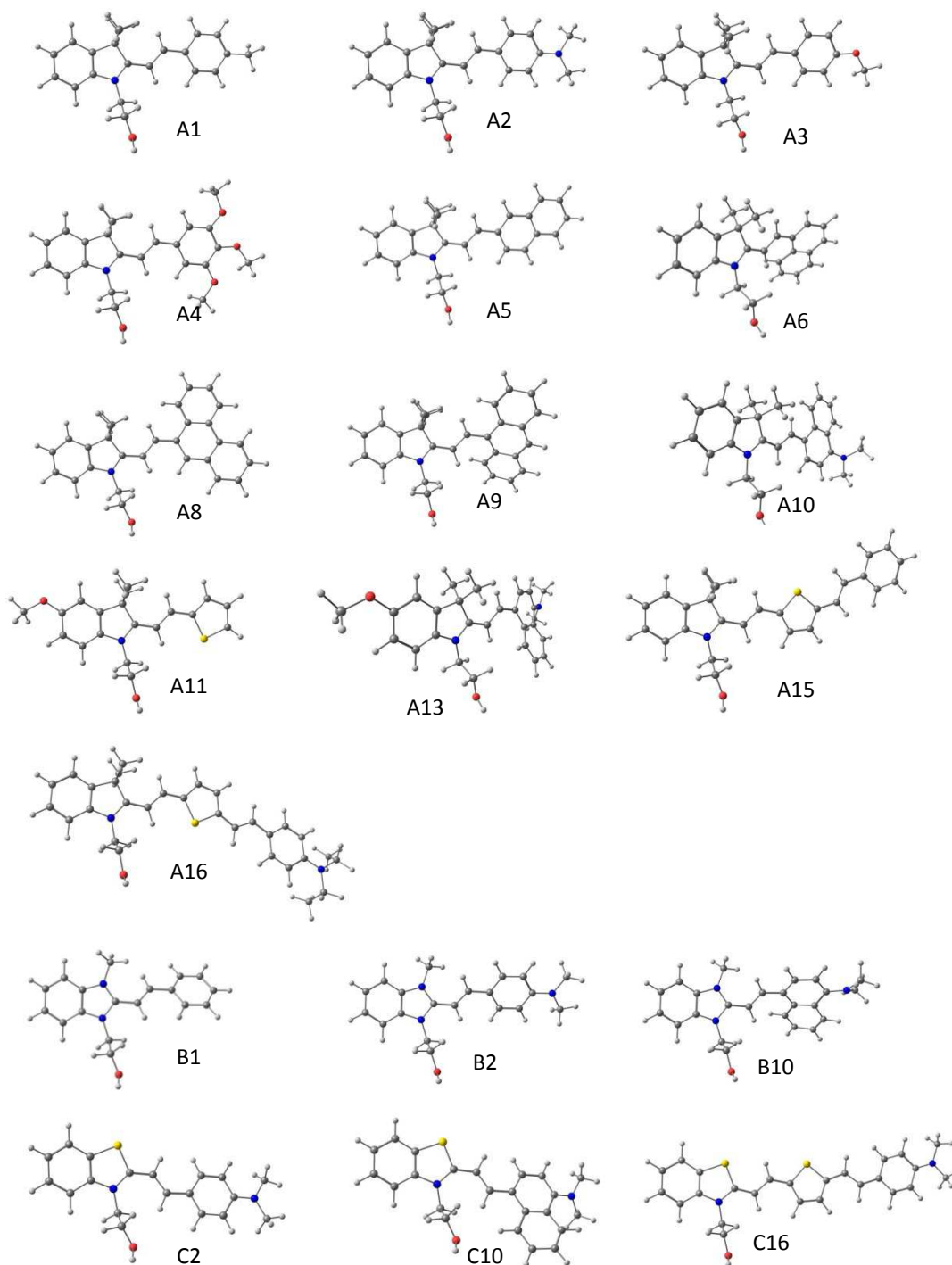


Figure 2-18: Structures optimisées des conformères les plus stables de la série de composés Box.

Les caractéristiques des transitions principales calculées par TDDFT pour ces conformères sont résumées dans le Tableau 14. Les longueurs d'onde de ces transitions sont comparées aux maxima d'absorption expérimentaux des composés correspondants. Nous avons également calculé l'écart  $\Delta\lambda$  entre les valeurs de  $\lambda_{\text{exp}}$  et  $\lambda_{\text{calc}}$  afin de quantifier l'erreur due aux calculs.

Composé	$\lambda_{\text{exp}}$ nm	$\epsilon$ $M^{-1}.cm^{-1}$	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$	$\Delta\lambda$ nm	$E_{\text{exp}}$ eV	$E_{\text{calc}}$ eV	$E_{\text{exp}}/E_{\text{calc}}$
<b>A1</b>	401	35000	403	1,38	2	3,09	3,08	1,00
<b>A2</b>	548	57500	426	2,15	-123	2,26	2,91	0,78
<b>A3</b>	426	2700	407	1,62	-19	2,91	3,04	0,96
<b>A4</b>	430	2700	448	0,82	18	2,88	2,77	1,04
<b>A5</b>	424	31500	408	1,34	-16	2,92	3,04	0,96
<b>A6</b>	439	68500	474	0,97	35	2,82	2,61	1,08
<b>A8</b>	445	26000	489	0,82	44	2,79	2,54	1,10
<b>A9</b>	520	14000	543	0,88	23	2,38	2,28	1,04
<b>A10</b>	573	26500	456	1,89	-118	2,16	2,72	0,79
<b>A11</b>	443	29500	508	0,88	65	2,80	2,44	1,15
<b>A13</b>	551	37000	483	1,75	-68	2,25	2,57	0,88
<b>A15</b>	517	47000	514	2,61	-3	2,40	2,41	0,99
<b>A16</b>	648	35200	600	3,05	-48	1,91	2,07	0,93
<b>Box-H</b>	422	37900	412	1,15	-10	2,94	3,01	0,98
<b>Box-Me</b>	442	38600	414	1,35	-28	2,81	2,99	0,94
<b>Box-Br</b>	430	35600	425	1,42	-5	2,88	2,92	0,99
<b>B1</b>	322		339	1,46	17	3,85	3,66	1,05
<b>B2</b>	402		423	1,85	21	3,08	2,93	1,05
<b>B10</b>	406		442	1,63	36	3,05	2,81	1,09
<b>C2</b>	524		434	2,19	-90	2,37	2,86	0,83
<b>C10</b>	510		460	1,97	-50	2,43	2,69	0,90
<b>C16</b>	556		642	2,69	86	2,23	1,93	1,16

Tableau 2-14: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption de la série de composés Box.

A partir de ces résultats, on observe que la qualité de la prédiction est très variable avec des écarts pouvant atteindre de -123 à +86 nm pour les composés A2 et C16, respectivement. On peut également calculer l'énergie associée aux transitions majoritaires et ainsi déterminer le ratio  $E_{\text{exp}}/E_{\text{calc}}$ . La moyenne de ces ratios est égale à 0,99 mais ces valeurs s'étendent de 0,78 à 1,16 ce qui témoigne d'une surestimation globale de l'énergie de la transition principale de ces composés et également d'une grande disparité de la prédiction. On peut alors tracer le graphe  $E_{\text{calc}}$  en fonction  $E_{\text{exp}}$  pour l'ensemble des composés et ainsi apprécier ces résultats de manière graphique. La Figure 2-19 regroupe les représentations graphiques obtenues pour chaque famille de composé où chaque point correspond à un couple de valeurs ( $E_{\text{exp}}$ ,  $E_{\text{calc}}$ ) pour un composé donné. Dans un premier temps, on observe qu'il est difficile d'établir une quelconque linéarité dans la prédiction des composés de la série A tant les points sont dispersés. A l'exception des composés A2 et A10, la majorité des

prédictions reste tout de même comprise dans une gamme se situant à  $\pm 0,4$  eV près (droites en pointillés). Il est également intéressant de noter que les points concernant les Box simples -H, -Me et -Br, se trouvent proches de la corrélation 1:1 (droite en trait plein) ce qui montre un bon accord expérience-théorie dans ce cas précis.

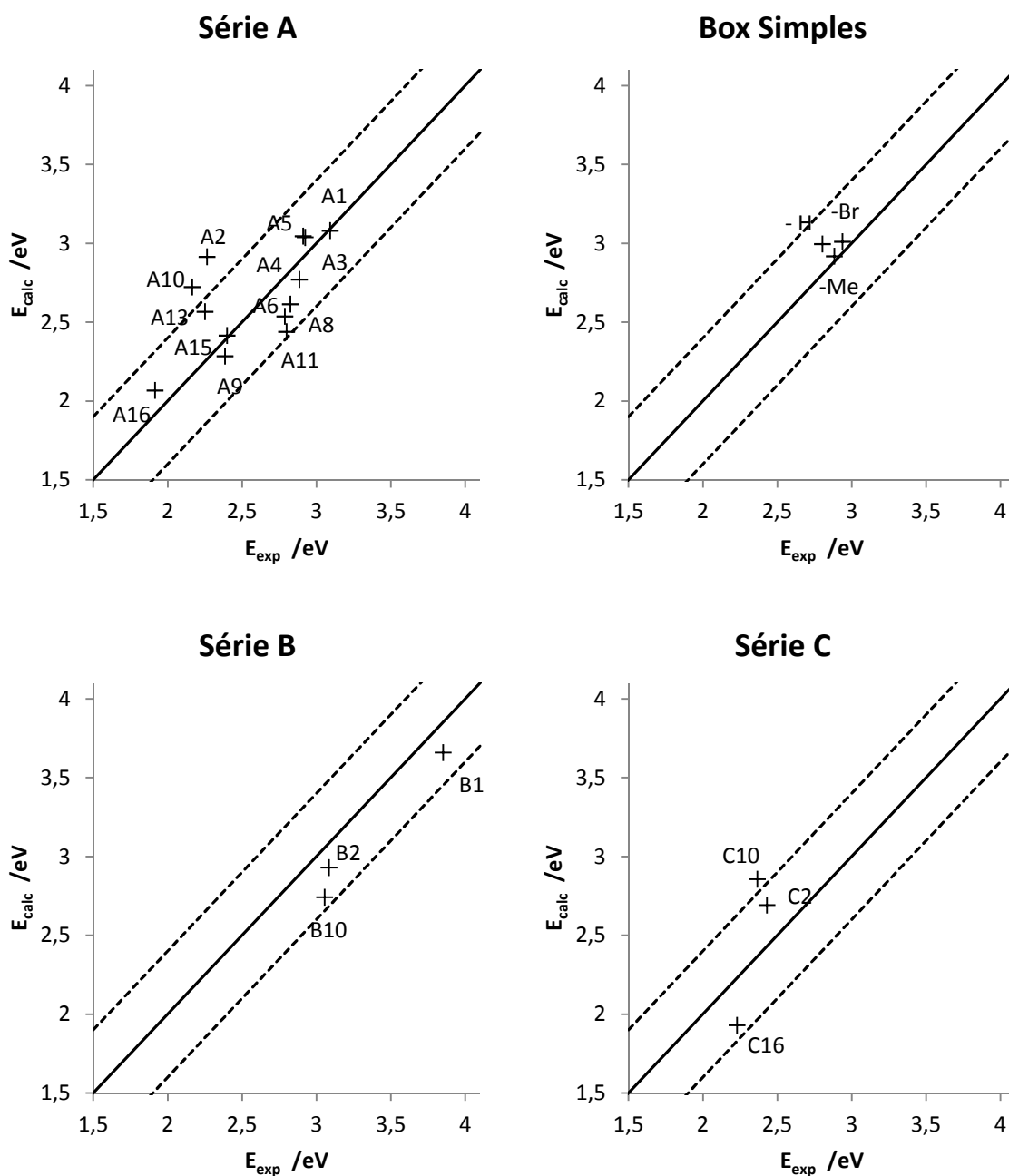


Figure 2-19: Corrélation expérience-théorie pour l'énergie de la transition principale de la série de composés Box.

Légende : ligne continue = droite 1:1 et lignes pointillées = limites arbitraires fixées à  $\pm 0,4$  eV.



Dans le cas de la série A, les deux composés se trouvant au-delà de 0,4 eV d'erreur (A2 et A10) possèdent tous deux un substituant diméthylamino sur leur groupement aromatique. Dans le cas du composé A2, on voit que la prédiction de l'énergie de la transition principale est nettement améliorée si l'on remplace le groupement diméthylamino par des substituant peu donneurs tels qu'un méthyle (A1) ou un méthoxy (A3). L'erreur sur la prédiction passe de +0,55 eV à respectivement -0,01 et -0,13 eV. Cette observation est également vraie pour le composé A10 qui voit l'énergie de sa transition principale bien reproduite lorsque l'on retire le groupement diméthylamino (A6). La prédiction est également améliorée dans le cas de A13 qui est un analogue de A10 possédant des substituants méthoxy sur le cycle aromatique de la fonction indole. En résumé, il semblerait que la qualité de l'accord expérience-théorie soit principalement modulé par le transfert de charge qui est lui-même induit par la présence de substituants fortement donneurs sur le groupement aromatique lié à la Box. En effet, on vient d'observer que la présence d'un substituant diméthylamino conduit à une surestimation de l'énergie de la transition principale calculée par rapport à la valeur expérimentale. L'ajout d'un groupement donneur sur la fonction indoline semble compenser en partie cela.

Dans le cas de la série B, deux des trois structures possèdent un groupement diméthylamino sur le cycle aromatique lié à la fonction benzimidazole. On constate que la prédiction des transitions électroniques de ces composés est linéaire par rapport aux valeurs expérimentales avec une erreur restant globalement acceptable. On peut alors supposer que la fonction benzimidazole accepte moins d'électrons que la fonction Box. Ceci peut s'expliquer par la mésomérie existant pour cette fonction. En effet, le doublet non-liant de l'azote N-méthyle est conjugué avec la double liaison de l'iminium ce qui mène à deux formes limites donnant lieu à un caractère moins accepteur. Cette conclusion est en opposition avec une étude théorique d'un composé benzimidazolo-oxazolidine substitué diméthylaminophényle dans laquelle un caractère attracteur plus important est trouvé à l'iminium que dans le cas d'un système Box<sup>44</sup>. Un nombre plus important de molécules ainsi qu'un effet de la méthode utilisée serait nécessaire afin de tirer des conclusions plus robustes sur ces systèmes.

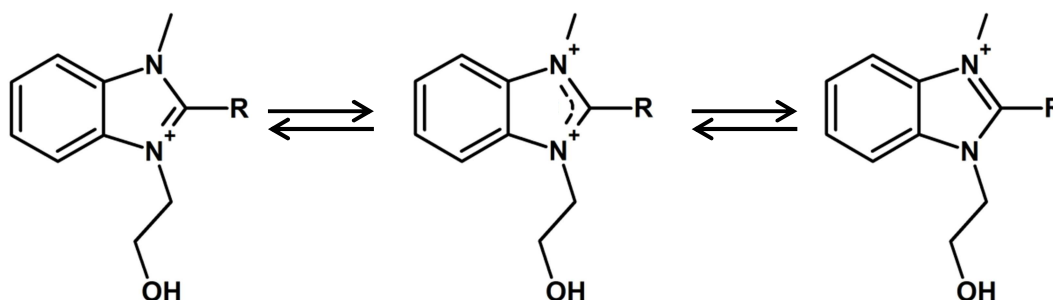


Figure 2-20: Formes mésomères de la fonction benzimidazole

Dans le cas de la série C, le composé C2 est substitué diméthylaminophényle, le C10 possède un groupement diméthylamino-naphtalène et le C16 possède une longue chaîne conjuguée constituée d'un thiophène lié à la fonction benzothiazolo d'une part et à une diméthylaminophényle par des jonctions éthyléniques d'autre part. Ces trois espèces possèdent donc un substituant donneur diméthylamino. On constate que l'énergie de la transition principale déterminée expérimentalement varie peu et est comprise entre 2,20 à 2,40 eV. Par le calcul, cette faible dispersion n'est pas reproduite et la méthode sous-estime l'énergie de la transition du composé C16 tandis qu'elle

surestime l'énergie des deux autres. Il semblerait que le comportement de cette série soit proche de celui de la série A. Plus le système conjugué est court, plus la méthode de calcul surestime la prédiction de la transition principale. *A contrario*, l'énergie est sous-estimée dans le cas de systèmes plus longs (C16).

## 4.2 Influence de la géométrie

Afin d'étudier l'influence de la géométrie sur la position de la bande d'absorption principale des Box simples, des calculs TDDFT ont été réalisés sur les différents conformères *transoid* de la Box-H en forme ouverte. Les spectres d'absorption théorique des conformations *trans transoid* Z et E ainsi que *cis transoid* Z, E et planaire ont été calculés comme précédemment décrit dans ce chapitre (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)). Les résultats de ces calculs sont résumés dans le Tableau 2-15.

		$\lambda_{\text{exp}}$	$\lambda_{\text{calc}}$
<b>Isomère</b>	Conformation	<i>nm</i>	<i>nm</i>
<b>Trans</b>	E <i>transoid</i>	422	412
	Z <i>transoid</i>		417
<b>Cis</b>	E <i>transoid</i>	394	417
	Z <i>transoid</i>		429
	planaire		429

Tableau 2-15: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption des différents conformères de la Box-H en forme ouverte.

La comparaison de ces résultats avec les données expérimentales indique que les conformations Z et planaire de l'isomère *cis* auront une transition électronique prédite à plus haute longueur d'onde que dans le cas du conformère E (429 contre 417 nm). En plus d'être moins favorisées d'un point de vue énergétique, les conformations Z et planaire augmentent nettement la valeur de la différence entre  $\lambda_{\text{exp}}$  et  $\lambda_{\text{calc}}$ . En isométrie *trans*, la prédiction est légèrement améliorée pour le conformère Z comparé à l'analogue E avec une longueur d'onde calculée passant de 412 à 417 nm contre 422 nm expérimentalement. Néanmoins cette augmentation de la valeur du  $\lambda_{\text{calc}}$  suffit tout juste à décaler la prédiction de la bande d'absorption principale de l'isomère *trans* Z *transoid* à la valeur de celle obtenue avec le conformère *cis* E *transoid*. De plus, la conformation Z a été montrée comme étant moins stable de 4 à 5 kcal.mol<sup>-1</sup> que le conformère E en isométrie *trans* ce qui nous permet donc de l'exclure de nos considérations.

Concernant les conformations *transoid* et *cisoid*, les mêmes calculs ont été réalisés sur la géométrie optimisée des isomères *trans* et *cis* en conformations E *cisoid* et *transoid*. Les résultats de ces modélisations sont alors résumés dans le Tableau 2-16.

Isomère	$\lambda_{\text{exp}}$ nm	Conformère	$\lambda_{\text{calc}}$ nm	$f_{\text{osc}}$
<b>Trans</b>	422	transoid	412	1,15
		cisoid	414	1,21
<b>Cis</b>	394	transoid	417	0,54
		cisoid	410	0,73

Tableau 2-16: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption des isomères *trans* et *cis* en conformations E *transoid* et *cisoid* pour la Box-H en forme ouverte.

On observe ici que la valeur de la force d'oscillateur de la transition électronique prédite pour le conformère *cisoid* de l'isomère *cis* est supérieure à celle de l'analogue *transoid*. Cela va tendre vers une augmentation des ratios des forces d'oscillateur des formes **Oc** et **Ot** nous éloignant ainsi des observations expérimentales. Dans le cas de l'isomère *trans*, les conformères *cisoid* et *transoid* donnent des résultats très proches avec 2 nm d'écart sur les valeurs des transitions calculées. L'influence de la géométrie des Box simples sur la valeur du  $\lambda_{\text{max}}$  ne nous permet donc pas d'améliorer les prédictions rapportées pour les formes **Ot** et **Oc**.

### 4.3 Influence de l'environnement

Jusqu'à présent, le calcul de la position de la bande d'absorption principale des composés Box a été réalisé en utilisant un simple continuum diélectrique comme modèle de solvant. Dans cette sous-section, nous allons étudier l'influence de l'environnement explicite de la Box ouverte sur la prédiction de la longueur d'onde du maximum d'absorption. Dans un premier temps, cela sera réalisé en introduisant des molécules dans le voisinage immédiat de la Box. Pour ce faire, nous utiliserons des molécules d'eau ou de contre-ions provenant de l'acide utilisé pour ouvrir le système Box. Dans un second temps, nous verrons dans quelle mesure les paramètres du modèle de solvant influent sur la prédiction de la transition principale.

#### 4.3.1 Présence de molécules d'eau

Pour étudier l'influence d'un solvant explicite, la première étape de notre approche consiste à placer de manière arbitraire une molécule d'eau à proximité de la Box. Nous avons ensuite optimisé la géométrie du système résultant par calculs DFT (BP86/TZVP) puis réalisé un calcul TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)) afin de déterminer la longueur d'onde de la transition principale calculée. Dans un second temps nous avons ajouté une seconde molécule d'eau que nous avons incluse à la structure optimisée précédemment et calculé les transitions électroniques correspondantes. Nous avons procédé ainsi pour les trois systèmes Box simples (-H, -Me et -Br) en formes **Ot** et **Oc** jusqu'à se trouver en présence de quatre molécules d'eau.

Concernant la localisation spatiale des différentes molécules d'eau, la première a été placée à proximité de la fonction alcool de la Box avant optimisation. Les suivantes se situaient près de la jonction éthylénique, du benzène de la fonction indoleninium et du thiophène. Les structures ainsi optimisées sont présentées en Figure 2-21 pour la forme **Ot** et en Figure 2-22 en forme **Oc**.

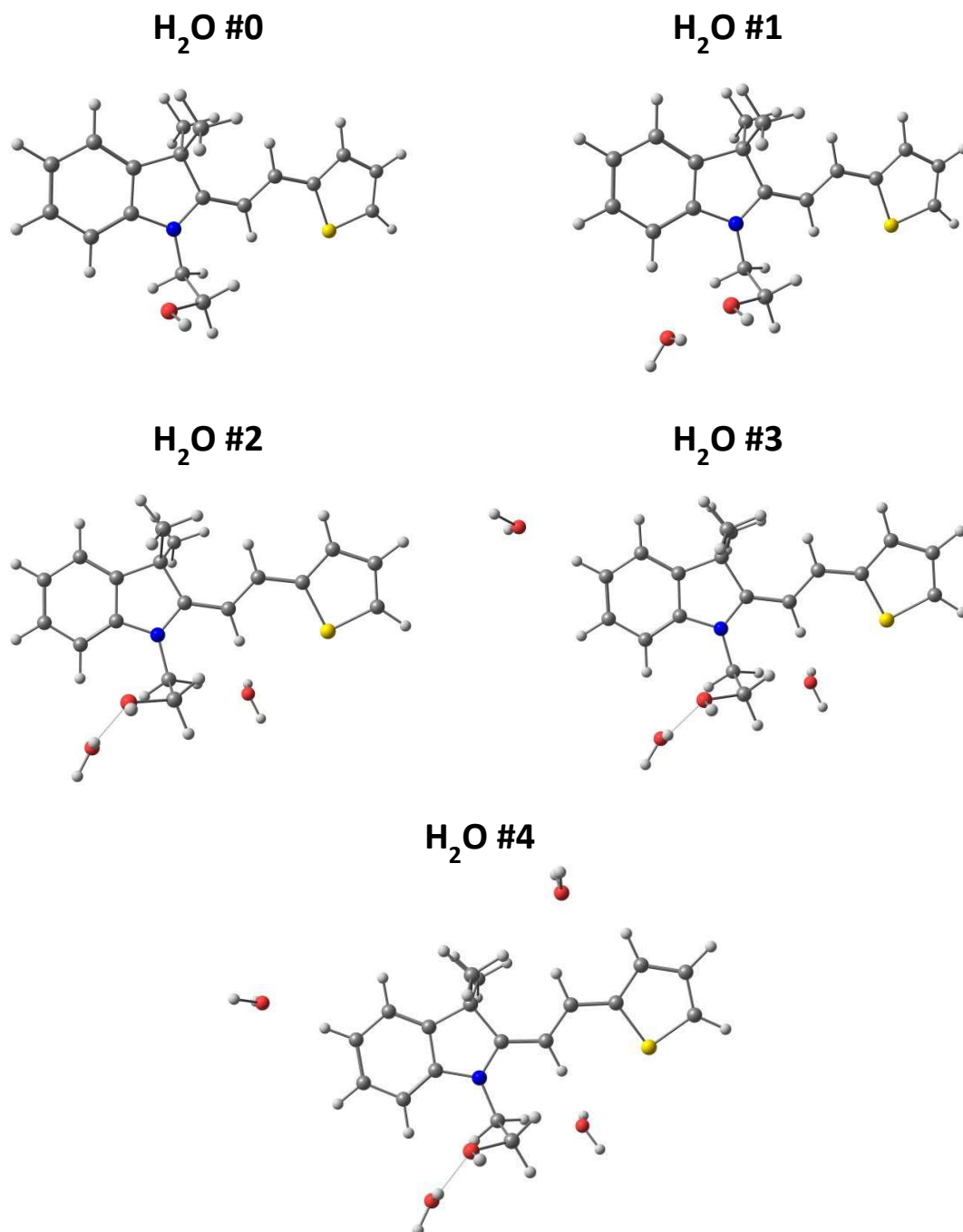


Figure 2-21: Structures optimisées après ajout de molécules d'eau à proximité de la Box-H en forme **Ot**.

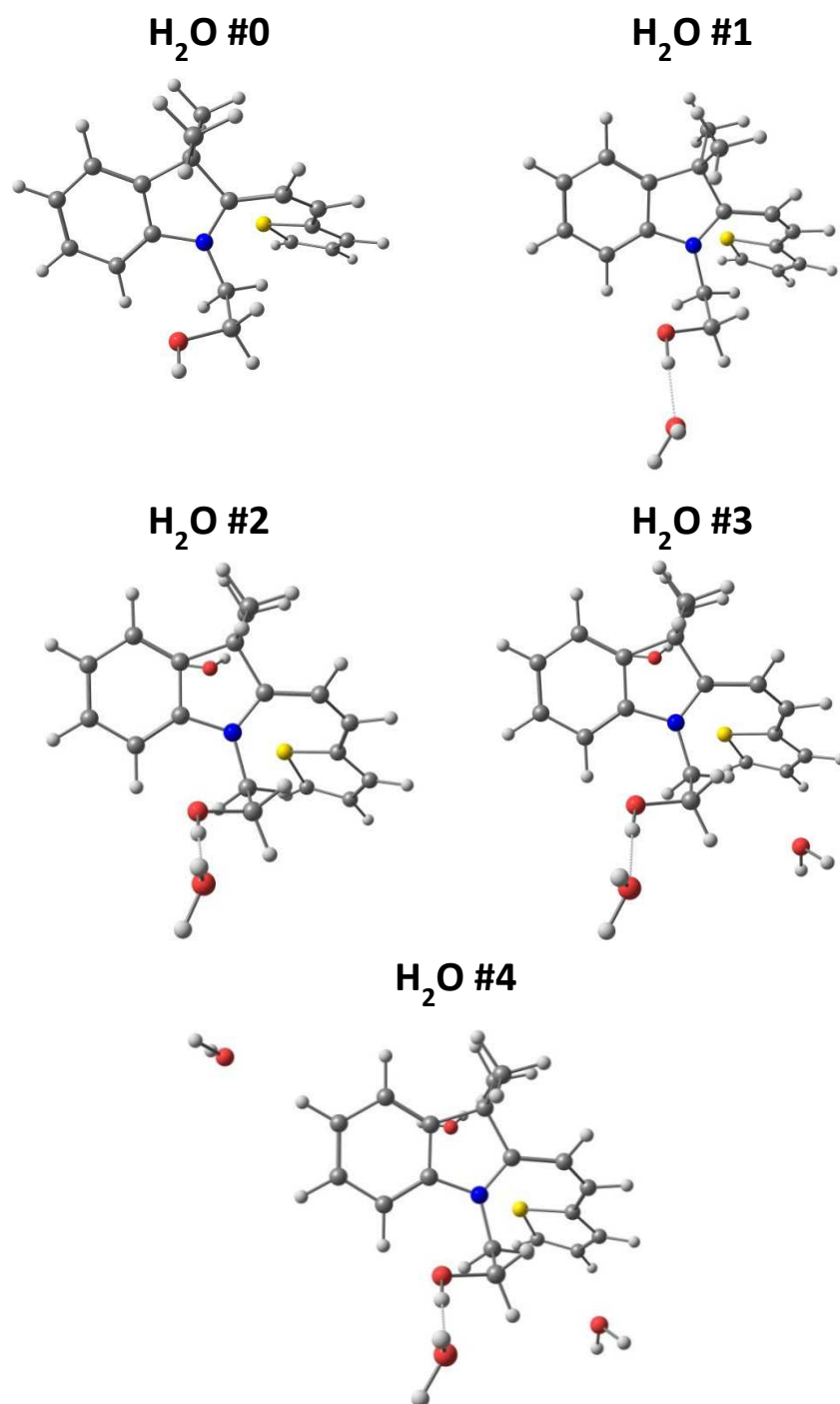


Figure 2-22: Structures optimisées après ajout de molécules d'eau à proximité de la Box-H en isomérie Oc.

Des calculs TDDFT ont été réalisés à partir de chacune de ces structures optimisées et les longueurs d'onde calculées pour leur transition principale sont rassemblées dans le Tableau 2-17. On peut observer alors que l'ajout de molécules d'eau autour des systèmes Box influence peu la valeur de la différence de longueur d'onde  $\Delta\lambda$  obtenue en comparant les données expérimentales et théoriques. Dans tous les cas, la position de la bande d'absorption principale des formes *trans* est toujours sous-estimée et elle est surestimée en isomérie *cis*. De ce fait, la prise en compte de la présence d'eau

dans le voisinage de la Box ne permet pas de reproduire le décalage observé expérimentalement pour les formes **Ot** et **Oc** et allant de 20 à 30 nm vers le bleu.

Box	# H <sub>2</sub> O	Trans			Cis		
		$\lambda_{\text{calc}}$ <i>nm</i>	$\lambda_{\text{exp}}$ <i>nm</i>	$\Delta\lambda_{\text{trans}}$ <i>nm</i>	$\lambda_{\text{calc}}$ <i>nm</i>	$\lambda_{\text{exp}}$ <i>nm</i>	$\Delta\lambda_{\text{cis}}$ <i>nm</i>
<b>-H</b>	0	412	422	10	417	394	-23
	1	414		9	417		-23
	2	408		14	415		-21
	3	411		11	418		-24
	4	408		14	418		-24
<b>-Me</b>	0	414	442	28	429	420	-9
	1	415		27	428		-8
	2	410		32	427		-7
	3	412		30	428		-8
	4	410		32	432		-12
<b>-Br</b>	0	420	430	10	435	403	-32
	1	426		5	434		-31
	2	420		10	432		-29
	3	422		8	432		-29
	4	420		10	434		-31

Tableau 2-17: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption des trois Box simples ouvertes en formes **Ot** et **Oc** en présence de molécules d'eau.

#### 4.3.2 Présence du contre-ion

La présence d'eau à proximité de la Box influence peu la prédiction du spectre UV de ces composés. Lors de la réaction d'ouverture, les fonctions Box captent le proton de l'acide utilisé formant ainsi une fonction alcool déjà prise en compte dans notre modélisation. En revanche, des interactions entre la Box et le contre-ion de l'acide pourraient avoir lieu et ne sont pas incluses dans nos modélisations. Dans le but de caractériser l'influence de ce type d'interactions sur les résultats des calculs, deux acides ont été considérés :

- L'acide trifluoroacétique (CF<sub>3</sub>COOH) qui est utilisé expérimentalement et dont le contre-ion est CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

- L'acide chlorhydrique HCl avec un contre-ion Cl<sup>-</sup>

Partant des structures optimisées des Box simples en formes **Ot** et **Oc**, les contre-ions CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup> ont été placés à proximité de la fonction iminium et un calcul d'optimisation de la géométrie a été réalisé (BP86/TZVP). Les structures résultantes sont présentées en Figure 2-23 pour la Box-H sachant que celles obtenues en partant des systèmes Box-Me et -Br convergent vers des géométries comparables. On observe que le contre-ion de l'acide trifluoroacétique est en interaction avec la

fonction alcool en isoméries *trans* et *cis*. On note également que le second oxygène du  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  est orienté vers la fonction iminium dans le cas de la forme **Oc**. Dans le cas de l'ion  $\text{Cl}^-$ , celui-ci est stabilisé à proximité du carbone  $\text{C}_{16}$ , lequel est attracteur d'électrons.

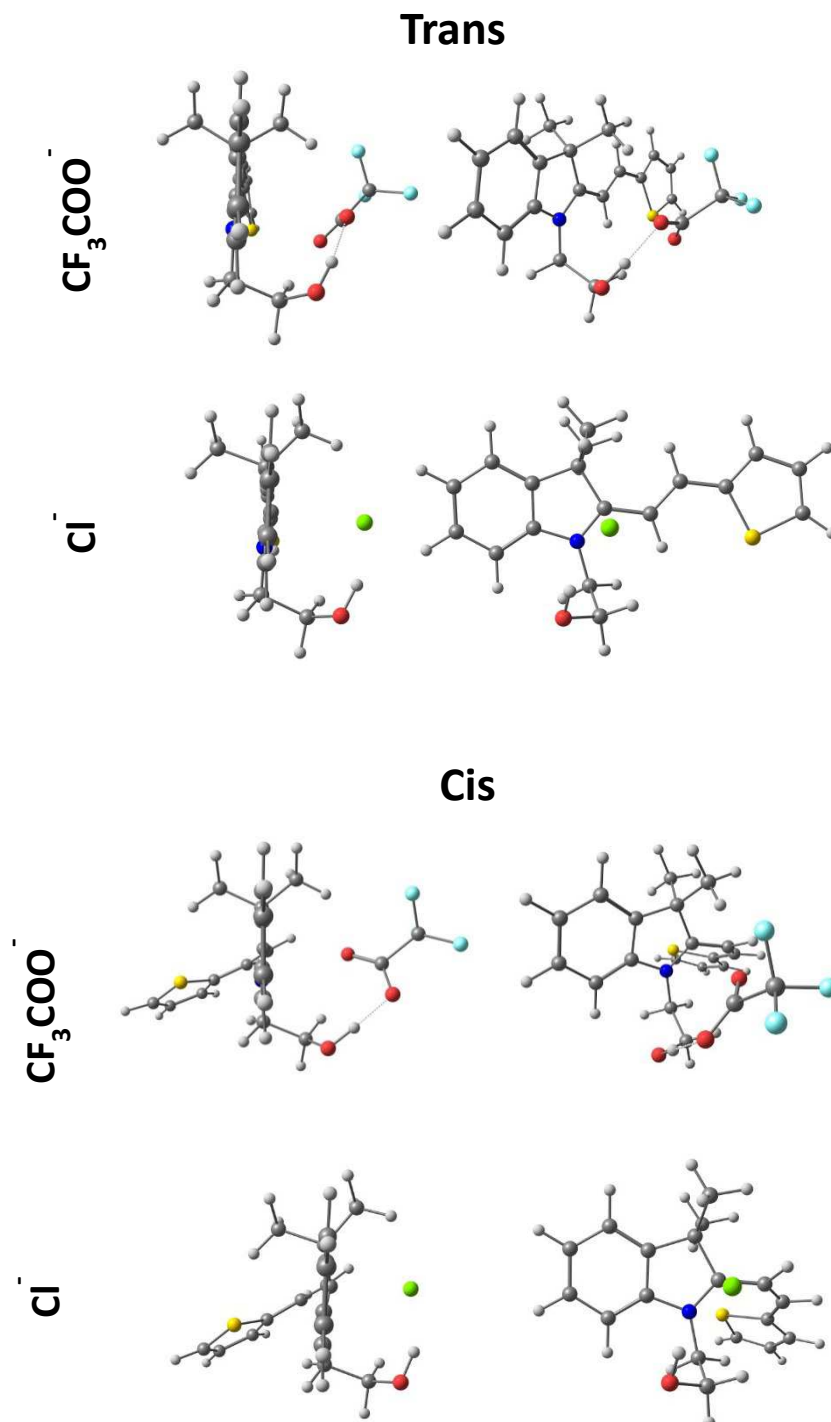


Figure 2-23: Structures optimisées pour la Box-H en formes *et* *Oc* en présence des contre-ions  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  et  $\text{Cl}^-$

Les calculs TDDFT ont été réalisés à partir de ces structures optimisées et les longueurs d'onde d'absorption maximale ainsi calculées sont rassemblées dans le Tableau 2-18 et comparées aux données expérimentales. La différence de longueur d'onde entre les bandes d'absorption des formes **Ot** et **Oc** ainsi obtenues est représentée graphiquement en Figure 2-24.

Box	Isométrie	$\lambda_{Exp}$	$\lambda_{Calc}$		
		TFA <i>nm</i>	Isolée <i>nm</i>	CF <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> <i>nm</i>	Cl <sup>-</sup> <i>nm</i>
<b>-H</b>	<i>trans</i>	422	412	416	386
	<i>cis</i>	394	417	411	385
<b>-Me</b>	<i>trans</i>	442	414	416	402
	<i>cis</i>	420	429	427	409
<b>-Br</b>	<i>trans</i>	430	425	427	402
	<i>cis</i>	403	435	426	395
<b>-H</b>	$\Delta\lambda_{cis-trans}$	-28	5	-5	-2
<b>-Me</b>		-22	15	11	7
<b>-Br</b>		-27	10	-1	-7

Tableau 2-18: Comparaison expérience-théorie pour le maximum d'absorption des Box simples en formes Ot et Oc en présence de contre-ions.

Si l'on compare la valeur du  $\lambda_{max}$  calculé des systèmes Box avec et sans contre-ion CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, on observe que la longueur d'onde de l'isomère *trans* augmente légèrement tandis que celle de l'isomère *cis* diminue. De ce fait, la valeur calculée pour le décalage  $\Delta\lambda_{cis-trans}$  est réduite dans le cas de la Box-Me et devient même négative pour les autres Box ce qui s'accorde davantage avec les observations expérimentales. En présence du contre-ion Cl<sup>-</sup>, ce décalage est également amélioré bien que cela se fasse au détriment de la précision de calcul du maximum d'absorption de l'isomère *trans*.

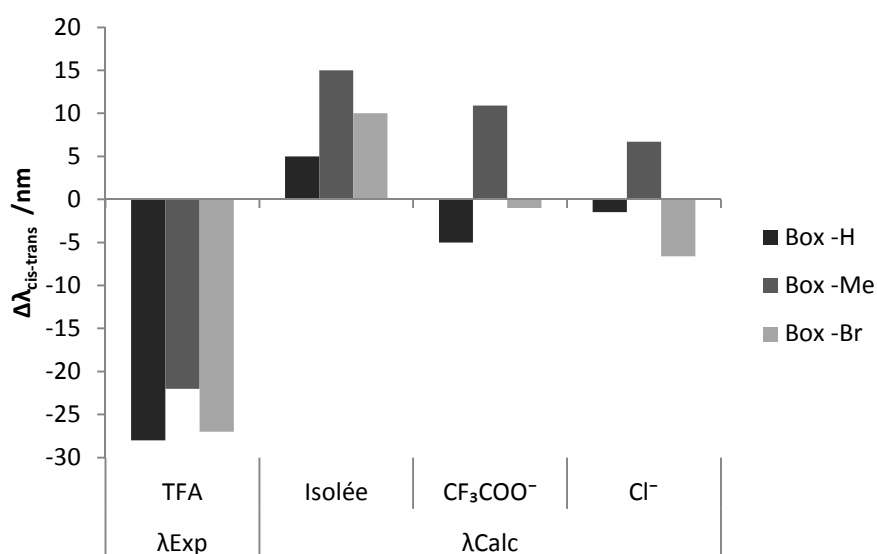


Figure 2-24: Représentation graphique de l'accord expérience-théorie pour la différence de longueur d'onde du maximum d'absorption des formes Ot et Oc des trois Box simples en fonction de la présence de contre-ions.



### 4.3.3 Variation des paramètres du modèle de solvant

Pour les calculs de propriétés électroniques réalisés sur les Box simples, l'approche COSMO a été utilisée afin de rendre compte des effets dus à la solvation. Cette méthode traite le solvant comme un continuum diélectrique entourant la molécule de soluté et est caractérisé notamment par sa constante diélectrique  $\epsilon$ . Jusqu'à présent, seuls les paramètres de l'acétonitrile ont été pris en compte à titre de comparaison avec les données expérimentales obtenues dans ce même solvant. Nous allons ici montrer l'influence des paramètres de solvant sur le calcul de la longueur d'onde d'absorption maximale des Box-H, -Me et -Br sous leurs quatre formes.

Pour ce faire, des calculs TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP) ont été réalisés sur les structures optimisées des formes **Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc** des Box simples avec le modèle de solvation COSMO pour différents types de solvants. La longueur d'onde calculée pour la transition principale de chaque état des composés Box est rapportée dans le Tableau 2-19 et la Figure 2-25 représente de manière graphique son évolution en fonction de la constante diélectrique du solvant  $\epsilon$ .

Solvant	$\epsilon$	$n$	-H				-Me				-Br			
			<b>Ct</b>	<b>Cc</b>	<b>Ot</b>	<b>Oc</b>	<b>Ct</b>	<b>Cc</b>	<b>Ot</b>	<b>Oc</b>	<b>Ct</b>	<b>Cc</b>	<b>Ot</b>	<b>Oc</b>
Hexane	1,9	1,375	276	272	433	424	282	279	433	434	290	287	442	446
Toluène	2,4	1,497	276	272	436	424	282	279	434	434	290	287	444	446
Chloroforme	4,9	1,450	275	272	425	421	282	279	425	432	290	287	436	441
THF	7,3	1,407	275	272	421	419	282	279	421	431	290	286	432	439
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,1	1,424	275	272	420	419	282	279	420	431	290	286	431	439
Acétone	20,7	1,359	275	272	414	418	282	279	416	429	290	286	426	436
Acétonitrile	36,6	1,344	275	272	413	417	282	279	414	429	289	286	425	435
DMSO	47,2	1,479	275	272	417	418	283	279	417	430	290	286	428	437
Eau	80,4	1,333	275	272	411	417	282	279	413	429	289	286	424	435

Tableau 2-19: Variation de la longueur d'onde prédite pour la transition principale des quatre formes des Box simples en fonction des paramètres de solvant.

A partir des données du Tableau 2-19, on observe que la valeur de  $\lambda_{\max}$  calculée pour les formes **Ct** et **Cc** dépend peu de la polarité du solvant. On obtient au maximum une différence de 1 nm sur les longueurs d'onde prédites aux deux extrema de polarité de solvant que sont l'hexane et l'eau. En revanche, la longueur d'onde prédite pour la transition principale des formes **Ot** et **Oc** des trois Box décroît de manière significative avec la constante diélectrique du solvant. On remarque que pour des solvants polaires ( $\epsilon > 15$ ), la bande d'absorption de l'isomère *trans* des Box-Me et -Br est systématiquement prédite à plus courte longueur d'onde que celle de l'analogue *cis*. En considérant des solvants moins polaires, les valeurs des longueurs d'onde de ces transitions se rapprochent. Dans le cas de la Box-H, l'ordre est même inversé et on reproduit alors le décalage observé expérimentalement pour lequel  $\lambda_{\text{Ot}} > \lambda_{\text{Oc}}$ .

Ces résultats montrent que le solvant utilisé dans les modélisations a une grande influence sur le calcul de la position de la bande d'absorption principale des composés Box en forme ouverte. Cela témoigne alors d'une grande différence de polarité entre l'état fondamental et l'état excité de ces composés et donc d'une réorganisation électronique importante, ce qui est cohérent avec un phénomène de transfert de charge.

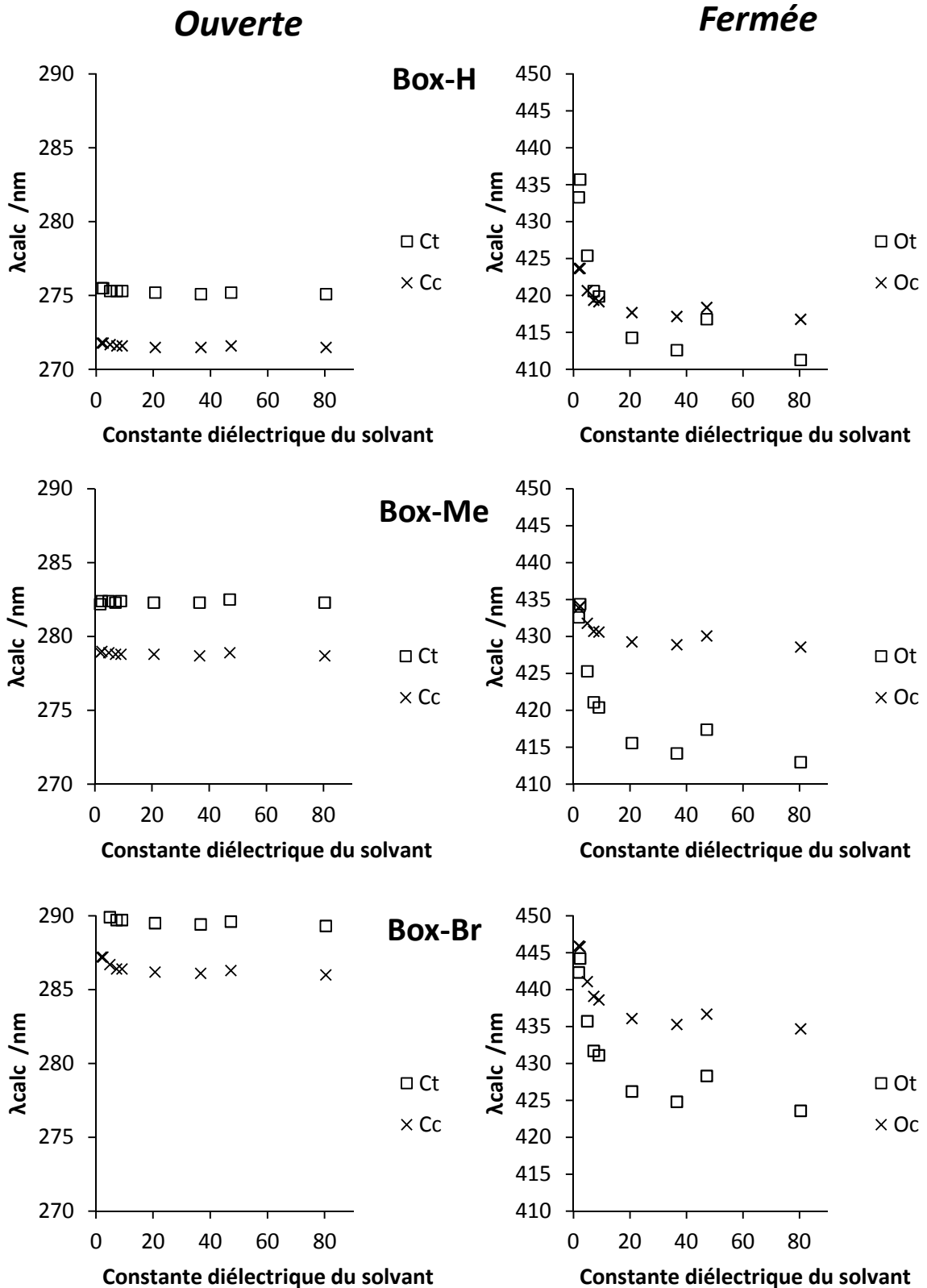


Figure 2-25: Représentation graphique de la variation de longueur d'onde du maximum d'absorption des formes Ot et Oc des trois Box simples en fonction de la constante diélectrique du solvant utilisé.

## 4.4 Bilan

Nous avons montré que certains paramètres de modélisation des composés en série Box ouverte ont plus d'influence que d'autres en ce qui concerne la précision et la fiabilité des calculs de l'énergie de la transition principale des isomères *trans* et *cis*. Nous avons vu que la bande d'absorption de la forme **Oc** était calculée par TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)) à plus haute longueur d'onde que pour la forme **Ot**, alors que l'inverse avait été observé expérimentalement.

Dans un premier temps, l'étude d'un nombre important de composés analogues aux Box simples a permis de mettre en lumière le fait que la prédiction des valeurs de  $\lambda_{\max}$  en forme **Ot** étaient de moins bonne qualité pour le cas des composés avec un caractère à transfert de charge prononcé. Ensuite, la modulation de la géométrie par rotation autour des angles diédraux du vinyle-thiophène s'est avérée avoir un effet très limité vis-à-vis du calcul de l'énergie de la transition principale. Enfin, l'environnement autour de la Box semble être également crucial quant à la modélisation du système. La prise en compte de molécules d'eau à proximité de la Box n'a pas montré un effet significatif tandis que la présence de contre-ions influence grandement les résultats théoriques. De même, la position de la bande d'absorption principale des formes **Ot** et **Oc** s'est avérée être très sensible à la polarité du solvant ce qui peut également être lié au fort caractère à transfert de charge des transitions électroniques concernées.

En résumé, la méthode de calcul TDDFT semble ici ne pas être suffisante pour modéliser de manière robuste les propriétés optiques des composés Box en forme ouverte. Ce constat peut être directement relié à ce qui a été observé dans le cas des composés cyanine dont les tentatives de modélisation de propriétés optiques illustrent les limitations de cette méthode de calcul. On attribue ces déviations expérience-théorie au fait que l'excitation de la molécule doit se faire en dehors des conditions adiabatiques qui sont traitées basée sur l'approche TDDFT.

Dans le cas des systèmes Box-H, -Me et -Br, la prédiction reste néanmoins satisfaisante, en particulier lorsque l'on compare nos résultats avec ceux obtenus sur les composés des séries A et C présentés dans la partie 4.1.

## 5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, une étude des différents états de commutation (**Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**) des Box simples a été réalisée en employant une approche théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'optimisation de la géométrie des différents conformères possibles a été effectuée pour chaque état de commutation. La conformation identifiée comme la plus stable pour les formes **Ct**, **Cc** et **Oc** s'avère relativement distordue tandis que celle de la forme **Ot** est planaire de la fonction indole jusqu'au thiophène.

Une étude comparative de différentes fonctionnelles a été menée sur la forme **Ct** dans le cadre de la méthode DFT dépendante du temps (TDDFT). En considérant la prédiction de la longueur d'onde d'absorption maximale comme critère de sélection, la fonctionnelle hybride à portée séparée CAM-B3LYP combinée au modèle de solvation COSMO s'est avérée être l'approche la plus performante. La même méthodologie a été appliquée aux états **Cc**, **Ot** et **Oc**. Il a ainsi été montré que les spectres d'absorption des systèmes Box simples en forme fermée obtenus par notre méthode de calcul étaient en accord avec les données expérimentales. En effet, aussi bien la position des bandes des isomères *trans* et *cis* que l'écart entre celles-ci sont reproduits par les calculs. En revanche, la méthode ne s'est pas révélée aussi efficace dans le cas de formes ouvertes **Ot** et **Oc**. En effet, la bande d'absorption de l'isomère *trans* se trouve expérimentalement à plus basse énergie que celle de l'isomère *cis*, la tendance inverse étant prédite par notre approche théorique.

La structure électronique et la nature de la transition principale des différents états de commutation ont également été extraites des calculs DFT et TDDFT. La bande d'absorption principale des formes fermées est très peu dépendante de l'isomérisation de la jonction éthylénique. La transition principale des formes **Ct** et **Cc** est uniquement due au système vinyle-thiophène et correspond à la promotion d'un électron de l'orbitale  $\pi$  vers l'orbitale  $\pi^*$  de ce groupement. L'ouverture de la fonction Box permet la conjugaison électronique entre cette partie de la molécule et le système vinyle-thiophène. De ce fait, les bandes d'absorption principales des formes **Ot** et **Oc** font intervenir une orbitale HOMO délocalisée sur l'ensemble du système tandis que la LUMO davantage localisée sur le groupement aromatique. L'étude des différences de densité correspondantes ont permis de montrer un caractère à transfert de charge non négligeable dans le cas de la forme **Ot** ainsi qu'une participation notable de l'atome de brome de la Box-Br aux transitions principales des formes **Ct**, **Cc** et **Oc**.

Afin de tenter de déterminer la cause des déviations entre les valeurs expérimentales et celles issues du calcul des maxima d'absorption des formes ouvertes, certains paramètres pouvant influencer sur les résultats de nos modélisations ont été testés. Il a été montré que la variation de la géométrie des formes ouvertes ne permettait pas d'améliorer la prédiction, de même que la prise en compte de molécules d'eau ou de contre-ions dans notre modèle. Notre approche computationnelle a été appliquée à un ensemble de composés en série Box et d'analogues substitués par différents groupements aromatiques. Il a été démontré que la qualité de nos prédictions était particulièrement dépendante des caractères donneurs et accepteurs des substituants. Le groupement iminium étant globalement attracteur, l'ajout de substituant donneur sur le groupement aromatique forme un composé donneur-accepteur à fort transfert de charge. Pour ce type de composés, la prédiction par calculs TDDFT s'est avérée la moins performante. En revanche, concernant les composés Box simples,

l'accord théorie-expérience est raisonnable comparé aux autres composés étudiés, ce qui donne davantage de poids aux conclusions tirées de l'étude des propriétés optiques en partie 3.

## 6 BIBLIOGRAPHIE

1. Szalóki, G. & Sanguinet, L. Properties and Applications of Indolinooxazolines as Photo-, Electro-, and Acidochromic Units. in *Photon-Working Switches* 69–91 (Springer, Tokyo, 2017).
2. Sanguinet, L. *et al.* Acido- and Phototriggered NLO Properties Enhancement. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11139–11150 (2005).
3. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
4. Kohn, W. & Sham, L. J. Quantum Density Oscillations in an Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **137**, A1697–A1705 (1965).
5. Ridley, J. & Zerner, M. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy: Pyrrole and the azines. *Theoret. Chim. Acta* **32**, 111–134 (1973).
6. Zerner, M. C., Loew, G. H., Kirchner, R. F. & Mueller-Westerhoff, U. T. An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 589–599 (1980).
7. Zerner, M. C. Semiempirical Molecular Orbital Methods. in *Reviews in Computational Chemistry* (eds. Lipkowitz, K. B. & Boyd, D. B.) 313–365 (John Wiley & Sons, Inc., 2007). doi:10.1002/9780470125793.ch8
8. 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. *Chemistry Letters* **16**, 711–714 (1987).
9. Mançois, F. *et al.* Two-Way Molecular Switches with Large Nonlinear Optical Contrast. *Chemistry - A European Journal* **15**, 2560–2571 (2009).
10. Runge, E. & Gross, E. K. U. Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997–1000 (1984).
11. Jacquemin, D., Wathelet, V., Perpète, E. A. & Adamo, C. Extensive TD-DFT Benchmark: Singlet-Excited States of Organic Molecules. (2009).
12. Sevez, G. *et al.* Photochromic performance of a dithienylethene–indolinooxazolidine hybrid. *Photochem. Photobiol. Sci.* **9**, 131–135 (2010).
13. Szalóki, G., Sevez, G., Berthet, J., Pozzo, J.-L. & Delbaere, S. A Simple Molecule-Based Octastate Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13510–13513 (2014).
14. Jacquemin, D., Perpète, E. A., Maurel, F. & Perrier, A. Photochromic properties of a dithienylethene–indolinooxazolidine switch: A theoretical investigation. *Computational and Theoretical Chemistry* **963**, 63–70 (2011).
15. Bondu, F. *et al.* Second-Order Nonlinear Optical Properties of a Dithienylethene–Indolinooxazolidine Hybrid: A Joint Experimental and Theoretical Investigation. *Chemistry – A European Journal* **21**, 18749–18757 (2015).

16. Quertinmont, J., Champagne, B., Castet, F. & Hidalgo Cardenuto, M. Explicit versus Implicit Solvation Effects on the First Hyperpolarizability of an Organic Biphotochrome. *J. Phys. Chem. A* **119**, 5496–5503 (2015).
17. Hadj Mohamed, S., Quertinmont, J., Delbaere, S., Sanguinet, L. & Champagne, B. Assessing the Structure of Octastate Molecular Switches Using <sup>1</sup>H NMR Density Functional Theory Calculations. *J. Phys. Chem. C* **122**, 1800–1808 (2018).
18. Szalóki, G. *et al.* Indolinooxazolidine: a versatile switchable unit. *J Phys Chem B* **119**, 307–315 (2015).
19. Pielak, K. *et al.* Second-Order Nonlinear Optical Properties of Multiaddressable Indolinooxazolidine Derivatives: Joint Computational and Hyper-Rayleigh Scattering Investigations. *J. Phys. Chem. C* **121**, 1851–1860 (2017).
20. Neese, F. The ORCA program system. *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 73–78 (2012).
21. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B* **33**, 8822–8824 (1986).
22. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A* **38**, 3098–3100 (1988).
23. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **98**, 5648–5652 (1993).
24. Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **37**, 785–789 (1988).
25. Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 11623–11627 (1994).
26. Klamt, A. & Schüürmann, G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **0**, 799–805 (1993).
27. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics* **132**, 154104 (2010).
28. Schäfer, A., Huber, C. & Ahlrichs, R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* **100**, 5829–5835 (1994).
29. Szalay, P. G., Lischka, H. & Karpfen, A. Relative stabilities of the s-cis and gauche structures of 1,3-butadiene. *J. Phys. Chem.* **93**, 6629–6631 (1989).
30. Zhang, X., Gong, Z., Li, J. & Lu, T. Intermolecular Sulfur...Oxygen Interactions: Theoretical and Statistical Investigations. *J. Chem. Inf. Model.* **55**, 2138–2153 (2015).
31. Lee, K., Murray, É. D., Kong, L., Lundqvist, B. I. & Langreth, D. C. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B* **82**, 081101 (2010).

32. Møller, C. & Plesset, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).
33. Qi, Q. *et al.* A TPE-oxazoline molecular switch with tunable multi-emission in both solution and solid state. *RSC Adv.* **3**, 16986–16989 (2013).
34. Marques, M.A.L., Ullrich, C., Nogueira, F., Rubio, A., Burke, K., Gross, E.K.U. (Eds.) *Time-Dependent Density Functional Theory*. (Springer-Verlag, 2006).
35. Iikura, H., Tsuneda, T., Yanai, T. & Hirao, K. A long-range correction scheme for generalized-gradient-approximation exchange functionals. *The Journal of Chemical Physics* **115**, 3540–3544 (2001).
36. Yanai, T., Tew, D. P. & Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **393**, 51–57 (2004).
37. Chai, J.-D. & Head-Gordon, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 084106 (2008).
38. Chai, J.-D. & Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys Chem Chem Phys* **10**, 6615–6620 (2008).
39. Perdew, J. P., Ernzerhof, M. & Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics* **105**, 9982–9985 (1996).
40. Hirata, S. & Head-Gordon, M. Time-dependent density functional theory within the Tamm–Dancoff approximation. *Chemical Physics Letters* **314**, 291–299 (1999).
41. *Chemcraft*, <https://www.chemcraftprog.com/>.
42. Casanova, D. & Alemany, P. Quantifying the symmetry content of the electronic structure of molecules: molecular orbitals and the wave function. *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 15523 (2010).
43. Sanguinet, L. Les benzazolo-oxazolidines : nouveaux composés photochromiques dédiés aux applications ONL. (Bordeaux 1, 2003).
44. Sanguinet, L. *et al.* Acidoswitchable NLO-phores: Benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 10672-10682 (2006)







---

Chapitre 3 :  
Etudes expérimentale et théorique des  
composés BiBox



## 1 INTRODUCTION

Les chapitres 1 et 2 étaient consacrés à l'étude expérimentale et théorique de trois composés possédant une entité Box liée à un composé aromatique par une jonction éthylénique. Ces composés sont commutables chimiquement ou photochimiquement par ouverture de la fonction Box et par isomérisation *trans-cis* de la jonction éthylénique. Le couplage de ces deux fonctions permet alors d'obtenir quatre états de commutation métastables (**Ct**, **Cc**, **Ot** et **Oc**).

Dans le cadre du développement de nouveaux composés multi-adressables, le couplage de plusieurs entités photochromiques est souvent un moyen d'accéder à davantage d'états métastables<sup>1</sup>. Par exemple, on retrouve dans la littérature les cas de composés mixtes dithiényléthène-naphthopyranes<sup>2</sup>, azobenzène-spiropyrane<sup>3</sup> ou encore Box-dithiényléthène<sup>4</sup> qui permettent d'obtenir des composés commutables sélectivement. On peut également lier deux photochromes identiques *via* un système conjugué dans le même but d'étendre le nombre d'états de commutation. On peut noter le cas de fonctions naphthopyranes ou spirooxazines liées entre elles par une jonction éthylénique<sup>5</sup> ou plus récemment par un composé aromatique<sup>6</sup>. Dans la littérature, un système liant une entité Box à un système conjugué bithiophène a été reporté comme possédant des propriétés électrochromiques suite à une stimulation électrique<sup>8</sup>. La fonction bithiophène est alors utilisée comme une sonde redox qui s'oxyde sous l'effet d'un champ électrique, menant à l'ouverture de la fonction Box. Un comportement électrochromique a également été reporté dans le cas des systèmes Box-diaminophényle à l'état solide<sup>9</sup>. De ce fait, les composés BiBox peuvent également potentiellement être commutés par stimulation électrique ou par mise en présence d'un composé oxydant.

Afin d'étendre le nombre d'états accessibles, des composés liant deux fonctions Box (appelés ici BiBox) ont alors été synthétisés (G. Szalóki et L. Sanguinet au Laboratoire Moltech-Anjou de l'Université d'Angers)<sup>7</sup>. La jonction est un groupement aromatique (phényle ou bithiophène) avec deux bras éthyléniques. Les fonctions indoles des Box sont également diversement substituées (-H, -Me, -F) en position 2 et symétriquement pour les deux fonctions Box. Ainsi, cinq composés ont été étudiés (BiBox-Phé-H et -F, et BiBox-Bithio-H, -Me et -F, Figure 3-1) mais deux principalement seront ici présentés (BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-Me) puisque des problèmes de solubilité des trois autres ont empêché de réaliser un grand nombre d'expériences.

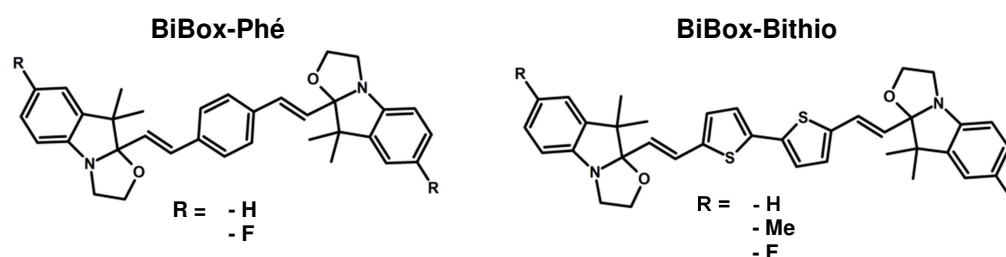


Figure 3-1: Structure des composés BiBox étudiés ici

Ils comportent tous deux fonctions Box et deux jonctions éthyléniques, chacune commutable entre deux formes (fermé/ouvert, *trans/cis*). La nomenclature utilisée ici reprendra ce qui a été vu pour les Box Simples. Si une Box est fermée, elle sera notée **C** (Closed) et **O** si elle est ouverte (Open). Les jonctions éthyléniques seront notées *t* et *c* en fonction de l'isomérisation *trans* ou *cis* respectivement.

Ainsi, 10 états de commutation sont théoriquement accessibles pour un composé donné (Figure 3-2) :

- trois états avec deux entités Box fermées (**CC-tt**, **CC-tc** et **CC-cc**)
- quatre états avec une seule entité Box ouverte (**OC-tt**, **OC-tc**, **OC-ct** et **OC-cc**)
- trois états avec deux entités Box ouvertes (**OO-tt**, **OO-tc** et **OO-cc**).

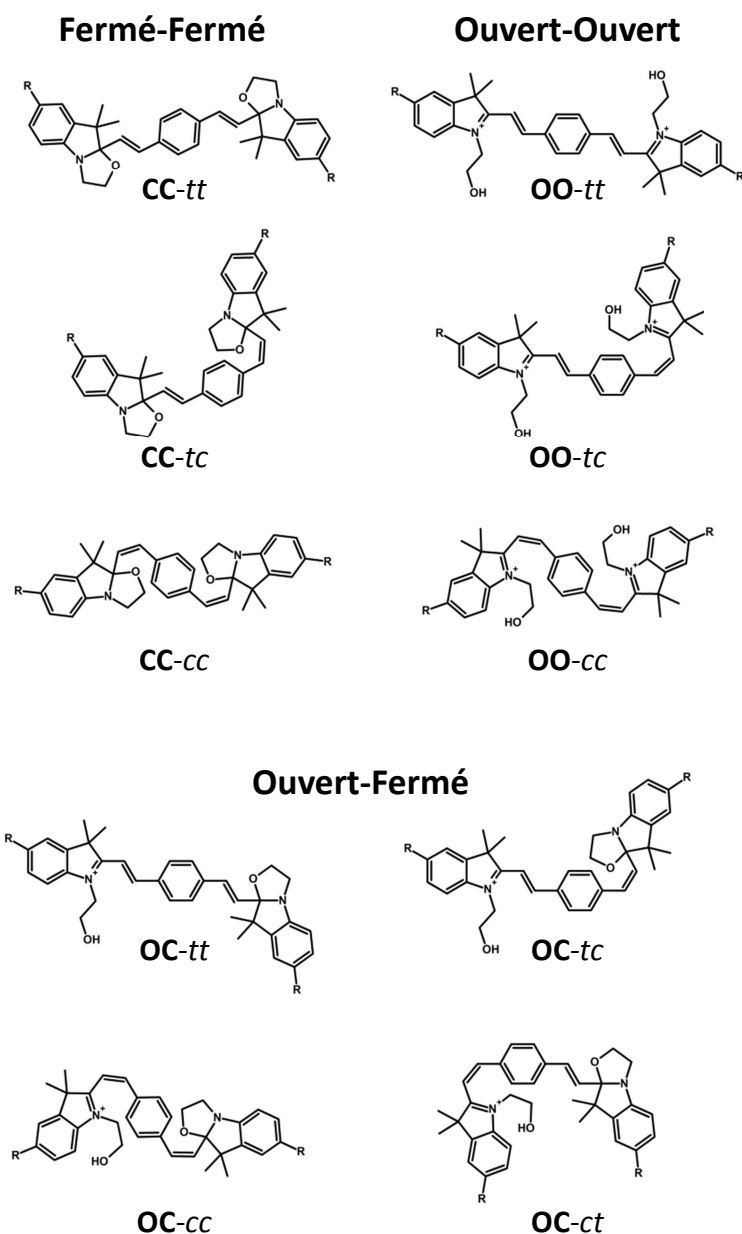


Figure 3-2: Structure des dix états de commutation possibles pour les composés BiBox. Ici pour BiBox-Phé

Les composés BiBox-Phé et BiBox-Bithio seront étudiés dans ce chapitre en croisant les approches expérimentales et théoriques des chapitres 1 et 2. Dans un premier temps, on cherchera à caractériser les différents états de ces composés par spectroscopies RMN et UV-Visible puis à rendre compte de la réponse de ceux-ci face à différents stimuli chimique et photochimique. Ensuite, des calculs de chimie quantique dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité seront menés afin notamment de décrire la structure électronique et le caractère des transitions électroniques de chacun des états.

## 2 BIBOX AVEC JONCTION PHENYLE (BIBOX-PHE)

### 2.1 Spectres RMN et UV-visible des BiBox-Phé

Les composés BiBox-Phé-H et -F se présentent à l'état solide sous la forme d'une poudre blanche soluble dans le chloroforme-d mais beaucoup moins dans l'acétonitrile-d<sub>3</sub>. En solution, on obtient un mélange clair et transparent dont les spectres RMN <sup>1</sup>H dans l'acétonitrile et le chloroforme sont respectivement représentés en Figure 3-3 et Figure 3-4.

Les composés étant symétriques par rapport à la jonction phényle, chaque proton H est équivalent au H' à l'opposé de la structure, ce qui rend l'allure du spectre RMN relativement simple. On observe dans le cas de la BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile :

- Un singulet intégrant pour 4 protons dans la région aromatique (7,53 ppm) attribué aux protons isochrones 11 et 12
- Deux doublets à 6,37 et 6,87 ppm possédant une constante de couplage de 15,8 Hz attribué aux protons de la jonction éthylénique 9-10 en isométrie *trans*
- Un ensemble de quatre signaux dans la gamme aromatique du spectre attribués aux protons de 1 à 4. Pour la BiBox-Phé-F, on trouve trois signaux avec des constantes de couplage caractéristiques du couplage hétéronucléaire <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F.
- 4 multiplets non résolus entre 3,4 et 3,8 ppm attribués aux protons méthyléniques en positions 5 et 6 caractéristiques du cycle oxazolidine fermé.
- Deux singulets dans la région aliphatique (1,43 et 1,15 ppm) intégrant pour 6 protons chacun, correspondant aux méthyles en positions 7 et 8.

L'ensemble de ces signaux nous indique donc que le composé en solution possède deux fonctions Box fermées, et deux ponts éthyléniques en isométrie *trans*, soit l'état de la BiBox-Phé **CC-*tt*** (**Closed-Closed *trans-trans***).

Puisque les différents états de commutation accessibles font intervenir quatre espèces symétriques, c'est-à-dire où les deux entités Box sont dans le même état d'ouverture/fermeture et d'isométrie *trans/cis* (e.g. **CC-*tt***, **CC-*cc***, **OO-*tt***, **OO-*cc***), on peut s'attendre à les identifier facilement sur le spectre par la réduction du nombre de signaux par rapport aux états dissymétriques. Quant à la nature C/O de la Box et t/c de la double liaison, on s'intéressera principalement (comme pour les Box simples) à :

- La non-équivalence (équivalence) des méthyls 7 et 8 et les multiplets non résolus (deux triplets résolus) pour les méthylènes aliphatiques pour la Box fermée (ouverte)
- la présence de deux doublets avec une constante de couplage de 15-16 Hz (*trans*) ou 12-13 Hz (*cis*) permettra de différencier les espèces en isométrie *trans* ou *cis*.

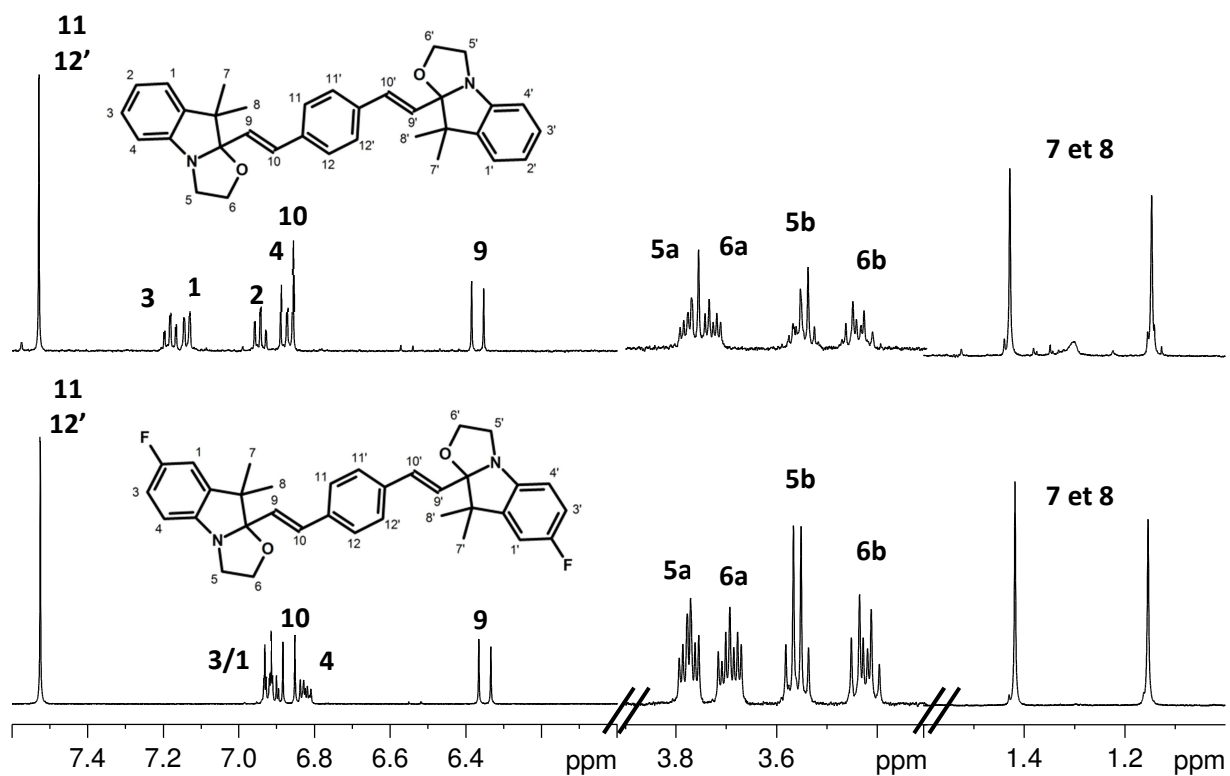


Figure 3-3: Spectres RMN  $^1\text{H}$  des BiBox-Phé-H et -F dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  - 20°C

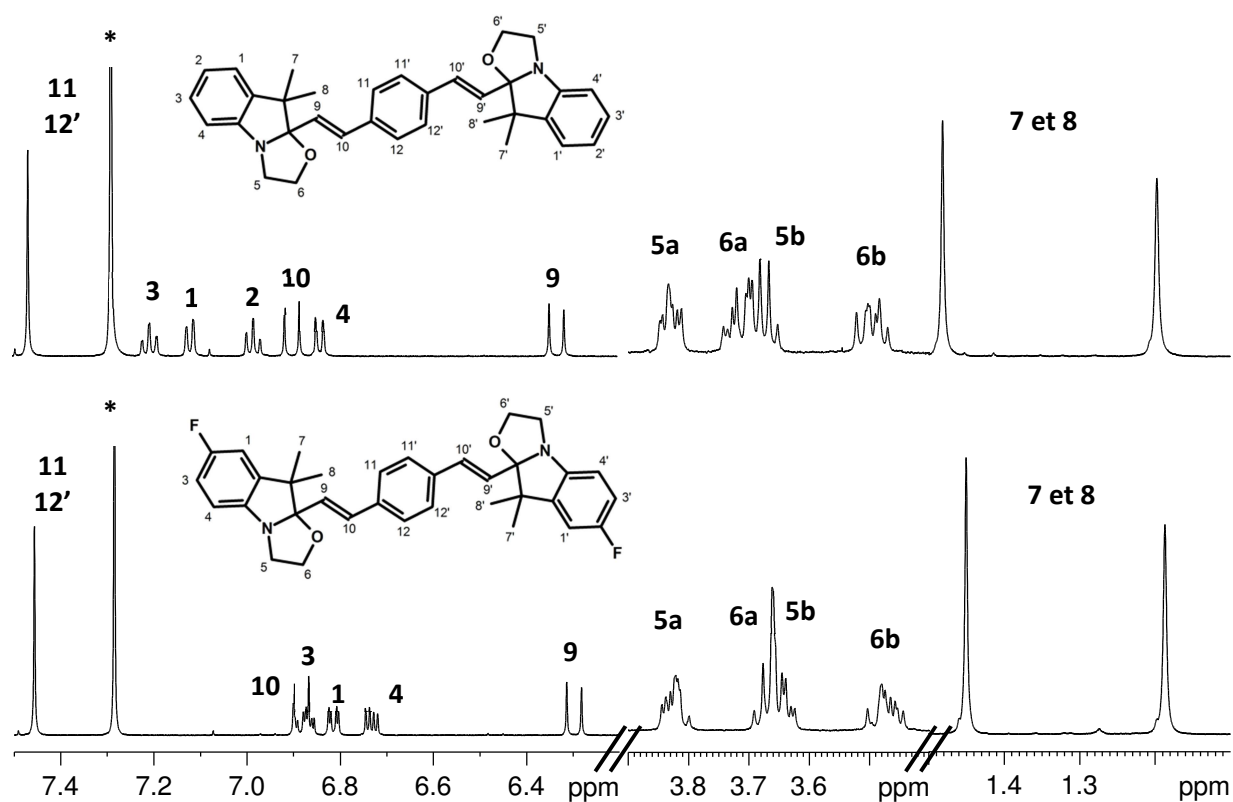


Figure 3-4: Spectres RMN  $^1\text{H}$  des BiBox-Phé-H et -F dans le chloroforme-d - 20°C - (\*) Chloroforme



En spectroscopie UV-visible, la BiBox-Phé-H sous la forme **CC-*tt*** présente trois ensembles de bandes dans le domaine ultra-violet : (1) une bande principale avec une structure vibronique prononcée autour de 290 nm, (2) une secondaire de plus faible intensité autour de 240 nm et enfin (3) une dernière dans l'UV lointain autour de 200 nm (Figure 3-5).

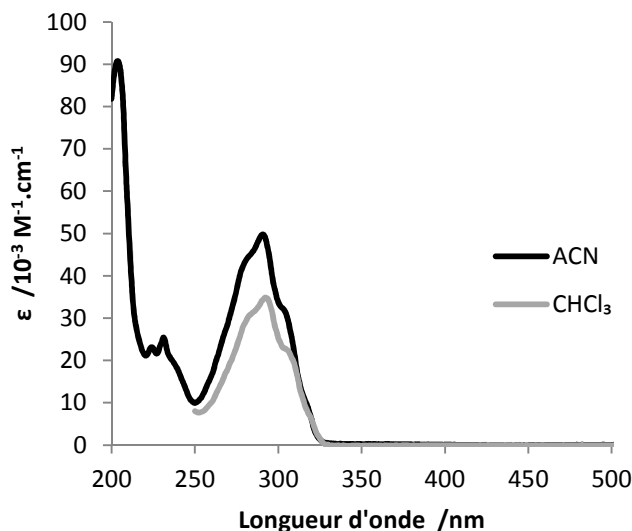


Figure 3-5: Spectre d'absorption de la BiBox-Phé-H dans le chloroforme et l'acétonitrile – 20°C

## 2.2 Effet de la présence d'acide ou d'oxydant

### 2.2.1 Protocole expérimental

Afin de déterminer les modifications structurales des systèmes étudiés induites par la modulation du pH ou la mise en présence d'un oxydant, le dosage de solutions de BiBox-Phé a été réalisé et suivi par spectroscopie RMN. On utilise l'acide chlorhydrique (deutéié - DCl) pour la modulation du pH et l'hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF<sub>6</sub>) comme oxydant. Le DCl est un acide fort non oxydant et le NOSbF<sub>6</sub> est un oxydant au potentiel redox (0,87 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> - acétonitrile<sup>10</sup>) supérieur à ceux de l'entité Box et du bithiophène, respectivement de 0,6 et 0,53 V vs Fc/Fc<sup>+</sup><sup>8</sup>, ce qui assure leur oxydation. Le DCl étant en solution aqueuse (35 % wt. dans D<sub>2</sub>O, 99%D – Aldrich Chemistry), le dosage est réalisé dans l'acétonitrile où le NOSbF<sub>6</sub> est également soluble.

Les BiBox-Phé sont peu solubles dans l'acétonitrile. Des solutions saturées sont donc préparées et, on récupère le surnageant après décantation. Dans deux tubes séparés, on ajoute 500 µL de cette même solution pour les dosages à l'acide et à l'oxydant. La solution est légèrement chauffée jusqu'à être bien claire. On s'assure ensuite que la réprécipitation du produit n'a pas lieu. La concentration en BiBox est déterminée par spectroscopie RMN à l'aide de la méthode quantitative ERETIC (Electronic Reference To access In vivo Concentrations<sup>11</sup>). Celle-ci s'appuie sur la calibration préalable d'un signal généré électroniquement. Ce signal est reproduit sur le spectre <sup>1</sup>H du soluté à doser (BiBox) et par intégration on en déduit la concentration de celui-ci. La calibration a ici été faite avec une solution de diméthylsulfone dans l'acétonitrile, à une concentration connue précisément autour du millimolaire et une seconde solution a été préparée pour vérifier la fiabilité de la calibration. Les spectres acquis pour le dosage de la BiBox utilisent strictement les mêmes paramètres que pour la

calibration du signal ERETIC, en particulier le gain du récepteur et les puissances et temps de la séquence d'impulsion afin de s'assurer de la répétabilité de la mesure.

Connaissant la concentration des solutions de BiBox-Phé-H et -F déterminée par RMN (0,20 et 0,43 mM respectivement), des solutions titrées de DCI et NOSbF<sub>6</sub> sont préparées dans l'acétonitrile. On ajuste alors la concentration de ces solutions de sorte qu'un volume de 50 µL de celles-ci contienne la même quantité de matière d'acide ou d'oxydant qu'il y a de BiBox dans le tube RMN (1,0 équivalent). De cette façon, des volumes de 25 µL (0,5 eq.) de solution titrante (DCI ou NOSbF<sub>6</sub>) sont successivement ajoutés à la solution de départ et un spectre RMN <sup>1</sup>H est acquis entre chacun de ces ajouts.

### 2.2.2 Suivi par RMN

Dès les premiers ajouts d'acide ou de NOSbF<sub>6</sub>, la solution à l'origine transparente se colore en jaune vif à l'aspect fluorescent. Après un premier ajout de 25 µL de solution titrante (0,5 eq.), on observe la diminution des signaux de la forme **CC-tt** et l'apparition de nouvelles résonances. Parmi celles-ci, en prenant comme exemple la BiBox-Phé-H dosée à l'acide (Figure 3-6 (b)):

- deux triplets à 4,06 et 4,71 ppm caractéristiques de l'ouverture d'un cycle oxazolidine
- un ensemble de multiplets non résolus entre 3,3 et 3,9 ppm montrant qu'une fonction Box est toujours fermée
- 2 doublets vinyliques à 6,61 et 6,98 ppm couplant ensemble à 15,9 Hz. Le déplacement chimique ainsi que la constante de couplage nous indique donc une jonction éthylénique en isométrie *trans* lié à une Box fermée.
- 2 doublets vinyliques plus déblindés (7,64 et 8,33 ppm – J = 16,2 Hz) indiquant toujours une isométrie *trans* mais à proximité directe d'une Box en forme ouverte.
- trois singulets dans la région aliphatique dont un intégrant pour 6 protons à 1,86 ppm et deux intégrant pour trois protons chacun à 1,45 et 1,17 ppm.
- deux doublets dans la région aromatique (8,03 et 7,75 ppm) avec une constante de couplage commune de 8,23 Hz caractéristique de protons en ortho l'un de l'autre d'un cycle phényle. Les protons 11-12 et 11'-12' du pont aromatique ne sont plus isochrones ici, ce qui indique une asymétrie de la molécule par rapport au groupement phényle.

On retrouve des signatures spectrales très similaires que le dosage soit fait à l'acide ou à l'oxydant et quelle que soit la BiBox considérée (-H en Figure 3-6 et Figure 3-7 ou -F en Figure 3-8 et Figure 3-9). Ces signaux nous indiquent clairement que l'état formé après ajout de 0.5 eq possède une Box ouverte et une Box fermée, jointes via le pont phényle et les jonctions éthyléniques en isométrie *trans*, c'est-à-dire l'état **OC-tt** (**Open-Closed trans-trans**).

Après l'ajout de 1,0 équivalent, la majorité du **CC-tt** de départ est consommée. On observe également à ce stade la disparition progressive des signaux de la forme **OC-tt**, menant à l'apparition d'un nouvel état, caractérisé par :

- un singulet dans la région aromatique (8,37 ppm) indiquant que les protons de la jonction phényle (11-12 et 11'-12') sont isochrones. La molécule est alors symétrique par rapport à ce pont.

- deux triplets à 4,84 et 4,07 ppm indiquant l'ouverture des fonctions Box.

- un singulet dans la région aliphatique (1,88 ppm) pour les protons équivalents des méthyles 7 et 8, caractéristique de l'ouverture de la Box.

- deux doublets vinyliques résonnant à 8,03 et 8,35 ppm et de constante de couplage commune de 16,3 Hz ce qui implique une jonction éthylénique en isomérisation *trans*.

L'ensemble de ces signaux est alors attribué à l'état de la Box-Phé où les deux fonctions Box sont ouvertes et les deux jonctions éthyléniques en isomérisation *trans*, soit la forme **OO-*tt*** (**Open-Open *trans-trans***).

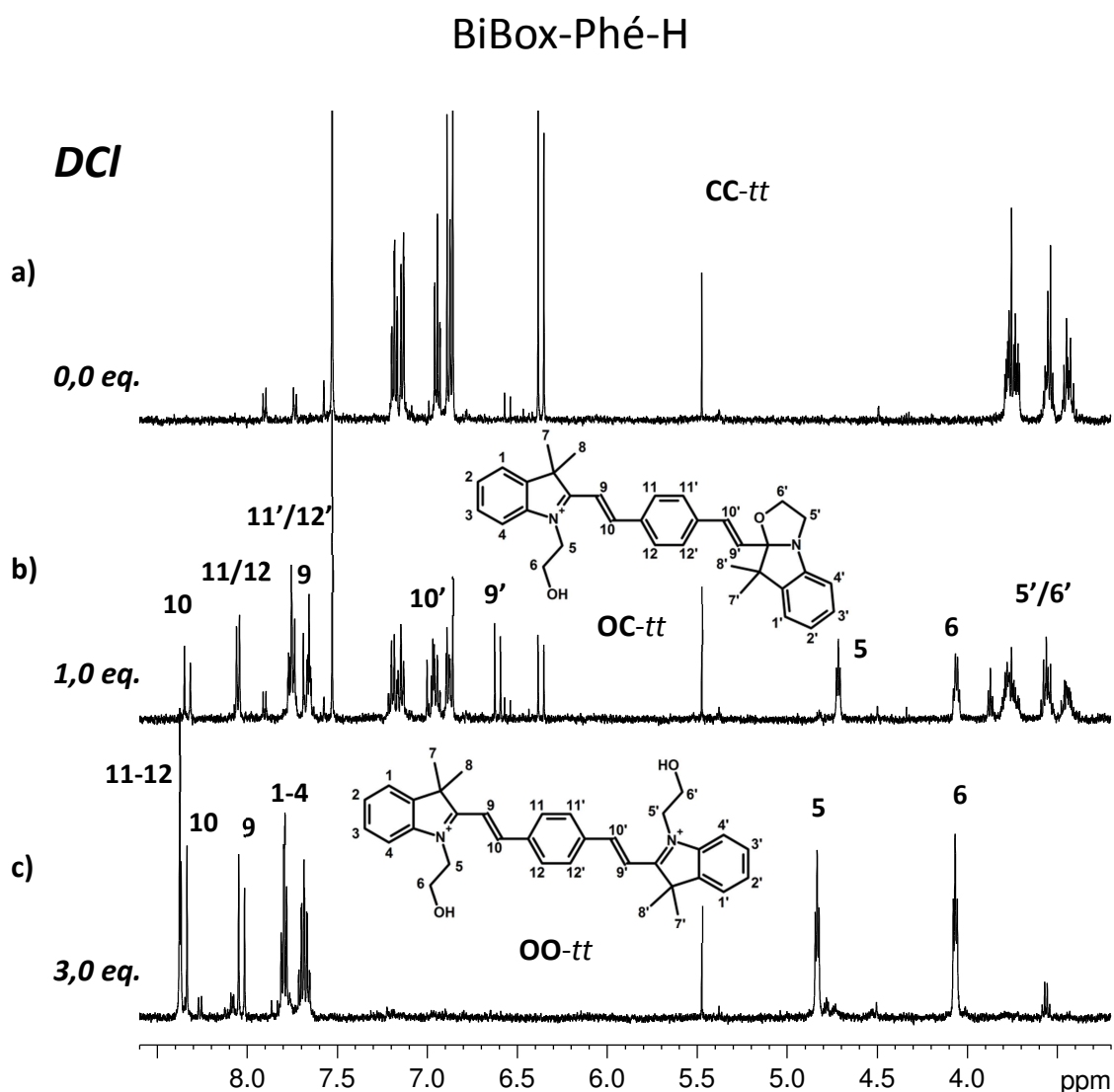


Figure 3-6: Dosage par RMN d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile par du DCI. Spectres à (a) 0,0 eq. (b) 1,0 eq. et (c) 3,0 eq.

### BiBox-Phé-H

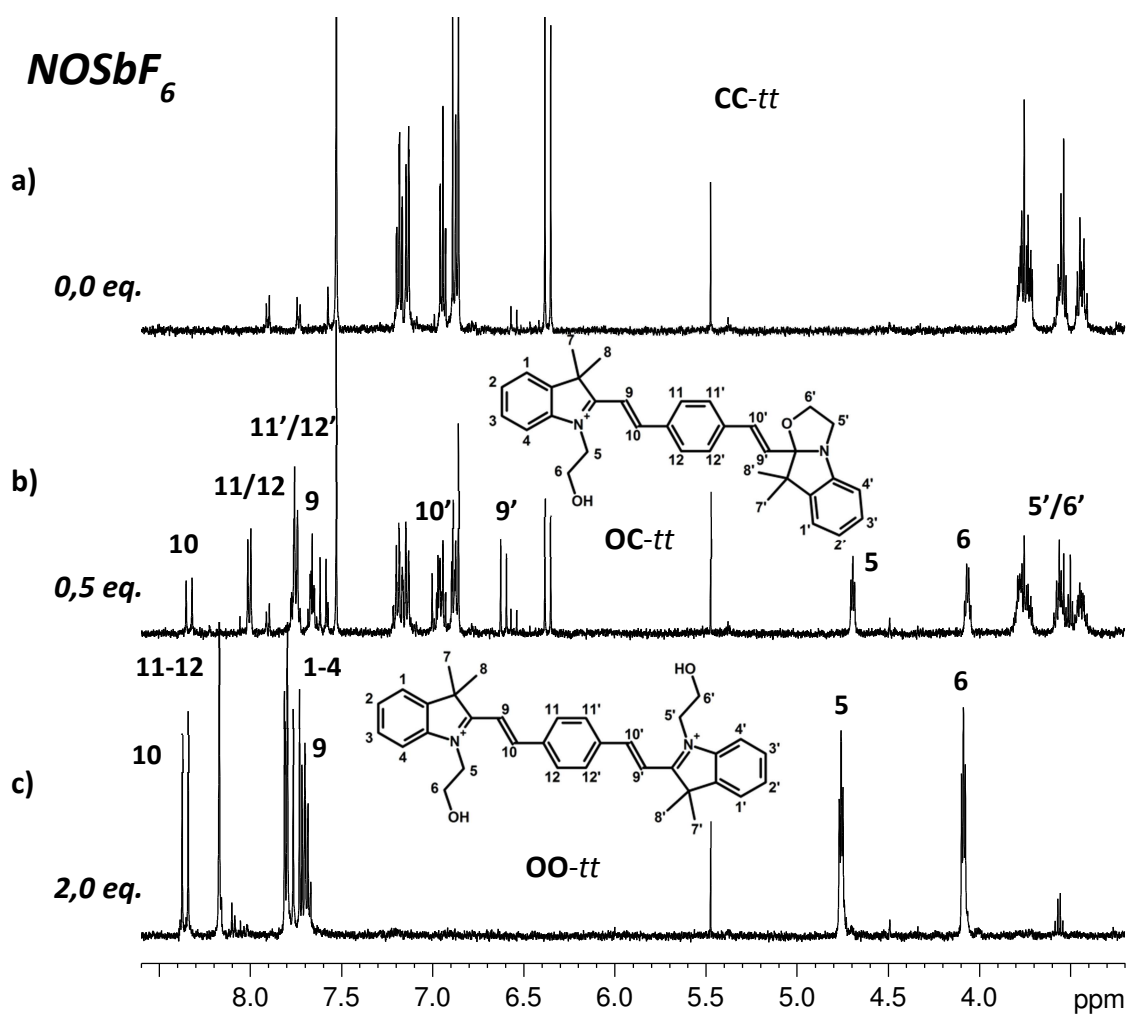


Figure 3-7: Dosage par RMN d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile par du NOSbF<sub>6</sub>. Spectres à (a) 0,0 eq. (b) 0,5 eq. et (c) 2,0 eq.

## BiBox-Phé-F

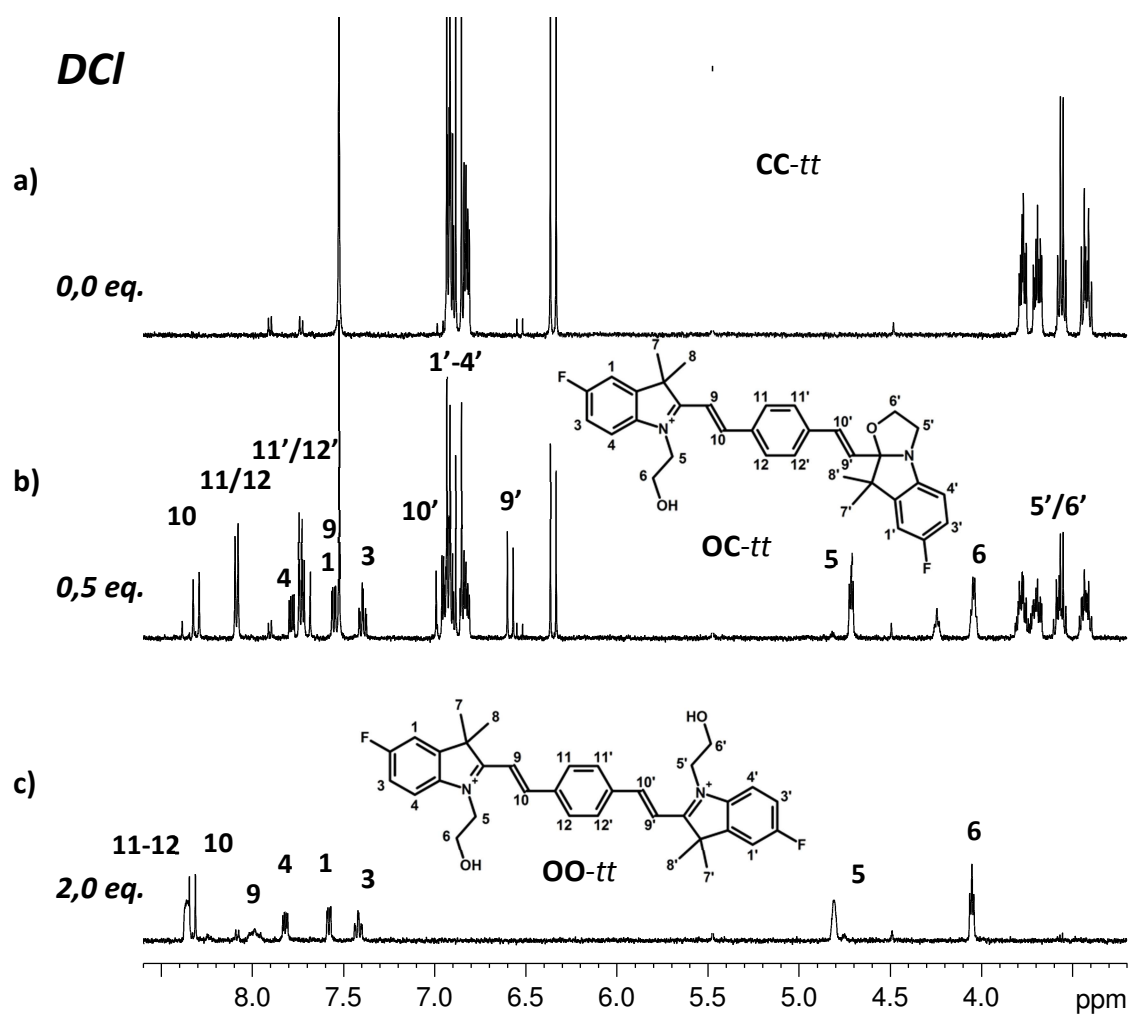


Figure 3-8: Dosage par RMN d'une solution de BiBox-Phé-F dans l'acétonitrile par du DCI. Spectres à (a) 0,0 eq. (b) 0,5 eq. et (c) 2,0 eq.

## BiBox-Phé-F

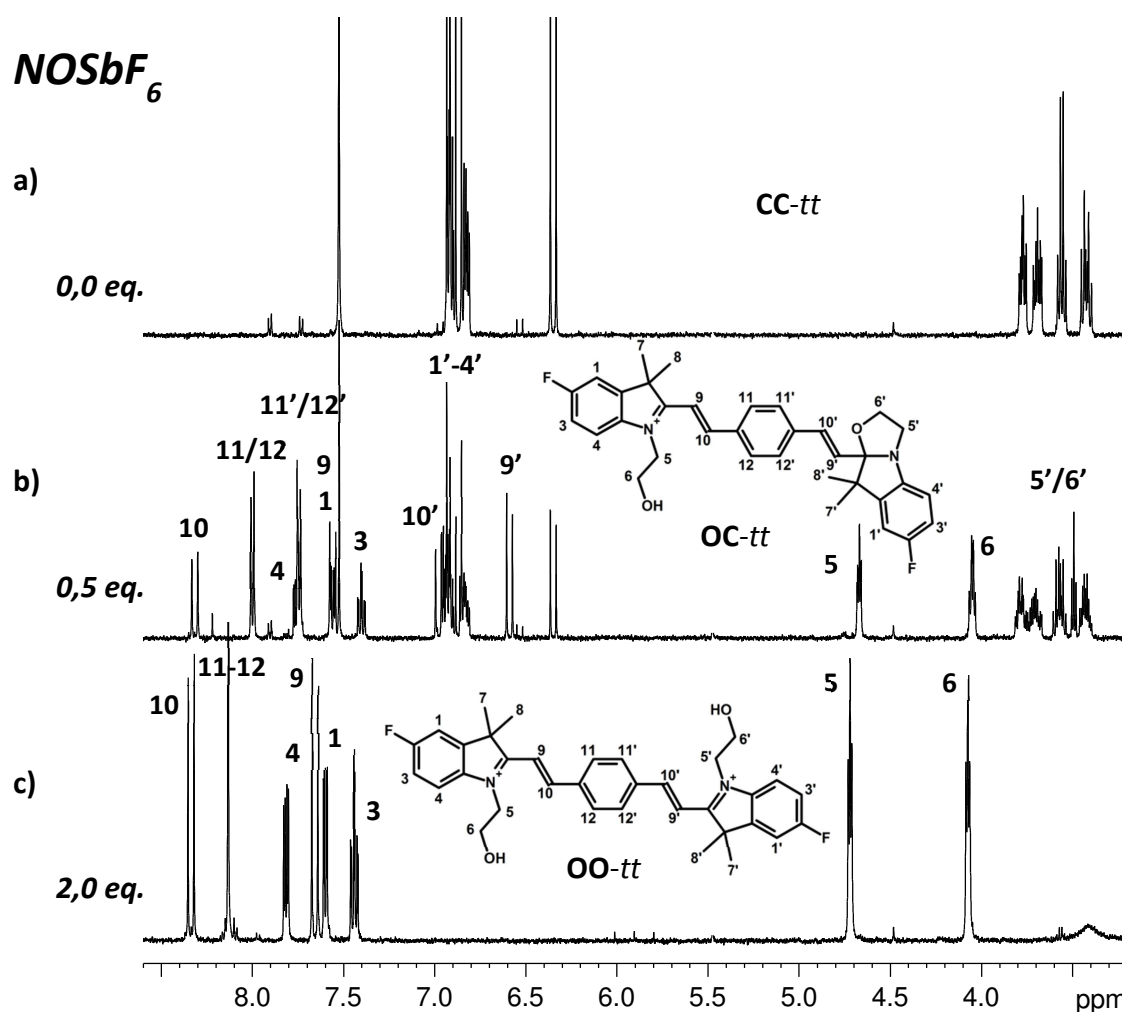


Figure 3-9: Dosage par RMN d'une solution de BiBox-Phé-F dans l'acétonitrile par du NOSbF<sub>6</sub>. Spectres à (a) 0,0 eq. (b) 0,5 eq. et (c) 2,0 eq.

En intégrant les signaux des formes **CC-tt**, **OC-tt** et **OO-tt**, on peut alors déterminer la quantité de chaque espèce en solution après chaque ajout de solution titrante. En RMN, l'intégration d'un signal est proportionnelle à la concentration du soluté correspondant et au nombre de protons intégrant à cette résonance. Afin de palier l'augmentation du volume dû à l'ajout de solution titrante, les valeurs des intégrations sont multipliées par le volume total de la solution, puis divisées par le nombre de protons intégrant pour un même signal. L'évolution de la quantité des différents états des BiBox en fonction de la quantité de solution titrante ajoutée se trouve en Figure 3-10, pour les dosages à l'acide et à l'oxydant.

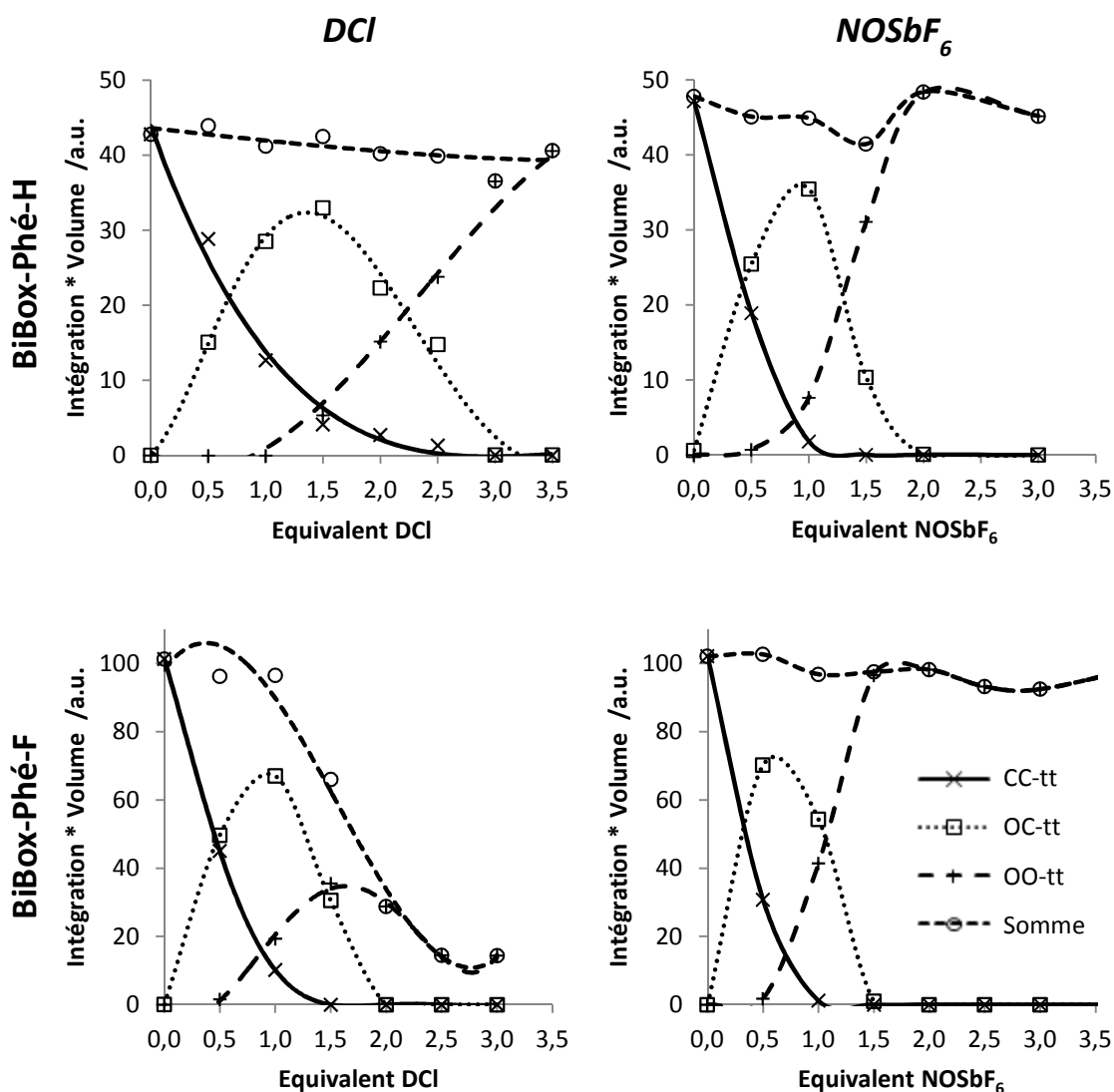


Figure 3-10: Evolution des quantités en chacun des trois états des BiBox-Phé-H (haut) et -F (bas) obtenues lors du dosage à l'acide (gauche) et à l'oxydant (droite). (x) CC-tt, (□) OC-tt, (+) OO-tt et (o) somme des quantités des trois états.

Ces courbes montrent que l'ouverture des fonctions Box se fait de manière successive avec l'ouverture d'une première Box de 0,0 à 1,0 eq. et la seconde à partir de 1,0 eq. . Autour de 1 équivalent, on obtient un mélange quasiment quantitatif de **OC-tt** où environ 10% de **CC-tt** et **OO-tt** restent en solution. La somme des quantités des différents états de la BiBox reste constante au cours du dosage ce qui indique un processus sans dégradation. On note néanmoins que dans le cas du dosage de la BiBox-Phé-F à l'acide, cette somme diminue nettement à partir de 1,0 équivalent, ce qui s'explique par la précipitation au fur et à mesure de l'ajout d'acide.

De cette expérience, on déduit que ces systèmes BiBox-Phé sont aussi bien sensibles à la modulation du pH qu'à l'oxydation. Ces deux stimuli mènent aux mêmes états de la BiBox lesquels sont successivement **OC-tt** et **OO-tt**. L'ajout d'un excès de triéthylamine permet de retourner à l'espèce **CC-tt** de départ.

### 2.2.3 Suivi par spectroscopie UV-visible

Une expérience équivalente a été réalisée avec un suivi par spectroscopie UV-Visible afin d'obtenir la signature spectrale des formes **OC-tt** et **OO-tt** de la Box-Phé-H. Les solutions sont dans l'acétonitrile à une concentration de  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  où on s'affranchit du problème de solubilité rencontré en RMN.

Les solutions titrantes de HCl et  $\text{NOSbF}_6$  ont également été préparées dans l'acétonitrile et des ajouts successifs de faibles volumes de ces solutions sont réalisés et un spectre UV est acquis entre chaque ajout. On obtient alors l'évolution de ce spectre en fonction de la quantité de solution titrante ajoutée en Figure 3-11. A nouveau, pour ne pas tenir compte de la dilution entraînée par l'ajout de solution titrante, l'absorbance est ici multipliée par le volume total de la solution au moment de l'acquisition du spectre et divisée par le volume initial.

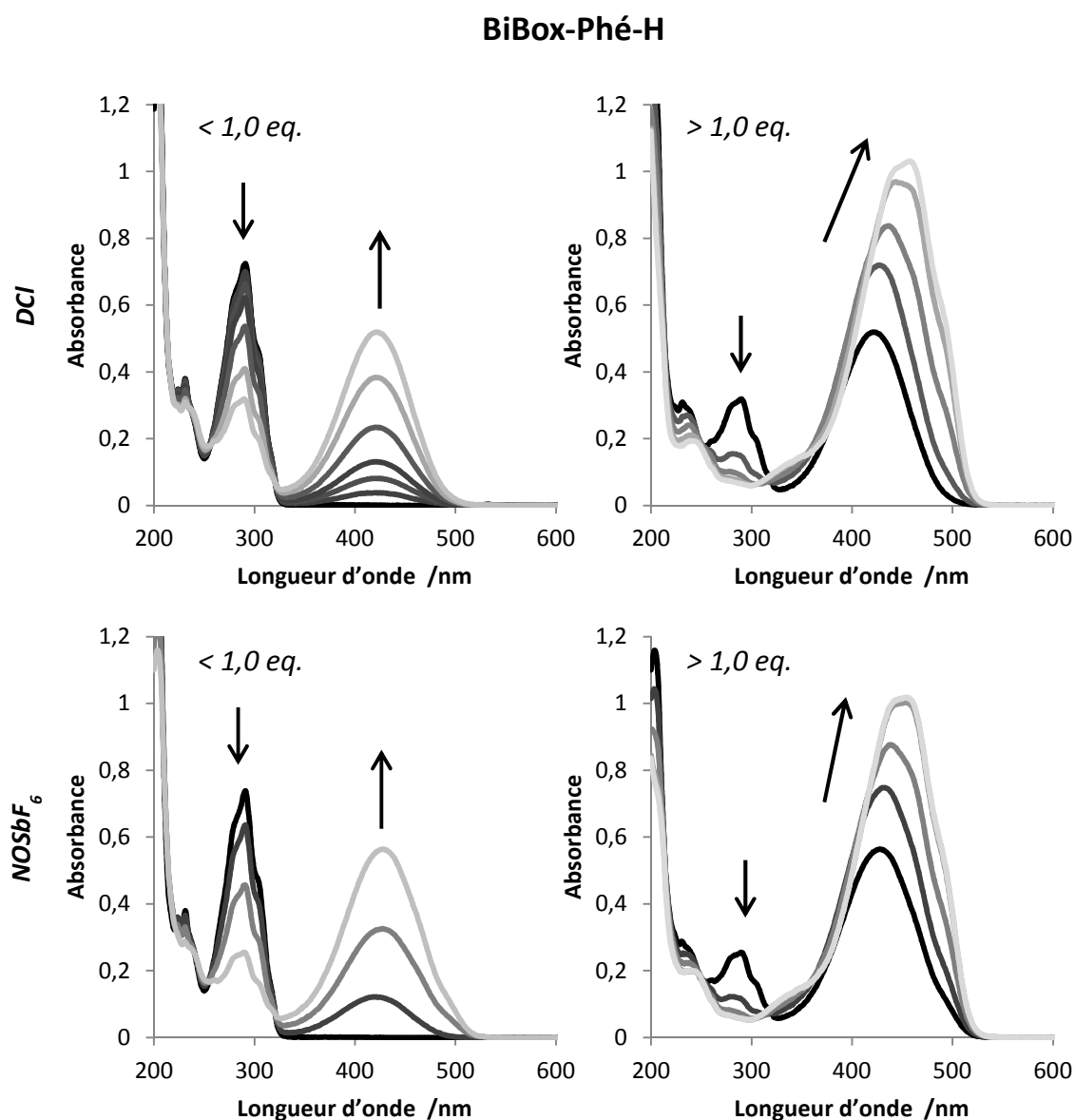


Figure 3-11: Dosage d'une solution de BiBox-Phé-H à  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  dans l'acétonitrile par HCl (haut) et  $\text{NOSbF}_6$  (bas)

La bande d'absorption principale de la forme **CC-tt** (300 nm) décroît au fur et à mesure de l'ajout d'acide ou d'oxydant, conjointement avec l'apparition d'une nouvelle bande dans le visible. Pour un



titrage en dessous d'un équivalent, celle-ci a une allure gaussienne et son maximum d'absorption est à 425 nm, on l'attribue à la forme **OC-*tt***. Puis en ajoutant davantage de réactif, cette bande se décale vers le rouge et une structure vibronique se dessine également. L'absorbance maximale de cette bande se situe autour de 455 nm et est alors attribuée à l'état **OO-*tt*** de la BiBox-Phé. L'ouverture de la première Box induit alors un décalage bathochrome d'environ 125 nm et de 35 nm par ouverture de la seconde.

Les positions des bandes des états fermés (**CC-*tt***) et ouverts (**OC-*tt*** et **OO-*tt***) de la BiBox-Phé sont proches de celles des formes **Ct** et **Ot** des Box Simples étudiées dans le chapitre 1. Les mêmes longueurs d'onde d'irradiation seront donc utilisées à savoir 254 nm pour l'irradiation de la bande principale en forme fermée et 436 nm pour la conversion photochimique *trans-cis* en forme ouverte ou fermée.

### 2.3 Irradiation à 254 nm de la forme **CC-*tt***

En partie 2.1, il a été montré que le composé BiBox-Phé-H à l'état **CC-*tt*** absorbait dans l'UV avec un maximum d'absorption situé autour de 290 nm. De ce fait, à l'image des Box simples, nous allons déterminer ici l'influence d'une irradiation 254 nm sur l'état de la BiBox. Cette étude est suivie par RMN dans l'acétonitrile et le chloroforme.

#### 2.3.1 Dans l'acétonitrile

Une solution de BiBox à 0,20 mM dans l'acétonitrile a été préparée de la même manière que pour les dosages. On prélève 600 µL de cette solution dans un tube RMN en quartz que l'on place pendant un temps donné sous le faisceau de la lampe à 254 nm. Entre chaque période d'irradiation, un spectre RMN est acquis afin de suivre l'évolution des espèces BiBox en solution au cours du temps.

##### 2.3.1.1 Irradiation courte

Dès les premières séances d'irradiation, les signaux de la forme **CC-*tt*** diminuent et de nouvelles résonances apparaissent (Figure 3-12) :

- deux doublets à 5,72 et 6,75 ppm d'une constante de couplage commune de 13,0 Hz, ce qui caractérise une double liaison en isomérisation *cis*
- deux doublets à 6,35 et 6,87 ppm couplant à 16,0 Hz, indiquant la présence d'une jonction éthylénique en isomérisation *trans*
- dans la région aromatique, deux doublets à 7,44 et 7,52 ppm avec un couplage de 8,3 Hz, caractéristiques du pont phényle substitué de manière non symétrique
- quatre singulets dans la région aliphatique, correspondant aux méthyles 7 et 8. Deux d'entre eux sont plus déblindés que ceux de la forme **CC-*tt*** de départ (1,28 et 1,47 ppm), et les deux autres en sont très proches (1,14 et 1,42 ppm). Puisque l'on trouve 2 x 2 singulets, cela indique deux entités Box en forme fermée, et les déplacements chimiques de ces paires de singulets indiquent une isomérisation *cis* et *trans* respectivement.

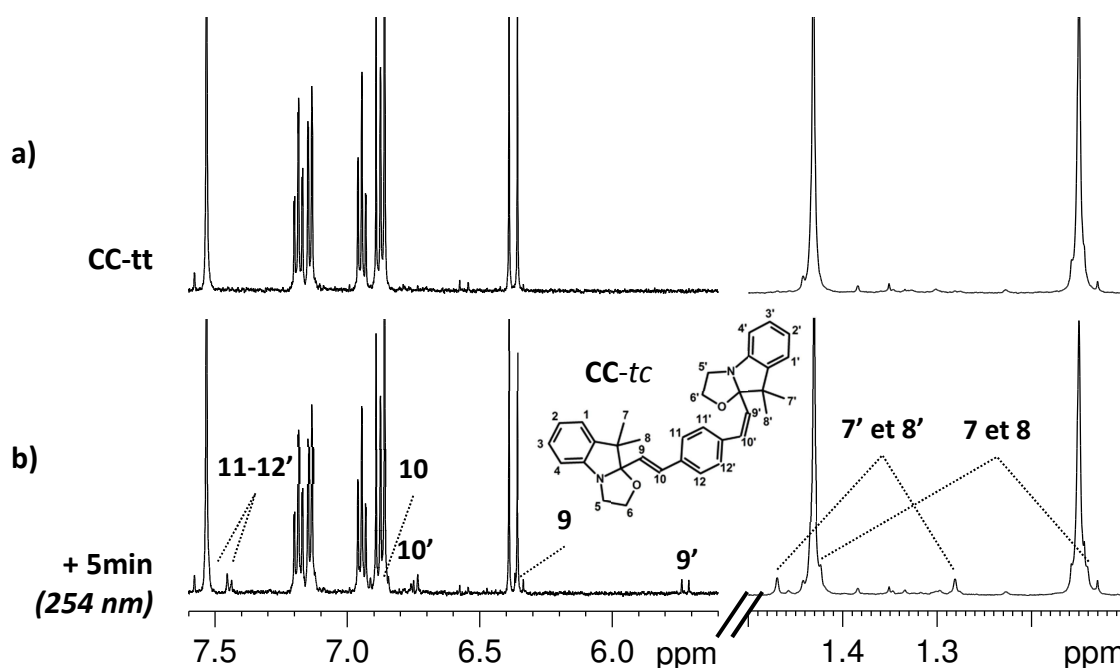


Figure 3-12: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile (0,2 mM) avant (a) et après (b) 5 minutes d'irradiation à 254 nm

L'ensemble de ces signaux indique donc la présence d'un état de la BiBox où les deux entités Box sont fermées mais dont l'une est en isomérisation *trans* et l'autre en isomérisation *cis*, soit la forme **CC-tc**. On peut alors conclure qu'une irradiation à 254 nm de la BiBox-Phé-H en forme **CC-tt** conduit à l'isomérisation d'une des deux jonctions éthyléniques. Les signaux des deux formes sont intégrés sur chacun des spectres RMN au cours de l'irradiation pour suivre leur évolution (Figure 3-13). Sur 10 minutes d'irradiation cumulée, on observe la conversion de **CC-tt** en **CC-tc** jusqu'à un état photostationnaire à 90:10 en faveur de l'état *trans*. Ce faible taux de conversion indique que la réaction d'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* est peu efficace à 254 nm, ce résultat n'étant guère étonnant puisque la même observation avait été faite dans le cas des Box simples.

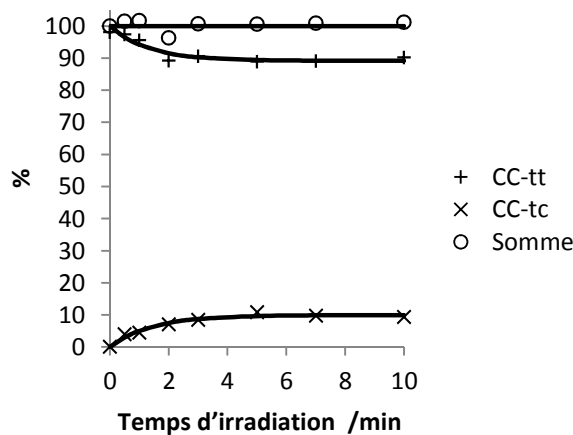


Figure 3-13: Evolution de l'intégration des signaux des formes **CC-tt** et **CC-tc** au cours du temps d'irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile

### 2.3.1.2 Irradiation prolongée

Afin de tester la résistance à la fatigue de ces composés, des séances d'irradiation plus longues (jusqu'à 180 minutes, par paliers) ont été réalisées sur ce même échantillon, avec un suivi de la réaction par RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre de la solution après 180 minutes d'irradiation est reporté en Figure 3-14. La solution est alors claire et légèrement colorée (jaune), et aucun précipité n'est formé. De nouvelles résonances, en particulier, des singulets entre 9 et 10 ppm sont observés, attribués à des protons aldéhydiques, signature de produits de photodégradation du système. De plus, des triplets autour de 4 ppm sont également présents mais leur déplacement chimique ne correspond pas à ceux des formes ouvertes (**OC-tt**, **OO-tt**) obtenues plus tôt lors des dosages. La coloration de la solution n'est alors pas due à l'ouverture de la BiBox-Phé, mais à des produits de dégradation dont le cycle oxazolidine est ouvert. La présence de produits de dégradation est également signifiée par le graphique d'évolution des concentrations où la somme les signaux de **CC-tt** + **CC-tc** chute continuellement tout au long de l'irradiation (Figure 3-15).

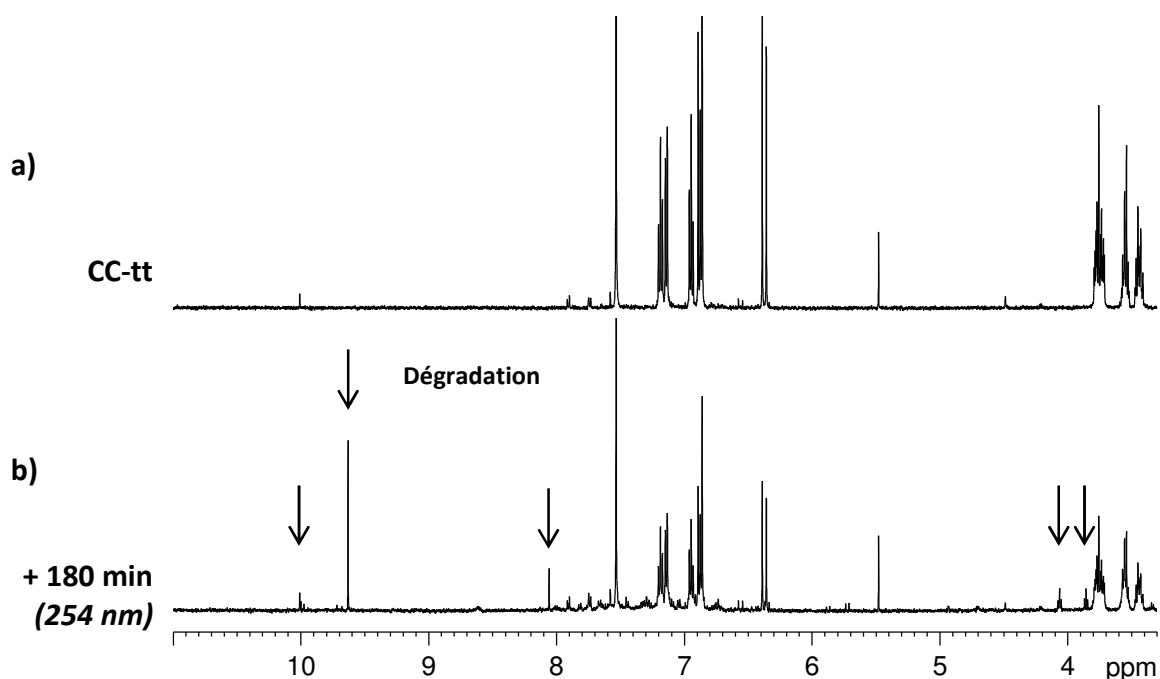


Figure 3-14: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile (a) avant et (b) après 180 minutes d'irradiation à 254 nm

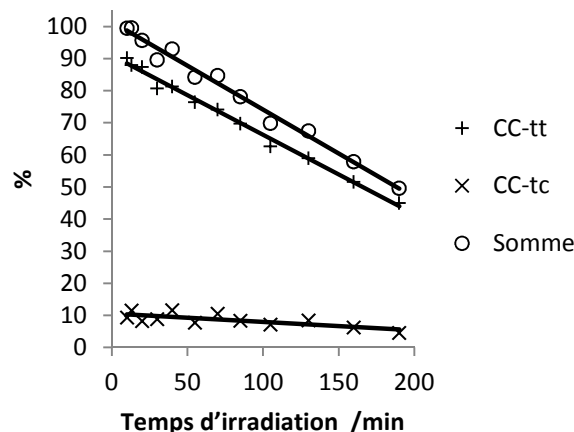


Figure 3-15: Quantités des formes CC-tt et CC-tc de la BiBox-Phé-H au cours de l'irradiation à 254 nm pour des temps d'irradiation longs (> 10 min)

### 2.3.2 Dans le chloroforme

Le même protocole expérimental a été utilisé afin d'étudier le comportement de la BiBox-Phé-H sous irradiation à 254 nm dans le chloroforme. Le composé est davantage soluble dans ce solvant, et une solution à 1,2 mM est alors préparée dans un tube RMN en quartz. Celui-ci est placé sous la même lampe d'irradiation à 254 nm pendant plusieurs séances d'irradiations successives entre chacune desquelles est acquis un spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 3-16).

Dès le début de l'irradiation, on observe que la solution se colore en jaune, ce qui s'accompagne, d'après le suivi par RMN, d'une diminution des signaux de la forme **CC-tt** et de l'apparition d'un ensemble de signaux, parmi lesquels :

- deux triplets à 4,25 et 5,03 ppm caractéristiques de l'ouverture d'un cycle oxazolidine
- un ensemble de multiplets non résolus entre 3,3 et 3,9 ppm montrant qu'une fonction Box est toujours fermée
- 2 doublets vinyliques à 6,54 et 6,95 ppm ( $J = 15,9$  Hz). Le déplacement chimique ainsi que la constante de couplage nous indiquent donc une jonction éthylénique en isométrie *trans* lié à une Box fermée.
- 2 doublets vinyliques plus déblindés (8,15 et 8,57 ppm ;  $J = 16,2$  Hz) indiquant toujours une isométrie *trans* mais à proximité directe d'une Box en forme ouverte.
- trois singulets dans la région aliphatique dont un intégrant pour 6 protons à 1,70 ppm et deux intégrant pour trois protons chacun à 1,49 et 1,21 ppm.
- deux doublets dans la région aromatique (8,40 et 7,68 ppm) avec une constante de couplage commune de 8,1 Hz caractéristiques de protons en ortho sur le cycle phényle. Les protons 11-12 et 11'-12' du pont aromatique ne sont plus isochrones ici, ce qui indique une asymétrie de la molécule par rapport au groupement phényle.

Ces signaux sont attribués à la forme **OC-*tt*** comme décrite lors du dosage des solutions de BiBox-Phé en partie 2.2.2.

En prolongeant l'irradiation, les signaux de la forme de départ **CC-*tt*** continuent de décroître, ainsi que ceux de **OC-*tt*** et une troisième espèce apparaît. On trouve parmi les signaux caractéristiques de cette forme :

- un singulet dans la région aromatique (8,67 ppm) indiquant que les protons de la jonction phényle (11-12 et 11'-12') sont isochrones. La molécule est alors symétrique par rapport à ce pont.

- deux triplets à 5,05 et 4,26 ppm indiquant l'ouverture des fonctions Box.

- un singulet dans la région aliphatique (1,92 ppm) pour les protons équivalents des méthyles 7 et 8, caractéristique de l'ouverture des Box.

- deux doublets vinyliques résonnant à 8,22 et 8,64 ppm et de constante de couplage commune de 16,4 Hz ce qui implique une jonction éthylénique en isomérisation *trans*.

On attribue l'ensemble de ces signaux à la forme **OO-*tt*** de la BiBox-Phé-H, laquelle est peu soluble en solution et forme un précipité orange d'aspect fluorescent sur les parois du tube RMN.

Aucune espèce en isomérisation *cis* n'a été observée, indiquant que la BiBox-Phé-H sous les formes **CC-*tt***, **OC-*tt*** et **OO-*tt*** ne s'isomérisent pas sous irradiation à 254 nm ou que la relaxation thermique vers les formes *trans* plus stables est trop rapide pour qu'on puisse détecter les isomères en *cis*.

Le suivi cinétique de la réaction se fait en intégrant les signaux caractéristiques de **CC-*tt***, **OC-*tt*** et **OO-*tt*** au cours du temps d'irradiation (Figure 3-17). L'apparition de la forme **OC-*tt*** se fait dès le début de l'irradiation jusqu'à un maximum de 50 % de conversion autour de 5 minutes et elle décroît vers **OO-*tt*** qui apparaît dès 2 minutes d'irradiation. La somme des signaux des différents états de la BiBox diminue et seulement 40% du produit de départ est retrouvé solubilisé en fin d'irradiation. Cette baisse est ici principalement due à la précipitation de la forme **OO-*tt***, la dégradation du système n'étant que très peu présente. L'ouverture séquentielle de la BiBox peut donc être réalisée sous irradiation à 254 nm dans le chloroforme.

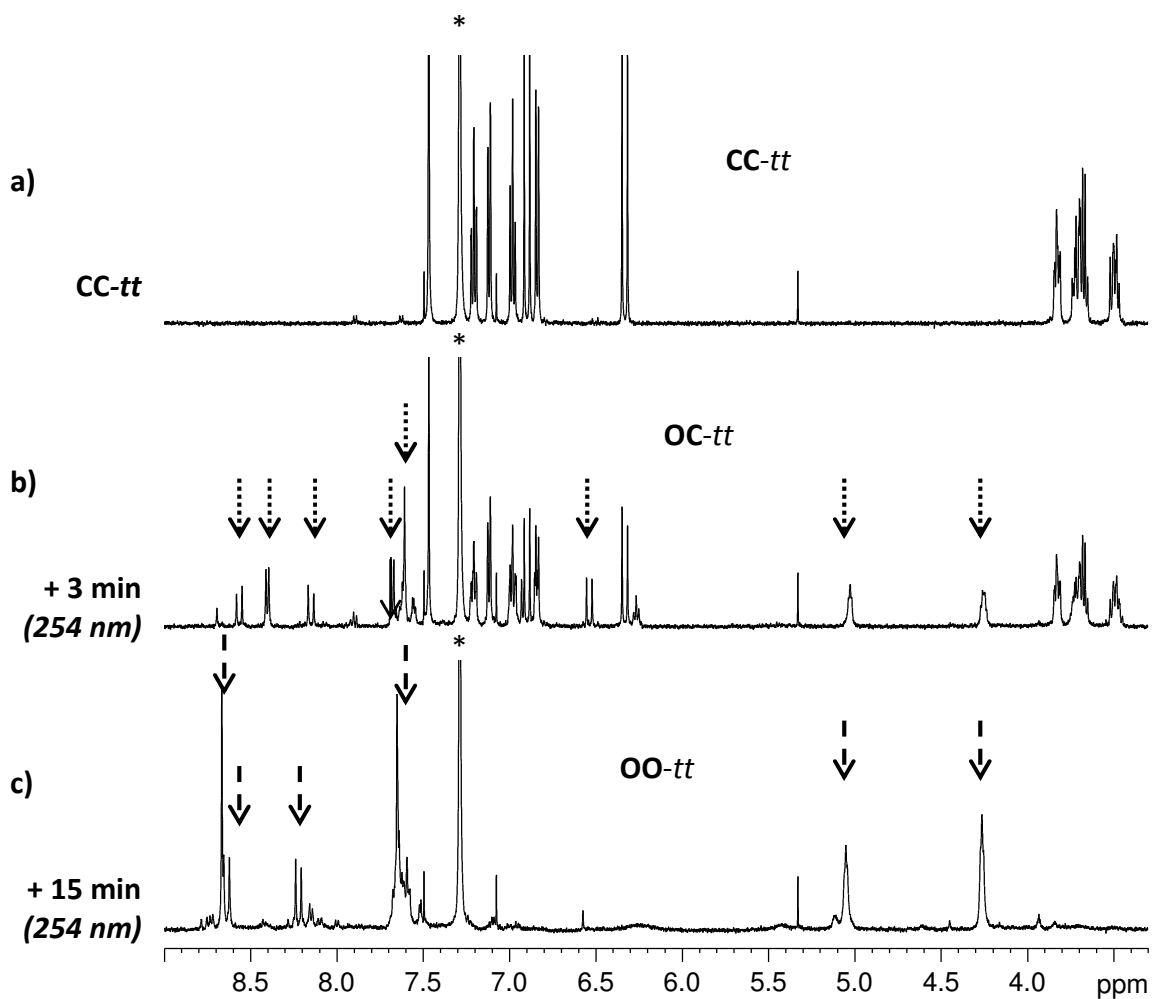


Figure 3-16: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Phé-H dans le chloroforme (a) avant, et (b,c) après 3 et 15 minutes d'irradiation à 254 nm – (\*)  $\text{CDCl}_3$ .

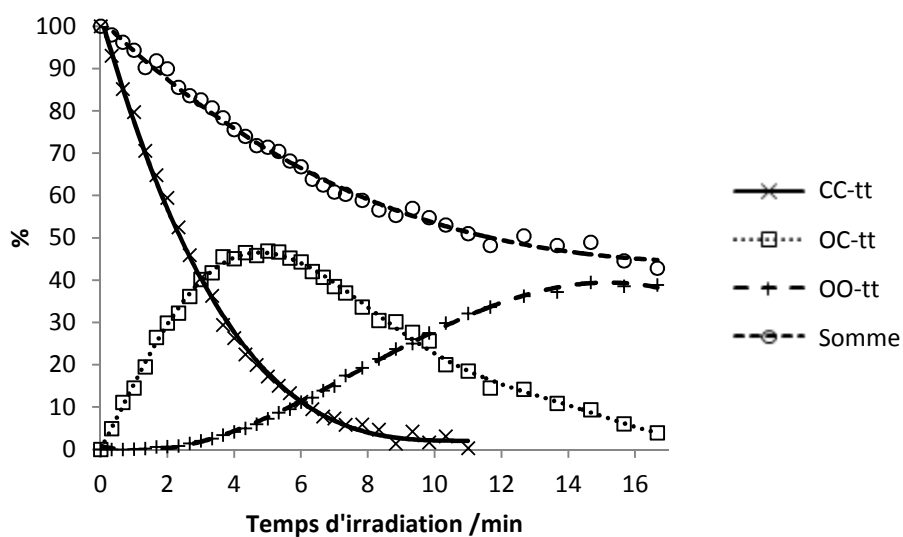


Figure 3-17: Suivi cinétique par RMN  $^1\text{H}$  des différents états de la BiBox-Phé-H en solution dans le chloroforme-d sous irradiation à 254 nm.

## 2.4 Irradiation à 436 nm de la forme OO-tt

Comme nous l'avons vu en partie 2.1, les composés BiBox-Phé en forme **OO-tt** absorbent intensément dans le domaine visible. Leur bande d'absorption principale étant centrée autour de 455 nm, la longueur d'onde d'irradiation de 436 nm a été sélectionnée afin d'étudier la réactivité à cette longueur d'onde.

### 2.4.1 Suivi par RMN

#### 2.4.1.1 Caractérisation des photoproduits

A partir de solutions de BiBox-Phé-H (la BiBox-Phé-F qui précipite totalement dans le chloroforme en présence de TFA ne sera pas étudiée ici) dans le chloroforme et dans l'acétonitrile (respectivement à 2,0 et 1,3 mM), un excès d'acide trifluoroacétique (vapeurs de TFA) permet de convertir quantitativement la forme **CC-tt** de départ en forme **OO-tt**. Ces solutions sont ensuite irradiées sur le banc d'irradiation externe avec la lampe de 1000 W, filtrée à 436 nm pendant des séances successives entre lesquelles on enregistre un spectre RMN  $^1\text{H}$  afin de suivre la cinétique de la réaction.

Sur les spectres RMN, on suit l'apparition de deux ensembles de signaux, conjointement avec la disparition de ceux de la forme **OO-tt**. Sur le spectre RMN (Figure 3-18 (b)) obtenu après 1 minute d'irradiation de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile, on observe (signaux repérés par des flèches en pointillés) :

- deux ensembles de deux doublets, avec une constante de couplage de 16,7 Hz et un déplacement chimique de 8,27 et 7,61 ppm pour le premier (10-9), et 13,1 Hz pour 7,60 et 6,80 ppm pour le second (10'-9'). Ces doublets indiquent la présence de jonctions éthyléniques en isométrie *trans* et *cis* respectivement
- deux doublets aromatiques à 7,98 et 7,45 ppm pour les protons de la jonction phényle substituée de manière non symétrique.
- deux ensembles de deux triplets à 4,69 et 4,25 ppm et à 4,04 et 3,89 ppm caractéristiques de fonctions Box en forme ouverte.
- deux singulets dans la région aliphatique (1,83 et 1,66 ppm), intégrant pour 6 protons chacun. Le déplacement chimique et la multiplicité des signaux indiquent que l'espèce correspondante est un composé avec les deux entités Box ouvertes et les jonctions éthyléniques en isométrie *trans* et en *cis*. Cet état correspond à **OO-tc**.

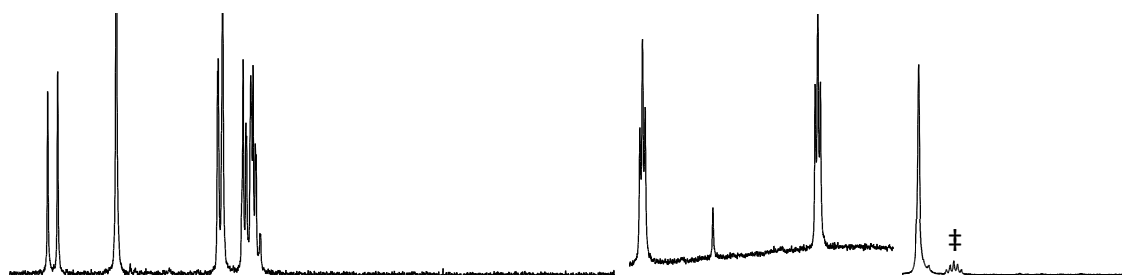
Le deuxième ensemble de signaux comporte moins de résonances (Flèches pleines Figure 3-18). Parmi celles-ci :

- un singulet dans la région aromatique (7,26 ppm) indiquant une jonction phényle substituée symétriquement
- deux doublets vinyliques à 7,50 et 6,70 ppm, avec une constante de couplage de 13,0 Hz indiquant une double liaison en isométrie *cis*

- deux triplets à 4,12 et 3,85 ppm caractéristique de fonction Box en forme ouverte.
- un singulet à 1,62 ppm correspondant aux méthyles 7 et 8 d'une forme ouverte

On en déduit donc que la deuxième forme qui apparait sous irradiation à 436 nm est un état de la BiBox-Phé-H où les deux fonctions Box sont ouvertes et les deux jonctions éthyléniques sont en isomérisation *cis*, soit l'état **OO-cc**.

a) **OO-*tt***



b) **+ 1 min (436nm)**

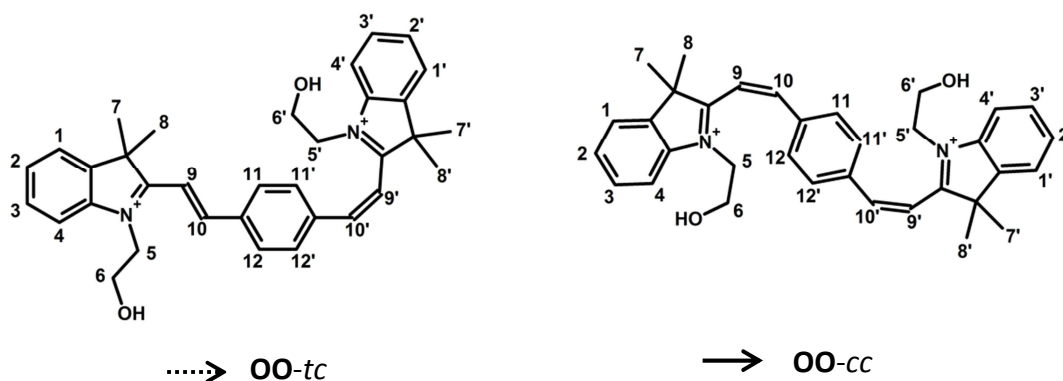
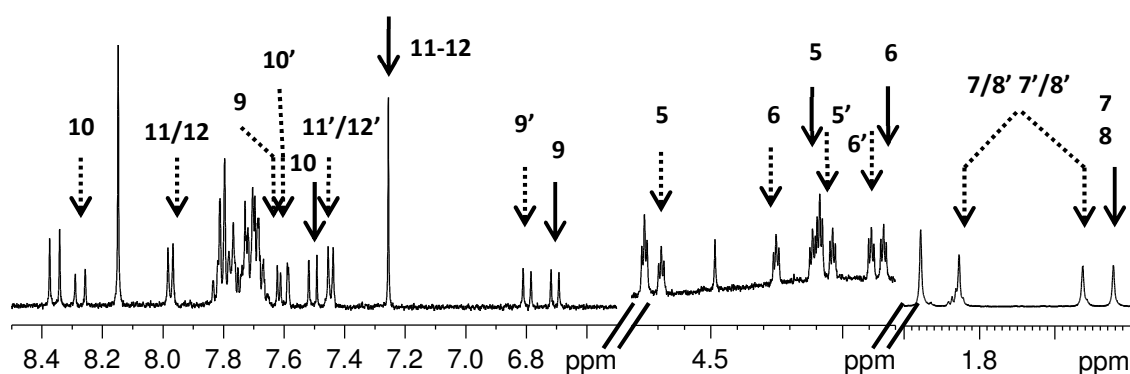


Figure 3-18: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution BiBox-Phé-H à 2,0 mM dans l'acétonitrile en forme **OO-*tt*** ouverte au TFA. (a) Avant et (b) après une minute d'irradiation à 436 nm - 20°C - (‡) Acétonitrile

es photoproduits obtenus par irradiation à 436 nm étant caractérisés, l'étude de la cinétique sous irradiation puis lors de la relaxation thermique a été réalisée. L'évolution thermique de l'échantillon est ensuite suivie.



### 2.4.1.2 Suivi cinétique sous irradiation et pendant la relaxation thermique

L'évolution des différentes espèces (d'après la mesure des intégrations) en fonction du temps pour la phase d'irradiation de l'échantillon, puis pendant la relaxation est reportée Figure 3-19.

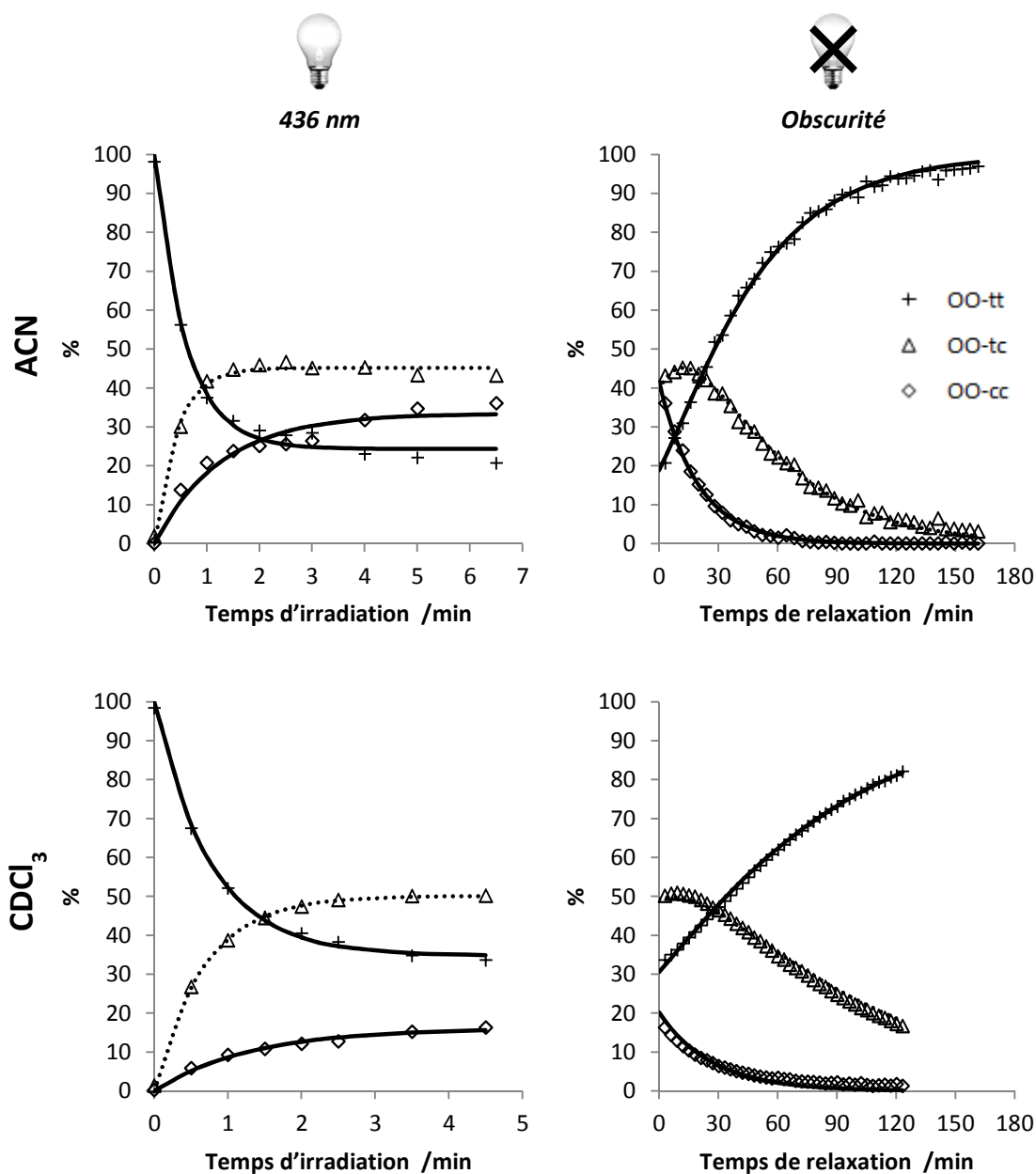
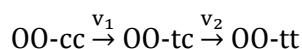


Figure 3-19: Suivi cinétique par RMN d'une solution de BiBox-Phé-H sous irradiation à 436 nm (gauche) et lors de la relaxation thermique à l'obscurité (droite) - (haut) acétonitrile ; (bas) chloroforme

Sous irradiation, on observe que les deux espèces **OO-tc** et **OO-cc** apparaissent très rapidement et que la quantité du premier est toujours supérieure à celle du second. Après 2 à 3 minutes d'irradiation, la solution arrive à un équilibre photostationnaire où 80 et 70% du **OO-tt** de départ est consommé, respectivement dans l'acétonitrile et dans le chloroforme. Selon le solvant, l'espèce intermédiaire **OO-tc** est plus ou moins convertie en **OO-cc**. Alors que dans l'acétonitrile on obtient un rendement en **OO-cc** de 40%, seulement 20% sont présents à l'état photostationnaire dans le chloroforme.

A l'état photostationnaire, on obtient donc un mélange d'espèces **OO-tt**, **OO-tc** et **OO-cc**. A l'obscurité, les espèces *cis* relaxent vers **OO-tt** selon le mécanisme successif suivant :



d'où les vitesses de ces réactions considérées d'ordre 1:

$$v_1 = k_1[\text{OO-cc}]$$

$$v_2 = k_2[\text{OO-tc}]$$

avec  $k_1$  et  $k_2$  les constantes de vitesse pour des réactions correspondantes et [A] la concentration molaire d'une espèce A au cours du temps.

On en déduit alors les lois régissant la cinétique du système composé des trois états de la BiBox-Phé :

$$\frac{d[\text{OO-cc}]}{dt} = -v_1 = -k_1[\text{OO-cc}]$$

$$\frac{d[\text{OO-tc}]}{dt} = v_1 - v_2 = k_1[\text{OO-cc}] - k_2[\text{OO-tc}]$$

$$\frac{d[\text{OO-tt}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{OO-tc}]$$

En prenant en considération la conservation de la matière au cours de la réaction, l'intégration de ces équations différentielles mène à l'évolution des concentrations de chacune des espèces, telles que :

$$[\text{OO-cc}] = [\text{OO-cc}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[\text{OO-tc}] = \left( \frac{k_1 [\text{OO-cc}]_0}{k_2 - k_1} \right) (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) + [\text{OO-tc}]_0 e^{-k_2 t}$$

$$[\text{OO-tt}] = 100 - ([\text{OO-tc}] + [\text{OO-cc}])$$

où  $[A]_0$  est la concentration d'une espèce A à  $t = 0$ .

Ces modèles sont alors ajustés aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés. Les constantes de relaxation  $k_1$  et  $k_2$  sont entre 2 et  $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (Tableau 3-1). On remarque que  $k_1$  est plus grande que  $k_2$  d'un facteur 2 dans l'acétonitrile et 3 dans le chloroforme, ce qui indique que l'espèce **OO-cc** est moins stable que l'intermédiaire **OO-tc**. Ceci explique alors l'augmentation de la concentration de ce dernier au début de la relaxation. Les constantes  $k_1$  et  $k_2$  sont plus grandes dans l'acétonitrile que dans le chloroforme, mais restent néanmoins du même ordre de grandeur.

	$[\text{OO-cc}]_0$	$[\text{OO-tc}]_0$	$k_1$	$k_2$	$k_2/k_1$
	%	%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	
<b>Acétonitrile</b>	41,6	39,5	8,5	4,3	0,50
<b>Chloroforme</b>	20,2	49,3	6,3	2,0	0,32

Tableau 3-1: Données cinétiques de la relaxation **OO-cc** → **OO-tc** → **OO-tt** pour la BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile et le chloroforme

### 2.4.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible

Les mêmes cycles de conversion irradiation-relaxation ont été réalisés à plus faible concentration afin d'être suivis par spectroscopie UV-Visible. Pour cela, des solutions de BiBox-Phé-H à 1,6 et  $1,5 \cdot 10^{-5}$  M ont été préparées dans l'acétonitrile et le chloroforme respectivement. On ajoute alors un excès de TFA ( vapeurs) afin d'obtenir la forme **OO-tt**. Les cuves (quartz – trajet optique 1 cm) contenant ces solutions sont placées dans le spectrophotomètre et irradiée à 436 nm de manière continue *in situ* à l'aide d'un système fibré. Des spectres UV-Vis sont alors acquis toutes les minutes au fur et à mesure de l'irradiation afin de suivre l'évolution de la solution (Figure 3-20). Pour la relaxation thermique, l'irradiation est coupée et l'échantillon est maintenu à l'obscurité dans le spectrophotomètre.

Sous irradiation, la bande d'absorption principale de la forme **OO-tt** décroît rapidement tout en se décalant vers les plus courtes longueurs d'onde, ce qui est caractéristique de la réaction d'isomérisation *trans-cis* de la double liaison éthylénique<sup>4,12</sup> (voir chapitre 1). On attribue alors ces modifications spectrales aux isomérisations photochimiques **OO-tt** → **OO-tc** → **OO-cc**. Un état photostationnaire (PSS) est atteint en moins d'une minute dans le chloroforme, alors que 3 minutes sont nécessaires dans l'acétonitrile. En coupant l'irradiation, on retrouve le spectre de **OO-tt** après un temps de relaxation très dépendant du solvant. En effet, dans le chloroforme le retour est total au bout de 3 minutes, alors qu'il nécessite 2 heures dans l'acétonitrile.

Cette différence de vitesse d'un solvant à un autre n'est pas observée par RMN. En revanche, ces observations ont déjà été faites dans le cas des Box Simples dans le chapitre 1, où les cinétiques de relaxation étaient très longues dans l'acétonitrile comparées au chloroforme, alors qu'en RMN les vitesses étaient très proches d'un solvant à l'autre. Des effets de concentration et la quantité de TFA avaient été proposés comme responsables de la différence observée.

Concernant le spectre d'absorption obtenu à l'état photostationnaire, on remarque que celui-ci dépend grandement du solvant utilisé (Figure 3-21). En effet, dans l'acétonitrile, on obtient à l'état photostationnaire une bande d'absorption sans structure vibronique centrée autour de 417 nm. Dans le chloroforme, on remarque à l'état photostationnaire une contribution importante de **OO-tt**, comme souligné par la structure vibronique toujours visible. On en déduit alors que le rendement de photoconversion de **OO-tt** vers les espèces *cis* est plus important dans l'acétonitrile que dans le chloroforme.

Par RMN, nous avons démontré un comportement similaire où plus de 80% du **OO-tt** de départ était converti sous irradiation à 436 nm dans l'acétonitrile, et à peine 70% dans le chloroforme. Ici, on remarque que la bande d'absorption principale de la forme **OO-tt** est décalée de 20 nm vers le rouge dans le chloroforme par rapport à l'acétonitrile. Ainsi, dans le chloroforme, la longueur d'onde d'irradiation (436 nm) est alors loin du maximum d'absorption de **OO-tt** et correspond davantage à celui de **OO-tc**. Par conséquent, la réaction directe **OO-tt** → **OO-tc** est moins efficace dans le chloroforme, et ce encore davantage en prenant en compte la relaxation thermique très rapide (Figure 3-20).

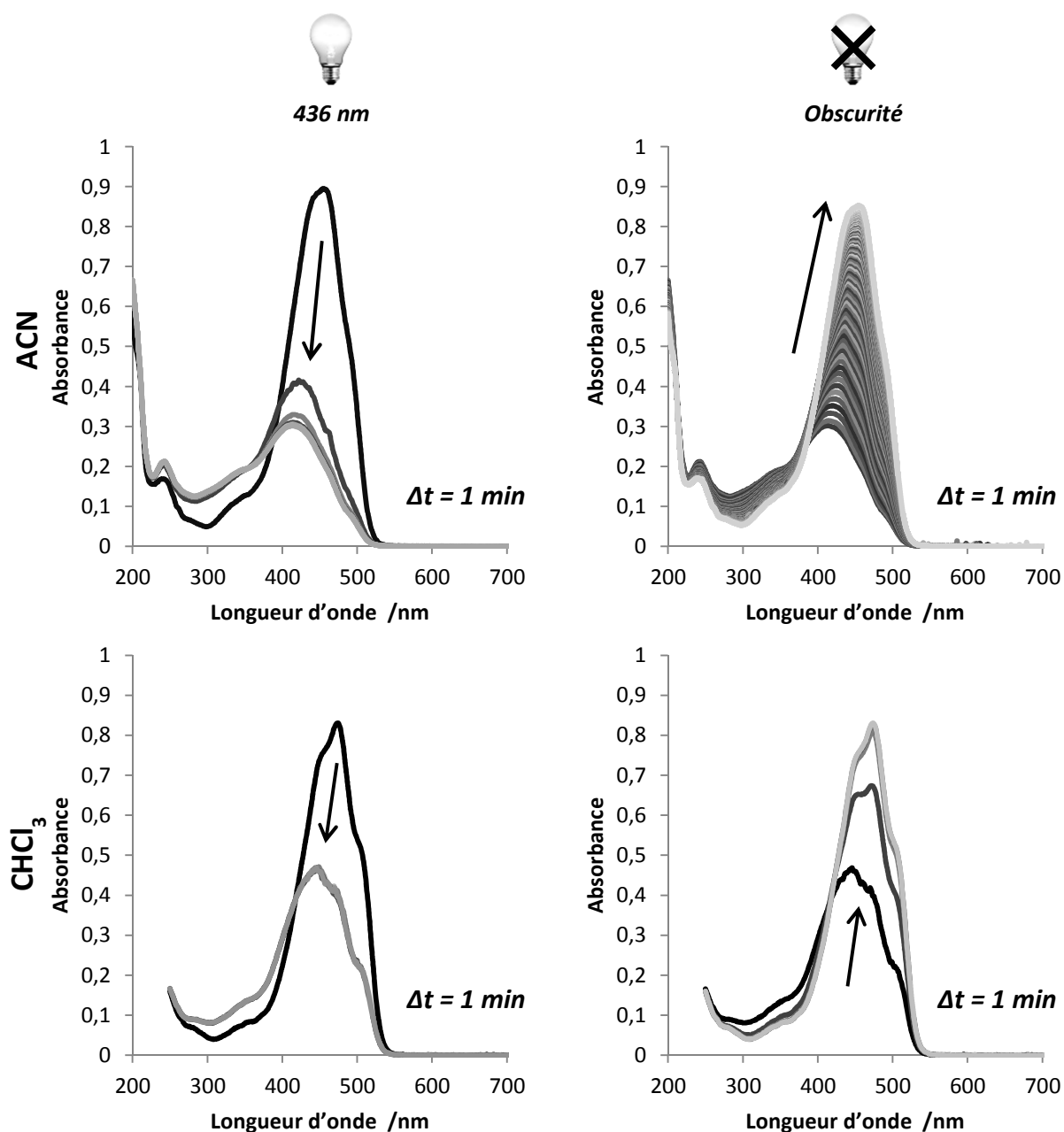


Figure 3-20: Suivi par spectroscopie UV-Visible de l'irradiation (gauche) d'une solution de BiBox-Phé-H en forme OO-*tt* puis de la relaxation thermique (droite) à l'obscurité - (haut) acétonitrile (bas) chloroforme - 20°C

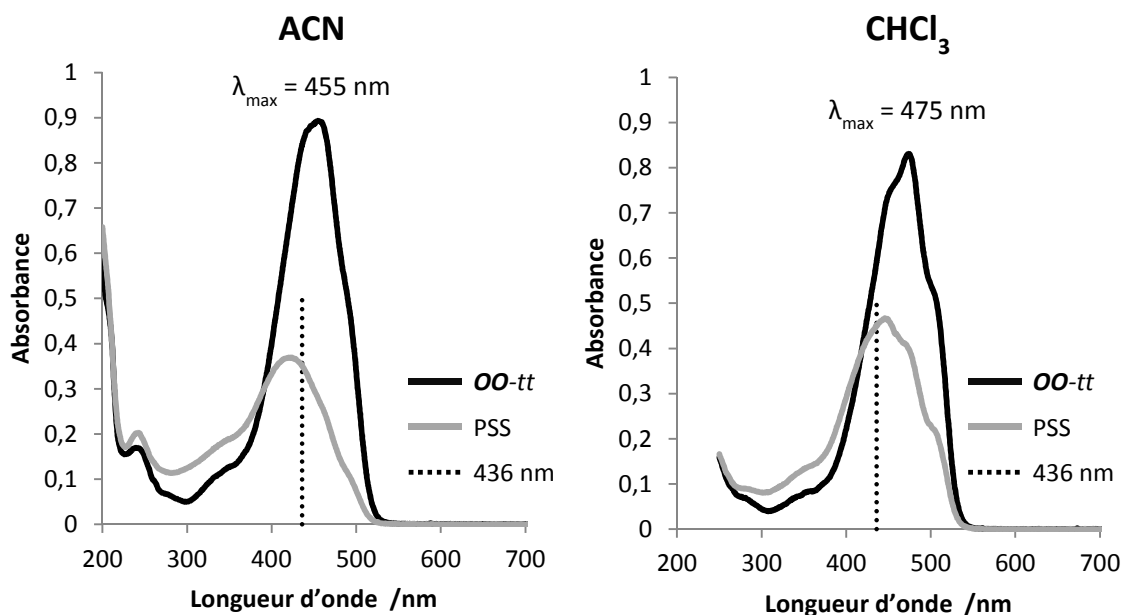


Figure 3-21: Comparaison des spectres UV-Visible de la forme **OO-tt** de la BiBox-Phé-H dans le chloroforme et dans l'acétonitrile et à l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm

## 2.5 Isomérisation sélective **OO-tt** → **OO-tc**

Nous venons de montrer que l'irradiation à 436 nm d'une solution de BiBox-Phé-H converti **OO-tt** en isomères *cis* (**OO-tc** et **OO-cc**). Du fait du décalage de la bande dans le chloroforme par rapport à l'acétonitrile, on obtient de moins bons rendements de conversion dans le premier solvant. Les formes *cis* intermédiaire (**OO-tc**) et symétrique (**OO-cc**) absorbent des longueurs d'onde plus courtes. Il existe donc une gamme de longueurs d'onde où seul **OO-tt** absorbe. Dans le chloroforme, on peut estimer cette gamme à partir de 500 nm jusqu'au pied de la bande de **OO-tt** vers 540 nm. Un échantillon de **OO-tt** dans le chloroforme a donc été soumis à des irradiations filtrées (Filtre passe-haut (GG495) :  $T_{50\%} = 495$  nm) pour ne laisser passer que la lumière visible au-delà de 475 nm, avec un suivi RMN et UV-Vis, dans les mêmes conditions que décrites en partie 2.4. Par RMN, l'irradiation se fait en dehors du spectromètre, alors que pour la spectroscopie UV-Vis, l'irradiation se fait *in situ*.

D'après le suivi par RMN, l'irradiation avec le filtre GG495 mène à la disparition progressive des signaux de **OO-tt** comme décrit dans la partie précédente, et l'apparition de forme **OO-tc** et **OO-cc**. Les intégrations des signaux caractéristiques de ces états sont données en Figure 3-22.

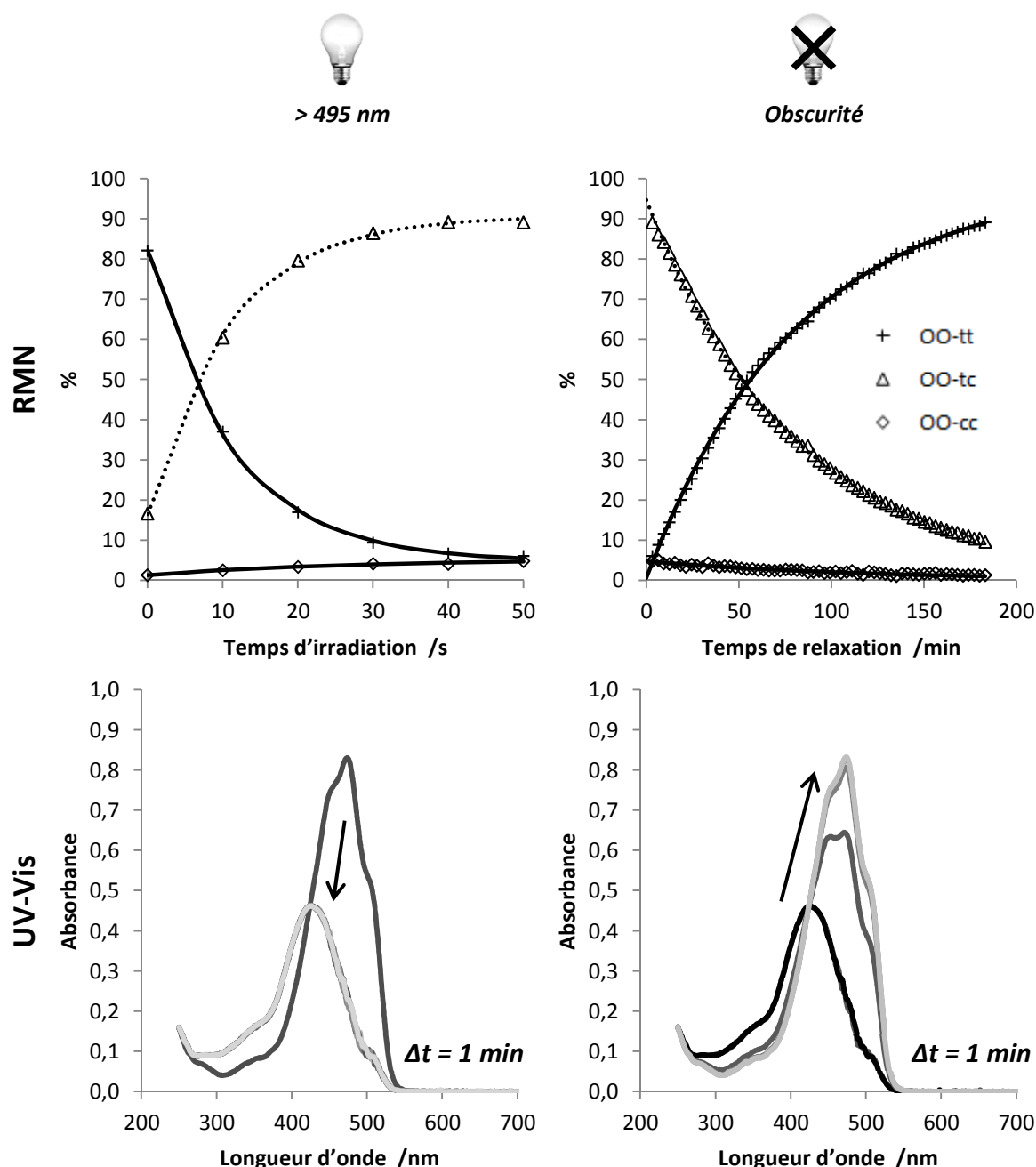


Figure 3-22: Suivi par RMN (haut) et UV-Vis (bas) d'une solution de BiBox-Phé-H en forme ouverte à l'acide (TFA) dans le chloroforme sous irradiation avec le filtre GG495 (gauche) et pendant la relaxation thermique (droite) - 20°C

Un état photostationnaire est atteint dès 40 secondes d'irradiation au bout desquelles plus de 95% du **OO-tt** de départ est converti en isomères *cis*. On obtient alors un mélange contenant 90% de l'espèce intermédiaire **OO-tc** et moins de 5% de **OO-cc**. Le filtre sélectionné ici permet donc d'isomériser une seule jonction éthylénique du composé BiBox de manière sélective et quasi-totale. Le suivi par spectroscopie UV-Visible (Figure 3-22) montre qu'à l'état photostationnaire, il ne reste que très peu de **OO-tt** en solution puisque sa structure vibronique n'est plus observée. La bande d'absorption majoritaire est alors de forme gaussienne centrée autour de 426 nm qui doit être proche du spectre d'absorption de **OO-tc**. En comparant les spectres à l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm et à l'aide du filtre GG495 (Figure 3-23), on observe que l'isomère **OO-tc**

absorbe peu au-delà de 490 nm ce qui explique qu'il n'est pas converti en **OO-cc** photochimiquement.

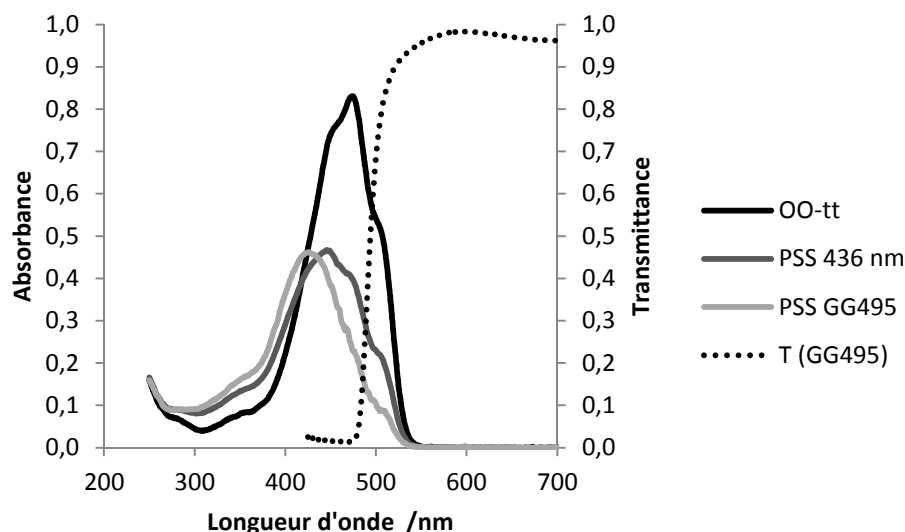


Figure 3-23: Comparaison des spectres UV-Visible d'une solution de BiBox-Phé-H dans le chloroforme en forme **OO-tt** de départ avec l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm et avec le filtre passe-haut (GG495). Pointillé: transmittance du filtre GG495

## 2.6 Irradiation à 436 nm de la forme **CC-tt**

En Partie 2.3, il a été démontré que l'irradiation à 254 nm de la bande d'absorption majoritaire de la BiBox-Phé-H en forme fermée (**CC-tt**) menait à l'isomérisation *cis* d'une jonction éthylénique avec des rendements faibles. Ce mécanisme est également constaté dans le cas des Box Simples -H et -Me comme démontré dans le chapitre 1. Il a alors été observé que des taux de conversion bien plus importants pouvaient être obtenus en irradiant une solution de Box en forme fermée à 436 nm, malgré le fait que cette espèce n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Ce phénomène s'expliquait par la présence d'équilibre entre formes fermée et ouverte qui permettait la conversion photochimique. Partant du principe que les bandes d'absorption de la BiBox-Phé sont proches de celles des Box simples, l'irradiation à 436 nm a été appliquée aux BiBox en état **CC-tt**.

### 2.6.1 Caractérisation des photoproduits

Des solutions de BiBox-Phé-H et -F ont été préparées dans l'acétonitrile- $d_3$  (0,7 et 1,3 mM) et le chloroforme- $d$  (1,9mM) afin que la cinétique soit suivie par RMN. Le protocole expérimental pour l'irradiation est le même que dans le cas de la forme ouverte : les échantillons sont irradiés à 436 nm par paliers successifs, entre lesquels un spectre est enregistré.

Dès les premières minutes d'irradiation, les signaux de la forme **CC-tt** de départ décroissent pour faire apparaître deux nouveaux ensembles de résonances (Figure 3-24). Dans le cas de la BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile, on trouve parmi le premier groupe de signaux :

- deux doublets à 5,72 et 6,75 ppm d'une constante de couplage commune de 13,0 Hz, ce qui caractérise une double liaison en isomérisation *cis*
- deux doublets à 6,35 et 6,87 ppm couplant à 16,0 Hz, indiquant la présence d'une jonction éthylénique en isomérisation *trans*
- dans la région aromatique, deux doublets à 7,44 et 7,52 ppm couplant ensemble à 8,3 Hz, caractéristique du pont phényle substitué de manière non symétrique
- quatre singulets dans la région aliphatique, correspondant aux méthyles 7 et 8. Deux d'entre eux sont plus déblindés que ceux de la forme **CC-*tt*** de départ (1,28 et 1,47 ppm), et les deux autres en sont très proches (1,14 et 1,42 ppm).
- un ensemble de multiplets non résolus entre 3,2 et 3,8 ppm indiquant bien une espèce aux fonctions Box fermées

L'ensemble de ces signaux peut alors être attribué à l'état **CC-*tc*** de la BiBox-Phé-H. Le spectre RMN de cette première espèce est tout à fait superposable avec celui de la forme **CC-*tc*** obtenue en Partie 2.3 lors de l'irradiation de **CC-*tt*** à 254 nm dans l'acétonitrile.

Le deuxième ensemble de signaux apparaît plus tard au cours de l'irradiation, et parmi ceux-ci on trouve :

- deux doublets vinyliques intégrant pour un proton chacun de déplacement chimique et de constante de couplage très proches ( $\delta = 6,74$  ppm -  $J = 13,0$  Hz) mais non couplés scalairement.
- un doublet vinylique à 5,70 ppm intégrant pour deux protons et d'une constante de couplage de 13,0 Hz
- deux signaux aromatiques qui s'apparentent à des singulets à 7,41 ppm, attribués à deux doublets distordus par fort effet de toit pour les protons de la jonction phényle.
- quatre singulets dans la région aliphatique, dont deux à 1,44 et 1,45 ppm, et les deux autres très proches qui forment un seul signal large
- des multiplets complexes entre 3,1 et 3,6 ppm, caractéristiques d'un état où les entités Box sont en forme fermée.

Ces signaux caractérisent un état de la BiBox où les deux jonctions éthyléniques sont en isomérisation *cis* et les deux fonctions Box fermées, à savoir l'état **CC-*cc*** de la BiBox-Phé-H. Or certains signaux indiquent également que la structure n'est pas symétrique par rapport à la jonction phényle (deux signaux pour les protons 11-12 et 11'-12' ; protons 7-7', 8-8', 10-10' non isochrones). Ainsi, ces protons n'ont pas le même environnement d'un côté ou de l'autre de la molécule, ce qui peut s'expliquer par une conformation différente entre les deux entités Box.

Les mêmes conclusions ont été tirées dans le chloroforme pour les BiBox-Phé-H et -F. En revanche, pour cette dernière dans l'acétonitrile, aucune espèce n'est apparue en quantité suffisante au bout de 20 minutes d'irradiation, celle-ci ne sera donc pas traitée ici.



Lorsque l'échantillon est placé à l'obscurité, les formes *cis* **CC-*tc*** et **CC-*cc*** retournent thermiquement vers **CC-*tt***.

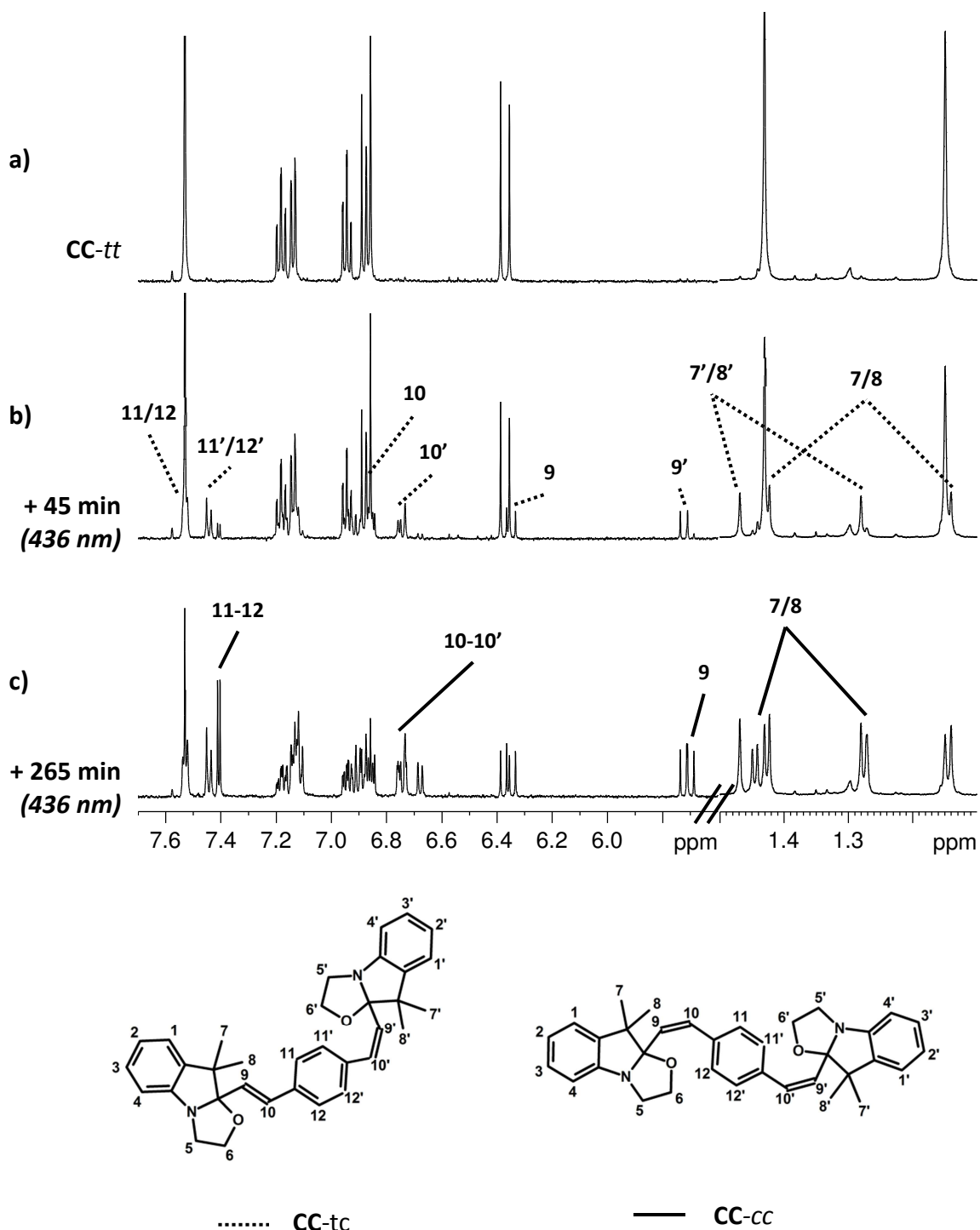


Figure 3-24: Evolution du spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Phé-H en forme **CC-*tt*** (a) dans l'acétonitrile après (b) 45 et (c) 265 minutes d'irradiation à 436 nm – 20°C

### 2.6.2 Suivi cinétique par RMN

L'évolution des quantités des trois formes **CC-*tt***, **CC-*tc*** et **CC-*cc*** sous irradiation ou pendant la relaxation thermique est obtenue par intégration des signaux caractéristiques de chaque espèce (Figure 3-25).

Sous irradiation à 436 nm, la somme des concentrations de différents états des BiBox-Phé reste constante au cours du temps, sauf dans le cas de la BiBox-Phé-H dans le chloroforme où 20 % du produit de départ est dégradé après 70 minutes d'irradiation. Pour cette BiBox dans l'acétonitrile et pour la BiBox-Phé-F dans le chloroforme, le processus de conversion se fait sans dégradation. Dans tous les cas, on observe une forte baisse de la quantité de **CC-tt** au début de l'irradiation, qui donne lieu à l'apparition de **CC-tc** et **CC-cc**. La concentration de l'espèce intermédiaire (**CC-tc**) atteint un plateau au bout d'un certain temps, alors que l'espèce **CC-cc** continue de se former, ce qui indique un mécanisme du type **CC-tt** → **CC-tc** → **CC-cc**.

Dans l'acétonitrile, les temps d'irradiation nécessaires pour convertir **CC-tt** vers les isomères *cis* sont relativement longs. 5 heures d'irradiation sont nécessaires pour convertir 75% du produit de départ. On obtient alors respectivement 50 et 25% de **CC-tc** et **CC-cc**

Dans le chloroforme, les temps caractéristiques sous irradiation sont moindres avec un état quasi photostationnaire obtenu au bout de 70 et 20 minutes pour les BiBox-Phé-H et -F respectivement. Cette dernière est donc plus rapide à convertir dans ce solvant, avec 80% de **CC-tt** de départ converti en 50% de **CC-tc** et 30% de **CC-cc**. Pour la BiBox-Phé-H à l'issue de l'irradiation dans le chloroforme, 90% de **CC-tt** est converti, dont 40% en **CC-tc**, 30% en **CC-cc** et près de 25% sont dégradés.

L'irradiation à 436 nm des solutions de BiBox-Phé en forme fermée mène donc à une isomérisation séquentielle d'une jonction éthylénique puis de la suivante, bien que ces espèces n'absorbent pas à cette longueur d'onde. Le mécanisme doit donc, à l'image des Box Simples, faire intervenir des équilibres avec les formes ouvertes correspondantes qui sont commutées photochimiquement. Ces équilibres étant fortement déplacés vers les formes fermées, on observe globalement la réaction d'isomérisation des formes fermées.

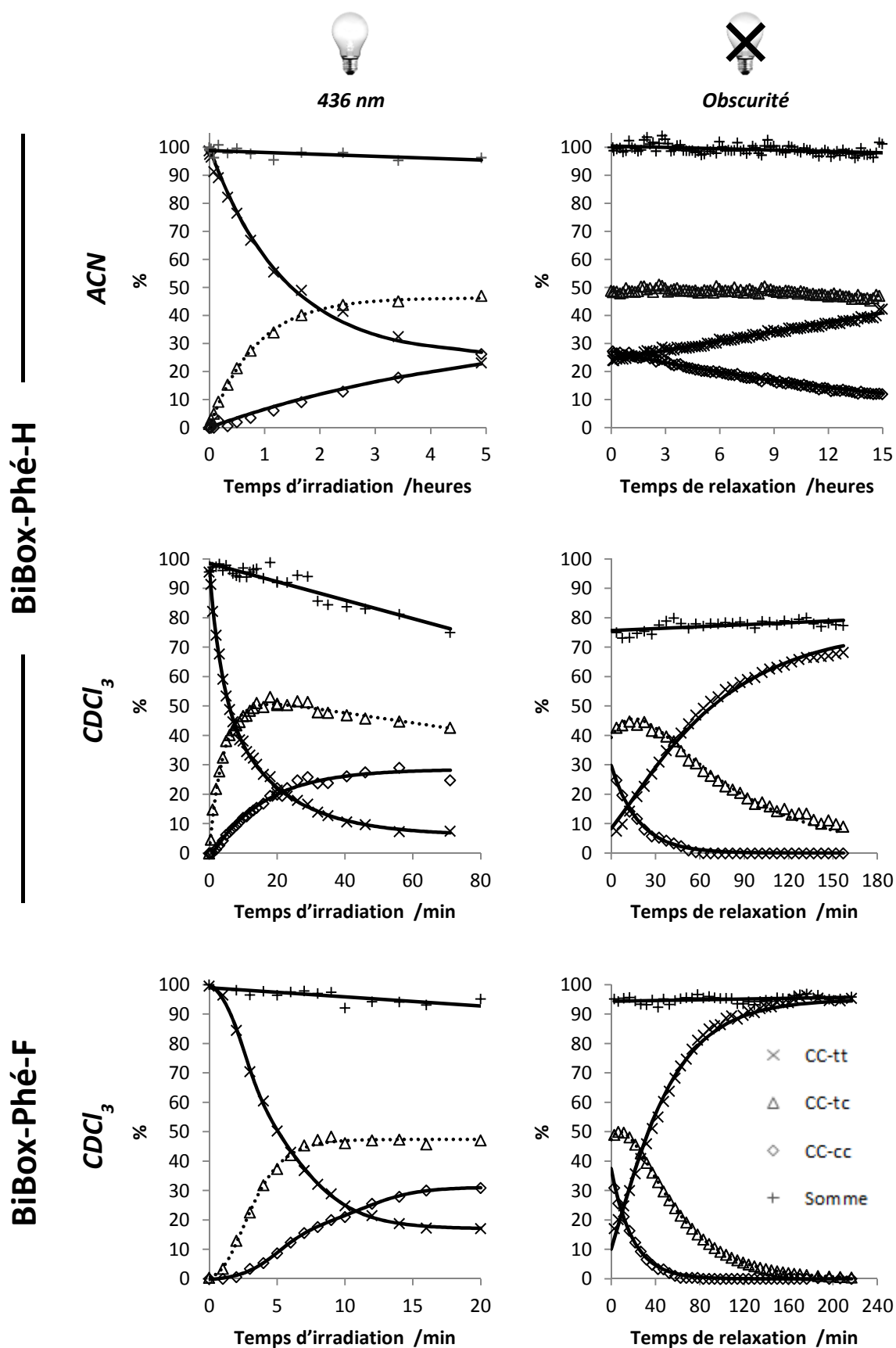


Figure 3-25: Suivi cinétique des solutions de BiBox-Phé-H (ACN et  $CDCl_3$ ) et -F ( $CDCl_3$ ) sous irradiation à 436 nm puis à l'obscurité

A l'obscurité, les états *cis* des BiBox-Phé ne sont pas stables thermiquement et retournent spontanément vers **CC-*tt***. Au début de la relaxation, **CC-*cc*** diminue de manière monoexponentielle tandis que les quantités de **CC-*tc*** augmentent légèrement avant de diminuer jusqu'à disparaître complètement. Le mécanisme est alors le même qu'en forme ouverte, c'est-à-dire :



En ajustant le même modèle que celui développé en Partie 2.4.1.2 aux concentrations des trois espèces, on obtient  $k_1$  et  $k_2$ , les constantes de vitesses associées aux réactions **CC-*cc*** → **CC-*tc*** et **CC-*tc*** → **CC-*tt*** respectivement (Tableau 3-2).

Dans le chloroforme, les valeurs de ces constantes sont tous à fait comparables d'une BiBox à l'autre, avec des valeurs allant de 3 à  $9 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . On note toutefois que dans le cas de la BiBox-Phé-H, la relaxation de **CC-*tc*** vers **CC-*tt*** est trois fois plus faible que pour la réaction **CC-*cc*** → **CC-*tc***, alors qu'elle n'est que deux fois plus importante dans le cas de la BiBox-Phé-F (ratio  $k_2/k_1$ ). Les valeurs de  $k_1$  et  $k_2$  sont également équivalentes à celles obtenues en Partie 2.4.1.2 pour les formes ouvertes.

		[ <b>CC-<i>cc</i></b> ] <sub>0</sub>	[ <b>CC-<i>tc</i></b> ] <sub>0</sub>	$k_1$	$k_2$	$k_2/k_1$
		%	%	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$10^{-4} \text{ s}^{-1}$	
-H	<b>ACN</b>	27,2	48,6	0,15	0,06	0,43
	<b>CDCl<sub>3</sub></b>	29,8	39,3	9,10	2,61	0,29
-F	<b>CDCl<sub>3</sub></b>	37,4	47,3	8,73	4,27	0,49

Tableau 3-2: Données cinétiques de la relaxation **CC-*cc*** → **CC-*tc*** → **CC-*tt*** pour les BiBox-Phé-H et -F dans l'acétonitrile et le chloroforme

Tout comme pour la cinétique sous irradiation, on observe un important effet de solvant sur la relaxation des espèces *cis* vers **CC-*tt***. En effet, alors que l'on retrouve 100% du produit **CC-*tt*** de départ au bout de 3 heures dans le chloroforme, des dizaines d'heures sont nécessaires dans l'acétonitrile. Cet effet a également déjà été rencontré dans le cas des Box Simples (chapitre 1), pour lesquelles la forme fermée *cis* était bien plus stable dans l'acétonitrile que dans le chloroforme.

## 2.7 Fermeture des états ouverts *cis* - Cycles de conversion

Dans les parties précédentes, nous avons démontré que les états de la BiBox-Phé où les deux jonctions éthyléniques se trouvaient en isomérisation *trans* (**CC-*tt*** et **OO-*tt***) étaient commutables photochimiquement sous irradiation à 436 nm. On obtenait alors une espèce intermédiaire *trans-cis* qui commutait également pour donner l'état symétrique *cis-cis*. Ces mécanismes sont valables que les entités Box soient toutes deux ouvertes ou fermées. Dans cette partie, nous allons déterminer si les espèces *cis* sont également commutables chimiquement, en particulier si les espèces **OO-*tc*** et **OO-*cc*** peuvent être refermées en leur équivalent **CC-*tc*** et **CC-*cc***.

Une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile a été préparée. Comme déjà démontré, le spectre RMN <sup>1</sup>H de cette solution montre la présence de l'état **CC-*tt*** (Figure 3-26) qui après ajout d'un excès de TFA se convertit à 100% en **OO-*tt***. Un mélange de **OO-*tt***, **OO-*tc*** et **OO-*cc*** est obtenu après 5

minutes d'irradiation à 436 nm, auquel on ajoute alors des vapeurs de triéthylamine en excès. La solution se décolore et le spectre RMN de cette solution montre la présence de trois espèces dont les signaux caractéristiques ont déjà été décrits plus tôt. On trouve alors la forme fermée-fermée de la BiBox-Phé-H sous ses trois isoméries possibles, **CC-tt**, **CC-tc** et **CC-cc**. Les espèces *cis* obtenues par irradiation en forme ouverte ont donc été refermées par l'ajout de la triéthylamine. Thermiquement, on a vu que les espèces **CC-tc** et **CC-cc** n'étaient pas stables et relaxaient très lentement vers **CC-tt**, ce qui permet de clore un cycle de conversion. Ce cycle fait intervenir 6 états de la BiBox en utilisant seulement 2 stimuli, lesquels sont la modulation du pH et l'irradiation à 436 nm.

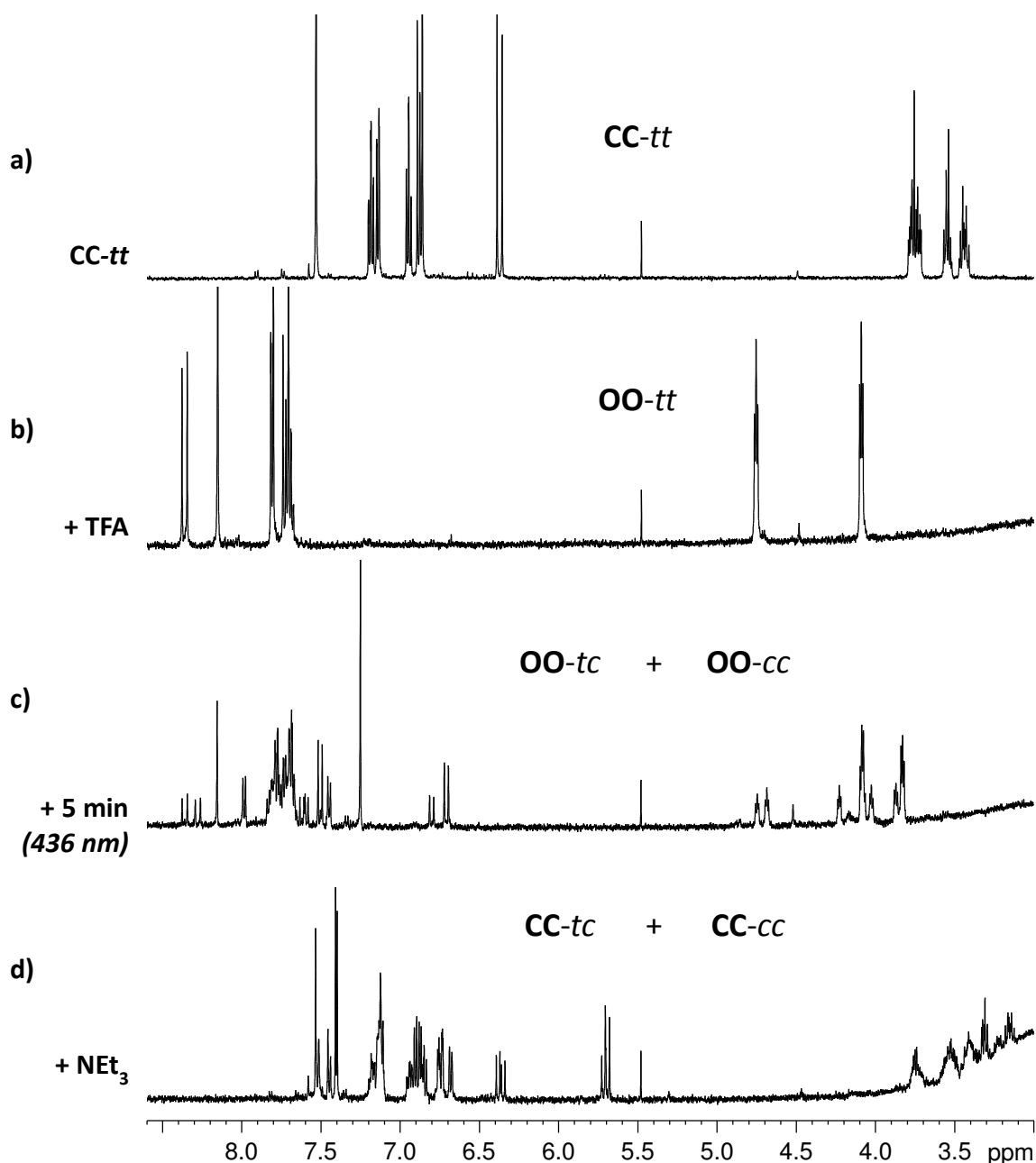


Figure 3-26: Spectres RMN <sup>1</sup>H d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile soumise à différents stimuli. (a) **CC-tt** en solution de départ, (b) après ajout de TFA donne **OO-tt**, (c) après 5 minutes d'irradiation à 436 nm donne un mélange de **OO-tc** et **OO-cc** et (d) donne **CC-tc** et **CC-cc** après ajout de triéthylamine – 0°C

En réalisant la même expérience avec un suivi par spectroscopie UV-Visible, on obtient les trois signatures spectrales présentées en Figure 3-27). D'une solution de BiBox-Phé-H ( $1,6 \cdot 10^{-5} \text{M}$  - Acétonitrile) en forme **CC-tt** (ligne noire continue), on ajoute un excès d'acide trifluoroacétique (1) afin d'obtenir l'état **OO-tt** (ligne grise continue). A l'état photostationnaire sous irradiation à 436 nm (2), on isomériser les jonctions éthyléniques ce qui mène à un mélange de **OO-tc** et **OO-cc** (ligne grise en pointillés). Après ajout d'un excès de base (3), les espèces ouvertes en isomérisation *cis* se referment en **CC-tc** et **CC-cc** (ligne noire en pointillés) qui peuvent retourner thermiquement vers **CC-tt** (4).

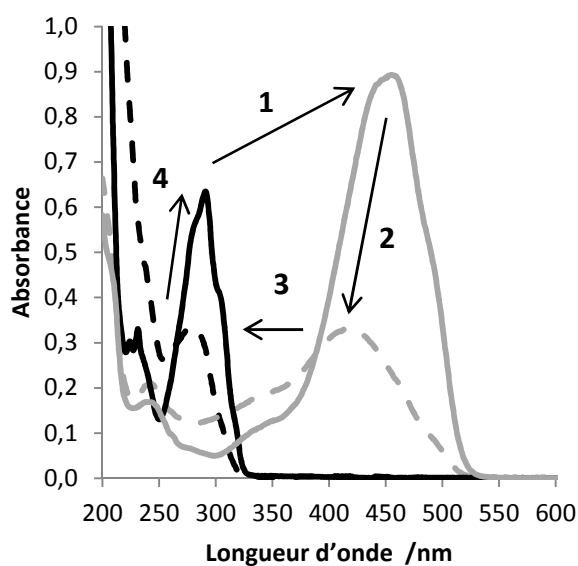


Figure 3-27: Spectre UV-Visible d'une solution de BiBox-Phé-H dans l'acétonitrile suite à différents stimuli. De la forme **CC-tt** de départ, on obtient **OO-tt** en ajoutant un excès de TFA (1) qui s'isomériser en **OO-tc** et **OO-cc** sous irradiation à 436 nm (2). En ajoutant un excès de triéthylamine (3), on referme ces espèces en **CC-tc** et **CC-cc**, qui peuvent lentement relaxer thermiquement (4) vers **CC-tt**.  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{M} - 20^\circ \text{C}$

Ce cycle nous permet d'avoir accès à l'allure du spectre des espèces *cis* en isomérisation fermée (**CC-tc** et **CC-cc** – ligne noire en pointillés), qui se caractérise alors par une absorbance bien plus faible que l'isomère **CC-tt**. On observe en effet une bande deux fois moins intense que pour l'état de départ. Cette bande est également décalée vers les plus courtes longueurs d'onde, avec un maximum autour de 280 nm.

Un comportement similaire avait été observé dans le cas des Box Simples, où la bande d'absorption de la forme fermée *cis* était moins intense et démontrait un décalage hypsochrome de 3 nm. Dans le cas de la BiBox-Phé, l'isomérisation des deux jonctions éthyléniques permet d'accentuer la perte d'absorbance et le décalage vers les plus courtes longueurs d'onde.

### 3 BIBOX AVEC JONCTION BITHIOPHENE (BIBOX-BITHIO)

#### 3.1 Spectres RMN et UV-Vis des BiBox-Bithio

Les composés BiBox-Bithio se présentent sous la forme d'une poudre jaune à orangée qui donne une solution jaune pâle dans l'acétonitrile. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des BiBox-Bithio-H, -Me et -F dans ce solvant deutéré sont reportés en Figure 3-28. On y observe la présence d'un seul état de la BiBox, dont les signaux sont, dans le cas de la BiBox-Bithio-H :

- deux singulets intégrant pour 6 protons chacun dans la région aliphatique à 1,42 et 1,15 ppm, caractéristiques des méthyls 7 et 8 non isochrones
- un ensemble de 4 multiplets non résolus entre 3,3 et 3,9 ppm intégrant pour 2 protons chacun, indiquant un cycle oxazolidine fermé
- deux doublets vinyliques intégrant pour deux protons chacun à 6,15 et 6,99 ppm et avec une constante de couplage commune de 15,7 Hz, ce qui implique la présence de jonctions éthyléniques en isomérisation *trans*
- 4 signaux aromatiques dont deux doublets dédoublés et deux triplets dédoublés caractéristiques des protons 1 à 4 de la fonction indole
- deux doublets à 7,01 et 7,18 ppm intégrant pour deux protons chacun avec une constante de couplage de 3,8 Hz, attribués respectivement aux protons du pont bithiophène en positions 11 et 12

Ces signaux caractérisent une BiBox-Bithio dont la structure est symétrique par rapport au pont bithiophène. La constante de couplage des protons vinyliques prouvent l'isomérisation *trans* des jonctions éthyléniques, et les multiplets complexes se trouvant entre 3,3 et 3,9 ppm indiquent que les fonctions Box sont en forme fermée. Ainsi, l'état de la BiBox-Bithio à l'équilibre en solution est **CC-*tt*** (Closed-Closed *trans-trans*).

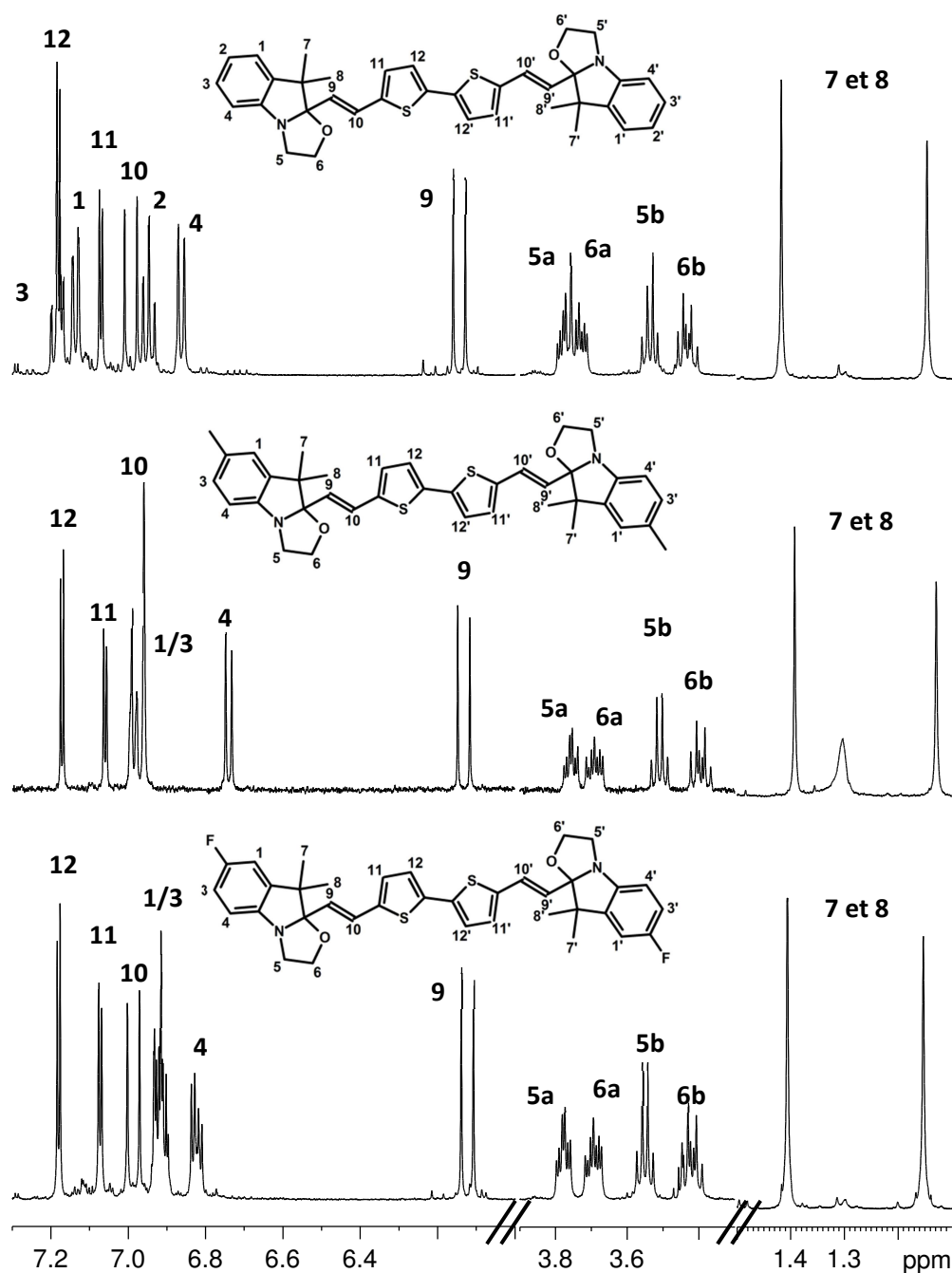


Figure 3-28 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de solutions de BiBox-Bithio-H, -Me et -F dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  – 20°C

Tout comme pour les BiBox-Phé, la BiBox-Bithio peut potentiellement être commutée par ouverture d'une ou de deux fonctions Box ou par isomérisation d'une ou de deux jonctions éthyléniques. Pour la suite, les états non symétriques avec une seule Box ouverte et/ou une seule double liaison en isomérisation *cis* seront caractérisés par un nombre plus important de signaux. La constante de couplage des doublets vinyliques nous informera sur l'isomérisation *trans* ou *cis* des jonctions éthyléniques, tandis que des triplets résolus entre 4 et 5 ppm et l'isochronie des méthyles 7 et 8 indiqueront la présence d'entité Box ouverte.

Par spectroscopie UV-Visible ( $C \# 1.10^{-5}\text{M}$ ) les BiBox-Bithio en forme **CC-*tt*** absorbent majoritairement entre 300 et 420 nm, ce qui explique leur couleur jaune en solution (Figure 3-29). Le maximum d'absorption des bandes majoritaires se trouve à 377, 384 et 362 nm respectivement pour les BiBox-



Bithio-H, -Me et -F. Quelle que soit la BiBox considérée, une structure vibronique prononcée est observée.

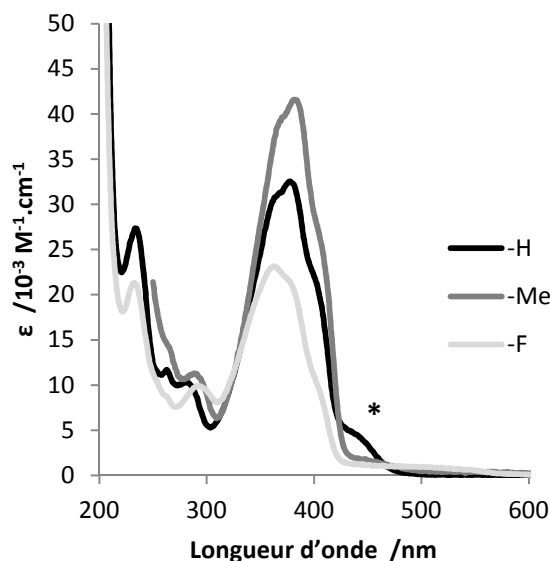


Figure 3-29: Spectres d'absorption des BiBox-Bithio-H, -Me et -F dans l'acétonitrile. (\*) Impuretés

## 3.2 Effet de la présence d'acide ou d'oxydant

### 3.2.1 Suivi par RMN

Afin de suivre l'effet de la modulation du pH ou de la présence d'oxydant, le dosage de solutions par de l'acide (DCl) et de l'oxydant ( $\text{NOSbF}_6$ ) a été réalisé. Le protocole expérimental utilisé est le même que dans le cas des BiBox-Phé (Partie 2.2.1). Tout comme ces derniers, les BiBox-Bithio sont peu solubles dans l'acétonitrile. Des solutions saturées de BiBox-Bithio sont donc préparées dans l'acétonitrile- $d_3$  et leur concentration déterminée par RMN grâce à la méthode ERETIC. Des solutions titrantes de DCl et de  $\text{NOSbF}_6$  sont également réalisées en fonction de cette concentration, pour que 50  $\mu\text{L}$  de celles-ci correspondent à 1,0 équivalent molaire des solutions de BiBox. On ajoute successivement des volumes de 25  $\mu\text{L}$  (0,5 eq.) de solution titrante dans le tube RMN contenant la solution de BiBox, et un spectre est acquis entre chaque ajout afin de suivre l'évolution de l'échantillon. Les spectres RMN correspondants se trouvent en Figure 3-30 et Figure 3-31 pour la BiBox-Bithio-H et respectivement en Figure 3-32 et Figure 3-33 pour les BiBox-Bithio-Me et -F.

Dès les premiers ajouts de DCl ou  $\text{NOSbF}_6$ , la solution jaune au départ contenant du **CC-*tt***, vire au rose-violet. Les signaux RMN de la forme **CC-*tt*** disparaissent au profit d'un premier ensemble de signaux.

En prenant pour exemple la BiBox-Bithio-H dosée à l'acide, on observe :

- quatre doublets vinyliques dont une première paire a une constante de couplage de 15,6 Hz et résonnent à 7,05 et 6,28 ppm. La deuxième paire est à 8,41 et 7,40 ppm, avec une constante de couplage de 15,9 Hz. Les deux jonctions éthyléniques correspondantes sont donc en isomérisation *trans*.
- deux triplets à 4,66 et 4,02 ppm caractéristiques d'une fonction Box ouverte.

- des multiplets non résolus 3,3 et 3,9 ppm, caractéristiques d'une fonction Box fermée.
- trois singulets dans la région aliphatique dont deux à 1,43 et 1,16 ppm intégrant pour 3 protons, et le dernier pour 6 protons à 1,83 ppm ce qui indique à nouveau la présence d'une fonction Box ouverte et la seconde fermée.
- quatre doublets thiophéniques, dont deux couplant à 3,8 Hz à un déplacement chimique de 7,47 et 7,18 ppm (positions 11' et 12'), les deux autres à 8,08 et 7,49 ppm pour une constante de couplage de 4,0 Hz (positions 11 et 12).

D'après ces signaux, l'espèce obtenue au début du dosage (< 1,0 eq.) possède une fonction Box en forme ouverte et une autre en forme fermée, tandis que les jonctions éthyléniques sont toutes deux en isomérisation *trans*, soit l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Bithio.

Lorsque le volume de solution titrante ajoutée est supérieur à 1,0 eq., la solution prend une couleur noire teintée de violet-bleu et les signaux de l'espèce intermédiaire **OC-*tt*** diminuent, menant à l'apparition d'une nouvelle forme, caractérisée par un spectre RMN relativement simple. En particulier, pour la BiBox-Bithio-H dosée avec DCI :

- deux doublets vinyliques à 8,43 et 7,67 ppm avec une constante de couplage de 15,8 Hz, indiquant des jonctions éthyléniques en isomérisation *trans*.
- deux doublets thiophéniques intégrant pour deux protons chacun à 8,27 et 7,67 ppm, indiquant une structure symétrique.
- deux triplets à 4,04 et 4,74 ppm caractéristiques de fonctions Box ouvertes
- un singulet intégrant pour 12 protons à 1,84 ppm, indiquant également l'ouverture des fonctions Box.

Cette nouvelle forme possède alors deux fonctions Box ouvertes ainsi que deux jonctions éthyléniques en isomérisation *trans*. On attribue alors ces signaux à l'état **OO-*tt*** de la BiBox-Bithio. Les deux entités Box s'ouvrent donc successivement au fur et à mesure de l'ajout d'acide ou d'oxydant, tout comme dans le cas de la BiBox-Phé. Les mêmes états et le même mécanisme ont été observés pour les BiBox-Bithio-Me et -F que ce soit par dosage à l'acide ou à l'oxydant.

En ajoutant des vapeurs de triéthylamine, la solution se décolore et on retrouve le spectre de la forme **CC-*tt***, ce qui indique que le système est commutable dans le sens de l'ouverture par ajout d'acide ou d'oxydant, et refermable par ajout de base.

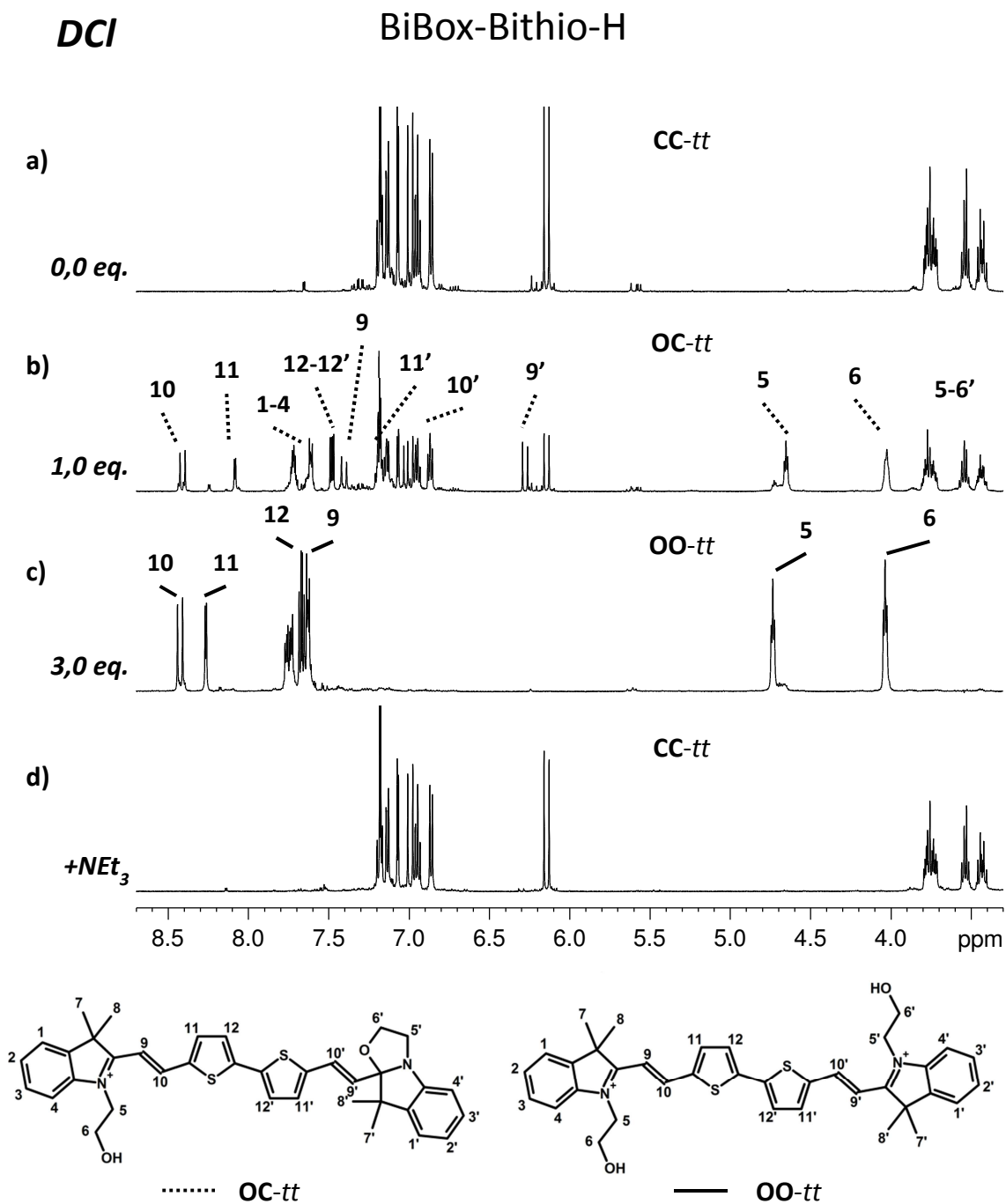


Figure 3-30: Spectre RMN <sup>1</sup>H d'une solution de BiBox-Bithio-H dans l'acétonitrile-d<sub>3</sub> lors du dosage à l'acide (DCI). 20°C – 1,92 mM

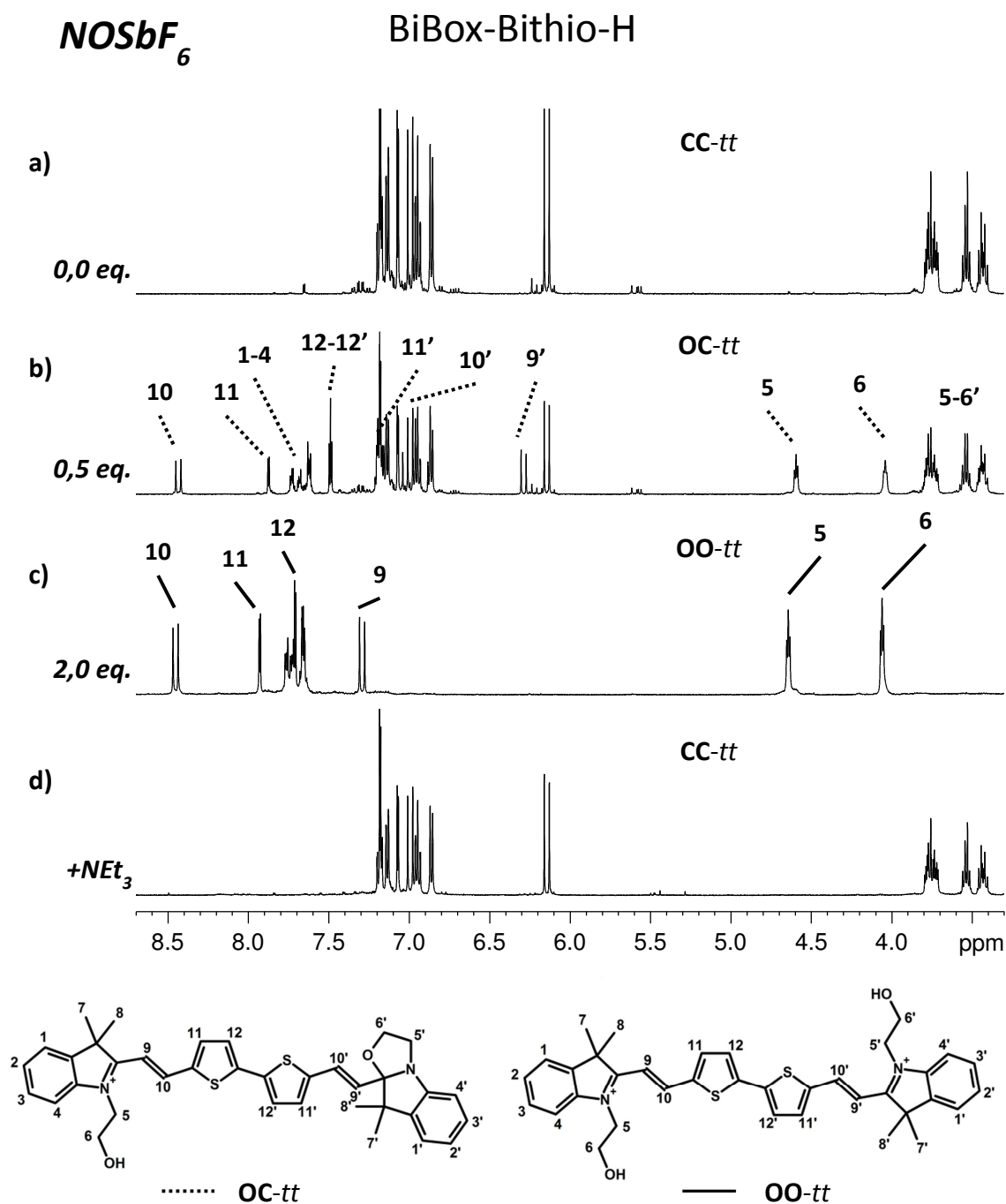


Figure 3-31: Spectres RMN <sup>1</sup>H d'une solution de BiBox-Bithio-H dans l'acétonitrile-d<sub>3</sub> lors du dosage à l'oxydant (*NOSbF<sub>6</sub>*).  
20°C – 1,92 mM

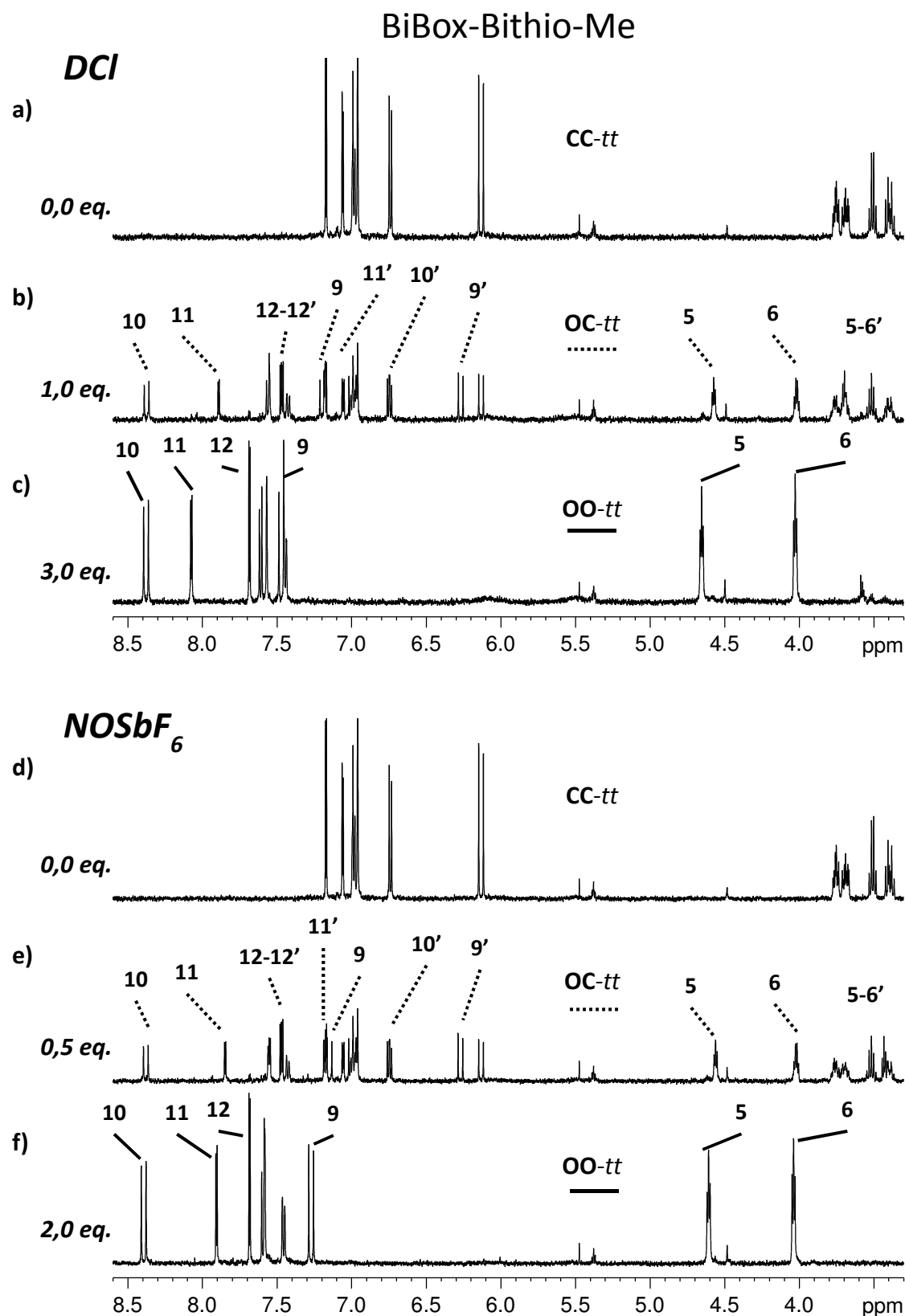


Figure 3-32: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  lors du dosage à l'acide (DCI - haut) et à l'oxydant ( $\text{NOSbF}_6$  - bas).  $20^\circ\text{C}$  - 0,18 mM

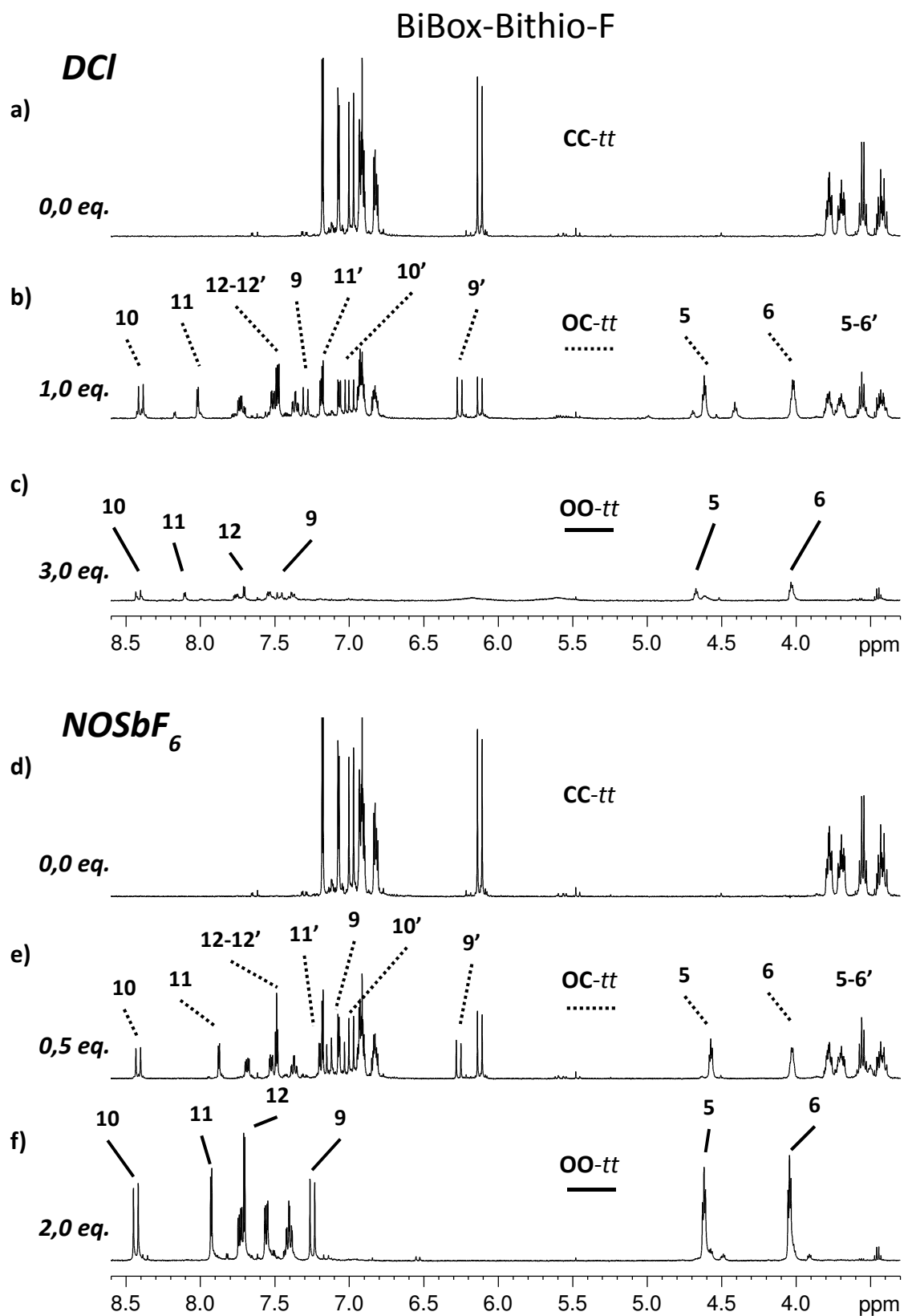


Figure 3-33: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Bithio-F dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$  lors du dosage à l'acide (DCI - haut) et à l'oxydant ( $\text{NOSbF}_6$  - bas).  $20^\circ\text{C}$  - 1,15 mM

A partir des spectres RMN pris au cours du dosage, on déduit la concentration des espèces **CC-*tt***, **OC-*tt*** et **OO-*tt*** en intégrant leurs signaux caractéristiques. Afin de ne pas tenir compte de l'augmentation du volume  $V$  dû à l'ajout de solutions titrantes, les valeurs d'intégration sont multipliées par ce volume. En traçant l'évolution de ces quantités en fonction de la quantité d'espèce titrante ajoutée on obtient les graphes présentés en Figure 3-34.

On remarque que la somme des quantités d'espèces BiBox reste globalement constante durant le dosage, que cela soit à l'acide ou au  $\text{NOSbF}_6$ , à l'exception de la BiBox-Bithio-F où la quantité de produit en solution diminue drastiquement après 2,0 eq. suite à la précipitation de l'échantillon. Pour tous les autres cas, la conversion est alors totale après 2,0 équivalents pour le dosage à l'oxydant, et autour de 3,0 équivalents pour le dosage à l'acide. On explique cette différence par l'évaporation de  $\text{DCI}$  au cours de la préparation des solutions titrantes qui diminue ainsi la concentration de celles-ci.

La quantité maximum de l'espèce intermédiaire **OC-*tt*** est obtenue autour de 1,5 et 1,0 eq. respectivement pour le dosage au  $\text{NOSbF}_6$  et à l'acide. A ce stade du dosage, on obtient 60 à 70% de cet état, tandis que **CC-*tt*** et **OO-*tt*** se trouvent à des concentrations très similaires l'une de l'autre. Ceci montre alors l'ouverture séquentielle des BiBox-Bithio soit en modulant le pH ou le caractère oxydant de la solution.

### 3.2.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible des BiBox-Bithio

Des expériences similaires ont été réalisées avec un suivi par spectroscopie UV-Vis. Pour cela, des solutions diluées (autour de  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) de ces composés ont été préparées dans l'acétonitrile ainsi que des solutions titrantes appropriées. Un spectre d'absorption est enregistré entre chaque ajout de ces solutions (Figure 3-35).

La forme **CC-*tt*** de départ absorbe dans le violet jusque 420 nm environ, ce qui rend la solution jaune claire. Que la solution soit titrée par acide ou par oxydant, une bande d'allure gaussienne centrée autour de 530 à 540 nm apparaît et la solution se colore en rose dès les premiers ajouts de solution titrante. Cette première bande est attribuée à l'espèce **OC-*tt*** qui absorbe dans le visible du fait de la présence d'une fonction Box ouverte. De plus, cet état est majoritaire jusqu'à 1,0 équivalent comme démontré par RMN en Partie 3.2.1. Après 1,0 équivalent, la bande principale se décale vers le rouge. Après un certain nombre d'ajout, l'allure du spectre n'évolue plus en dehors de l'effet de la dilution. A ce stade, la solution a une teinte bleu-violette et on obtient une bande d'absorption majoritaire large centrée autour de 560 nm, avec un épaulement discret après 600 nm que l'on attribue à l'état **OO-*tt*** de la BiBox-Bithio. Cette espèce absorbe alors sur une large portion du domaine visible, à partir de 650 nm, ce qui explique la teinte bleue très sombre observée pour des solutions plus concentrées par RMN.

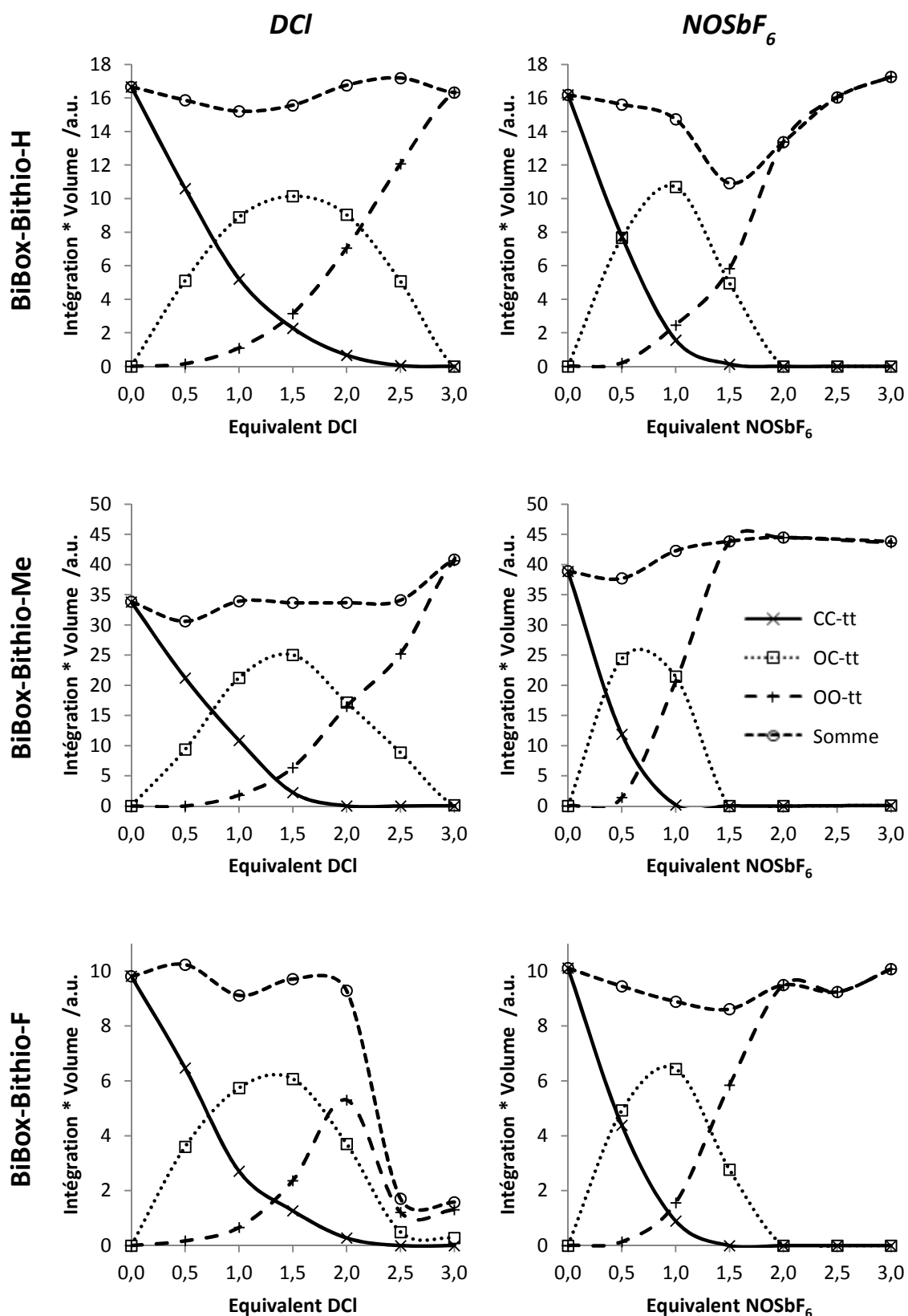


Figure 3-34: Evolution des quantités de CC-tt, OC-tt et OO-tt en fonction des quantités d'acide (DCI – gauche) ou d'oxydant (NOSbF<sub>6</sub> - droite) ajouté lors du dosage des solutions de BiBox-Bithio-H, -Me et -F. (x) CC-tt, (□) OC-tt, (+) OO-tt et (o) somme des quantités des trois états.



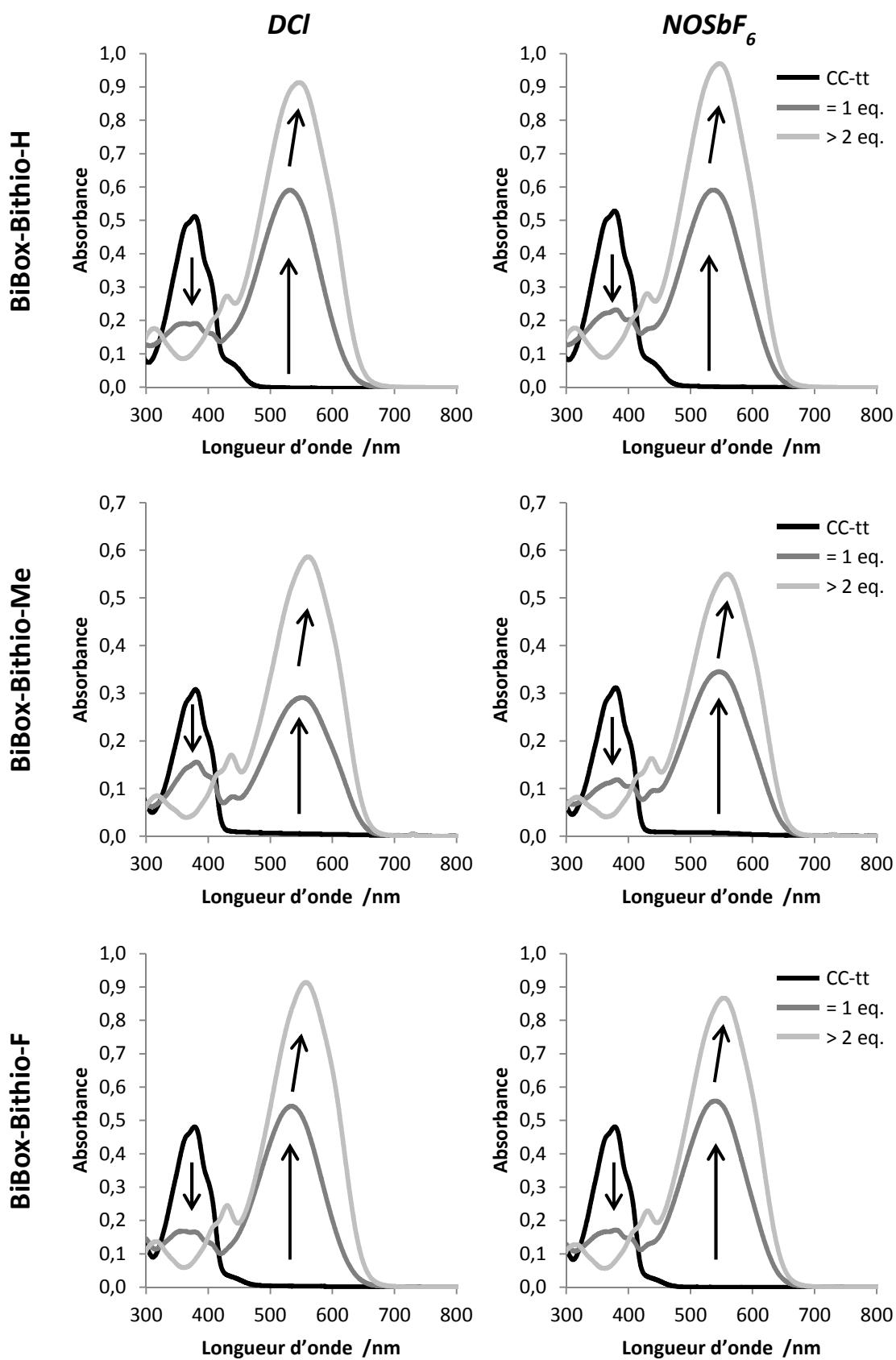


Figure 3-35: Spectres UV-Vis de solutions de BiBox-Bithio-H, -Me et -F dans l'acétonitrile lors des dosages à l'acide (gauche) et à l'oxydant (droite). 20°C – à 0,9, 1,2 et 1,2.10<sup>-5</sup>M respectivement

### 3.3 Irradiation à 365 nm de la forme **CC-*tt*** dans le chloroforme

Après avoir commuté chimiquement les composés BiBox-Bithio, l'effet d'une irradiation lumineuse à différentes longueurs d'onde a été étudié. Comme vu dans les parties précédentes, la forme **CC-*tt*** des BiBox-Bithio absorbe dans l'UV avec un maximum d'absorption situé entre 360 et 380 nm selon la substitution de la fonction Box. Ainsi, la première longueur d'onde d'excitation sélectionnée est 365 nm.

#### 3.3.1 Suivi par RMN

La solubilité des BiBox-Bithio en forme fermée (**CC-*tt***) étant limitée dans l'acétonitrile, l'expérience qui suit est réalisée dans le chloroforme-*d*. Une solution de BiBox-Bithio-Me à 2,4 mM a été préparée dans ce solvant. L'échantillon est placé sous le faisceau d'une lampe filtrée à 365 nm pendant plusieurs séances d'irradiation successives et des spectres RMN  $^1\text{H}$  sont acquis afin de suivre l'évolution des espèces en solution.

Dès les premières minutes d'irradiation, la solution se colore en rose clair, ce qui s'accompagne de modifications de l'allure du spectre RMN de la solution. Les signaux de la forme **CC-*tt*** de départ diminuent en effet conjointement avec l'apparition de nouveaux signaux. On distingue deux ensembles de résonances dont un augmente jusqu'à environ 20 minutes d'irradiation (environ 20%) avant de diminuer par la suite, tandis que le second augmente continuellement le long des séances d'irradiation jusqu'à environ 20% donnant à la solution une teinte violet sombre (Figure 3-36).

Parmi les signaux du premier ensemble, on distingue :

- deux doublets vinyliques à 6,98 et 6,09 ppm, avec une constante de couplage de 15,8 Hz, caractéristique d'une jonction éthylénique en isomérisation *trans*
- deux autres doublets à 6,70 et 5,46 ppm avec une constante de couplage de 13,0 Hz, indiquant la présence d'une double liaison *cis*
- deux paires de singulets dans la région aliphatique intégrant pour 3 protons chacun à 1,45 - 1,19 ppm et 1,53 - 1,24 ppm, ce qui implique la fermeture des deux fonctions Box de la molécule

Ces signaux mettent en évidence la présence de l'état **CC-*tc*** de la BiBox-Bithio.

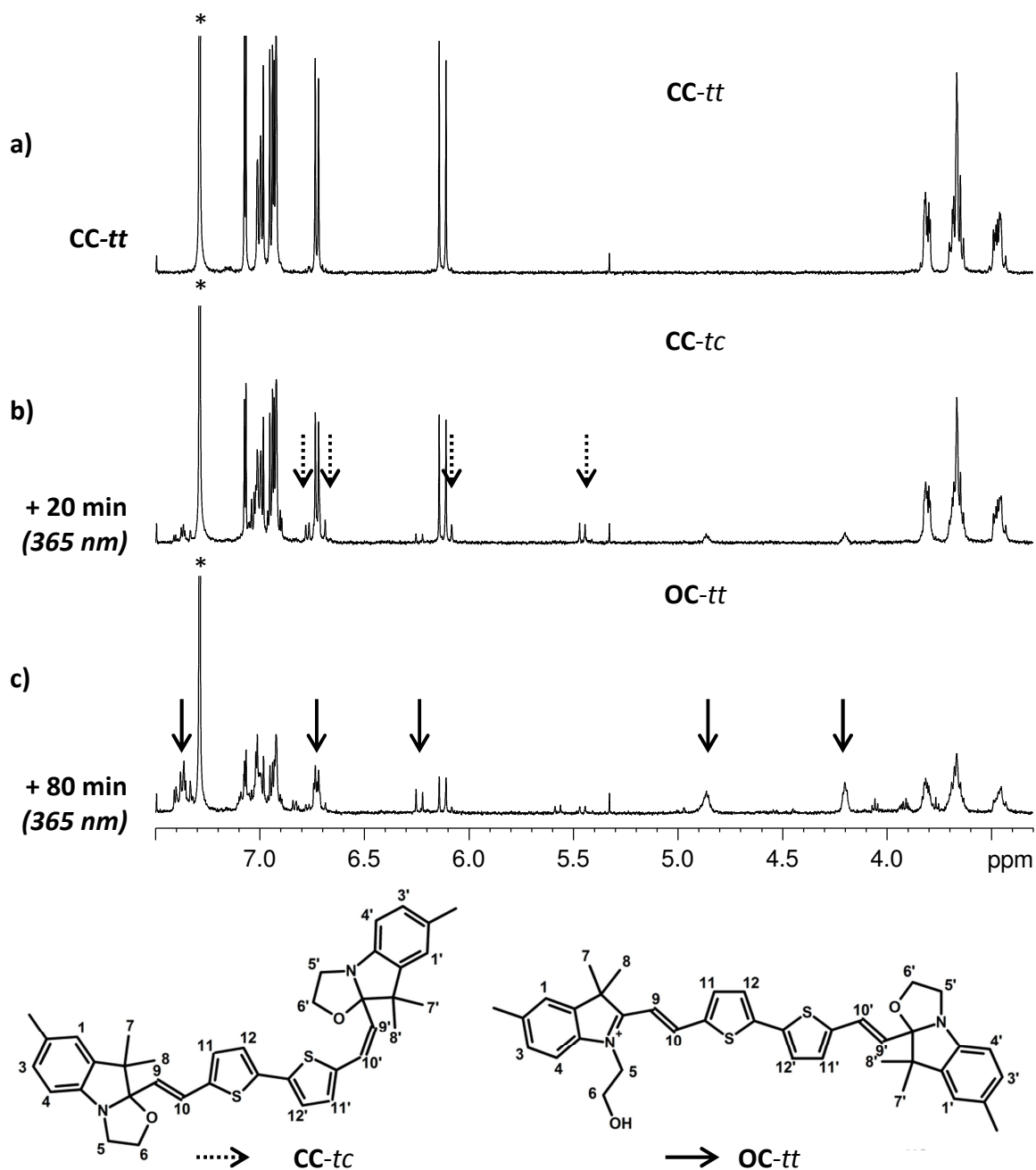


Figure 3-36: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme sous irradiation à 365 nm. (\*) Chloroforme - 20°C

Pour le deuxième ensemble de signaux, on observe :

- deux triplets à 4,87 et 4,20 ppm intégrant pour deux protons chacun, signes de l'ouverture d'une fonction Box
- trois singulets dans la région aliphatique, dont deux à 1,46 et 1,20 ppm intégrant pour 3 protons chacun et un plus déblindé à 1,82 ppm intégrant pour 6 protons. Les déplacements chimiques et l'intégration caractérisent une espèce avec une fonction Box ouverte et la deuxième fermée.

- deux doublets à 6,98 et 6,10 ppm et deux autres à 8,13 et 8,06 ppm, tous avec une constante de couplage de 15,8 Hz indiquent deux jonctions éthyléniques en isomérisation *trans*, proches d'une Box fermée et d'une Box ouverte, respectivement.

Ainsi, l'espèce correspondant à ces signaux est **OC-tt**.

En reportant l'intégration des signaux caractéristiques des espèces **CC-tt**, **CC-tc** et **OC-tt** en fonction du temps d'irradiation, on obtient la cinétique de photoconversion sous irradiation à 365 nm en Figure 3-37. On remarque dans un premier temps que la somme des trois espèces BiBox-Bithio en solution décroît au cours de l'irradiation, ce qui traduit en fait une précipitation importante des formes ouvertes de la BiBox-Bithio (**OC-tt** et potentiellement **OO-tt**). En effet, au fur et à mesure de l'irradiation, un dépôt violet foncé est observé sur les parois du tube RMN, spécifiquement dans la zone irradiée de l'échantillon. Les états **OC-tt** et **OO-tt** de la BiBox-Bithio sont faiblement solubles dans le chloroforme et précipitent au cours de leur formation.

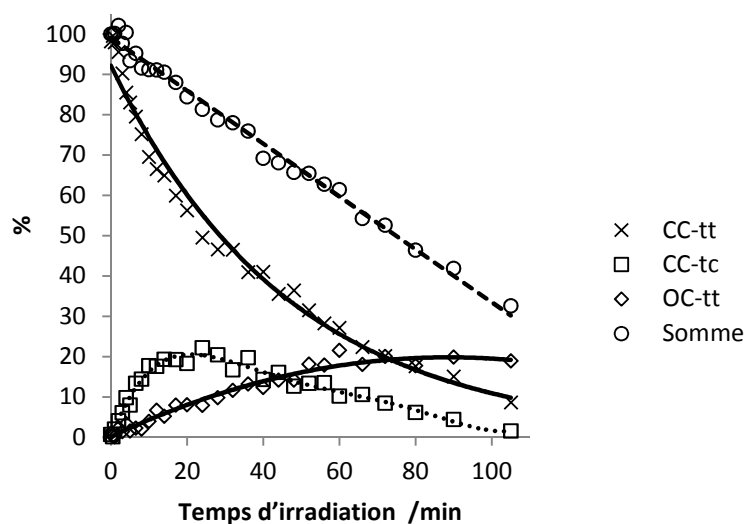


Figure 3-37: Suivi cinétique des quantités de de **CC-tt**, **CC-tc** et **OC-tt** sous irradiation à 365 nm dans le chloroforme - (x) **CC-tt**, (□) **CC-tc**, (◇) **OC-tt** et (o) somme

### 3.3.2 Suivi par spectroscopie UV-Vis

Une solution diluée ( $0,8 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ) de BiBox-Bithio-Me a été irradiée à 365 nm, *in situ* et suivie par UV-Vis (Figure 3-38).

La solution se colore en violet au fur et à mesure de l'irradiation, avec une bande d'absorption centrée autour de 560 nm, d'allure gaussienne, qui apparaît dès le début de l'irradiation tandis que la bande caractéristique de **CC-tt** à 390 nm décroît. Des temps d'irradiation très longs sont nécessaires pour atteindre un état photostationnaire (3 heures d'exposition à 365 nm). Par analogie avec les résultats obtenus par RMN, on attribue cette bande à 560 nm à la forme **OC-tt** de la BiBox-Bithio-Me. La conversion photochimique observée ici correspond alors à l'ouverture d'une fonction Box, soit la réaction **CC-tt** → **OC-tt**. L'isomérisation **CC-tt** → **CC-tc** n'est pas observée. Un point isobestique est présent jusqu'à 2,5 heures d'irradiation environ, ce qui indique un processus de conversion entre deux espèces seulement. Après 2,5 heures d'irradiation, on remarque une fuite du point isobestique

ainsi qu'un décalage de la bande à 560 nm vers le bleu, attribué à l'isomérisation d'une des jonctions éthyléniques de la forme **OC-*tt*** produisant soit de l'isomère **OC-*tc*** ou **OC-*ct***. Après plus de 3 heures d'irradiation, la bande d'absorption de **CC-*tt*** de départ a disparu, et il ne reste que celle de **OC-*tt***. La source lumineuse est alors coupée et la bande d'absorption principale évolue à l'obscurité, ce qui peut s'expliquer par le retour thermique rapide des espèces *cis* (**OC-*tc*** ou **OC-*ct***) vers **OC-*tt***.

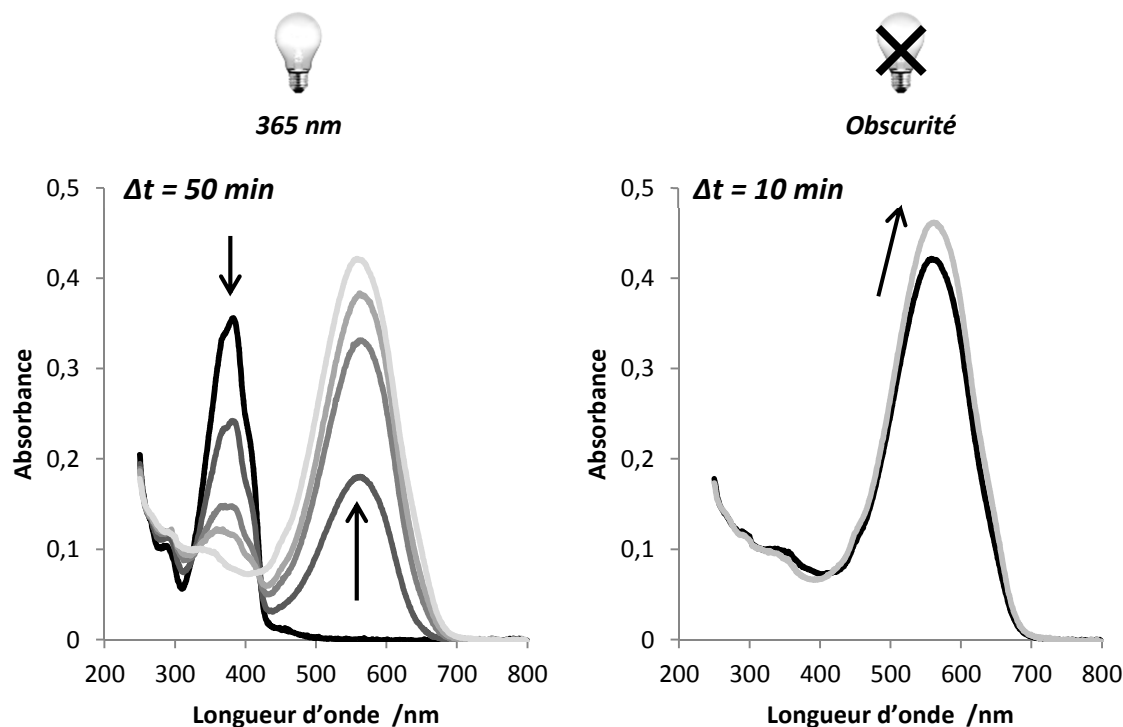


Figure 3-38: (gauche) spectre d'absorption d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme sous irradiation à 365 nm. Temps entre deux spectres 50 minutes. (droite) évolution du spectre une fois l'irradiation stoppée.

Deux épaulements caractéristiques sont également observés sur le spectre final après irradiation, à 450 et 630 nm. Nous verrons par la suite que ceux-ci correspondent à la forme **OO-*tt*** de la BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme. Une faible quantité de BiBox avec deux fonctions Box ouvertes semble donc avoir été formée sous irradiation à 365 nm dans ces conditions. A la concentration utilisée ici, aucune précipitation n'est observée.

### 3.4 Irradiation à 436 nm de la forme **CC-*tt*** dans le chloroforme

Dans le chapitre 1, il a été montré que les Box Simples sous l'état *Closed-trans* (**Ct**) pouvaient être isomérisées en état *Closed-cis* (**Cc**) sous irradiation à 436 nm malgré le fait que celles-ci n'absorbent pas à cette longueur d'onde. On explique ce processus par un équilibre entre formes ouvertes et formes fermées permettant d'obtenir de l'isomère **Cc** *via* l'isomérisation photochimique *trans-cis* en forme ouverte (**Ot** → **Oc**). Nous allons déterminer ici si un tel mécanisme peut s'appliquer au système BiBox-Bithio tout comme la BiBox-Phé (voir Partie 2.6 de ce chapitre), permettant d'isomériser une ou plusieurs jonctions éthyléniques de la forme **CC-*tt***. En Partie 3.1 de ce chapitre, il a été vu que les BiBox-Bithio en forme **CC-*tt*** n'absorbent pas à 436 nm et cette longueur d'onde est retenue pour les séances d'irradiation.

### 3.4.1 Caractérisation des espèces produites photochimiquement par RMN

Une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme-d (plus soluble) à 1,6 mM a été irradiée à 436 nm à plusieurs reprises et suivie par RMN  $^1\text{H}$  (Figure 3-39).

Dès les premières minutes d'irradiation, les signaux de la forme **CC-*tt*** de départ décroissent de 25%, simultanément avec l'apparition de nouvelles résonances:

- deux doublets vinyliques à 6,70 et 5,46 ppm avec une constante de couplage de 13,2 Hz indiquant l'isomérisation en *cis* d'une jonction éthylénique (9' et 10')
- deux autres doublets du même type à 6,97 et 6,10 ppm couplant à 15,8 Hz, caractérisant une double liaison en isomérisation *trans* (9 et 10)
- quatre singulets dans la région aliphatique intégrant pour trois protons chacun dont deux à 1,45 et 1,18 ppm (7 et 8) et deux autres plus déblindés à 1,53 et 1,24 ppm (7' et 8')
- des multiplets non résolus entre 3,3 et 3,9 ppm, caractéristiques de fonctions Box en forme fermée

La structure de cette espèce comprend donc deux fonctions Box en forme fermée, une double liaison en isomérisation *trans* et l'autre en *cis*, ce qui correspond à l'état **CC-*tc*** de la BiBox-Bithio.

En poursuivant l'irradiation, les signaux de **CC-*tc*** diminuent et les signaux d'une troisième forme apparaissent :

- quatre doublets vinyliques d'une constante de couplage de 13,0 Hz. Ces doublets sont très proches deux à deux, et on trouve deux de ces doublets à 6,68 ppm et les deux suivants à 5,44 et 5,42 ppm. Ces signaux indiquent la présence de deux jonctions éthyléniques en isomérisation *cis*
- deux singulets larges dans la région aliphatique à 1,52 et 1,22 ppm, d'où on déduit la présence de deux fonctions Box fermées. La largeur de ces signaux est due à la présence de deux singulets à des déplacements chimiques très proches. La structure comprend donc bien deux double liaisons *cis*, deux fonctions Box fermées, mais les protons de part et d'autre de la molécule ne sont pas isochrones.

Les signaux de cette espèce sont donc attribués à l'état fermé-fermé et doublement isomérisé en *cis* **CC-*cc*** de la BiBox-Bithio.

Durant l'irradiation, la solution se colore également légèrement en violet et de faibles quantités de forme **OC-*tt*** apparaissent. Le spectre RMN de cette espèce dans le chloroforme a déjà été décrit en Partie 3.3.1.

En définitive, l'irradiation à 436 nm de la BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme mène à l'isomérisation successive des deux jonctions éthyléniques en *cis*, ce qui forme dans un premier temps l'état intermédiaire **CC-*tc*** puis **CC-*cc***. Cette réaction se fait également en parallèle de l'ouverture d'une des deux fonctions Box formant l'état **OC-*tt*** en petites quantités. Tout comme dans les cas précédents, la BiBox-Bithio-H n'absorbe pas à 436 nm, et l'isomérisation des jonctions éthyléniques doit donc se faire *via* des formes ouvertes en équilibre.

Lorsque l'irradiation est coupée, les espèces **CC-*tc*** et **CC-*cc*** disparaissent lentement au profit de **CC-*tt***.

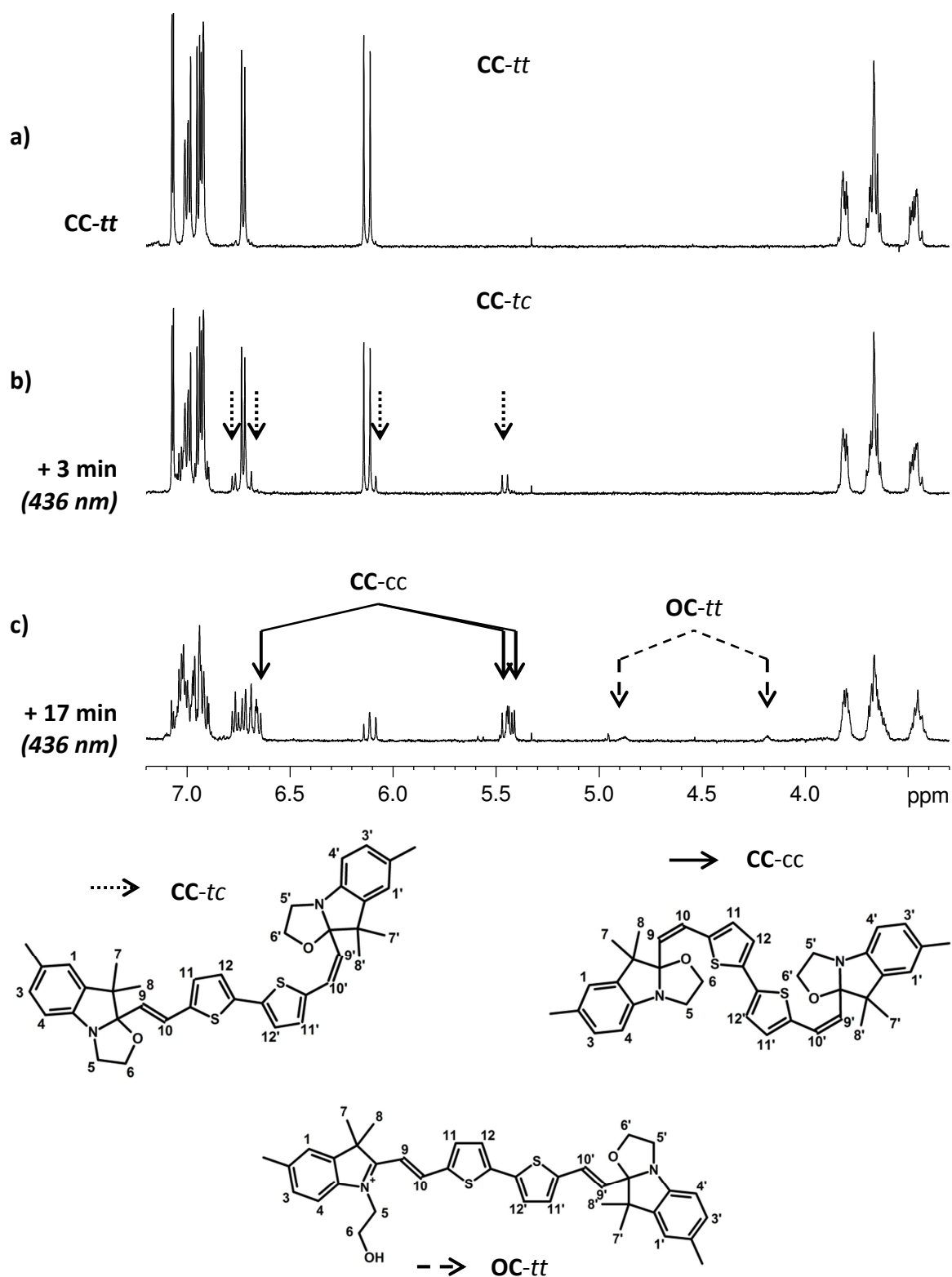


Figure 3-39: Spectres RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme (1,6 mM) avant (a) et après (b,c) 3 et 17 minutes d'irradiation à 436 nm

### 3.4.2 Suivi cinétique par RMN sous irradiation et relaxation thermique

L'évolution des signaux sous irradiation à 436 nm et pendant la relaxation thermique à l'obscurité permet de tracer les graphes de la Figure 3-40.

95% du **CC-tt** de départ sont consommés en 17 minutes d'irradiation, formant ainsi majoritairement du **CC-tc** (40%) et du **CC-cc** (50%). La forme **OC-tt** est présente à environ 5% à l'issue de l'irradiation. La somme des quantités de ces espèces demeure constante le temps de l'irradiation, ce qui indique bien un mécanisme sans dégradation.

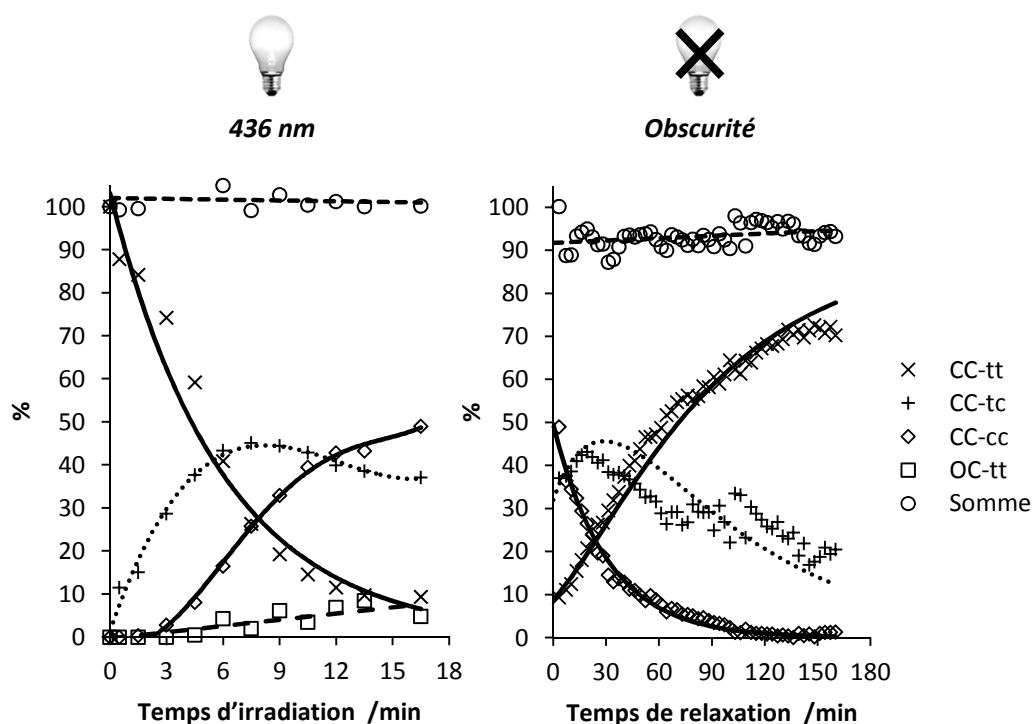


Figure 3-40: Suivi cinétique des états **CC-tt** (x), **CC-tc** (+), **CC-cc** (◊) et **OC-tt** (◻) sous irradiation à 436 nm (gauche) et lors de la relaxation thermique à l'obscurité (droite) – BiBox-Bithio-Me à 1,6 mM dans le chloroforme – 20°C

A l'obscurité, la concentration de **CC-cc** suit une évolution monoexponentielle décroissante, tandis que celle de l'état intermédiaire **CC-tc** augmente pendant la première demi-heure de relaxation avant de diminuer. A nouveau, la somme des quantités de chaque espèce reste constante au cours du temps, on n'observe donc ni précipitation ni dégradation du produit. Quant à la concentration en **OC-tt**, celle-ci reste constante au cours de la relaxation thermique, c'est pourquoi elle n'est pas reportée en Figure 3-40. Un modèle cinétique du type **CC-cc** → **CC-tc** → **CC-tt** est ajusté aux concentrations selon la même méthode que celle développée en Partie 2.4.1.2 de ce chapitre. On observe que le modèle ne représente pas au mieux l'évolution des concentrations de **CC-tc** et **CC-tt**, ce qui est attribué à une possible interférence de la présence de l'espèce **OC-tt** qui est en équilibre avec **CC-tt**. De plus, les valeurs expérimentales mesurées sont assez bruitées car mesurées sur des signaux très proches en fréquences. On estime néanmoins les constantes de vitesse des réactions **CC-cc** → **CC-tc** et **CC-tc** → **CC-tt** respectivement à  $k_1 = 5,46 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 2,31 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .



### 3.5 Irradiation dans le visible de la forme **OO-tt** dans le chloroforme

En Partie 2.4, il a été montré que l'irradiation de la BiBox-Phé-H en forme **OO-tt** sur sa bande d'absorption majoritaire dans le visible menait à l'isomérisation séquentielle des jonctions éthyléniques, menant aux espèces **OO-tc** et **OO-cc**. Nous allons dans cette Partie déterminer si le même mécanisme photochimique peut s'appliquer au cas des BiBox-Bithio.

#### 3.5.1 Suivi par RMN

##### 3.5.1.1 Caractérisation des espèces produites sous irradiation à 546 nm par RMN

Dans un premier temps, un excès de vapeur de TFA a été ajouté à une solution à 1,6 mM de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme dans le but d'obtenir 100% de forme **OO-tt**. Dans le cas des BiBox-Bithio-H et -F, le produit précipite spontanément même à de plus faibles concentrations, formant des paillettes sombres sur les parois du tube RMN. Pour la BiBox-Bithio-Me, la solubilité reste acceptable dans ces conditions et comme nous le verrons plus tard (Partie 3.5.2), la bande d'absorption principale de la forme **OO-tt** se situe autour de 560 nm. C'est pourquoi une longueur d'onde excitatrice de 546 nm a été sélectionnée afin d'étudier les propriétés de commutation de cette espèce.

Ainsi, tout comme précédemment, l'échantillon de BiBox-Bithio-Me subit des séances d'irradiation successives sous le faisceau d'une lampe filtrée à 546 nm et le suivi est d'abord réalisé par RMN. Pendant l'irradiation, la couleur de la solution tourne du bleu sombre à un rose moins opaque et en quelques minutes d'irradiation (Figure 3-41), un état photostationnaire est atteint. A ce stade, l'intensité des signaux du **OO-tt** de départ a diminué d'environ un tiers, et les signaux de deux nouvelles formes apparaissent.

La première forme qui apparaît est en plus grande quantité et les signaux caractéristiques de celle-ci sont :

- deux doublets vinyliques dont un à 8,11 ppm d'une constante de couplage de 16,0 Hz (*trans*) et deux autres dont un à 6,45 ppm couplant à 12,9 Hz (*cis*)
- quatre triplets à 4,72 , 4,57 , 4,19 et 4,13 ppm indiquant deux fonctions Box en forme ouverte
- deux singulets à 1,80 et 1,70 ppm intégrant pour 6 protons chacun

On attribue ces signaux à la forme intermédiaire **OO-tc** de la BiBox-Bithio-Me, pour laquelle les deux fonctions Box sont ouvertes et une des deux jonctions éthyléniques est en isomérisation *cis*.

La deuxième forme produite photochimiquement possède une structure symétrique, et donc un spectre plus simple, dont les résonances principales sont :

- deux doublets dont un à 6,37 ppm d'une constante de couplage de 12,8 Hz (*cis*)
- deux triplets à 4,48 et 4,01 ppm, caractéristique de fonctions Box ouvertes
- un singulet dans la région aliphatique à 1,68 ppm

Ces signaux correspondent donc à l'état **OO-cc** de la BiBox-Bithio.

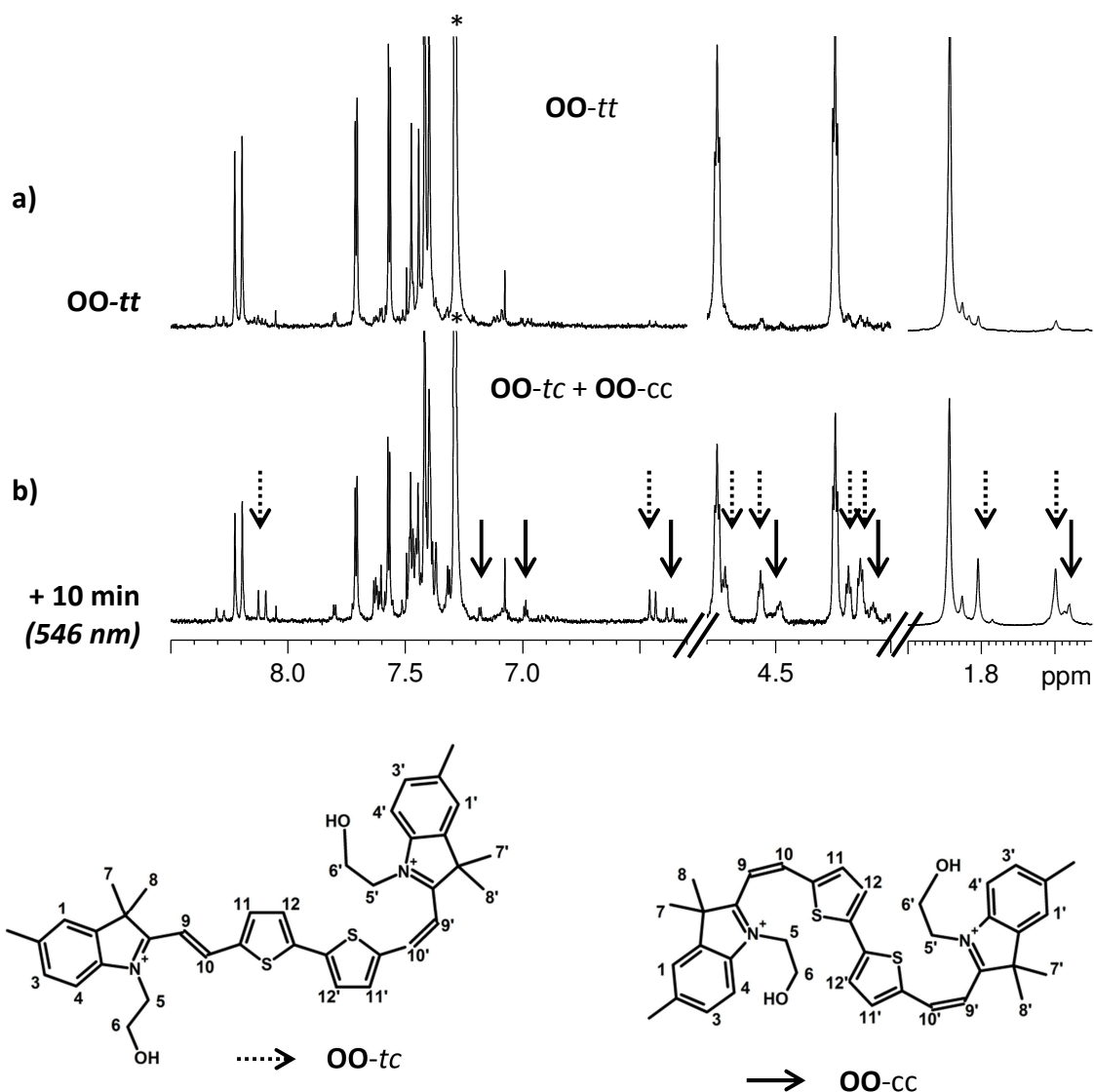


Figure 3-41: Spectre RMN  $^1\text{H}$  d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme ( $1,6 \text{ mM}$ ) en présence d'un excès de TFA (a) puis après 10 minutes d'irradiation à  $546 \text{ nm}$  (b) – (\*) chloroforme -  $20^\circ\text{C}$

Le mécanisme observé ici est alors équivalent à celui vu dans le cas de la BiBox-Phé (Partie 2.4.1.2). L'irradiation de la forme **OO-tt** sur sa bande d'absorption principale permet l'isomérisation séquentielle des jonctions éthyléniques. Les espèces **OO-tc** et **OO-cc** ainsi formées ne sont pas stables thermiquement et retournent spontanément à l'état **OO-tt** de départ.

### 3.5.1.2 Suivi cinétique sous irradiation à $546 \text{ nm}$ et relaxation thermique

Le suivi cinétique a ici été réalisé par intégration des triplets caractéristiques de chacune des espèces en présence au cours de l'irradiation ou de la relaxation thermique (Figure 3-42). On observe alors qu'un état photostationnaire est atteint dès 5 minutes d'irradiation avec 30 % du **OO-tt** de départ converti vers environ 25 % de **OO-tc** et environ 5 % de **OO-cc**. L'irradiation à  $546 \text{ nm}$  de la BiBox-Bithio-Me mène alors principalement à l'isomérisation d'une jonction éthylénique.

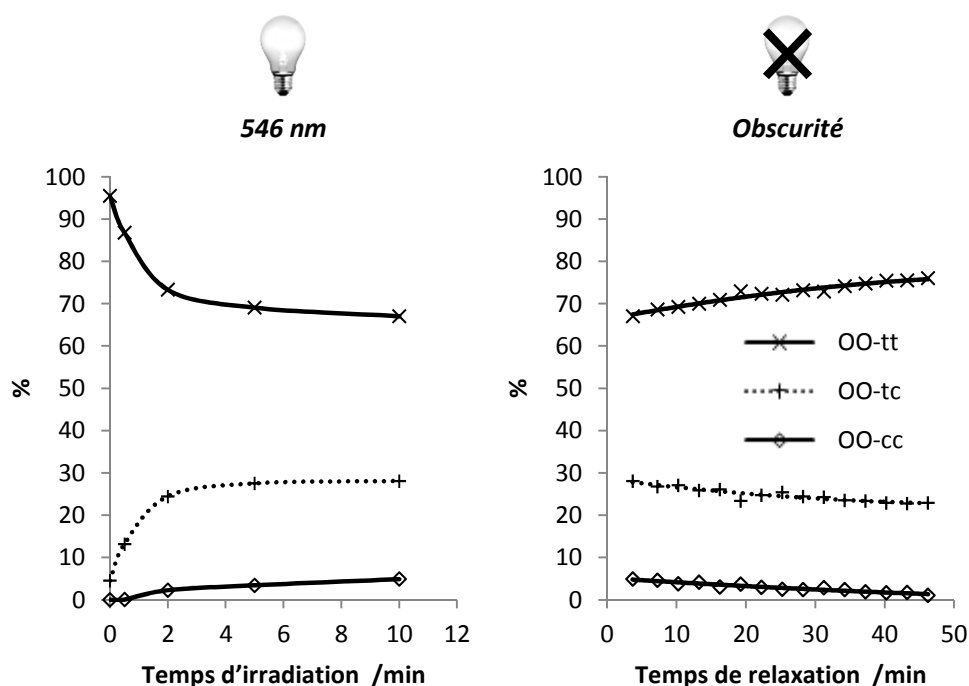


Figure 3-42: Suivi cinétique de l'irradiation à 546 nm (gauche) d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme et de la relaxation thermique en suivant (droite) - 20°C

Lorsque l'irradiation est coupée, le retour thermique de **OO-tc** et **OO-cc** vers **OO-tt** est relativement lent. En effet, la quantité de **OO-tt** n'a augmenté que de 10% en 50 minutes de relaxation. Une relaxation bien plus longue est alors nécessaire pour ajuster un modèle cinétique de manière fiable.

### 3.5.1.3 Influence de la longueur d'onde excitatrice (irradiation à 577 nm)

Les taux de conversion en espèces *cis* étant assez faibles, une autre longueur d'onde d'irradiation a été testée. La même solution que précédemment a donc été irradiée consécutivement à 577 nm, ce qui se rapproche davantage du maximum d'absorption de la forme **OO-tt**. Les photoproduits sont bien les mêmes que sous irradiation à 546 nm : **OO-tc** et **OO-cc** (Partie 3.5.1.1) et la cinétique de photoconversion est reportée en Figure 3-43.

On observe alors que l'état photostationnaire est également atteint en 5 minutes d'irradiation, et que des taux de conversion plus importants sont obtenus. En effet, 50% du **OO-tt** de départ est converti en 40% de **OO-tc** et 10% de **OO-cc**.

La relaxation thermique est ensuite suivie, et un modèle cinétique de type **OO-cc** → **OO-tc** → **OO-tt** est ajusté à l'évolution des concentrations de ces espèces. Des constantes de vitesse  $k_1 = 2,49 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 1,07 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ont été estimées respectivement pour les réactions **OO-cc** → **OO-tc** et **OO-tc** → **OO-tt**. Ces constantes sont du même ordre de grandeur que ce qui a été trouvé pour la BiBox-Bithio-Me en forme fermée dans le chloroforme (Partie 3.4.2).

On voit donc ici que l'on peut moduler les quantités d'espèces *cis* formées photochimiquement en variant la longueur d'onde sélectionnée pour l'irradiation, tout comme ce qui a été vu avec la BiBox-Phé.

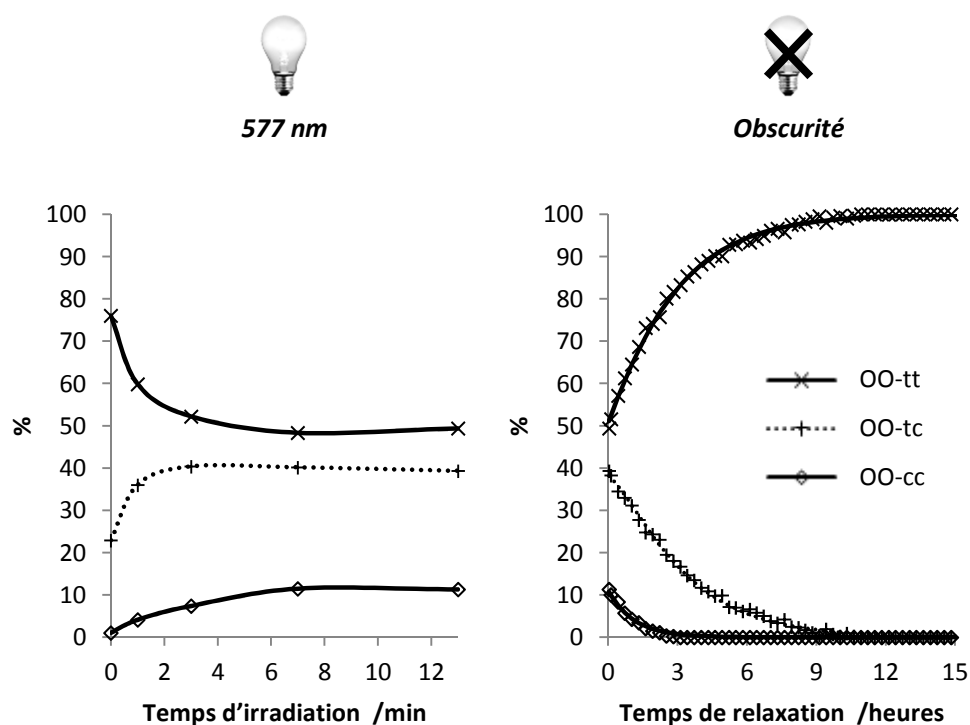


Figure 3-43: Suivi cinétique de l'irradiation à 577 nm (gauche) d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme et de la relaxation thermique en suivant (droite) - 20°C

### 3.5.2 Suivi par spectroscopie UV-Visible

Une expérience équivalente a été menée avec un suivi par spectroscopie UV-Visible afin de déterminer la signature spectrale des espèces **OO-tc** et **OO-cc**. Une solution à  $0,8 \cdot 10^{-5}$  M de BiBox-Bithio-Me a été préparée dans le chloroforme à laquelle on ajoute un excès de TFA. Cet échantillon (cuve quartz – 1 cm) est ensuite soumis à différentes longueurs d'onde d'irradiation (577, 546 et 436 nm) puis la relaxation thermique a été enregistrée (Figure 3-44).

Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, moins de deux minutes sont nécessaires pour atteindre un état photostationnaire sous irradiation. Les spectres d'absorption obtenus à ce stade en irradiant à 577 et 546 nm sont très similaires. On observe une perte significative de l'absorbance de la solution, passant de 0,8-0,9 à moins de 0,2 pour l'absorption principale. De même, un décalage de 60 et 20 nm vers le bleu est observé pour la position de cette bande respectivement sous irradiation à 577 et 546 nm. L'irradiation à 577 nm convertit donc davantage de **OO-tt** en isomères *cis* qu'à 546 nm. Comme attendu, les espèces **OO-tc** et **OO-cc** absorbent plus bas en longueur d'onde que l'espèce **OO-tt** et avec un coefficient d'absorption molaire bien plus faible. Ceci explique alors la perte d'opacité et le changement de teinte de la solution pendant l'irradiation qui passait d'un bleu sombre à un rose-violet.

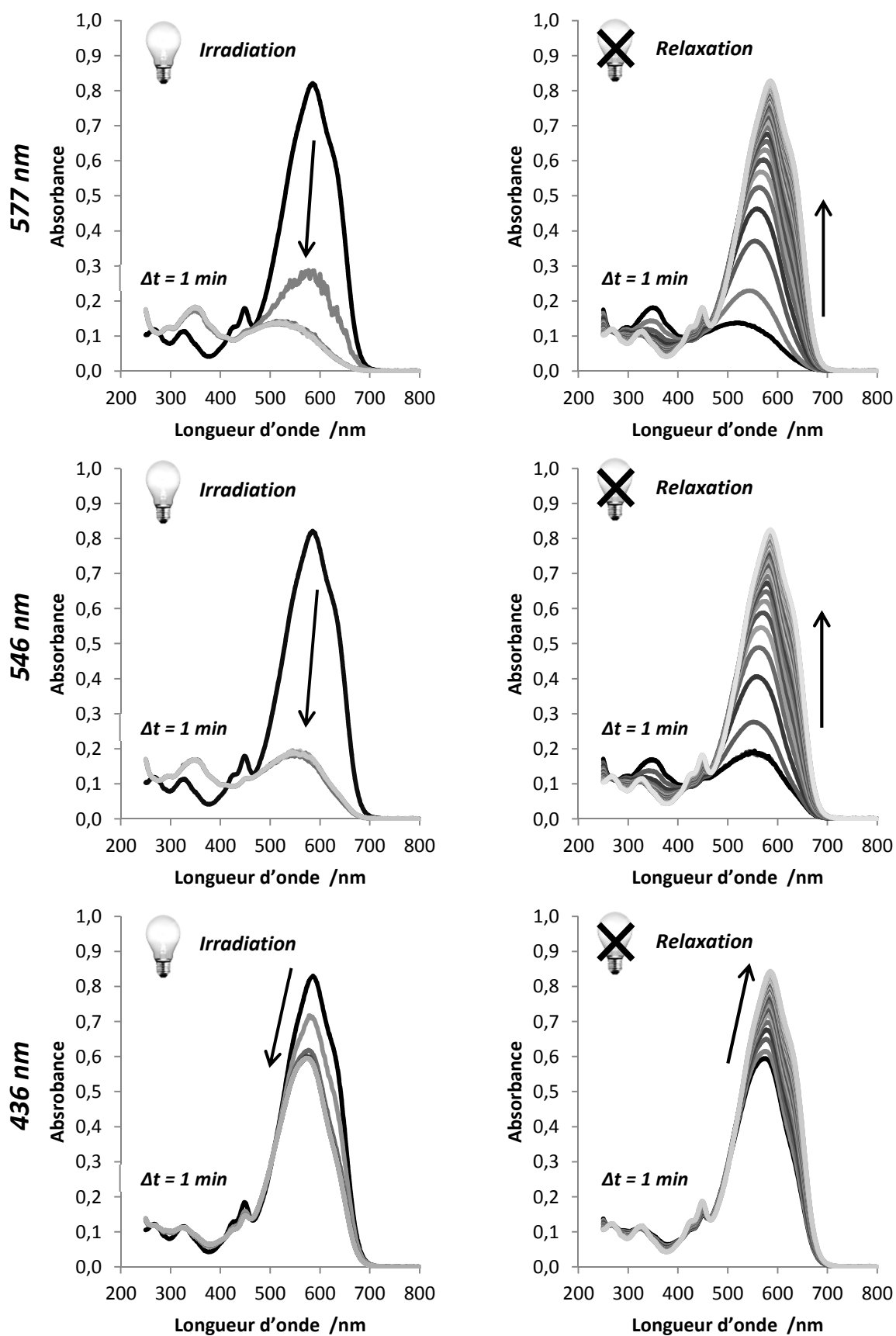


Figure 3-44: Spectres d'absorption d'une solution de BiBox-Bithio-Me dans le chloroforme ( $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ) sous irradiation à 577, 546 et 436 nm puis son évolution à l'obscurité

Sous irradiation à 436 nm, le spectre d'absorption de la solution est bien moins affecté que dans les cas précédents, car cette longueur d'onde est loin du maximum d'absorption de **OO-tt**.

Lorsque la source d'irradiation est coupée, la bande d'absorption principale croît rapidement et on recouvre le spectre d'origine de la forme **OO-tt** en une trentaine de minutes. A nouveau, on observe de grandes différences de vitesse de réaction entre ce qui est observé par RMN et par spectroscopie UV-Visible, ce qui est également attribué à la différence de concentration entre les deux méthodes.

## 4 ETUDE THEORIQUE DES COMPOSES BIBOX

Des calculs de chimie quantique ont été réalisés sur les systèmes BiBox dans le cadre des méthodes DFT et TD-DFT en tirant profit de l'étude théorique réalisée sur les Box Simples en chapitre 2. La même procédure sera appliquée à ces systèmes, ce qui comprend donc : (1) l'optimisation de la géométrie des différents états (2) la description de leurs structures électroniques et (3) l'étude de leurs propriétés spectroscopiques. Afin de reproduire fidèlement les spectres d'absorption de ces espèces, une étape supplémentaire à notre approche est nécessaire et consiste à modéliser le couplage vibronique, en particulier dans le cas des états fermés-fermés. Pour les systèmes BiBox, seuls les spectres d'absorption des espèces fermée-fermée (**CC-*tt***), intermédiaire (**OC-*tt***) et ouverte-ouverte (**OO-*tt***) en isomérisation *trans-trans* ont été déterminés (parties 2.2.3 et 3.2.2 du présent chapitre). Pour ces raisons, notre étude sera ici restreinte à ces trois états, de même que nous limitons ces travaux aux systèmes BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-H.

### 4.1 Cas de la BiBox-Phé-H

#### 4.1.1 Optimisation de la géométrie

Les calculs d'optimisation de la géométrie des systèmes BiBox emploient la même procédure que celle utilisée en chapitre 2 et sont effectués dans le cadre de la DFT avec le couple fonctionnelle/base BP86/TZVP. Afin de réaliser efficacement cette étape, le pont aromatique divinyle-benzène est d'abord considéré de manière isolée afin de déterminer la conformation la plus stable, suite à quoi les fonctions Box seront alors introduites. Un calcul de fréquences vibrationnelles est réalisé à l'issue de la phase d'optimisation afin de s'assurer de la convergence vers un minimum d'énergie. Ceci permet également de calculer les énergies libres de Gibbs des différents conformères et d'en déduire l'espèce la plus stable.

##### 4.1.1.1 Conformations du pont divinyle-benzène

Le pont aromatique constitué d'un centre benzène portant deux jonctions éthyléniques en position para possède deux conformations stables qui vont être optimisées en isomérisation *trans*. Ces deux conformères s'obtiennent par rotation d'une des doubles liaisons selon l'angle  $\alpha$ , comme détaillé en Figure 3-45. On appelle *syn* le conformère pour lequel les deux jonctions pointent dans la même direction et *anti* dans le cas de directions opposées.

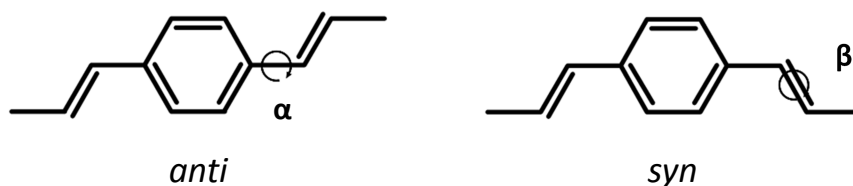


Figure 3-45: Structure des conformations *syn* et *anti* du pont aromatique divinyle-benzène

L'optimisation de géométrie de ces deux conformères converge vers des minima d'énergie se traduisant par une absence de fréquence imaginaire. Dans les deux cas, la structure de ces deux

conformations est parfaitement planaire avec les angles  $\alpha$  et  $\beta$  égaux à  $180^\circ$  dans le cas du conformère *anti* et  $\alpha = 0^\circ$  et  $\beta = 180^\circ$  pour le conformère *syn* (Figure 3-46).

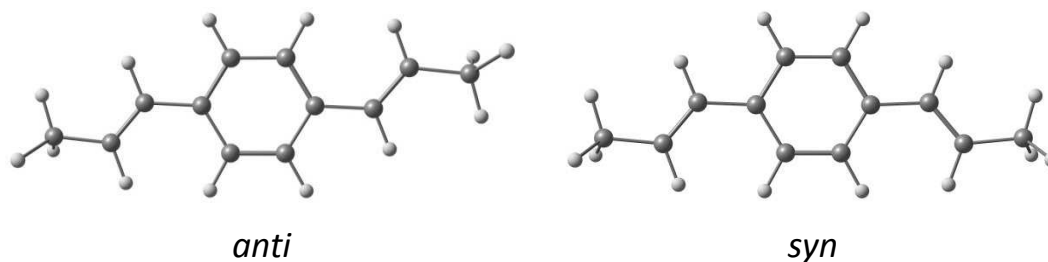


Figure 3-46: Structure optimisée des conformères *anti* et *syn* du pont aromatique divinyle-benzène

Le calcul de fréquences vibrationnelles permet d'obtenir les énergies libres de Gibbs des différents conformères ainsi que leur population à l'équilibre thermodynamique (Tableau 3-3). Un écart énergétique inférieur à  $0,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  est alors trouvé entre les conformations *anti* et *syn* ce qui se situe en-dessous de la précision généralement admise dans ce type de calculs DFT<sup>13</sup>. On peut tout de même en déduire que les potentiels effets de répulsion ou de stabilisation électronique du nuage  $\pi$  conjugué sont ici négligeables. Dans tous les cas, la conformation *anti* sera retenue pour l'étude conformationnelle du système BiBox-Phé-H.

Conformation	Isomérie	G <i>Ha</i>	G <sub>rel</sub> <i>kcal.mol<sup>-1</sup></i>	Population %
<i>anti</i>	tt	-465,6477	0,00	64,7
<i>syn</i>		-465,6471	0,36	35,3

Tableau 3-3: Energies libres de Gibbs (absolues, G et relatives, G<sub>rel</sub>) et populations relatives (298,15 K) des deux conformères *anti* et *syn* du pont aromatique divinyle-benzène.

#### 4.1.1.2 Etat CC-tt de la BiBox-Phé-H

Deux fonctions Box sont substituées de part et d'autre du pont aromatique divinyle-benzène optimisé précédemment en conformation *anti*. Pour un sous-système Box/jonction-éthylénique donné, deux conformations stables sont envisageables selon l'orientation de la double liaison par rapport à la fonction Box comme vu en chapitre 2. On définit ainsi les conformères Z et E selon si la double liaison et l'oxygène du cycle oxazolidine pointent dans la même direction ou non (angle  $\omega$ ). Le système BiBox-Phé-H contenant deux fonctions Box, on obtient trois conformations possibles dont deux symétriques (Z-Z et E-E) et une intermédiaire (Z-E). La géométrie de ces trois conformères est optimisée par calculs DFT (BP86/TZVP) et les structures ainsi obtenues sont reportées en Figure 3-47.

Dans ces trois cas, on trouve que le pont divinyle-benzène est plan avec des angles  $\alpha$  et  $\beta$  égaux à  $180^\circ$ . A l'image de ce qui a été vu en chapitre 2, l'angle  $\omega$  prend des valeurs autour de  $+109^\circ$  pour les Box en conformation Z et  $-106^\circ$  pour la conformation E.



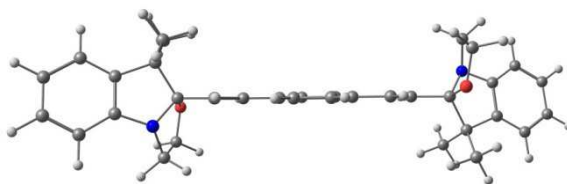
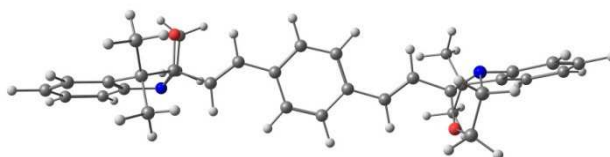
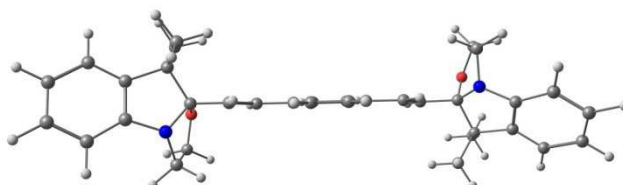
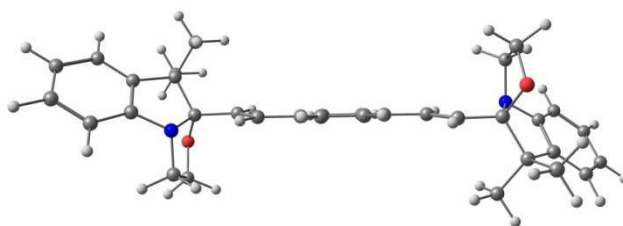
**BiBox-Phé-H****CC-*tt*****Z-Z****Z-E****E-E**

Figure 3-47: Structures optimisées des trois conformations possibles de la BiBox-Phé-H en forme CC-*tt*.

Les énergies de Gibbs de chaque conformère sont extraites des calculs de fréquences vibrationnelles et sont rapportées dans le Tableau 3-4.

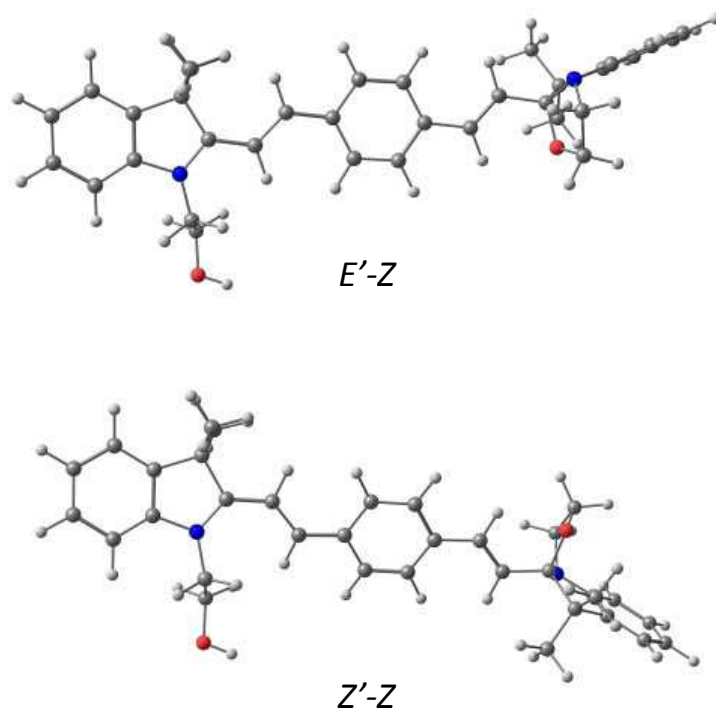
Conformation		G	G <sub>rel</sub>	Population
<i>Aromatique</i>	<i>Box</i>	<i>Ha</i>	<i>kcal.mol<sup>-1</sup></i>	%
	<b>Z-Z</b>	-1577,164	0,00	76,8
<i>anti</i>	<b>Z-E</b>	-1577,162	1,12	11,7
	<b>E-E</b>	-1577,162	1,12	11,5

Tableau 3-4: Energies libres de Gibbs (absolue (G) et relative (G<sub>rel</sub>)) et populations relatives (298,15 K) de la BiBox-Phé-H en forme CC-*tt* en fonction de la conformation des fonctions Box.

On remarque ainsi que l'introduction d'une fonction Box en conformation E (conformère Z-E) induit une déstabilisation énergétique d'environ 1,1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Pour la conformation E-E, l'énergie libre de Gibbs du système est très proche de celle du conformère intermédiaire Z-E. En se basant sur la population à l'équilibre thermodynamique, la proportion de conformation Z-Z est 7 fois plus importante. C'est pour cette raison que nous retiendrons cette géométrie pour les calculs de TDDFT que nous effectuerons à partir de la forme **CC-*tt***.

#### 4.1.1.3 Etat OC-*tt* de la BiBox-Phé-H

Par définition, l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H possède une fonction Box en forme fermée et la seconde en forme ouverte. Dans le but d'optimiser la géométrie de cet état, la structure de la Box fermée est gardée fixe en conformation Z qui a été démontrée comme étant plus stable. Il a été vu en chapitre 2 que, pour un système Box simple donné se trouvant en forme ouverte trans (**Ot**) et donc globalement planaire, on pouvait obtenir deux conformations E et Z stables selon l'orientation de la jonction vinylique par rapport à la Box. Sachant que, dans notre cas, une seule fonction Box est ouverte, l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H est optimisé dans deux conformations possibles : E'-Z et Z'-Z. La conformation dénotée d'un symbole prime (') fait alors référence au côté ouvert de la BiBox tandis que l'absence de symbole prime renvoie au côté fermé. Les structures ainsi optimisées sont représentées en Figure 3-48. Comme attendu, le conformère pour lequel la fonction Box ouverte est en conformation E (E'-Z) est planaire depuis l'indoline jusqu'au pont aromatique. A l'inverse, pour la conformation Z'-Z, les plans de la Box et du pont aromatique sont légèrement déviés comme en témoigne l'angle  $\omega'$  (équivalent de  $\omega$  du côté de la Box ouverte) d'une valeur de 163° (Tableau 3-5).

**BiBox-Phé-H****OC-*tt***Figure 3-48: Structures optimisées des deux conformères les plus stables pour l'état OC-*tt* de la BiBox-Phé-H.

A l'issue du calcul de fréquences vibrationnelles, on observe une différence d'énergie libre de Gibbs significative entre les conformères E'-Z et Z'-Z (Tableau 3-5). Le premier est en effet plus stable d'environ 2,8 kcal.mol<sup>-1</sup> que le second, ce qui le rend largement majoritaire en terme de population. Ainsi, nous retiendrons la conformation E'-Z pour les calculs de TD-DFT de la BiBox-Phé-H à l'état OC-*tt*.

Conformation		G	G <sub>rel</sub>	Population	α'	β'	ω'
<i>Box ouverte</i>	<i>Box fermée</i>	Ha	kcal.mol <sup>-1</sup>	%	°	°	°
E'	Z	-1577,560	0,00	99,1	179,31	179,35	0,06
Z'		-1577,556	2,76	0,9	173,58	178,46	163,30

Tableau 3-5: Energies libres de Gibbs (absolue (G) et relative (G<sub>rel</sub>)) populations relatives (298,15 K) et valeurs des angles de référence pour les différents conformères optimisés de la BiBox-Phé-H en forme OC-*tt*.**4.1.1.4 Etat OO-*tt* de la BiBox-Phé-H**

Contrairement aux calculs réalisés sur les états CC-*tt* et OC-*tt* de la BiBox-Phé-H, l'optimisation de la géométrie de cette forme n'a pas pu être menée à bien dans le cadre de cette étude. En effet, les géométries optimisées donnaient systématiquement lieu à un nombre important de fréquences négatives de valeur non négligeable suite aux calculs de fréquences vibrationnelles. En sachant que cette étape de calcul est cruciale pour la fiabilité des calculs de spectres d'absorption, en particulier lorsqu'il s'agit de reproduire la structure vibronique de celui-ci, l'étude théorique de l'état OO-*tt* de

la BiBox-Phé-H ne sera pas présentée ici. En chapitre 2, nous avons détaillé la difficulté inhérente à modéliser convenablement les composés Box en forme ouverte. Nous pouvons observer que la même problématique persiste pour la BiBox-Bithio-H. L'optimisation de géométrie et le calcul de fréquences avec des critères de convergence plus avancés, en utilisant une autre fonctionnelle (B3LYP<sup>14-16</sup>), en incluant les effets de solvant via le modèle COSMO<sup>17</sup> ou en prenant en compte les effets de dispersion (D3BJ<sup>18</sup>) n'ont pas permis de trouver un compromis permettant une comparaison rationnelle des systèmes BiBox (Phé-H et Bithio-H) entre eux pour la forme **OO-*tt***, ni avec les Box simples étudiées plus tôt.

#### 4.1.2 Structures électroniques et propriétés optiques

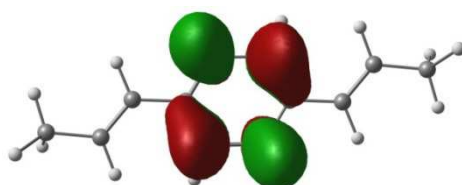
Lors de l'étude théorique des Box simples présentée en chapitre 2, il avait été démontré que la fonctionnelle CAM-B3LYP était la plus performante parmi celles testées pour reproduire les propriétés optiques à l'aide de calculs TDDFT. Celle-ci permettait en effet de modéliser le spectre d'absorption des molécules étudiées avec une erreur tout à fait acceptable à ce niveau de calcul. La même procédure a donc été appliquée aux systèmes BiBox-Phé-H en forme **CC-*tt*** et **OC-*tt*** ainsi qu'au pont divinyle-benzène étudié à titre de comparaison. Nous présenterons dans un premier temps les orbitales frontières de chacun de ces systèmes, avant de décrire la ou les transitions principales participant à leur bande d'absorption majoritaire. Afin de rendre compte plus fidèlement de l'allure du spectre d'absorption expérimental de la BiBox-Phé-H, nous détaillerons également les résultats obtenus grâce à la prise en compte du couplage vibronique qui est observé expérimentalement pour la forme **CC-*tt***.

##### 4.1.2.1 Orbitales frontières

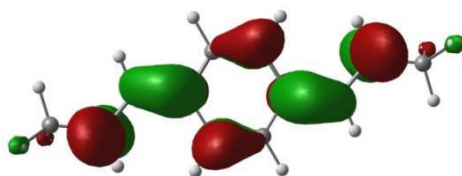
Les calculs de TDDFT ont ainsi été réalisés avec la fonctionnelle CAM-B3LYP et la base TZVP en utilisant les structures optimisées en partie 4.1.1. Nous procédons donc de la même manière que pour le chapitre 2, en prenant notamment en compte les effets de la solvation grâce au modèle COSMO et avec les paramètres de l'acétonitrile.

En Figure 3-50 sont représentées certaines orbitales frontières calculées pour les états **CC-*tt*** et **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H. Dans le cas de la forme où les deux Box sont fermées (**CC-*tt***), on remarque que les orbitales sont localisées soit sur les fonctions indole soit sur le pont aromatique divinyle-benzène, à l'exception de l'orbitale HOMO qui, de manière similaire à l'orbitale HOMO-1, présente une contribution des jonctions éthyléniques. Les orbitales HOMO-7, HOMO-2, LUMO et LUMO+1 sont toutes localisées sur le pont aromatique divinyle-benzène et correspondent respectivement aux orbitales HOMO+1, HOMO, LUMO et LUMO+1 de ce pont isolé (Figure 3-49). Les orbitales HOMO-1 et LUMO+1 du pont divinyle-benzène sont localisées exclusivement sur le cycle benzénique et correspondent aux orbitales  $\pi_3$  (liante) et  $\pi_4$  (anti-liante) caractéristiques de ce groupement<sup>19</sup>. Quant aux orbitales HOMO et la LUMO, celles-ci sont respectivement issues de l'hybridation des orbitales  $\pi_2$  du benzène et  $\pi$  de la jonction éthylénique, pour la première et des orbitales  $\pi_5$  et  $\pi^*$  de ces mêmes fonctions, pour la seconde.

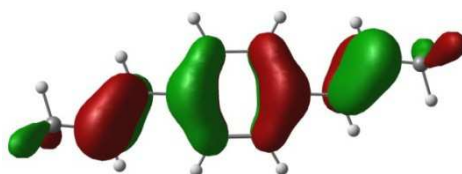
## Divinyle-Benzène



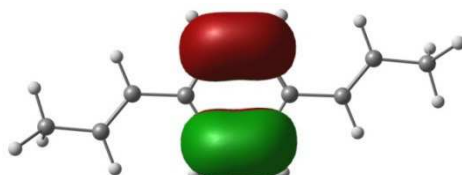
LUMO +1



LUMO



HOMO



HOMO-1

Figure 3-49: Orbitales frontières du pont aromatique divinyle-benzène isolé.

Niveau de précision du tracé = 0,04

Au sujet de l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H, on trouve également des orbitales plutôt localisées autour du pont aromatique, de la fonction indole ou des deux. En particulier, l'orbitale HOMO est particulièrement localisée sur la fonction Box fermée et ressemble à la HOMO-1 de la forme **CC-*tt***. L'orbitale HOMO-1 de la forme **OC-*tt*** est délocalisée depuis la fonction Box ouverte jusqu'à l'extrémité du groupement divinyle-benzène et ressemble à la combinaison d'une orbitale de la Box avec les orbitales  $\pi$  des jonctions éthyléniques et  $\pi_2$  du benzène. Les orbitales LUMO et LUMO+1 possèdent un caractère anti-liant et sont localisées sur le pont aromatique tandis que l'orbitale LUMO+3 correspond à l'orbitale  $\pi_4$  du benzène.

### BiBox-Phé-H

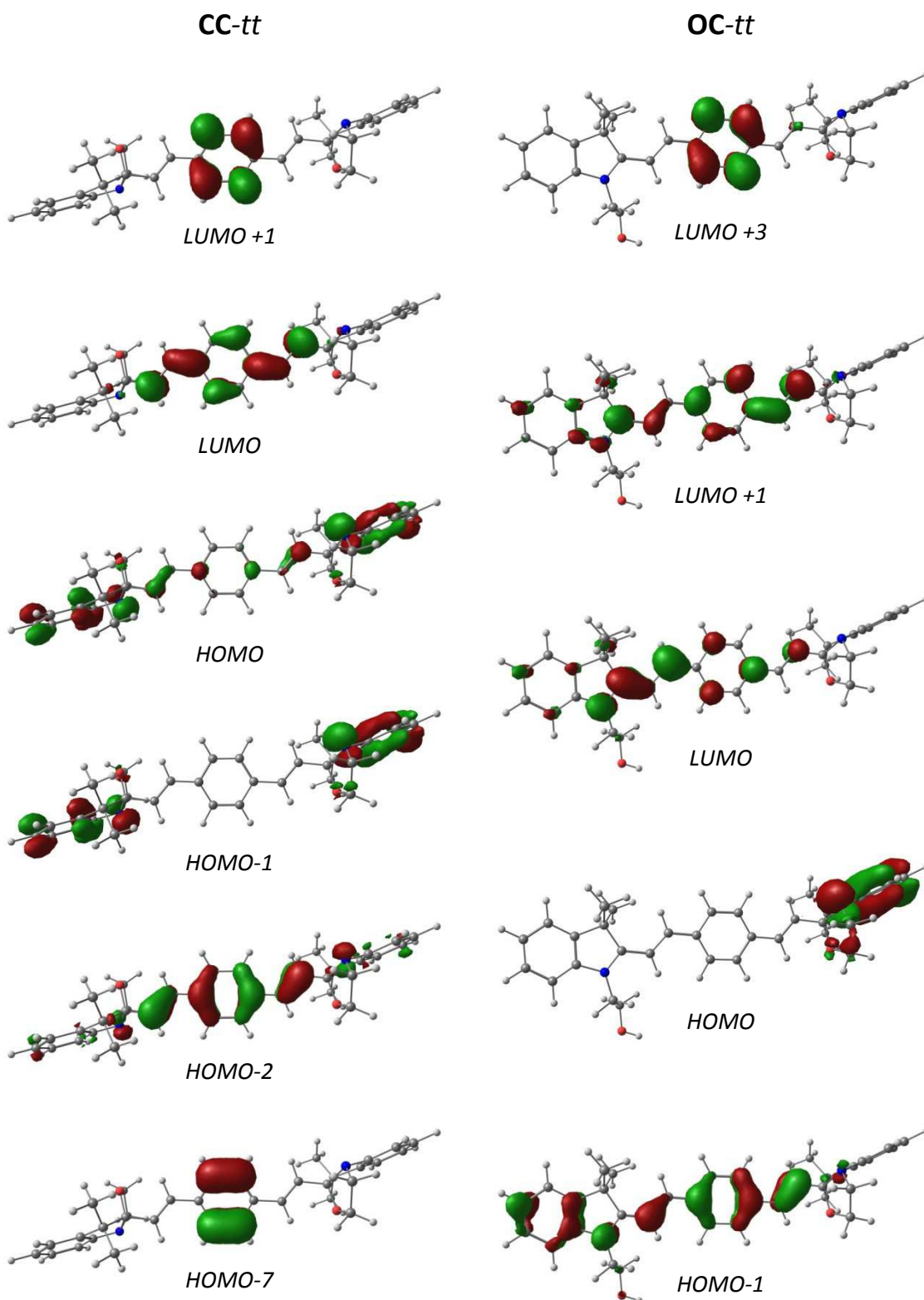


Figure 3-50: Orbitales frontières des états CC-tt et OC-tt de la BiBox-Phé-H.

Niveau de précision du tracé = 0,04

#### 4.1.2.2 Nature de la transition principale

Dans le cadre de la méthode TDDFT, 30 transitions électroniques ont été calculées pour les états **CC-tt** et **OC-tt** de la BiBox-Phé-H ainsi que pour le pont divinyle-benzène et nous proposons ici d'étudier la nature des transitions principales de chacun de ces composés. Les longueurs d'onde calculées ( $\lambda_{\text{Calc}}$ ), les forces d'oscillateur ( $f_{\text{osc}}$ ) et les contributions des différentes orbitales frontières sont rassemblées dans le Tableau 3-6.

Dans le cas du pont aromatique divinyle-benzène, deux transitions assez proches en énergie sont prédites à des longueurs d'onde de 304 (notée 1) et 278 nm (notée 2) et avec des forces d'oscillateur de 0,74 et 0,43, respectivement. Elles font toutes deux intervenir les mêmes orbitales, à savoir la HOMO-1, HOMO, LUMO et LUMO+1. La première transition est principalement due à la promotion d'un électron de l'orbitale HOMO vers les orbitales LUMO et LUMO+1. Pour rappel, ces orbitales correspondent, respectivement, à l'hybridation des orbitales  $\pi$  des jonctions éthyléniques et  $\pi_2$  du benzène (HOMO), à l'hybridation des orbitales  $\pi^*$  des doubles liaisons et  $\pi_5$  du benzène (LUMO) et enfin, à l'orbitale  $\pi_4$  du benzène (LUMO+1). La seconde transition présente deux principales contributions dues aux excitations (HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1), (HOMO-1  $\rightarrow$  LUMO) et (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) faisant ainsi intervenir de manière non négligeable l'orbitale  $\pi_4$  du benzène, contrairement à la transition précédente.

BiBox-Phé-H					Divinyle-benzène				
CC-tt									
$\lambda_{\text{Exp}}$	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition	$\lambda_{\text{Exp}}$	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition
290	305,3	1,49	74	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO	/	303,9	0,74	74	HOMO $\rightarrow$ LUMO
	(1)		12	HOMO $\rightarrow$ LUMO		(1)		18	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
			5	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1				4	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
	280,1	0,27	45	HOMO-7 $\rightarrow$ LUMO	277,8	0,43	46	46	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1
	(2)		27	HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO+1	(2)		33	33	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO
			19	HOMO $\rightarrow$ LUMO+1			20	20	HOMO $\rightarrow$ LUMO
OC-tt									
$\lambda_{\text{Exp}}$	$\lambda_{\text{Calc}}$	$f_{\text{osc}}$	%	Transition					
415	442,2	2,17	93	HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO					

Tableau 3-6: Comparaison expérience-théorie pour les maxima d'absorption et description des contributions orbitales aux principales transitions électroniques de la BiBox-Phé-H en forme CC-tt et OC-tt et du pont divinyle-benzène.

En ce qui concerne l'état **CC-tt** de la BiBox-Phé-H, on prédit également deux transitions principales à des énergies proches du maximum d'absorbance observé expérimentalement. Ces deux transitions font intervenir des orbitales équivalentes de celles vues pour le divinyle-benzène et présentent globalement une faible contribution de l'orbitale HOMO qui est en partie délocalisée sur les fonctions Box. On remarque que la force d'oscillateur de la première transition (1,49) est nettement supérieure à son équivalent pour le divinyle-benzène (0,74) tandis que celle de la seconde transition (0,27) lui est inférieure (0,43). Ainsi, la seconde transition de l'état **CC-tt** de la BiBox-Phé-H a une faible probabilité de se produire en comparaison de la première transition. On peut donc en conclure alors que c'est bien le groupement aromatique divinyle-benzène qui contribue majoritairement à la bande d'absorption principale de l'état **CC-tt** de la BiBox-Phé-H.

En revanche, une seule transition est prédite pour l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H et seules les orbitales HOMO-1 et LUMO du système y participent (93 %). On peut noter ici que l'accord expérience-théorie est moins bon que dans le cas de l'état **CC-*tt*** puisque l'on observe une déviation de 27 nm entre la longueur d'onde calculée pour la bande d'absorption principale et celle mesurée expérimentalement.

Afin de rendre compte de l'ensemble des orbitales contribuant aux transitions principales détaillées ci-dessus, les différences de densité correspondantes ont été calculées et sont présentées en Figure 3-51. On observe alors que les transitions principales du divinyle-benzène et de la BiBox-Phé-H en forme **CC-*tt*** ont un caractère très similaire. La substitution de part et d'autre du pont aromatique par des fonctions Box fermées n'a donc pas d'influence notable sur la nature de la transition considérée, en accord avec les observations faites en chapitre 2. Les deux transitions de la forme **CC-*tt*** correspondent ainsi à des excitations de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  localisées sur le système aromatique sans contribution de la part des fonctions Box.

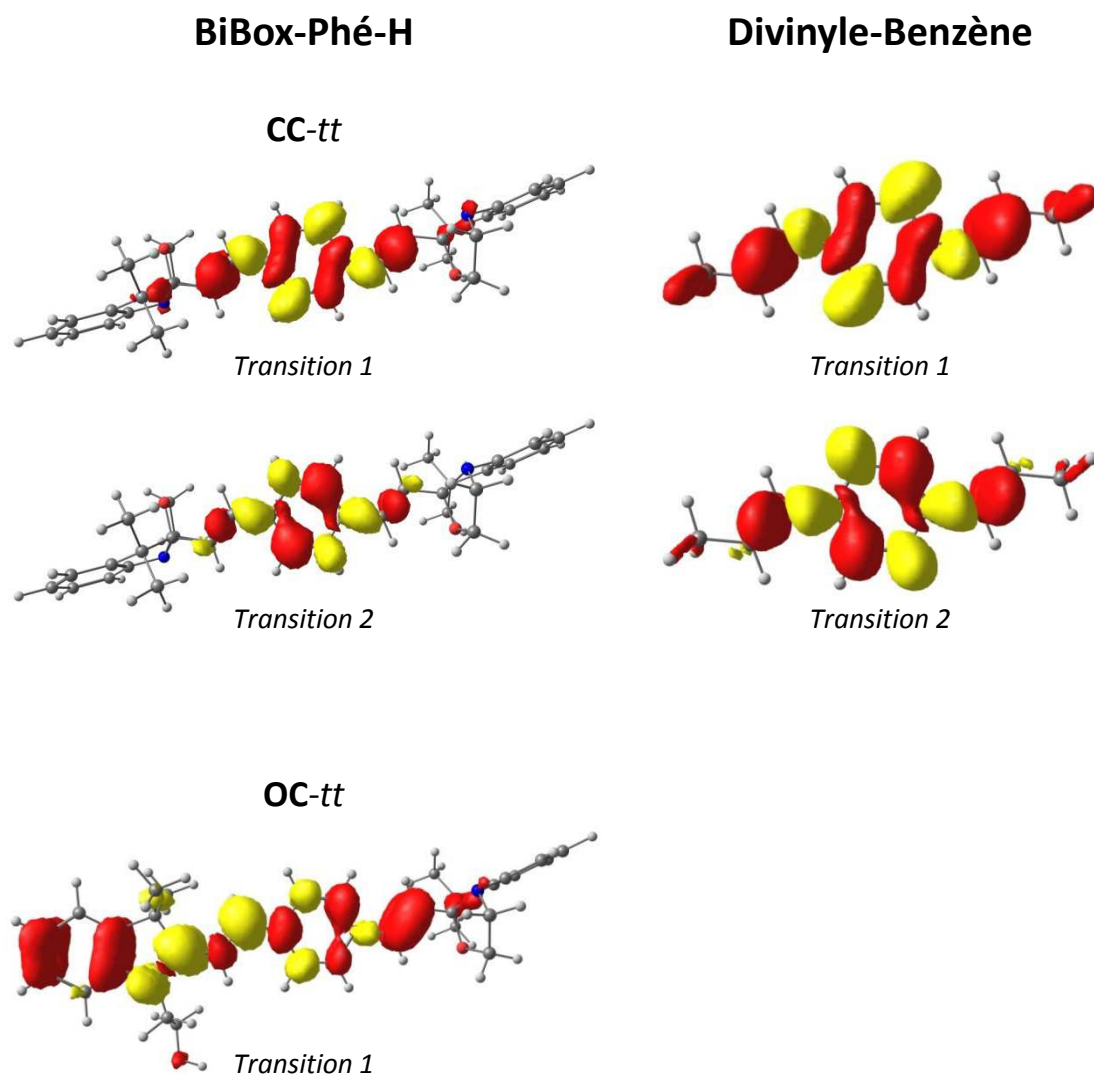


Figure 3-51: Différence de densité associées aux transitions électroniques principales des états **CC-*tt*** et **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H et du pont divinyle-benzène.

La répartition de la densité électronique de l'état donneur est représentée en rouge et celle de l'état accepteur en jaune.



Dans le cas de l'état **OC-tt** de la BiBox, la transition principale possède un caractère à transfert de charge plus prononcé. L'état donneur (rouge) implique deux groupes qui sont le cycle benzénique de la fonction indole de la Box ouverte et la jonction éthylénique proche de la Box fermée à l'extrémité du système conjugué tandis que l'état accepteur est délocalisé autour de l'iminium de la Box ouverte.

#### 4.1.2.3 Influence du couplage vibronique sur la prédiction du spectre UV-Vis

Dans la partie 2.2.3 de ce chapitre, le spectre d'absorption de la BiBox-Phé-H en forme CC-tt montrait une structure vibronique prononcée. Les calculs de propriétés électroniques réalisés jusqu'à présent l'ont été dans le cadre de la méthode TDDFT et sont basés sur une transition entre les états électroniques fondamental et excité dans leurs états vibrationnels fondamentaux respectifs (nombre quantique vibrationnel à l'état fondamental et excité  $v'' = v' = 0$ ). Un spectre d'absorption avec une structure vibronique rend compte d'une transition entre l'état électronique fondamental à l'état vibrationnel fondamental ( $v'' = 0$ ) et un état électronique excité à un état vibrationnel fondamental ou excité ( $v' = 0, 1, 2, \dots$ ). Les transitions vibroniques correspondantes sont nommées selon les états vibrationnels des niveaux d'énergie électroniques avec l'indice  $v'' - v'$ . Les niveaux d'énergie vibrationnels étant croissants, la transition 0-0 se trouve à basse énergie puis viennent ensuite, par ordre décroissant de longueur d'onde, les transitions 0-1, 0-2, 0-3, etc... Les positions estimées des bandes vibrationnelles pour la forme **CC-tt** de la BiBox-Phé-H sont reportées en Figure 3-52 et dans le

Tableau 3-7. A partir du spectre de la figure 52, on remarque que l'espacement entre les bandes est assez régulier avec une différence en nombre d'onde de l'ordre de  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption majoritaire de la forme **OC-tt** est d'allure gaussienne et aucune structure vibronique n'est observée. Pour les formes **CC-tt** et **OC-tt**, les calculs de TD-DFT prévoient donc une transition électronique 0-0 à plus grande longueur d'onde que le maximum d'absorption.

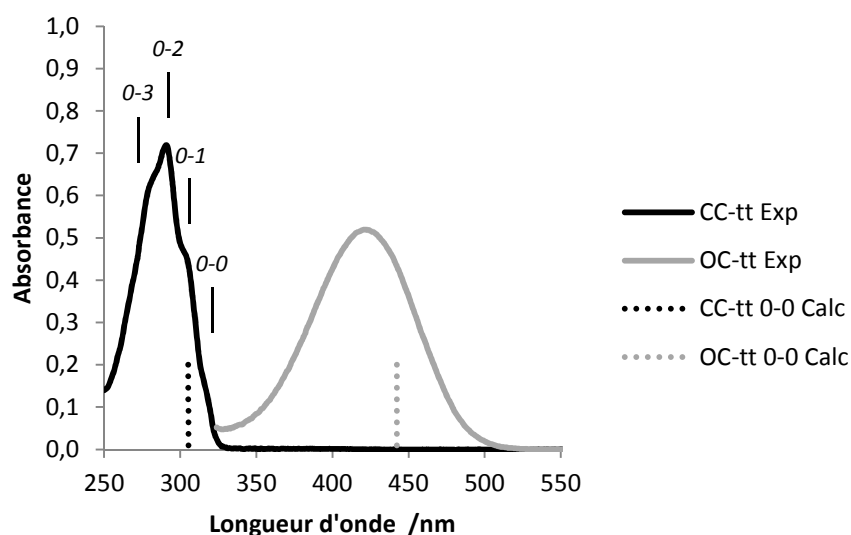


Figure 3-52: Positions théoriques des transitions principales (traits pointillés) et spectres d'absorption expérimentaux des formes CC-tt et OC-tt de la BiBox-Phé (traits pleins).

Transition	$\lambda$	$\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$
$v'' - v'$	<i>nm</i>	<i>cm<sup>-1</sup></i>	<i>cm<sup>-1</sup></i>
<b>0-0</b>	318	31446	1448
<b>0-1</b>	304	32894	1469
<b>0-2</b>	291	34364	1478
<b>0-3</b>	279	35842	

Tableau 3-7: Estimation de la position des différentes transitions vibroniques pour la forme **CC-*tt*** de la BiBox-Phé-H et écart relatif entre les bandes ( $\Delta\bar{\nu}$ ).

Des approches de chimie quantique permettent de modéliser la structure vibronique d'un spectre d'absorption ou d'émission. La méthode brute consisterait à optimiser la géométrie de la molécule à l'état excité considéré puis de calculer les modes vibrationnels de la molécule afin d'en déduire la progression vibronique. Cependant, l'optimisation de la géométrie d'un état excité peut être complexe, voire impossible dans certains cas. De ce fait, d'autres méthodes ont été développées afin de contourner cette limitation. Parmi celles-ci, la méthode IMDHO<sup>20</sup> (Independent Mode, Displaced Harmonic Oscillator) a été implémentée dans le logiciel ORCA. Celle-ci se révèle être robuste dans le cas de transitions électroniques adiabatiques faisant intervenir des états vibrationnels à potentiel harmonique. Cette méthode se base donc, entre autres considérations, sur un modèle harmonique de vibration et part du principe que la transition électronique est verticale, ce qui implique que l'absorption d'un photon se fait sans modification importante de la position des atomes. Ainsi, la méthode IMDHO nécessite de réaliser un calcul du gradient de l'énergie du système le long de tous les modes normaux de vibration à l'état (électronique) excité de la géométrie optimisée à l'état (électronique) fondamental (NMGrad dans la notation ORCA). Ce calcul fournit un jeu de paramètres permettant de simuler un spectre d'absorption résolu vibroniquement à l'aide de l'utilitaire *orca\_asa* (Advanced Spectral Analysis) implémenté dans ORCA. Le spectre est alors créé à partir des positions calculées des bandes vibroniques et en y ajustant les paramètres d'une fonction gaussienne, lorentzienne ou de Voigt. Dans le cadre de notre étude, l'ajustement se fait sur une distribution gaussienne et le paramètre variable est le coefficient d'élargissement  $\sigma$ .

Cette méthodologie a été appliquée aux états **CC-*tt*** et **OC-*tt*** de la BiBox-Phé-H. Le calcul de gradient à l'état excité a été réalisé avec la fonctionnelle B3LYP et la base TZVP sur les géométries optimisées à l'état fondamental présentées en partie 4.1.1 de ce chapitre. Dans le cas de l'état **CC-*tt***, les deux bandes d'absorption principales sont considérées (voir partie 4.1.2.2), tandis qu'une seule transition était significative dans le cas de **OC-*tt***. Le paramètre  $\sigma$  des fonctions gaussiennes est ajusté manuellement aux spectres expérimentaux de **CC-*tt*** et **OC-*tt*** (respectivement à 600 et 800  $\text{cm}^{-1}$ ).

En Figure 3-53 nous avons comparé les spectres expérimentaux et ceux simulés par la méthode IMDHO des états **CC-*tt*** et **OC-*tt***. On observe que la position des bandes d'absorption est bien reproduite par ces nouveaux calculs. Dans le cas de la forme **OC-*tt***, la prise en compte du couplage vibronique permet de rapprocher le maximum d'absorption calculé (415 nm) de la valeur expérimentale (425 nm). La précision de la prédiction est donc améliorée si l'on compare ce résultat avec ce qui a été calculé précédemment (442 nm) ce qui était attendu étant donné que la série vibronique est à plus haute énergie que la transition 0-0. Pour la forme **CC-*tt***, on trouve un écart de 1300  $\text{cm}^{-1}$  entre les bandes vibrationnelles ce qui est proche de la valeur expérimentale estimée. En

revanche, l'intensité relative des différentes bandes ne correspond pas au spectre expérimental obtenu pour cette forme. En effet, la Figure 52 montre que les bandes 0-0 et 0-1 du spectre expérimental sont de faible intensité devant les bandes 0-2 et 0-3 qui dominent celui-ci alors que le spectre calculé présenté en Figure 53 suggère que les deux bandes 0-0 et 0-1 soient les plus intenses. De ce fait, la méthode employée ici semble limitée lorsqu'il s'agit de rendre compte de la forme générale du spectre d'absorption de l'état **CC-tt** de la BiBox-Phé-H.

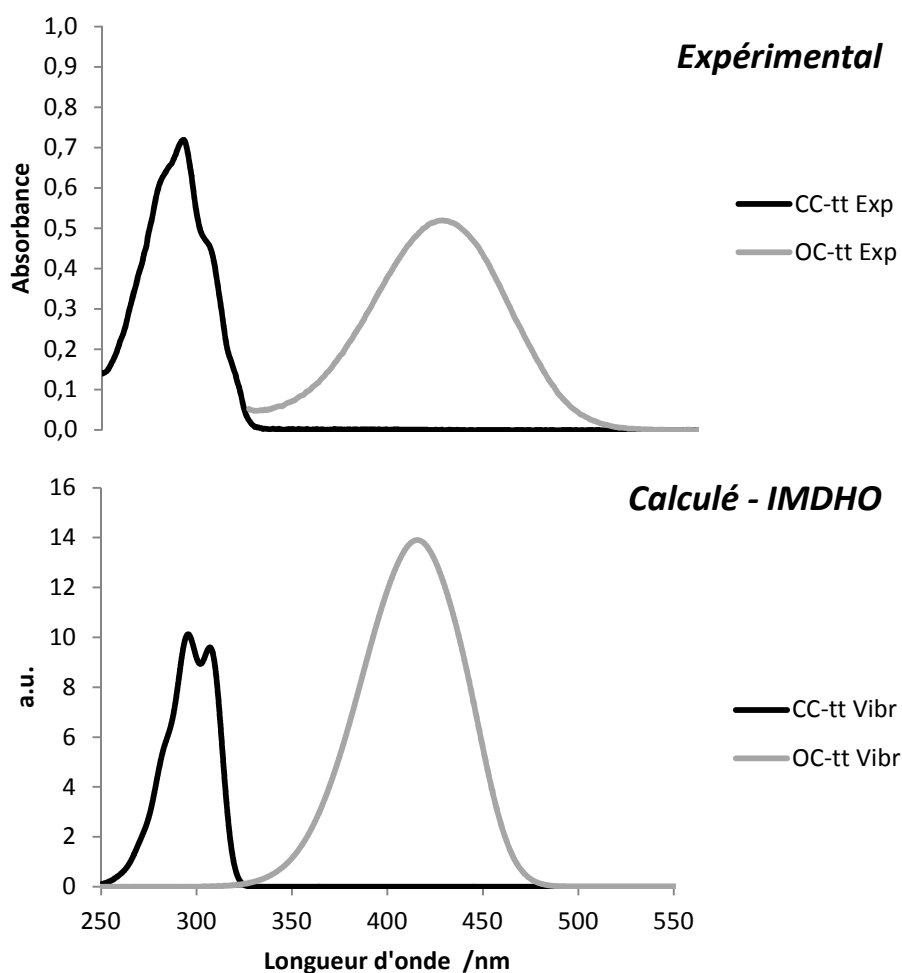


Figure 3-53: Comparaison des spectres expérimentaux et calculés des états **CC-tt** et **OC-tt** de la BiBox-Phé-H.

## 4.2 Cas de la BiBox-Bithio-H

La même procédure que celle détaillée pour l'étude de la BiBox-Phé-H va maintenant être appliquée à la BiBox-Bithio-H. Cette partie va présenter les résultats de l'optimisation de la géométrie du système par calculs DFT ainsi que la description de sa structure électronique et de la nature des transitions principales des états **CC-tt** et **OC-tt**. La structure vibronique des spectres d'absorption de ces formes sera également simulée à l'aide la méthode IMDHO.

## 4.2.1 Optimisation de la géométrie

### 4.2.1.1 Conformations du pont divinyle-bithiophène

La BiBox-Bithio-H se compose de deux fonctions Box liées entre elles par un pont aromatique constitué d'un cœur bithiophène substitué de part et d'autre par une jonction éthylénique. Afin d'optimiser la géométrie des différents états de cette BiBox, une étude des différentes conformations du pont divinyle-bithiophène a été réalisée indépendamment du reste. Le composé en question est substitué méthyle des deux côtés, et un certain nombre de conformations sont alors envisageables. Dans un premier temps, partant du principe que seules les espèces *trans-trans* de la BiBox-Bithio-H ont été caractérisées par spectroscopie UV-Vis, les conformères en isomérisie *cis* ne sont pas considérés ici. Ensuite, nous avons déjà montré dans le chapitre 2 que deux conformations pouvaient être obtenues selon l'orientation de la jonction éthylénique par rapport au thiophène. Ainsi, on appelle *transoid* la conformation pour laquelle la double liaison du thiophène et la jonction éthylénique adjacente pointent dans la même direction ( $\alpha = 180^\circ$ ) et *cisoid* dans le cas de directions opposées ( $\alpha = 0^\circ$ ). Enfin, les deux cycles thiophènes sont liés par une liaison  $\sigma$  dont la rotation permet d'obtenir deux nouveaux conformères. Si on définit  $\gamma$  comme l'angle diédral formé par les atomes de soufre des thiophènes et la liaison  $\sigma$  (Figure 3-54), on appellera *anti*, la conformation pour laquelle ces atomes sont en opposition par rapport à la liaison ( $\gamma = 180^\circ$ ) et *syn* lorsque ceux-ci sont du même côté ( $\gamma = 0^\circ$ ).<sup>21,22</sup>

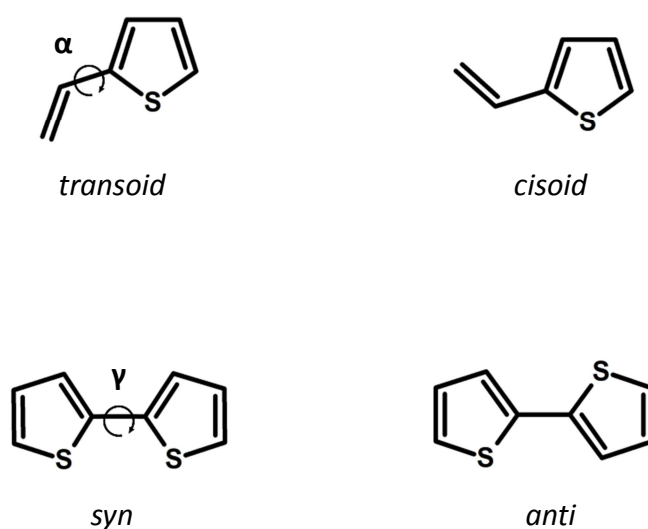


Figure 3-54: Angles de rotation considérés pour l'étude des différents conformères de la jonction divinyle-bithiophène.

Six conformations sont alors possibles si l'on considère les deux angles de rotation  $\alpha$  et  $\gamma$  : trois sont en conformation *syn* (*transoid-transoid*, *transoid-cisoid* et *cisoid-cisoid*) et trois sont en conformation *anti*. La structure de ces conformères a été optimisée par calcul DFT (BP86/TZVP) et sont représentées en Figure 3-55. Tous les conformères adoptent une géométrie très planaire tout le long de la structure avec des valeurs d'angles  $\alpha$  et  $\gamma$  égales à 0 ou  $180^\circ$  selon la conformation.

D'un point de vue énergétique, que les thiophènes soient en conformation *anti* ou *syn*, les conformères intermédiaires *transoid-cisoid* et symétriques *cisoid-cisoid* sont moins stables que les *transoid-transoid* (Tableau 8). Pour cette raison, les conformations *cisoid* seront exclues de notre étude. De plus, on constate que tous les conformères *anti* sont plus stables que leurs équivalents *syn* même si l'écart énergétique correspondant se situe autour de  $1 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (Figure 56). En définitive,

la conformation *anti/transoid-transoid* du pont aromatique divinyle-bithiophène sera celle que nous retiendrons pour l'optimisation de la géométrie de la BiBox-Bithio-H.

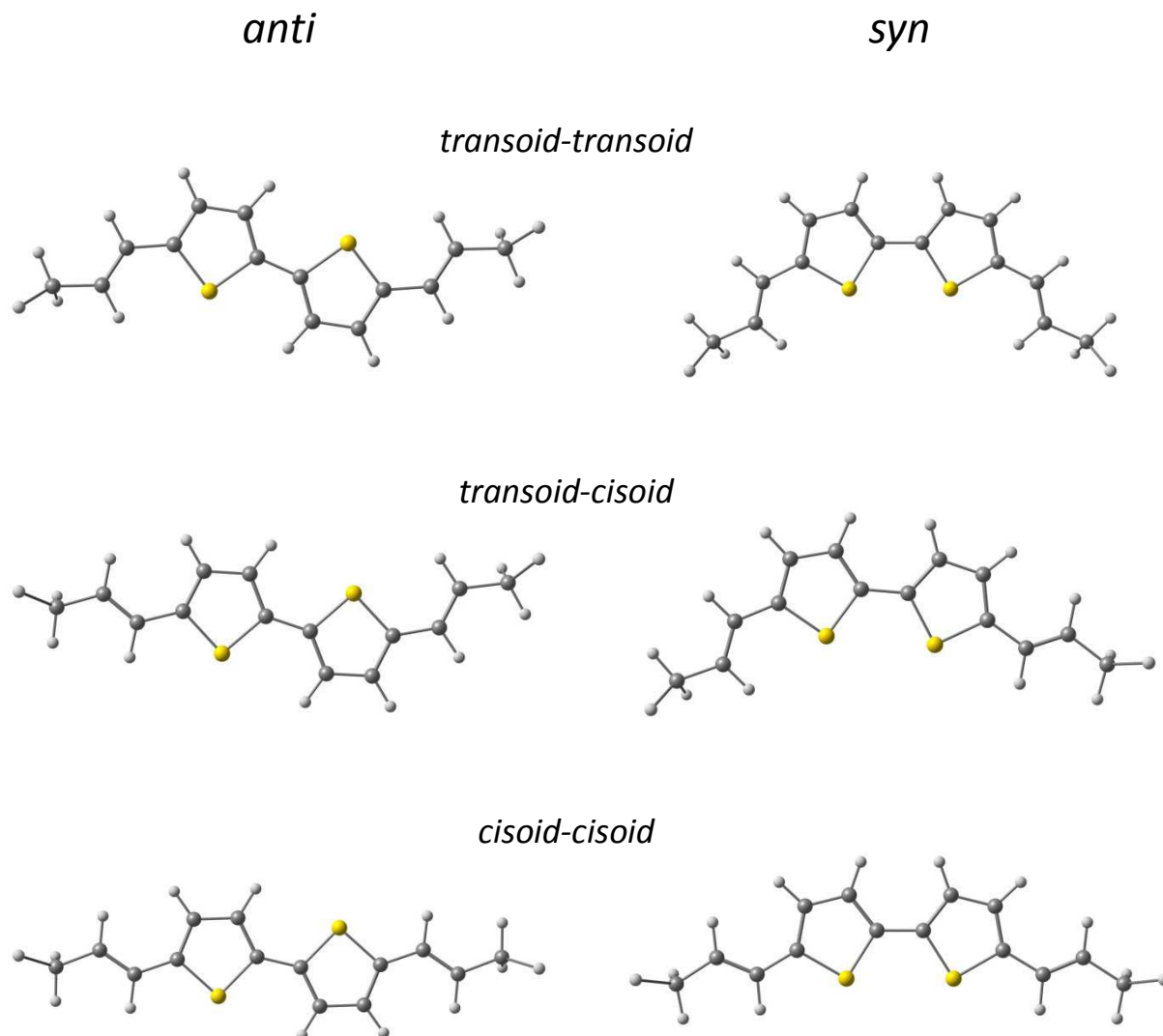


Figure 3-55: Structures optimisées des six conformères possibles pour le pont aromatique divinyle-bithiophène.

Conformation		G	G <sub>rel</sub>	Pop.
		Ha	kcal.mol <sup>-1</sup>	%
<b>anti</b>	<i>transoid-transoid</i>	-1338,353	0,00	75,0
	<i>transoid-cisoid</i>	-1338,350	1,70	4,2
	<i>cisoid-cisoid</i>	-1338,349	2,64	0,9
<b>syn</b>	<i>transoid-transoid</i>	-1338,351	0,84	18,1
	<i>transoid-cisoid</i>	-1338,349	2,26	1,6
	<i>cisoid-cisoid</i>	-1338,347	3,59	0,2

Tableau 3-8: Energies libres de Gibbs (absolues (G) et relatives (G<sub>rel</sub>)) et population relatives (298,15 K) des différents conformères du pont divinyle-bithiophène.

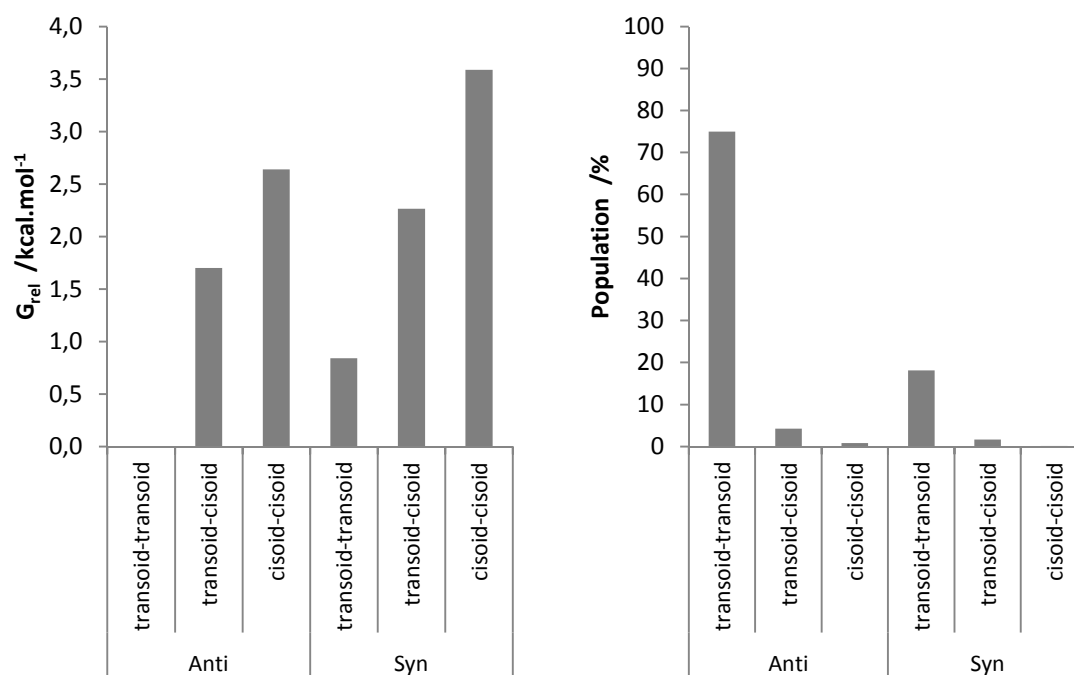
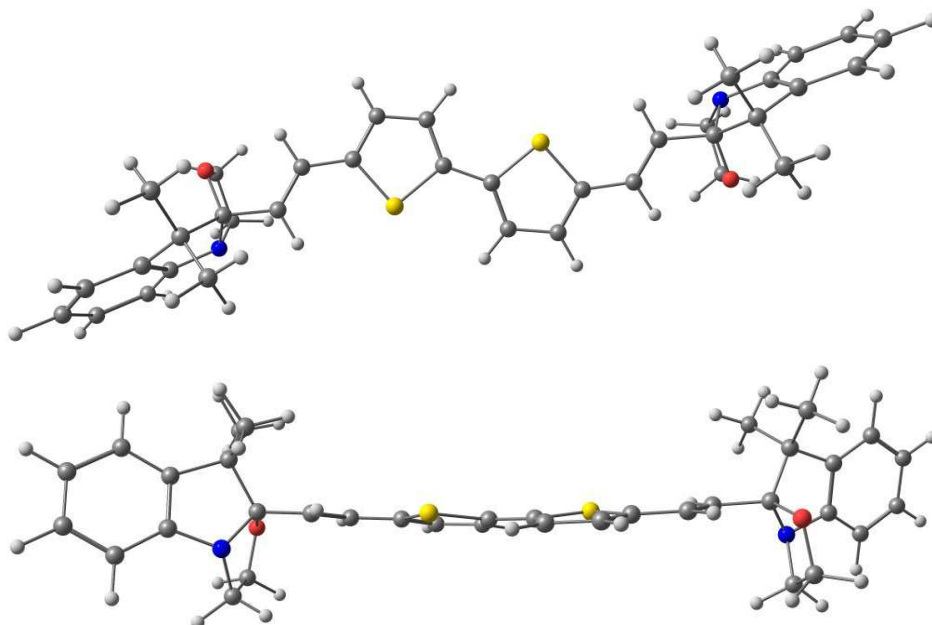


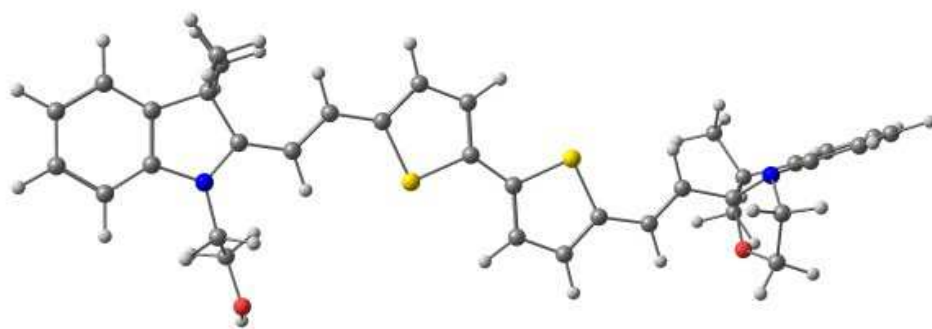
Figure 3-56: Représentation graphique des énergies libres de Gibbs relative ( $G_{rel}$  - gauche) et de la population (droite) des différents conformères du pont aromatique divinyle-bithiophène.

#### 4.2.1.2 Etat CC-tt de la BiBox-Bithio-H

Deux fonctions Box fermées ont été substituées de part et d'autre du pont divinyle-bithiophène en conformation *anti/transoid-transoid*. Lors de l'optimisation de géométrie de la forme **CC-tt** de la BiBox-Phé-H (partie 4.1.1.2), la conformation Z de la Box était la plus stable tandis que la prise en compte d'une conformation E entraînait une augmentation de l'énergie libre de Gibbs supérieure à 1 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, les deux fonctions Box de la BiBox-Bithio-H à l'état **CC-tt** sont fixées en conformation Z. La géométrie optimisée (BP86/TZVP) de ce composé est reportée en Figure 3-57. On remarque que les deux thiophènes du pont aromatique ne sont pas coplanaires contrairement à ce qui a été vu dans le cas de l'optimisation de ce groupement isolé. On trouve en effet un angle  $\gamma$  de 166° entre les plans des cycles thiophènes, ce qui est caractéristique du groupement 2,2'-bithiophène.<sup>22</sup> Les angles diédraux  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent respectivement à la rotation autour de la liaison entre la jonction éthylénique et le thiophène et à la rotation autour de la jonction éthylénique elle-même. La valeur de ces angles est de 180° ce qui implique un système planaire entre la jonction éthylénique et le thiophène adjacent. Les fonctions Box font un angle ( $\omega$ ) de 110° par rapport à la double-liaison ce qui est cohérent avec les résultats obtenus pour les optimisations de géométrie des formes fermées des Box Simples et de la BiBox-Phé-H en conformation Z.

**BiBox-Bithio-H**CC-*tt*Figure 3-57: Structure optimisée de la BiBox-Bithio-H en forme CC-*tt*.**4.2.1.3 Etat OC-*tt* de la BiBox-Bithio-H**

A partir de la géométrie optimisée pour la forme **CC-*tt***, on substitue une fonction Box fermée par une fonction Box ouverte en conformation E (voir partie 4.1.1.3) afin d'obtenir l'état **OC-*tt*** de la BiBox-Bithio-H. Après optimisation de la géométrie, on obtient la structure présentée en Figure 3-58. La structure est alors planaire depuis la Box ouverte jusqu'à l'extrémité du pont aromatique à proximité de la Box fermée.

**BiBox-Bithio-H**CC-*tt*Figure 3-58: Structure optimisée de la BiBox-Bithio-H en forme OC-*tt*.

#### 4.2.1.4 Etat *OO-tt* de la BiBox-Bithio-H

Les résultats des calculs DFT réalisés sur le système BiBox-Bithio-H en forme *OO-tt* ne sont pas présentés ici pour les mêmes raisons que celles évoquées en partie 4.1.1.4.

### 4.2.2 Structure électronique et propriétés optiques

#### 4.2.2.1 Orbitales frontières

Les résultats présentés dans cette section sont issus des calculs TDDFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)) effectués à partir des géométries optimisées précédemment pour le pont divinyle-bithiophène et les états *CC-tt* et *OC-tt* de la BiBox-Bithio-H. Les orbitales frontières participant à la transition principale de ces composés (partie 4.2.2.2) sont représentées en Figure 3-59 et en Figure 3-60.

Les orbitales HOMO et la LUMO de la forme *CC-tt* de la BiBox-Bithio-H sont similaires aux orbitales correspondantes pour le pont divinyle-bithiophène. Celles-ci correspondent respectivement à aux orbitales  $\pi$  et la  $\pi^*$  du système conjugué constitué des deux jonctions éthyléniques et des deux thiophènes. On remarque que l'orbitale HOMO-2 de la forme *CC-tt* est exclusivement localisée sur les deux fonctions Box fermées.

Concernant la forme *OC-tt*, l'orbitale HOMO-1 est également localisée exclusivement sur la fonction Box fermée, contrairement aux autres orbitales de cette forme. L'orbitale HOMO ressemble à la  $\pi$  du groupement divinyle-bithiophène du côté de la Box fermée avec des contributions moins importantes du côté de la Box ouverte. Enfin l'orbitale anti-liante LUMO est délocalisée sur le système et ressemble à l'orbitale  $\pi^*$  du système divinyle-bithiophène.

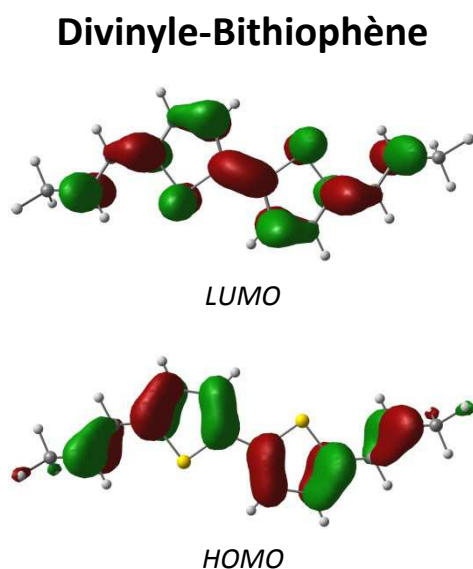


Figure 3-59: Orbitales frontières des états *CC-tt* et *OC-tt* du pont aromatique divinyle-bithiophène.

Niveau de précision du tracé = 0,04



## BiBox-Bithio-H

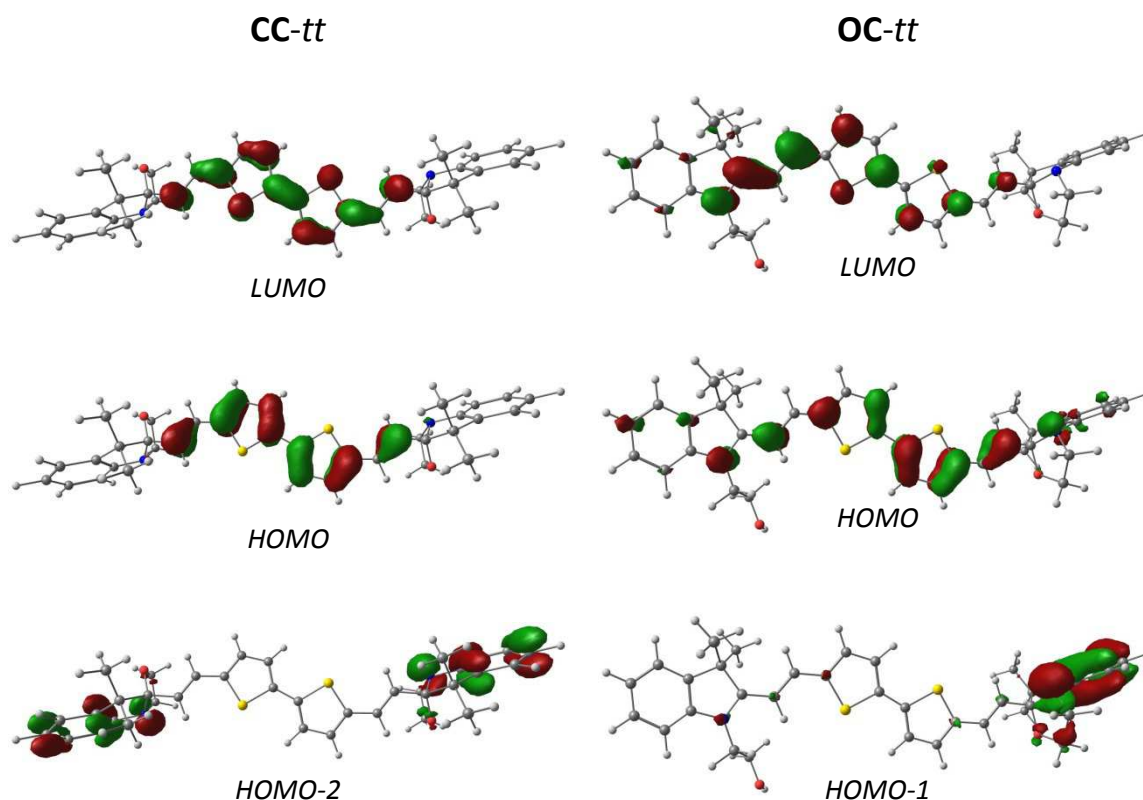


Figure 3-60: Orbitales frontières des états CC-tt et OC-tt de la BiBox-Bithio-H.

Niveau de précision du tracé = 0,04

## 4.2.2.2 Nature des transitions principales

En Tableau 3-9 sont rapportées les caractéristiques des transitions principales pour les états **CC-tt** et **OC-tt** de la BiBox-Bithio-H calculées par la méthode TD-DFT (CAM-B3LYP/TZVP/COSMO(ACN)). La bande d'absorption principale du système divinyle-bithiophène est prédite autour de 396 nm et est due à une excitation du type (HOMO  $\rightarrow$  LUMO). Celle-ci correspond donc à la promotion d'un électron de l'orbitale  $\pi$  vers l'orbitale  $\pi^*$  du système conjugué constitué des deux jonctions éthyléniques et des deux cycles thiophènes, comme en témoignent les orbitales moléculaires décrites en Figure 3-59 et la différence de densité correspondante présentée en Figure 3-61.

Dans le cas de l'état **CC-tt** de la BiBox, on trouve deux bandes d'absorption majoritaires situées à 423 et 405 nm et qui correspondent toutes deux à des excitations (HOMO  $\rightarrow$  LUMO) et (HOMO-2  $\rightarrow$  LUMO). La bande d'absorption de plus basse énergie est en majorité due à la première excitation (61 %) alors que la seconde excitation représente davantage la bande à plus haute énergie. Comme nous l'avons vu, les orbitales HOMO et la LUMO de l'état **CC-tt** correspondent aux orbitales HOMO ( $\pi$ ) et LUMO ( $\pi^*$ ) du divinyle-bithiophène. L'orbitale HOMO-2, quant à elle, est localisée sur les deux Box

fermées et participe également aux deux bandes d'absorption. En analysant les différences de densité de ces deux transitions (Figure 3-61), on remarque que la densité électronique de l'état donneur présente une forte participation des fonctions Box fermées. Ainsi, il semblerait que les fonctions Box fermées de la BiBox-Bithio-H participent à la transition principale de l'état **CC-*tt***, contrairement au cas des composés Box simples et BiBox-Phé-H. Si l'on compare les variations de la densité électronique pour le divinyle-bithiophène avec celles de la forme **CC-*tt*** de la BiBox-Bithio-H, on remarque que les états accepteurs sont davantage distribués sur le pont aromatique. Les deux bandes d'absorption calculées pour la forme **CC-*tt*** possèdent donc un caractère à transfert de charge non négligeable. On note que ces deux bandes se trouvent respectivement à 30 et 50 nm à plus courte longueur d'onde que le maximum d'absorption mesuré expérimentalement ( $\lambda_{Exp}$ ). Ceci est probablement à relier avec le fait que le spectre d'absorption de la forme **CC-*tt*** de la BiBox présente une structure vibronique prononcée qui sera décrites en partie 4.2.2.3.

<b>BiBox-Bithio-H</b>				
<b>CC-<i>tt</i></b>				
$\lambda_{Exp}$	$\lambda_{Calc}$	$f_{osc}$	%	Transition
377	423,3	1,03	61	HOMO → LUMO
	(1)		36	HOMO-2 → LUMO
	405,1	0,77	62	HOMO-2 → LUMO
	(2)		35	HOMO → LUMO
<b>OC-<i>tt</i></b>				
$\lambda_{Exp}$	$\lambda_{Calc}$	$f_{osc}$	%	Transition
537	532,6	2,58	68	HOMO → LUMO
	(1)		26	HOMO-1 → LUMO
			1	HOMO-7 → LUMO
<b>Divinyle-bithiophène</b>				
$\lambda_{Exp}$	$\lambda_{Calc}$	$f_{osc}$	%	Transition
/	395,8	1,43	97	HOMO → LUMO

Tableau 3-9: Comparaison expérience-théorie pour les maxima d'absorption et description des contributions orbitales aux principales transitions électroniques pour les états **CC-*tt*** et **OC-*tt*** de la BiBox-Bithio-H et le pont divinyle-bithiophène.

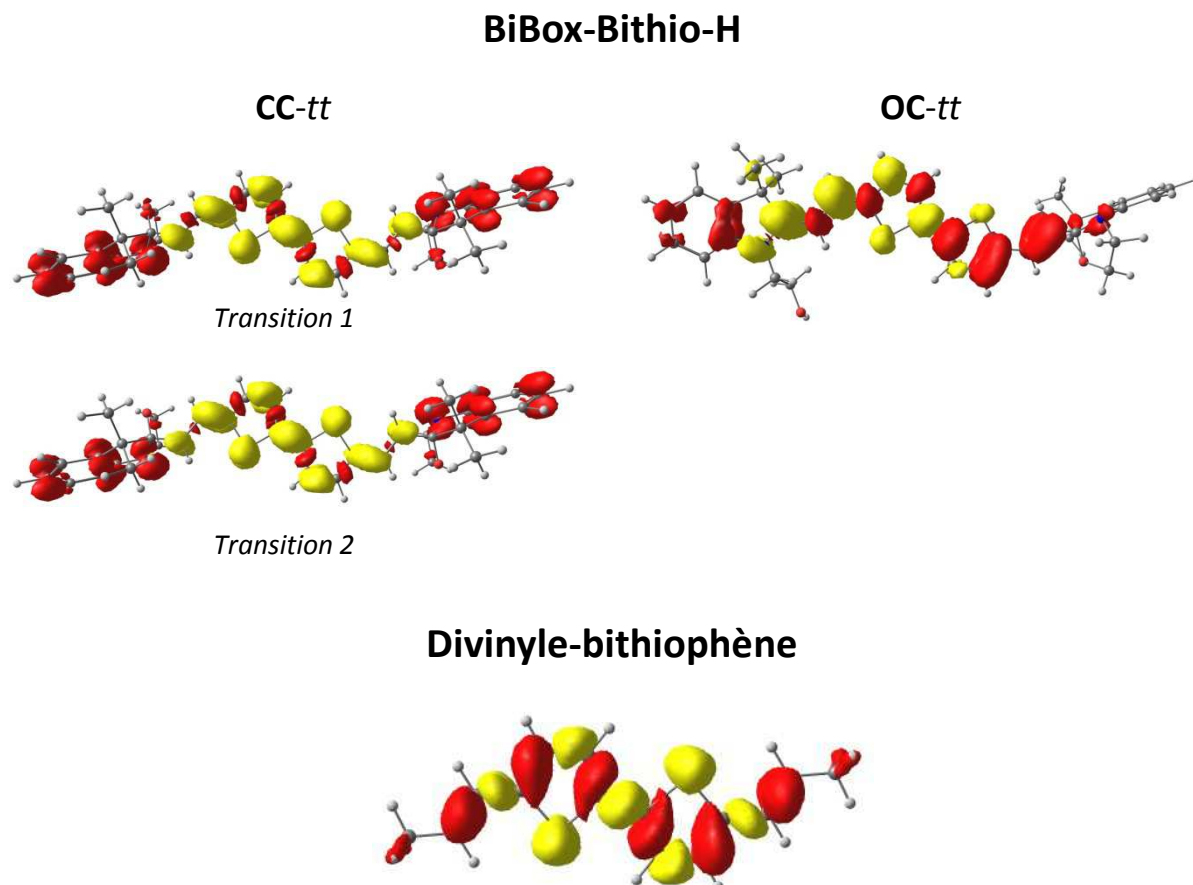


Figure 3-61: Différence de densité pour les transitions principales des états CC-*tt* OC-*tt* de la BiBox-Bithio-H et du pont divinyle-bithiophène.

La répartition de la densité électronique de l'état donneur est représentée en rouge et celle de l'état accepteur en jaune.

Les calculs réalisés pour la forme **OC-*tt*** prédisent une bande d'absorption majoritaire à 533 nm ce qui se corrèle très bien avec le maximum d'absorption mesuré expérimentalement. Cette bande est due principalement aux excitations (HOMO → LUMO, 68 %) et (HOMO-1 → LUMO, 26 %). La différence de densité correspondant à cette bande (Figure 3-61) montre un état donneur localisé entre le thiophène et la double liaison proche de la fonction Box fermée et un état accepteur distribué autour de l'iminium et la Box ouverte. Ceci confère un caractère à transfert de charge assez singulier à cette transition en comparaison de ce qui a été vu pour la BiBox-Phé-H et les systèmes Box simples.

#### 4.2.2.3 Influence du couplage vibronique sur la prédiction du spectre UV-Vis

Tout comme pour le cas de la BiBox-Phé-H, la bande d'absorption principale de la BiBox-Bithio-H en forme **CC-*tt*** montre une structure vibronique assez prononcée tandis que celle de la forme **OC-*tt*** a plutôt une allure gaussienne. Les positions des trois premières bandes de la progression vibronique (0-0, 0-1 et 0-2) sont estimées dans le Tableau 3-10 et graphiquement représentée en Figure 3-62.

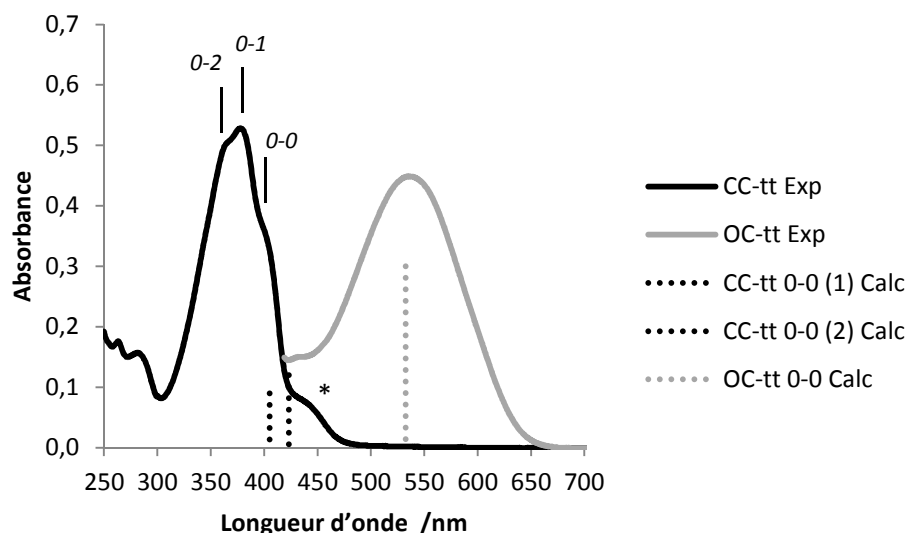


Figure 3-62: Positions théoriques des transitions principales (traits pointillés) et spectres d'absorption expérimentaux des formes CC-tt et OC-tt de la BiBox- Bithio-H (traits pleins). (\*) impureté.

Transition	$\lambda$	$\bar{\nu}$	$\Delta\bar{\nu}$
$\nu'' - \nu'$	nm	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>
0-0	400	25000	1316
0-1	380	26316	1385
0-2	361	27701	

Tableau 3-10: Estimation de la position des différentes transitions vibroniques pour la forme CC-tt de la BiBox-Bithio-H et écart entre les bandes en nombre d'onde ( $\Delta\bar{\nu}$ ).

Afin de rendre compte de l'influence du couplage vibronique sur la prédiction des spectres UV-vis, la méthode IMDHO a été appliquée à ces deux systèmes selon la même procédure que celle décrite précédemment (partie 4.1.2.3). Des calculs de gradient à l'état excité sur les géométries des formes **CC-tt** et **OC-tt** sont réalisés (B3LYP/TZVP) avant de simuler leur spectre d'absorption électronique en ajustant des fonctions gaussiennes. Les calculs TDDFT ont montré que la forme **CC-tt** de la BiBox-Bithio-H possédait deux bandes d'absorptions principales (partie 4.2.2.2). On applique alors la méthode de simulation de spectre avec effets vibroniques aux deux bandes avant de sommer les deux spectres résultants. En Figure 3-63 les spectres simulés sont présentés avec un décalage de 4 nm vers les plus courtes longueurs d'onde pour comparaison avec le spectre expérimental. Bien que l'écart entre les bandes vibroniques pour les deux transitions soit proche de la valeur de 1300 cm<sup>-1</sup> expérimentalement déterminée, notre approche ne permet pas de rendre compte de la largeur ou de la forme globale du spectre expérimental.

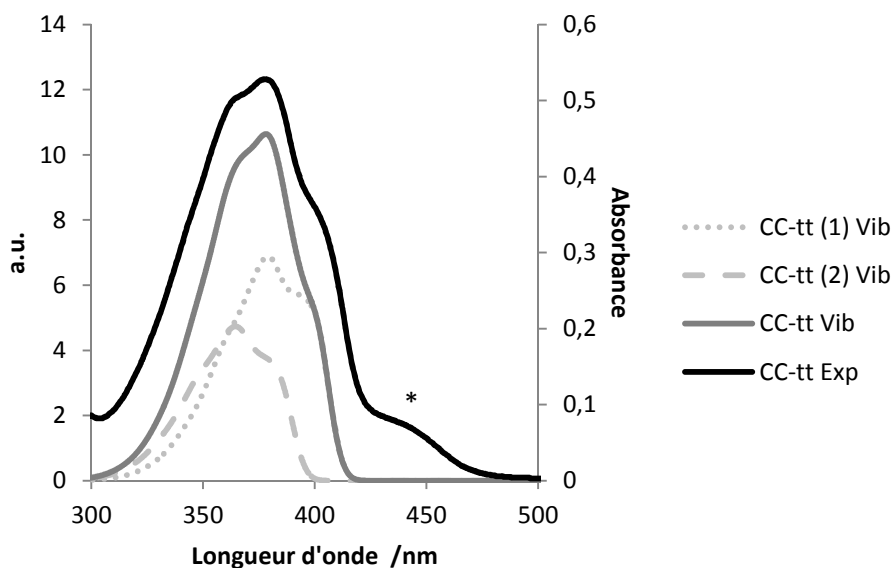


Figure 3-63: Spectres théoriques des deux principales transitions de la BiBox-Bithio-H en forme CC-tt, somme de ces deux spectres et comparaison avec les données expérimentales.

Un décalage de -4 nm est appliqué aux spectres simulés pour comparaison directe de leur forme. (\*) impureté.

De manière surprenante, la somme des spectres simulés pour les deux transitions possède une forme similaire à celle du spectre expérimental et reproduit notamment l'intensité relative des transitions vibroniques. En prenant en compte les paramètres très variables (position et intensité) des deux bandes, il est raisonnable de penser que le spectre expérimental est reproduit fortuitement. Une étude plus poussée (effet de la fonctionnelle) sur le modèle de simulation doit être réalisée afin de déterminer la robustesse de celui-ci.

La procédure de simulation est également appliquée à la forme **OC-tt** et une comparaison des spectres simulés et expérimentaux pour les deux formes de la BiBox est donnée en Figure 3-64. On remarque que la position des bandes d'absorption majoritaires est bien reproduite par notre méthode de calcul. Dans le cas de la forme **CC-tt**, la prise en compte du couplage vibronique permet donc de réduire l'écart entre la longueur d'onde d'absorption maximale expérimentale et celle obtenue par calculs. Pour la forme **OC-tt**, la position de la bande d'absorption du spectre simulé reste très proche de celle du spectre expérimental, avec un écart d'environ 15 nm.

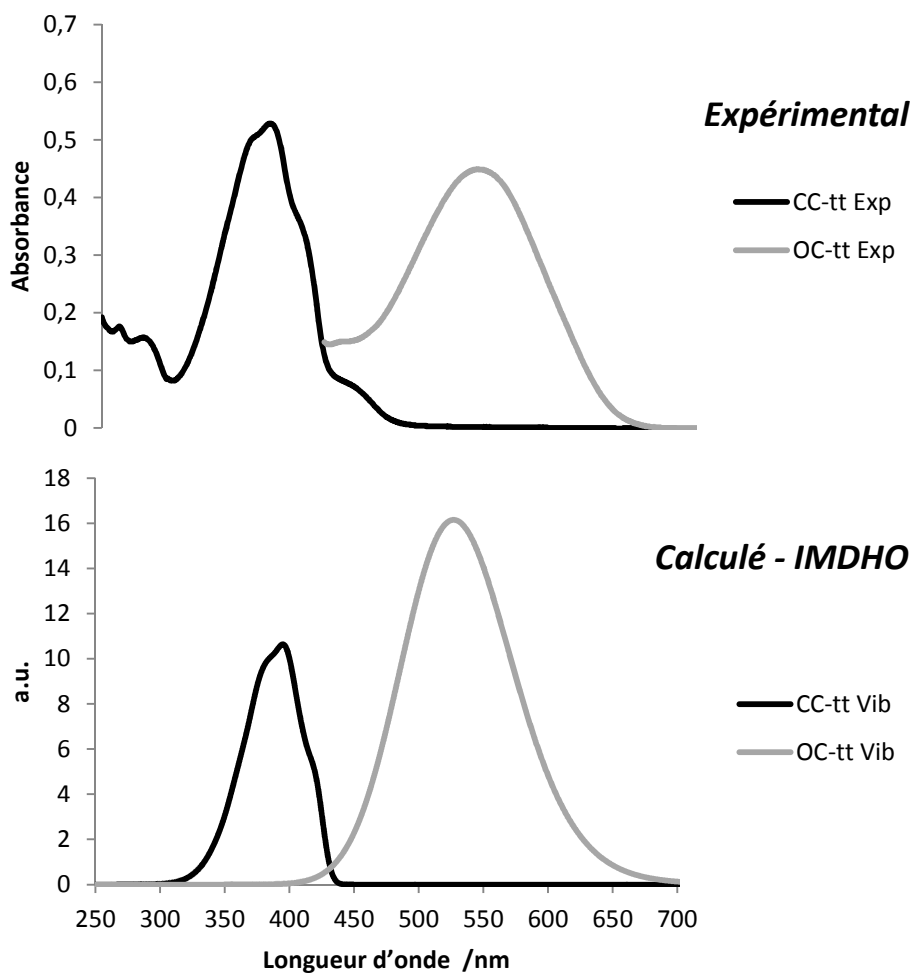


Figure 3-64: Comparaison des spectres expérimentaux et calculés des états CC-tt et OC-tt de la BiBox-Bithio-H

## 5 CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, la caractérisation expérimentale des différents états de commutation des composés BiBox-Phé et BiBox-Bithio a été réalisée, de même que l'étude des processus chimiques et photochimiques qui leur sont associés.

Un comportement proche des composés Box simples a été démontré : les BiBox se trouvent en forme **CC-tt** en solution dans l'acétonitrile et dans le chloroforme qui correspond à l'état où les deux fonctions Box sont fermées et les deux jonctions éthyléniques sont en isomérisation *trans*. Ces composés absorbent alors dans le domaine de l'UV ( $\lambda_{\text{max}}$  autour de 290 et 370 nm pour les BiBox-Phé et BiBox-Bithio, respectivement) et l'ouverture séquentielle des fonctions Box par titrage à l'acide (HCl) ou en présence d'oxydant (NOSbF<sub>6</sub>) provoque la coloration de la solution. En effet, les espèces **OC-tt** et **OO-tt** absorbent dans le visible à 425 et 455 nm et à 535 et 560 nm pour la BiBox-Phé-H et la BiBox-Bithio-H, respectivement. Il a été démontré que l'ouverture photochimique de ces deux composés était possible dans le chloroforme par irradiation lumineuse à 254 nm pour la BiBox-Phé-H et à 365 nm pour la BiBox-Bithio-H.

Nous avons également démontré qu'il était possible d'isomériser les double liaisons éthyléniques des formes **CC-tt** et **OO-tt** sous irradiation dans le visible. A l'image des composés Box simples, l'irradiation à 436 nm de la forme fermée **CC-tt** mène à l'apparition des formes **CC-tc** et **CC-cc** pour les deux systèmes BiBox. Dans le cas de la BiBox-Bithio-Me, ce stimulus entraîne également l'ouverture d'une fonction caractérisée par l'apparition de forme **OC-tt**. Les formes *cis* ne sont pas stables et retournent thermiquement à l'état **CC-tt**.

En irradiant la forme **OO-tt** dans le visible, il est possible de former les espèces *cis* **OO-tc** et **OO-cc** des systèmes BiBox-Phé et BiBox-Bithio. Cette isomérisation s'accompagne d'une diminution de l'absorbance de la solution, à l'image de ce qui a été vu pour les Box simples. De même qu'en forme fermée, les espèces **OO-tc** et **OO-cc** ne sont pas stables thermiquement et retournent spontanément vers la forme **OO-tt**.

Par la suite, une étude théorique de ces composés a été menée en reprenant la méthodologie développée dans le chapitre 2. Ceci a pu être réalisé uniquement sur les formes **CC-tt** et **OC-tt** des BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-H, du fait de la difficulté à optimiser la géométrie de l'état de commutation **OO-tt**.

Une étude conformationnelle par calculs DFT a été réalisée sur les ponts aromatiques divinyle-benzène et divinyle-bithiophène qui ont été utilisés par la suite comme base pour l'optimisation de géométries des systèmes BiBox. La conformation la plus stable est ainsi substituée par deux fonctions Box de sorte à obtenir les formes **CC-tt** et **OC-tt**. Suite à cela, des calculs TDDFT ont permis de déterminer la nature des transitions électroniques impliquées dans la bande d'absorption principale de ces espèces. Dans le cas de la forme **CC-tt** de la BiBox-Phé-H, les différences de densité associées aux transitions principales sont très similaires à celles calculées pour le pont divinyle-benzène isolé. Pour la forme **OC-tt**, la variation de la densité électronique concerne l'ensemble du système conjugué entre le benzène de la fonction Box ouverte et la jonction éthylénique adjacente à la Box fermée. Ces deux parties de la molécule constituent l'état donneur tandis que la liaison iminium est largement impliquée dans l'état accepteur. Pour la BiBox-Bithio-H, deux transitions très similaires sont également calculées pour la forme **CC-tt** avec, cette fois-ci, la participation des fonctions Box à

l'état donneur. En forme **OC-*tt***, la transition est de même nature que pour la BiBox-Phé-H avec une participation moins importante de la part du benzène de la fonction Box à l'état donneur.

Le spectre d'absorption électronique des formes **CC-*tt*** présente une structure vibronique et les longueurs d'onde des transitions calculées par TDDFT sont en bon accord avec la transition vibronique 0-0 de celles-ci. Afin de mieux représenter l'allure générale du spectre, le couplage vibronique a été pris en compte à l'aide du modèle IMDHO. Celui-ci s'est montré plutôt performant pour reproduire l'écart entre les différentes transitions vibroniques bien que l'intensité de celles-ci ne soit pas représentative du spectre expérimental de la forme **CC-*tt*** de la BiBox-Phé-H.



---

## 6 BIBLIOGRAPHIE

1. Minkin, V. I. Photoswitchable Molecular Systems Based on Spiroprans and Spirooxazines. in *Molecular Switches* 37–80 (Wiley-Blackwell, 2011).
2. Delbaere, S., Vermeersch, G., Frigoli, M. & Mehl, G. H. Controlled Conversion of Isomers in a Hybrid Biphotochromic System. *Organic Letters* **8**, 4931–4934 (2006).
3. Kinashi, K., Furuta, K., Harada, Y. & Ueda, Y. Multi-photochromic Behavior of Hybrid Material with Spirobenzopyran and Azobenzene Moieties. *Chemistry Letters* **35**, 298–299 (2006).
4. Szalóki, G., Sevez, G., Berthet, J., Pozzo, J.-L. & Delbaere, S. A Simple Molecule-Based Octastate Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13510–13513 (2014).
5. Berthet, J. *et al.* NMR studies of the polyphotochromic behaviour of biphotochromic compounds. *International Journal of Photoenergy* **6**, 215–220 (2004).
6. Inagaki, Y., Mutoh, K. & Abe, J. Stepwise Photochromism of Bisnaphthopyrans Exhibiting Excitation Intensity-Dependent Color Change. *Photochem. Photobiol. Sci.* (2018).
7. Szalóki, G. *et al.* Indolinoxazolidine: a versatile switchable unit. *J Phys Chem B* **119**, 307–315 (2015).
8. 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. *Chemistry Letters* **16**, 711–714 (1987).
9. Szalóki, G. & Sanguinet, L. Silica-Mediated Synthesis of Indolinoxazolidine-Based Molecular Switches. *J. Org. Chem.* **80**, 3949–3956 (2015).
10. Connelly, N. G. & Geiger, W. E. Chemical Redox Agents for Organometallic Chemistry. *Chem. Rev.* **96**, 877–910 (1996).
11. Akoka, S., Barantin, L. & Trierweiler, M. Concentration Measurement by Proton NMR Using the ERETIC Method. *Anal. Chem.* **71**, 2554–2557 (1999).
12. Beveridge, D. L. & Jaffé, H. H. The Electronic Structure and Spectra of *cis*- and *trans*-Stilbene. *Journal of the American Chemical Society* **87**, 5340–5346 (1965).



---

Chapitre 4 :  
Influence de l'ouverture de la fonction  
Box sur la fluorescence des composés



# 1 Introduction

## 1.1 Observations expérimentales

Dans le Chapitre 3, les composés BiBox dans différents états ont été irradiés à différentes longueurs d'onde dans le but de promouvoir une conversion photochimique. Sous irradiation, la fluorescence de certaines espèces en solution a également été observée :

- les composés BiBox-Bithio émettent intensément dans le bleu lorsqu'ils sont en forme fermée **CC-tt** sous irradiation à 365 nm et intensément dans le rouge lorsqu'ils sont en forme ouverte irradiés à 577, 546 et 436 nm

- les BiBox-Phé en forme fermée **CC-tt** émettent une lueur blanche-verte sous irradiation à 254 nm, tandis qu'en forme ouverte **OO-tt**, elles absorbent autour de 440 nm et sont caractérisées par une fluorescence jaune-orange lorsqu'elles sont irradiées à 436 nm

On remarque alors deux émissions différentes pour ces composés, selon l'ouverture ou non des fonctions Box. Ajoutant à cela les différents modes de commutation entre forme fermée et forme ouverte, les systèmes Box et BiBox constituent alors des commutateurs moléculaires fluorescents activables chimiquement et photochimiquement. Bien qu'au départ du travail de thèse, seules des études expérimentales de la commutation par stimulus lumineux ou chimique suivies par RMN et UV-Visible étaient prévues, les observations visuelles du phénomène de fluorescence nous ont conduits à l'étudier plus en détail. Le Chapitre qui suit consiste alors en la caractérisation de la fluorescence de composés Box Simples et BiBox, c'est-à-dire l'allure des spectres d'émission et le rendement quantique de fluorescence correspondant.

## 1.2 Contexte bibliographique

Dans la littérature, peu de travaux font état de la fluorescence de systèmes Box. Néanmoins, un composé Box lié à un tétraphényléthène (TPE) a été reporté en 2013<sup>1</sup>. Ce substituant aromatique consiste en une jonction éthylénique substituée par quatre groupements phényles. La fluorescence de ce groupement peut être induite par agrégation, ce qui empêche la désexcitation par croisement intersystème en contraignant la libre rotation des phényles. Cette agrégation peut notamment être obtenue en solution dans un mélange tétrahydrofurane/eau pour un pourcentage d'eau supérieur à 90%<sup>2</sup> et le TPE émet alors dans le domaine bleu du visible. Au sujet du composé Box-TPE, les auteurs ont démontré que cette fluorescence induite par agrégation est conservée lorsque la Box est en forme fermée. Le composé n'est pas fluorescent dans le THF pur et une émission dans le bleu apparaît lorsque le ratio THF:H<sub>2</sub>O est supérieur à 90%. La Box est ouverte en ajoutant un excès d'acide et le composé absorbe à 453 nm. Les auteurs reportent une émission dans le rouge pour ce composé en solution dans le THF pur et lorsque la proportion d'eau augmente, l'agrégation du produit a lieu ce qui mène de manière surprenante à la fermeture de la fonction Box.

Dans des travaux datant de 2015, Bondu *et al.*<sup>3</sup> reportent l'émission d'un composé Box thiométhyle-bithiophène (Figure 4-1) lorsque la fonction Box se trouve en forme ouverte. L'espèce absorbe autour de 521 nm en solution dans un mélange acétonitrile/chlorobenzène (90:10) et émet avec un maximum à 702 nm sous irradiation à 520 nm, ce qui correspond à un déplacement de Stokes de

5000  $\text{cm}^{-1}$ . En revanche, il n'est ici pas fait état de l'émission potentielle de la forme fermée, ni des rendements quantiques associés.

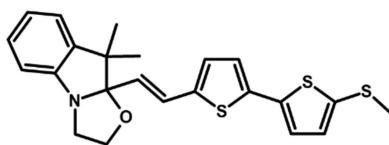
Deux publications<sup>4,5</sup> plus récentes se servent de composés en série Box comme de sondes optiques en tirant profit de la fluorescence et de la forte absorption de ceux-ci lorsqu'ils sont en forme ouverte. Dans la première<sup>4</sup>, le composé étudié est le système Box substitué diméthylamino-phényle qui a déjà été reporté à de nombreuses reprises<sup>6-8</sup> sans évoquer sa fluorescence potentielle. En forme ouverte en solution tampon, le composé absorbe intensément autour de 550 nm et émet une lumière proche de 590 nm. Les auteurs reportent ici que les ions  $\text{CN}^-$  réagissent sélectivement avec la forme ouverte du composé Box en se liant au carbone de la liaison iminium (Figure 4-1). Celui-ci s'hybride alors  $\text{sp}^3$  ce qui rompt la conjugaison entre le groupement aromatique et l'indole, formant un adduit transparent et non fluorescent sous irradiation à 550 nm. Cette commutation sélective permet de mettre en évidence la présence d'ions cyanure en solution et fait du système Box ouverte une sonde moléculaire potentielle.

Dans la seconde publication<sup>5</sup>, le système Box est également utilisé comme une sonde fluorométrique afin de mettre en évidence la présence de  $\beta$ -Galactosidase ( $\beta$ -Gal). Cette enzyme catalyse l'hydrolyse de liaisons glycosidiques formant un sucre et un alcool. Ici, la sonde départ est une fonction Box en forme fermée substituée par un groupement phényle, lié à un résidu galactose par une liaison glycosidique (Figure 4-1). En présence de  $\beta$ -Gal, cette liaison est rompue ce qui produit du galactose et un composé Box substitué phényle qui s'ouvre spontanément. L'espèce correspondante est alors colorée ( $\lambda_{\text{max}}\text{Abs} = 526 \text{ nm}$ ) et fluoresce autour de 558 nm. La coloration de la solution ainsi que sa fluorescence permettent donc de mettre en évidence la présence de  $\beta$ -Gal en solution.

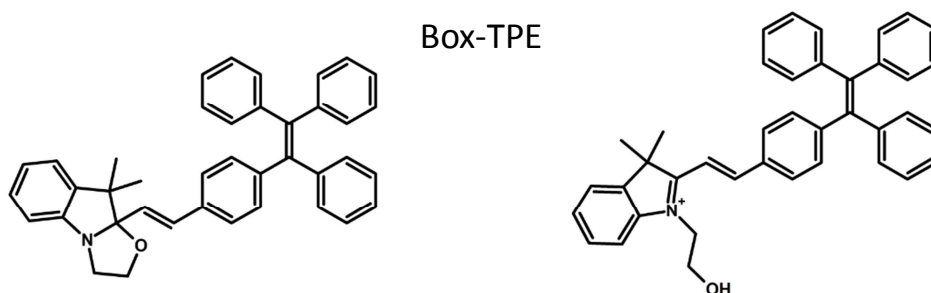
Pour ces deux publications, il n'est pas fait état de la fluorescence des autres états de commutation du système Box (forme fermée) ni du rendement quantique de fluorescence des différentes espèces.

Par conséquent, dans la littérature, la fluorescence des composés Box reportés ne concerne que rarement à la fois les états ouvert et fermé. De ce fait, la comparaison des émissions de ces deux états est donc impossible. De même, aucun rendement quantique de fluorescence de composés Box n'a jusqu'à présent été reporté.

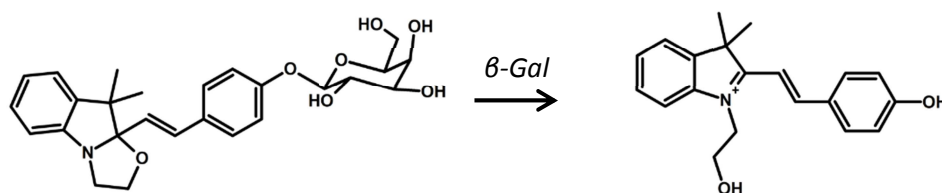
## Box-thiométhyle-bithiophène



## Box-TPE



## Box-galactose



## Box-diméthylamino-phényle

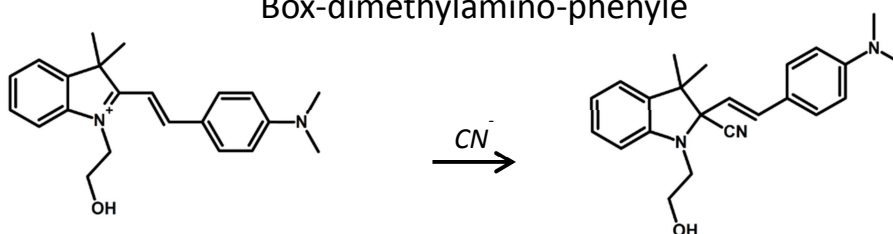


Figure 4-1: Structure des composés Box fluorescents reportés dans la littérature

## 2 Protocole expérimental

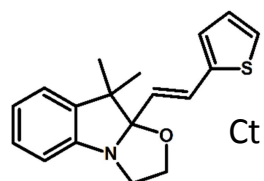
### 2.1 Composés étudiés – Préparation d'échantillons

Seront étudiés ici les états **Ct** et **Ot** de la Box-H, et les états **CC-tt**, **OC-tt** et **OO-tt** des BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-H. Les états en isomérisation *cis* n'étant pas stables thermiquement, leur spectre d'émission ne sera pas déterminé. A titre de comparaison, la fluorescence du système Box seul non substitué ou avec un méthyle sur le cycle benzénique, appelés Box0-H et Box0-Me sera également déterminée (Figure 4-2).

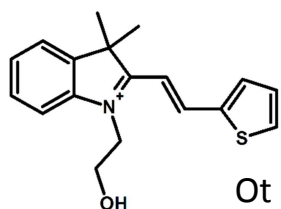
Des solutions des composés sont préparées à même la cuve (quartz – 1 cm – quatre faces lisses) en prélevant une petite quantité de poudre qui est ensuite dissoute dans l'acétonitrile. La concentration de ces solutions est ajustée afin que l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation soit inférieure à 0,1 pour éviter l'absorption des photons émis par fluorescence (effet de filtre interne). Les formes ouvertes (Box-H et Box0) et doublement ouvertes **OO-tt** (BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-H) sont obtenues avec un excès d'acide chlorhydrique (HCl) en ajoutant une goutte de solution concentrée dans l'acétonitrile. On utilise une solution d'acide plus diluée afin d'obtenir les formes intermédiaires **OC-tt**, par titrage suivi par spectroscopie UV-Visible. On ajoute successivement de faibles volumes de cette solution titrante jusqu'à apparition de la bande caractéristique de cet état.



Box-H

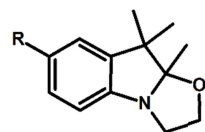


Ct

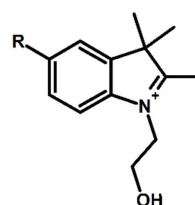


Ot

Box0

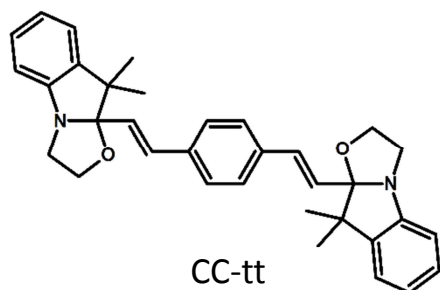


Fermée

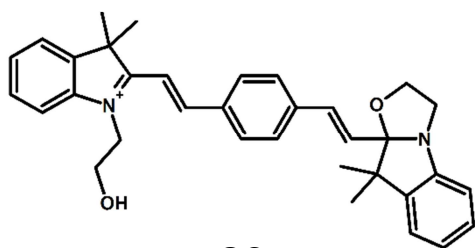


Ouverte

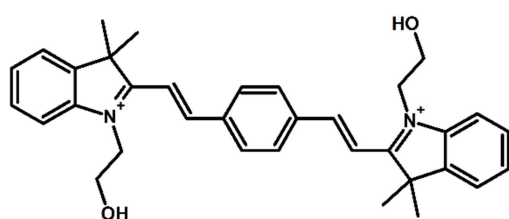
BiBox-Phé-H



CC-tt

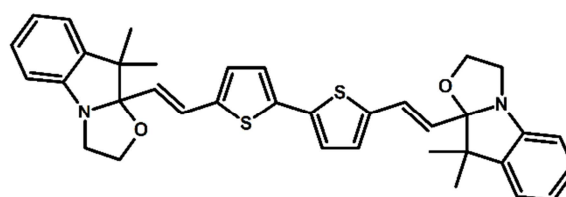


OC-tt

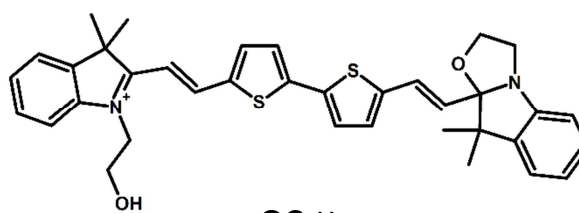


OO-tt

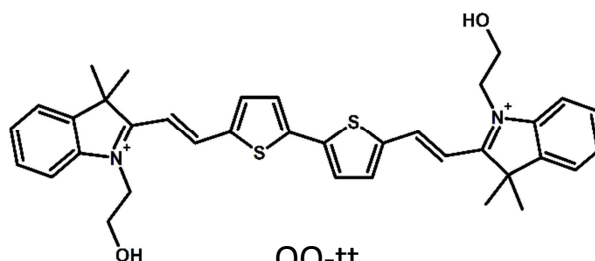
BiBox-Bithio-H



CC-tt



OC-tt



OO-tt

Figure 4-2: Structure et états des composés étudiés dans ce chapitre

## 2.2 Acquisition et traitement des spectres d'absorption et d'émission

Le spectre d'émission des espèces étudiées est enregistré à température ambiante. Les fentes d'émission et d'excitation sont réglées à une précision de 5 nm et le temps d'intégration à 0,1 s avec une mesure tous les 1 nm. La longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_{exc}$ ) est choisie proche du maximum d'absorption de la bande d'absorption principale de l'espèce étudiée. Le spectre d'émission brut (S1) est corrigé d'après la correction intrinsèque au spectrofluoromètre (S1c), avant d'être divisé par le signal de la lampe enregistré simultanément afin de s'affranchir de la variation d'intensité lumineuse de celle-ci. La gamme spectrale est ajustée selon le composé. Le spectre d'émission du solvant est enregistré dans les mêmes conditions ( $\lambda_{exc}$ , fentes, temps d'intégration, gamme spectrale). On multiplie ce spectre par un facteur  $\alpha$  ajusté manuellement proche de 1 avant de le soustraire au spectre du composé en question afin de retirer la contribution du solvant.

Un spectre d'absorption est également enregistré avant et après chaque spectre d'émission afin d'observer si l'excitation a une incidence sur les espèces en solution. Celui-ci est acquis tous les 1 nm avec un temps d'intégration de 0,1 s.

## 2.3 Détermination des rendements quantiques de fluorescence

Une méthode de détermination indirecte a été utilisée afin de déterminer les rendements quantiques de fluorescence des systèmes Box Simple et BiBox à partir de fluorophores de référence dont le rendement quantique est connu. On enregistre les spectres d'absorption et d'émission du composé (C) et de la référence (R) dans des conditions strictement identiques ( $\lambda_{exc}$ , temps d'intégration, fentes, gamme spectrale). On déduit alors le rendement quantique du composé à l'aide de la formule suivante<sup>9</sup> :

$$\Phi_C = \Phi_R \times \frac{(1 - 10^{A_R}) \times I_C \times n_C^2}{(1 - 10^{A_C}) \times I_R \times n_R^2}$$

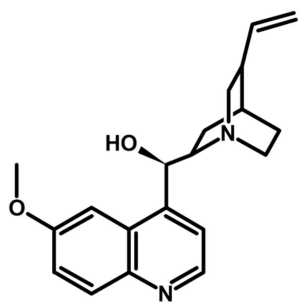
où  $\phi$  est le rendement quantique de fluorescence,  $A$  l'absorbance de la solution à  $\lambda_{exc}$ ,  $I$  l'intégration du signal de fluorescence, et  $n$  l'indice du solvant. Afin de déterminer le rendement quantique de fluorescence du soluté en question, il suffit alors de mesurer l'intégration du signal de fluorescence de celui-ci ainsi que celle de la référence et l'absorbance des deux solutions à la longueur d'onde d'excitation. L'intégration du spectre d'émission est estimée en sommant les valeurs d'intensité du signal d'émission  $P_\lambda$  sur l'ensemble des longueurs d'onde de la bande :

$$I_x = \sum_{\lambda} P_\lambda$$

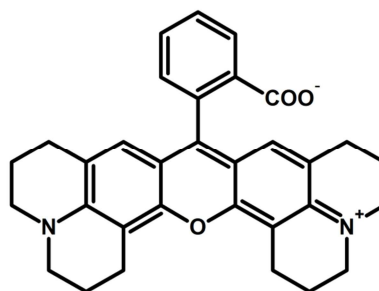
Les fluorophores de référence doivent être sélectionnés de sorte que leurs spectres d'absorption et d'émission se trouvent dans les mêmes gammes spectrales que celle des composés étudiés. La structure des composés de référence et leur domaine spectral d'utilisation se trouvent en Figure 4-3 et Tableau 4-1.

Nom	Excitation	Emission	$\Phi_R$	Solvant	Ref
Phénanthrène	260-335	345-410	0,125	EtOH	10
Quinine Sulfate	280-380	380-580	0,546	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	10,11
Coumarine 153	370-470	480-650	0,38	EtOH	12
Rhodamine 101	500-550	600-650	1,0	MeOH	13

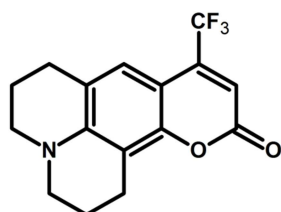
Tableau 4-1: Rendements quantiques de fluorescence, domaines spectraux d'absorption et d'émission et solvant utilisé pour les différents composés de référence



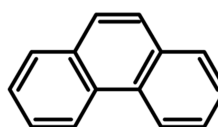
Quinine



Rhodamine 101



Coumarine 153



Phénanthrène

Figure 4-3: Structure des composés de référence pour la détermination des rendements quantiques de fluorescence des composés Box0, Box Simple et BiBox

### 3 Caractérisation de l'émission des composés en série Box

#### 3.1 Cas des Box0-H et Box0-Me

En solution dans l'acétonitrile, les Box0-H et -Me se trouvent en forme fermée et leur spectre d'absorption se compose de deux bandes d'absorption dans l'UV. Les maxima d'absorption se situent à 285 et 237 nm pour la Box0-H et 292 et 237 nm pour la -Me (Figure 4-5). Dans cette forme, la première bande, celle à plus haute longueur d'onde, est moins intense que la seconde. En ajoutant un excès d'acide (HCl), on obtient la forme ouverte et on retrouve deux bandes d'absorption toutes deux décalées de quelques nanomètres vers les plus courtes longueurs d'onde comparées aux bandes en forme fermée. On remarque également que ces deux bandes sont plus larges en forme ouverte et que celle à plus grande longueur d'onde (278 et 287 nm respectivement pour Box0-H et -Me) est la plus intense. Une longueur d'onde excitatrice ( $\lambda_{exc}$ ) de 290 nm a été sélectionnée afin d'enregistrer le spectre d'émission des formes fermée et ouverte des deux Box0.

En forme fermée, les Box0-H et -Me émettent intensément dans l'UV avec un maximum autour 345 et 353 nm respectivement. En forme ouverte, un signal d'émission très faible est observé pour les deux Box0 à 345 et 330 environ. Vu les gammes spectrales d'absorption et d'émission de ces composés, la référence utilisée ici afin de déterminer leur rendement quantique de fluorescence est le phénanthrène. De manière surprenante, on trouve un rendement de 22 et 17% pour les formes fermées des Box0-H et -Me respectivement, ce qui est de l'ordre de grandeur du rendement de fluorescence du naphthalène (0,23).<sup>14</sup> La forme de la bande d'émission est proche de celle de la bande d'absorption et le décalage de Stokes (écart énergétique entre maxima d'absorption et d'émission) est proche de  $6000\text{ cm}^{-1}$  pour les deux Box0. La géométrie de ces molécules à l'état fondamental est proche de celle à l'état excité. On explique ce phénomène par la fusion du cycle oxazolidine avec l'indoline ne permettant pas à la molécule de se désexciter par une voie non radiative.

En forme ouverte, une bande d'émission est observée dans la même gamme spectrale que pour la forme fermée. Ainsi, le phénanthrène est également utilisé comme référence pour la détermination du rendement quantique. L'intensité de la bande est très faible et un rendement quantique inférieur à 0,05%. Un contraste drastique est alors remarqué entre la fluorescence des formes ouverte et fermée.

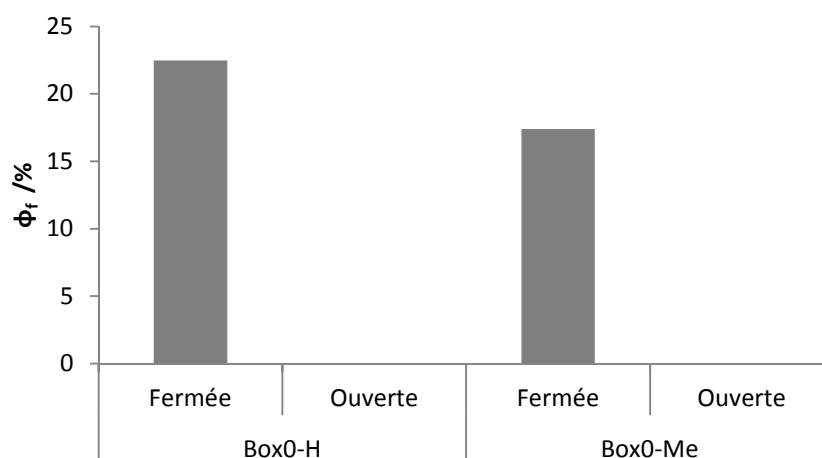


Figure 4-4: Rendements quantiques de fluorescence des formes ouverte et fermée pour les Box0-H et Box0-Me

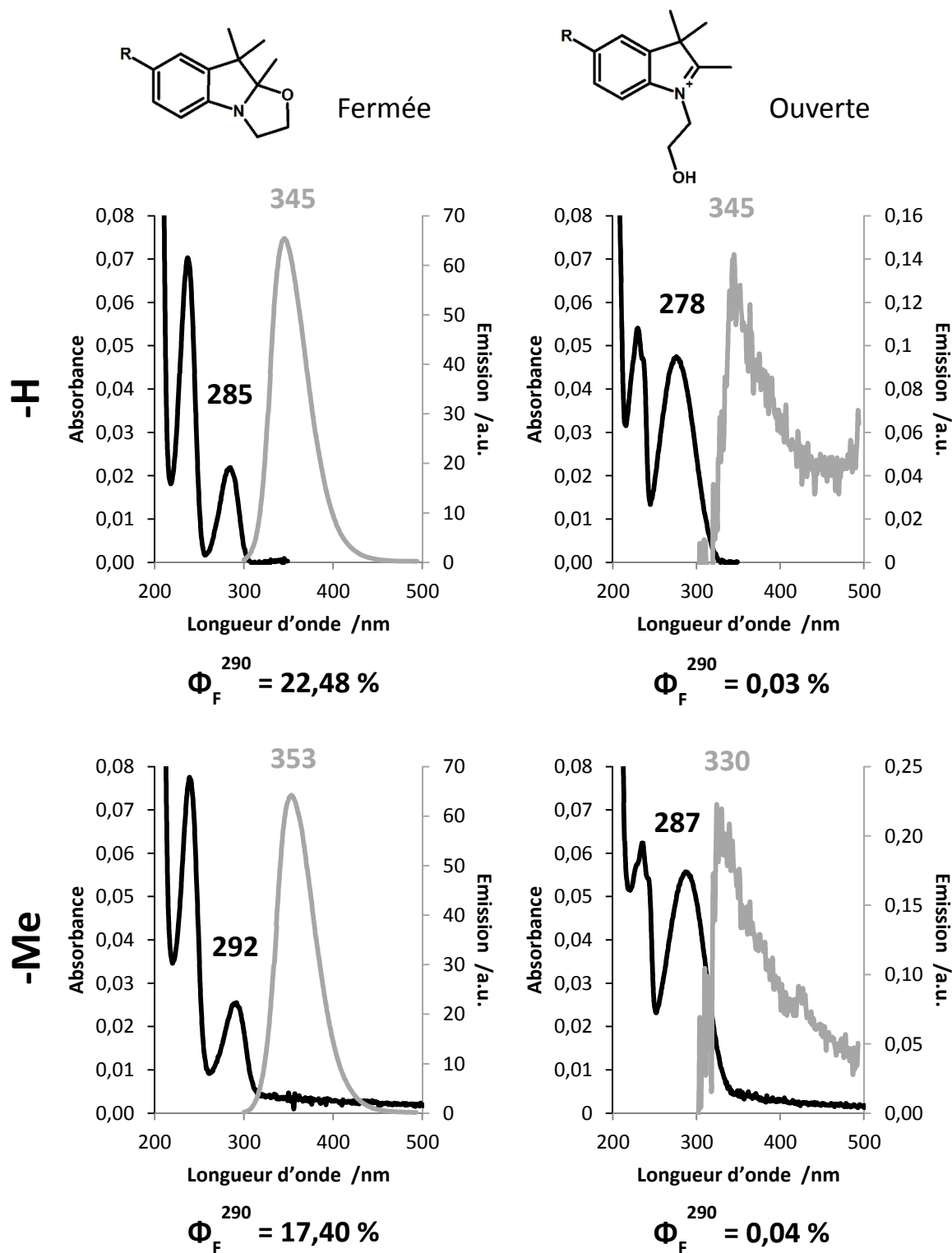


Figure 4-5: Spectres d'absorption (noir) et d'émission (gris) des Box0-H et -Me en formes fermée et ouverte - acétonitrile -  $7,7$  et  $1,3 \cdot 10^{-6} M$

### 3.2 Cas de la Box-H

La bande d'absorption de la Box-H en forme fermée (**Ct**) se situe à 283 nm et cette longueur d'onde est alors utilisée pour la détermination du spectre d'émission de cette espèce. Une bande de fluorescence de faible intensité autour de 350 nm est observée. La position des bandes d'absorption et d'émission est proche de celle des Box0. Le phénanthrène est donc également utilisé comme référence pour la détermination du rendement quantique qui est estimé à 0,11%. En comparant avec les caractéristiques de la fluorescence de la Box0, on observe que le rendement quantique de fluorescence est bien moins important pour la Box-H fermée. Or, il a été démontré dans le Chapitre 2 que seul le vinyle-thiophène de la molécule participe à la transition électronique à cette longueur d'onde. On attribue ainsi l'émission à 350 nm pour un rendement de 0,11% à la fluorescence de cette partie du composé.

La Box-H en forme ouverte absorbe dans le visible avec un maximum d'absorption à 422 nm. L'excitation de la molécule à cette longueur d'onde donne lieu à une émission à 564 nm. Le rendement quantique de fluorescence de celle-ci est 10 fois plus faible que pour la forme fermée (0,01%- référence : coumarine 153).

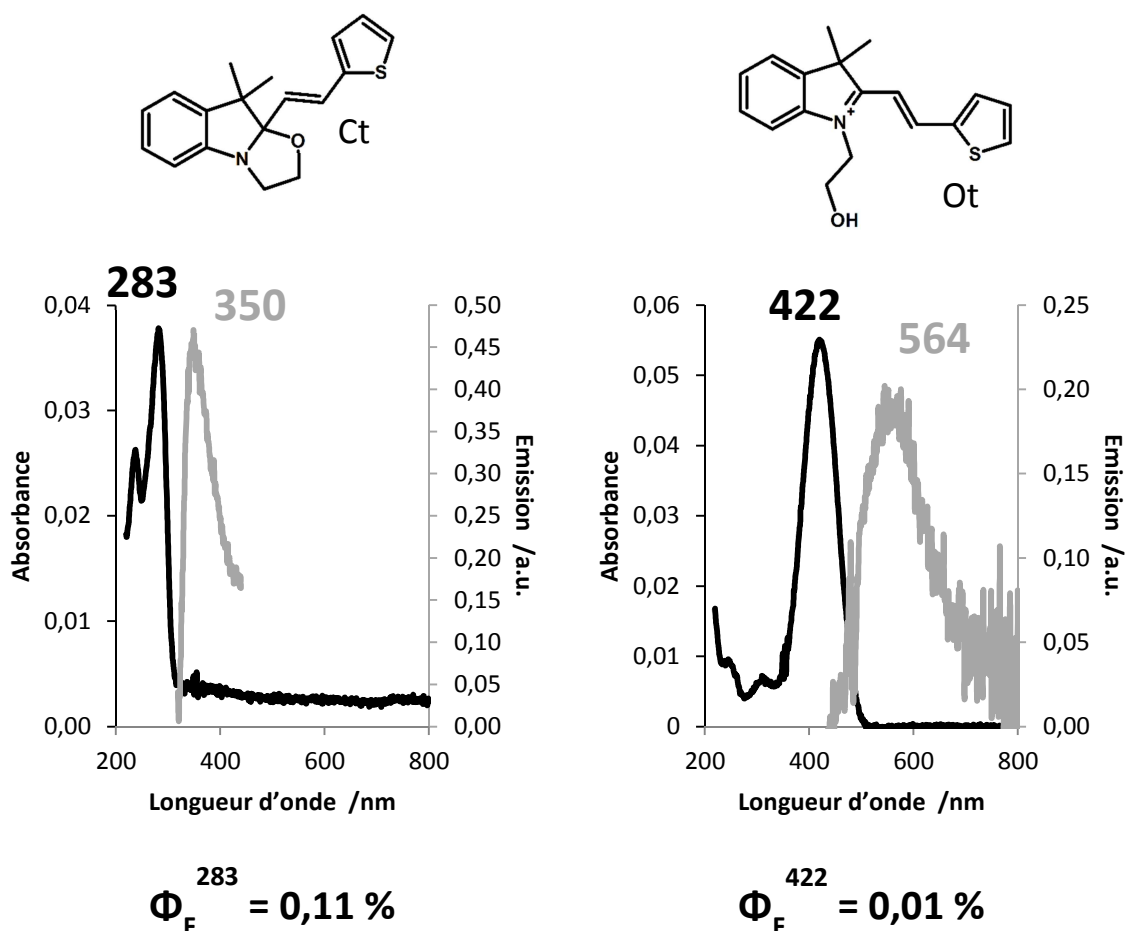


Figure 4-6: Spectres d'absorption (noir) et d'émission (gris) des formes fermée (Ct) et ouverte (Ot) de la Box-H – acétonitrile - $3,1.10^{-6}M$

### 3.3 Cas de la BiBox-Phé-H

Comme décrit en Chapitre 3, la BiBox-Phé-H en forme **CC-tt** a un spectre d'absorption présentant une structure vibronique et dont le maximum d'absorption se situe autour de 290 nm. En irradiant à cette longueur d'onde, on observe une bande d'émission large bien plus haut en longueur d'onde, autour de 539 nm (Figure 4-7). Le déplacement de Stokes associé est conséquent, de l'ordre de 16000 cm<sup>-1</sup> (249 nm). Cette bande est d'allure gaussienne ce qui ne ressemble pas à la structure vibronique de la bande d'absorption. On en déduit alors que l'état excité qui émet à 539 nm doit avoir une géométrie très différente de l'état fondamental. La position de la bande autour de 540 nm peut faire penser à un état excité où la fonction Box serait ouverte. En outre, un rendement quantique de 1,13% est mesuré en utilisant la quinine comme référence.

Les formes **OC-tt** et **CC-tt** absorbent à leur maximum à 423 et 448 nm respectivement. Sous irradiation à ces longueurs d'ondes, ces espèces émettent tous deux autour de 550 nm. L'intensité de la bande d'émission de **OC-tt** est plus faible que celle de **OO-tt**. On note pour ce dernier une structure vibronique pour le spectre d'émission, tandis que la bande du **OC-tt** est d'allure gaussienne. On trouve alors un effet miroir entre les spectres d'absorption et d'émission de ces deux formes. L'excitation de ces molécules n'entraîne donc pas une modification importante de la molécule. Les rendements quantiques de **OC-tt** et **OO-tt** sont calculés à 0,06 et 0,40% respectivement.

Pour ce système BiBox-Phé-H, on observe la même tendance que pour les Box0 et Box-H, pour lesquelles le rendement de fluorescence est plus faibles en forme ouverte que fermée. On remarque également que ce rendement est moins important pour la forme intermédiaire **OC-tt** que doublement ouverte **OO-tt**.

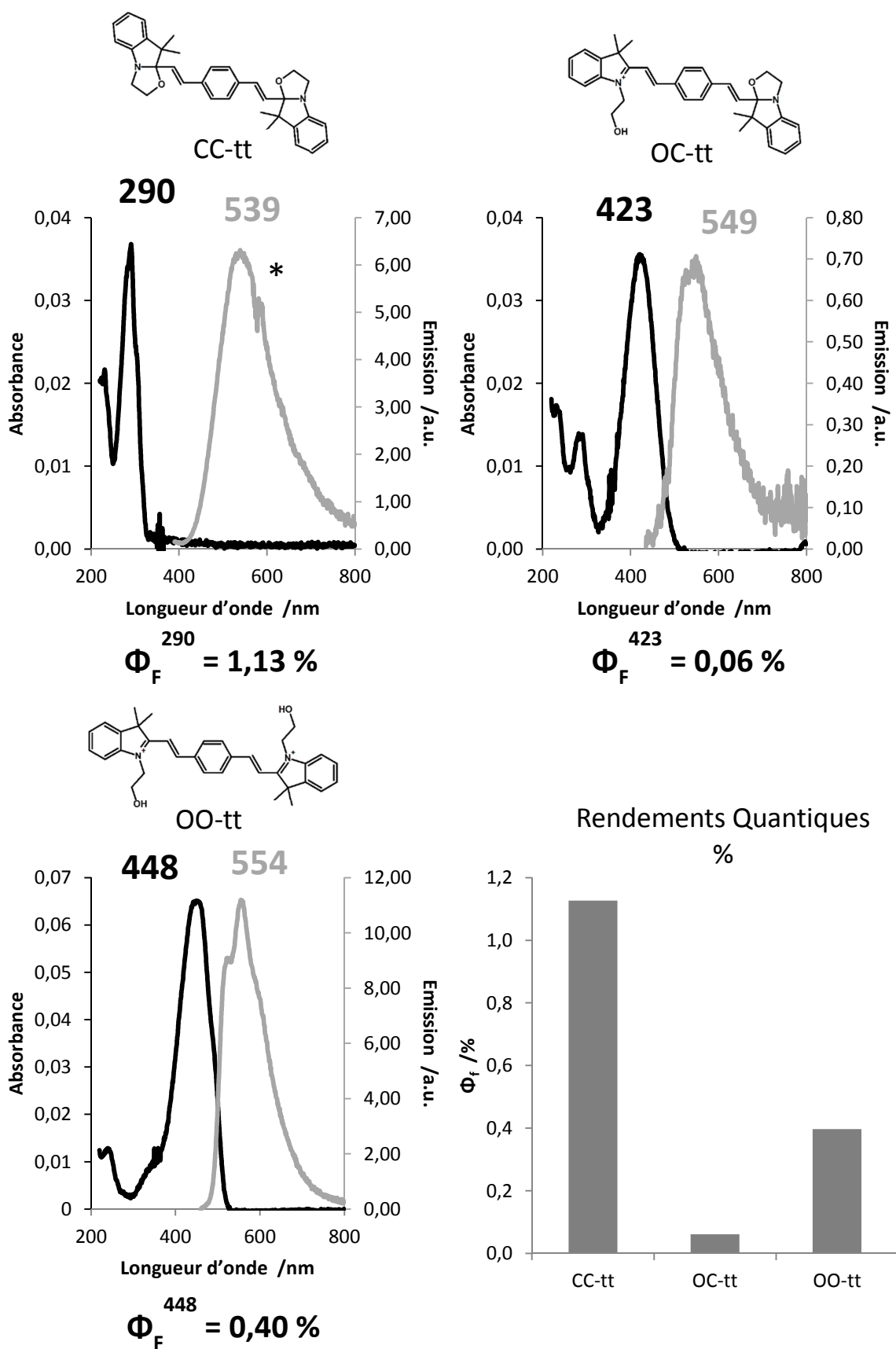


Figure 4-7: Spectres d'absorption (noir) et d'émission (gris) de la BiBox-Phé-H à l'état CC-tt, OC-tt et OO-tt et représentation des rendements quantiques de fluorescence de chacun - acétonitrile -  $7,3.10^{-7}M$  - (\*) harmonique d'excitation



### 3.4 Cas de la BiBox-Bithio-H

En forme **CC-*tt***, la BiBox-Bithio-H émet une lumière bleue lorsqu'elle est irradiée dans le domaine ultra-violet (Partie 1.1). On retrouve bien sur le spectre de fluorescence de cette espèce une bande d'émission dont le maximum est autour de 450 nm et son allure présente une structure vibronique (Figure 4-8). Vu la position des bandes d'absorption et d'émission, c'est bien le système divinyle-bithiophène qui est en jeu lors de ces processus. Le rendement quantique de fluorescence est estimé à plus de 20% ce qui est bien plus que dans le cas classique d'oligothiophènes<sup>15</sup>. Dans l'acétonitrile, le rendement quantique de fluorescence du bithiophène seul est reporté à 1,3%. L'ajout de fonctions Box *via* les jonctions éthyléniques augmente donc ce rendement, ce qui peut s'expliquer par une gêne stérique de part et d'autre du pont aromatique empêchant les phénomènes de stacking. Le faible déplacement de Stokes ( $5800\text{ cm}^{-1}$ ) indique peu de variations de la géométrie à l'état excité.

On retrouve pour les formes **OC-*tt*** et **OO-*tt*** la même tendance à la baisse concernant les rendements quantiques de fluorescence par rapport à **CC-*tt***. Ceux-ci sont évalués à 1,12 et 3,58%. Ces valeurs ont été déterminées sous irradiation à 530 nm pour les deux espèces et les bandes d'émission sont alors confondues autour de 660 nm, expliquant la fluorescence rouge observée sous irradiation dans le visible (Partie 1.1). On remarque que, à l'image de leur spectre d'absorption respectif, la bande d'émission de **OC-*tt*** est d'allure gaussienne alors que pour **OO-*tt*** on observe une structure vibronique discrète.

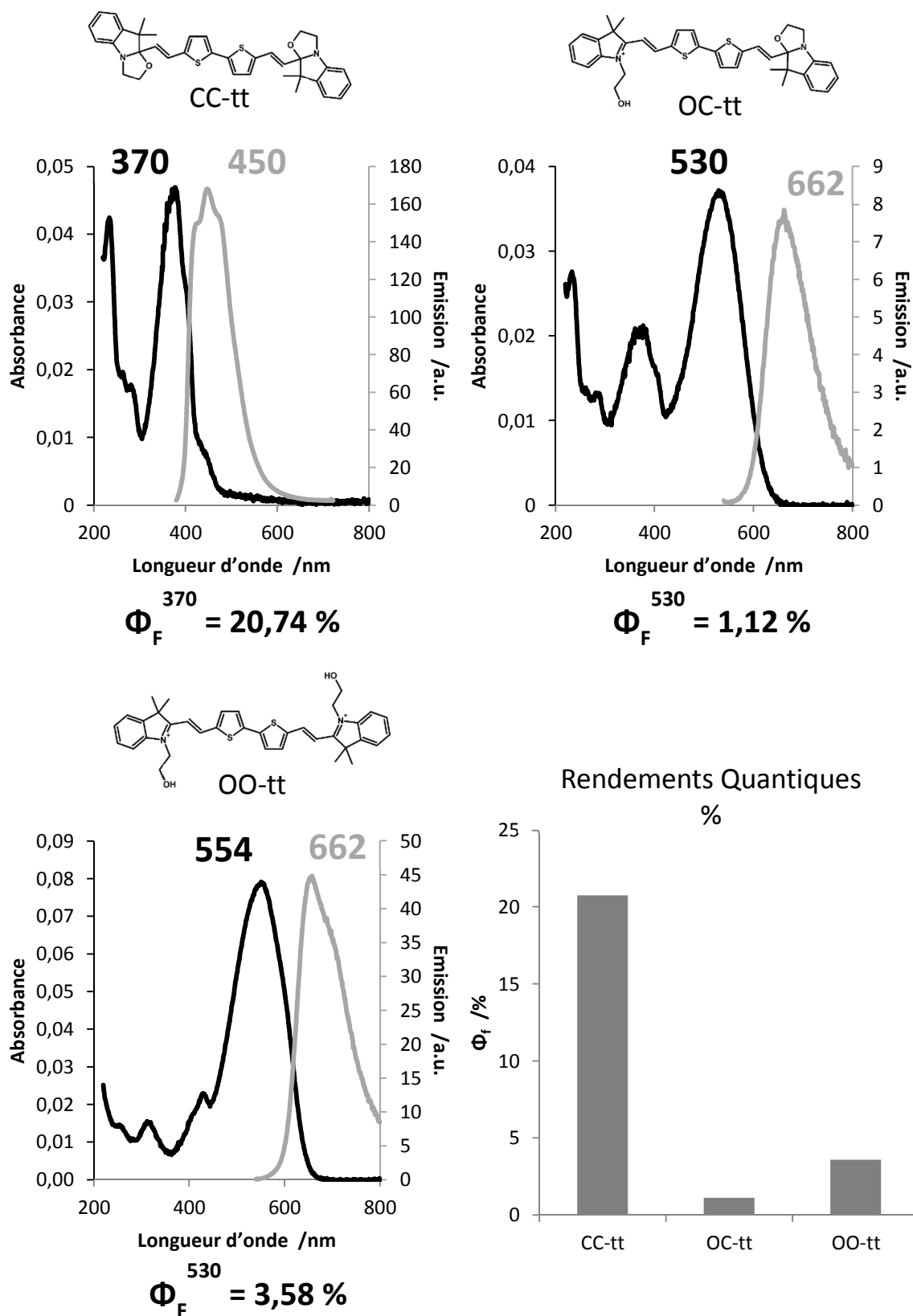


Figure 4-8: Spectres d'absorption (noir) et d'émission (gris) de la BiBox-Bithio-H à l'état CC-tt, OC-tt et OO-tt et représentation des rendements quantiques de fluorescence de chacun - acétonitrile -  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  - (\*) harmonique d'excitation

## 4 Résumé des données obtenues et conclusion

L'ensemble des longueurs d'onde d'absorption et d'émission maximales ( $\lambda_{\text{Abs}}$  et  $\lambda_{\text{Em}}$ ), des décalages de Stokes correspondants, et des rendements quantiques de fluorescence ( $\Phi_F$ ) calculés sont reportés en Tableau 4-2.

Parmi les tendances qui peuvent être estimées de ces valeurs, on remarque que le décalage de Stokes pour les composés étudiés est en moyenne de  $5000 \text{ cm}^{-1}$ , à l'exception de la BiBox-Phé-H en forme **CC-*tt*** où on trouve un décalage d'environ  $16000 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les autres espèces, nous avons vu que les spectres d'absorption et d'émission ont globalement la même allure, ce qui indique que les structures de ces composés adoptent une géométrie comparable à l'état fondamental et excité.

Ensuite, le rendement quantique d'émission des espèces possédant une fonction Box ouverte est systématiquement plus faible que lorsque celle-ci est fermée. De ce fait, après l'absorption d'un photon, les composés Box en forme ouverte doivent préférentiellement se désexciter de manière non radiative. Cette conclusion est en accord avec ce qui a été vu dans les chapitres 1 et 3, où les composés Box en forme ouverte dans l'acétonitrile avaient tendance à s'isomériser plus rapidement qu'en forme fermée lorsqu'elles étaient soumises à une irradiation sur leur bande d'absorption principale. Ainsi, les Box en forme fermée se désexcitent par émission de photon, alors qu'elles ont plutôt tendance à s'isomériser en forme ouverte.

Composé	Forme	$\lambda_{\text{Abs}}$	$\lambda_{\text{Em}}$	Décalage de Stokes	$\Phi_F$	$\lambda_{\text{exc}}$	Référence
		nm	nm	$\text{cm}^{-1}$	%	nm	
<b>Box0-H</b>	Fermée	285	345	6102	22,48	290	Phénanthrène (EtOH)
	Ouverte	278	345	6986	0,03	290	Phénanthrène (EtOH)
<b>Box-0-Me</b>	Fermée	292	353	5918	17,40	290	Phénanthrène (EtOH)
	Ouverte	287	330	4540	0,04	290	Phénanthrène (EtOH)
<b>Box-H</b>	Fermée	283	350	6764	0,11	283	Phénanthrène (EtOH)
	Ouverte	422	564	5966	0,01	422	Coumarine 153 (EtOH)
<b>BiBox-Phé-H</b>	<b>CC-<i>tt</i></b>	290	539	15930	1,13	290	Quinine Sulfate HCl 0,05M
	<b>OC-<i>tt</i></b>	423	549	5426	0,06	423	Coumarine 153 (EtOH)
	<b>OO-<i>tt</i></b>	448	554	4271	0,40	448	Coumarine 153 (EtOH)
<b>BiBox-Bithio-H</b>	<b>CC-<i>tt</i></b>	370	450	4805	20,74	370	Quinine Sulfate HCl 0,05M
	<b>OC-<i>tt</i></b>	530	662	3762	1,12	530	Rhodamine 101 (EtOH)
	<b>OO-<i>tt</i></b>	554	662	2945	3,58	530	Rhodamine 101 (EtOH)

Tableau 4-2: Résumé des caractéristiques de l'émission des composés étudiés dans leurs différents états.

Concernant les perspectives qu'induisent cette étude, des calculs de chimie quantique (TD-DFT) ont été réalisés sur ces composés afin de caractériser la géométrie de l'état excité de chaque espèce

décrite plus haut. En revanche, aucun n'a encore donné de résultats fiables, c'est pourquoi ils ne sont pas présentés ici.

D'après l'étude des propriétés d'émission de la BiBox-Bithio, seul le pont divinyl-bithiophène intervient dans les phénomènes d'absorption et d'émission lorsque les deux fonctions Box sont fermées (**CC-*tt***). L'ouverture successive des Box permet donc en définitive de moduler les propriétés optiques du pont aromatique.

Les valeurs de rendements quantiques de fluorescence mesurées pour chaque espèce laissent penser que ces molécules seraient adaptées comme sondes fluorescentes dans le domaine de la détection ou de l'imagerie par fluorescence. De même, les différentes formes présentées ici sont notamment commutables rapidement par présence d'acide, d'oxydant, ou sous irradiation ce qui en fait des interrupteurs moléculaires fluorescents très versatiles.

---

## 5 Bibliographie

1. Qi, Q. *et al.* A TPE-oxazoline molecular switch with tunable multi-emission in both solution and solid state. *RSC Adv.* **3**, 16986–16989 (2013).
2. Ding, D., Li, K., Liu, B. & Tang, B. Z. Bioprobes based on AIE fluorogens. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2441–2453 (2013).
3. Bondu, F. *et al.* Huge Electro-/Photo-/Acidinduced Second-Order Nonlinear Contrasts From Multiaddressable Indolinooxazolodine. *J. Phys. Chem. B* **119**, 6758–6765 (2015).
4. Kim, C. Y., Park, S. & Kim, H.-J. Indocyanine based dual optical probe for cyanide in HEPES buffer. *Dyes Pigments* **130**, 251–255 (2016).
5. Na, S.-Y. & Kim, H.-J. Fused oxazolidine-based dual optical probe for galactosidase with a dramatic chromogenic and fluorescence turn-on effect. *Dyes Pigments* **134**, 526–530 (2016).
6. Sertova, N., Nunzi, J.-M., Petkov, I. & Deligeorgiev, T. Photochromism of styryl cyanine dyes in solution. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **112**, 187–190 (1998).
7. Sanguinet, L. *et al.* Acido- and Phototriggered NLO Properties Enhancement. *J. Phys. Chem. B* **109**, 11139–11150 (2005).
8. Mançois, F. *et al.* Two-Way Molecular Switches with Large Nonlinear Optical Contrast. *Chem. - Eur. J.* **15**, 2560–2571 (2009).
9. Brouwer, A. M. Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 2213–2228 (2011).
10. Dawson, W. R. & Windsor, M. W. Fluorescence yields of aromatic compounds. *J. Phys. Chem.* **72**, 3251–3260 (1968).
11. Melhuish, W. H. Quantum Efficiencies of Fluorescence of Organic Substances: Effect of Solvent and Concentration of the Fluorescent Solute. *J. Phys. Chem.* **65**, 229–235 (1961).
12. Jones, G., Jackson, W. R., Choi, C. Y. & Bergmark, W. R. Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism. *J. Phys. Chem.* **89**, 294–300 (1985).
13. Drexhage, K. H. Fluorescence efficiency of laser dyes. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **80A**, 421 (1976).
14. Berlman, I. B. Chapter 6: Graphs. in *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules (Second Edition)* (ed. Berlman, I. B.) 107–415 (Academic Press, 1971).
15. Becker, R. S., Melo, D., Seixas, J., Macanita, A. L. & Elisei, F. Comprehensive investigation of the solution photophysics and theoretical aspects of oligothiophenes of 1-7 rings. *Pure Appl. Chem.* **67**, 9–16 (1995).



---

## Conclusion Générale





Le but de ce travail de thèse était de mener une étude expérience-théorie poussée sur des composés en série indolino-oxazolidine (Box). La première partie a permis de caractériser expérimentalement les différents états de commutation de composés comprenant une entité Box liée à une fonction vinyle-thiophène substituée -H, -Me ou -Br (Box simples - Chapitre 1). Différents stimuli permettent d'obtenir ces états, en particulier l'ajout d'acide/base, l'irradiation lumineuse ou encore la présence d'eau. L'état **Ct**, où la fonction Box est fermée et la jonction éthylénique en isomérisation *trans*, absorbe dans l'UV avec un maximum d'absorption autour de 290 nm. L'ajout d'un excès d'acide provoque l'ouverture de la fonction Box et convertit la totalité de l'état **Ct** de départ en état **Ot** qui absorbe entre 420 et 440 nm selon la substitution. Ce premier processus est réversible uniquement par ajout de base.

L'irradiation à 254 nm de l'état **Ct** mène à une réactivité différente selon le solvant ou le substituant considéré. Dans l'acétonitrile, on observe principalement l'isomérisation de la jonction éthylénique caractérisée par la formation de l'état **Cc** pour les composés substitués -H et -Me avec de faibles rendements (environ 25%). Pour la Box-Br, l'irradiation à 254 nm permet d'obtenir de plus grandes quantités de forme **Cc**, au détriment de la résistance à la fatigue du système puisque le produit se dégrade photochimiquement. En revanche, dans le chloroforme, ce stimulus mène principalement à l'ouverture de la fonction Box pour les trois composés avec une conversion complète au terme de quelques minutes d'irradiation. La fermeture thermique ou photochimique de la fonction Box n'a pas été observée. Par contre, l'irradiation à 436 nm de la forme ouverte **Ot**, obtenue par ajout d'acide ou par irradiation à 254 nm dans le chloroforme, mène à la formation du quatrième état **Oc** pour lequel la fonction Box est ouverte et la jonction éthylénique en isomérisation *cis* (Figure 1).

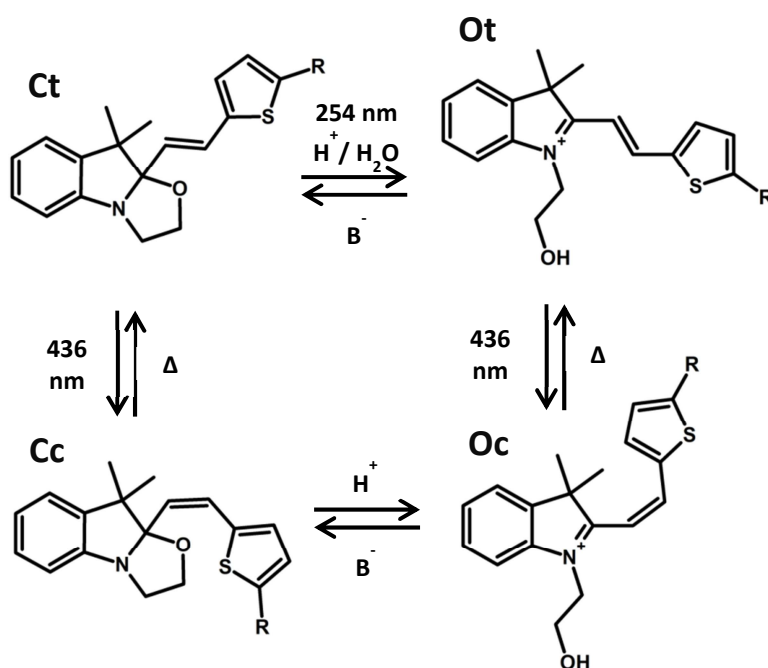


Figure 1: Schéma bilan des processus permettant d'accéder aux quatre états de commutation des systèmes Box simples.

Contrairement au cas des composés Box simples étudiés ici, il avait été rapporté dans la littérature que les Box liés à des groupements phényles et naphtyles pouvaient être « ouverts » dans l'acétonitrile. De plus, l'irradiation dans le visible de la forme ouverte photoproduite entraînait la

diminution de la bande d'absorption principale ce qui était interprété comme la fermeture de la fonction Box. Une refermeture thermique avait également été mentionnée. En comparant avec nos observations sur les systèmes Box simples, on en déduit une forte dépendance des performances du photochrome en fonction du groupement aromatique qui lui est lié. La réaction associée à la baisse d'intensité de la bande d'absorption est en fait l'isomérisation photochimique **Ot** → **Oc**. Ainsi, soit la fermeture photochimique de la Box ouverte est modulée selon le substituant aromatique, soit ce qui a été attribué à de la fermeture dans la littérature est en fait de l'isomérisation *trans-cis* de la jonction éthylénique.

Il a également été montré dans le chapitre 1 qu'il était possible d'isomériser de façon efficace la forme **Ct** de départ en forme **Cc** par irradiation à 436 nm bien que celle-ci n'absorbe pas à cette longueur d'onde. Nous avons expliqué cette réaction comme résultant des équilibres de type acide-base entre les formes fermées et ouvertes **Ct/Ot** et **Cc/Oc**.

Pour compléter ces résultats expérimentaux, l'étude théorique par calculs DFT de ces systèmes a été réalisée (chapitre 2). La structure des différents états de commutation a été déduite d'une étude conformationnelle détaillée, permettant pour la première fois de décrire les isomères *cis* de ces systèmes. Les calculs TDDFT ont permis de montrer que les bandes d'absorption des états **Ct** et **Cc** étaient de même nature (excitation  $\pi \rightarrow \pi^*$  du système vinyle-thiophène) ce qui explique que les spectres d'absorption électronique de ces deux formes soient similaires. Le calcul théorique des positions de la bande d'absorption majoritaire des états **Ct** et **Cc** est en bon accord avec les valeurs expérimentales. Cette transition ne possède pas de caractère à transfert de charge d'après l'étude des différences de densité, contrairement à ce qui a déjà été rapporté pour un composé Box lié à un groupement thiényle substitué brome et méthyle (voir introduction du chapitre 2). De plus, aucune variation de la densité n'est observée autour de la liaison C-O du cycle oxazolidine qui serait susceptible de permettre l'ouverture photochimique du système comme observé expérimentalement à 254 nm. Ce résultat soulève donc la question du mécanisme réactionnel mis en jeu lors de cette ouverture.

En comparant les résultats des calculs TDDFT réalisés sur un panel de 13 composés en série Box et 6 en série benzimidazolo- et benzothiazolo-oxazolidine, il s'est avéré que la prédiction de la longueur d'onde de la bande d'absorption majoritaire,  $\lambda_{\max}$ , de la forme **Ot** des Box simples était satisfaisante. En effet, nous avons montré que les performances des calculs réalisés au cours de ce travail était très dépendantes du substituant aromatique, en particulier si un groupement donneur était présent (partie 4.1). En revanche, le décalage vers les plus courtes longueurs d'onde entre les formes **Ot** et **Oc** n'est pas reproduit par les calculs. L'étude des différences de densité des transitions principales de ces états indique une délocalisation depuis le groupement thiényle, jusqu'au benzène de la fonction indole, bien qu'il soit moins prononcé dans le cas de l'isomère *cis*. Un caractère accepteur est globalement attribué à la liaison iminium pour les deux isomères et dans le cas de la forme **Oc**, le groupement thiényle participe principalement à l'état donneur du système.

Dans le chapitre 3 (parties 2 et 3), une méthodologie équivalente a été appliquée aux systèmes moléculaires comportant deux fonctions Box reliées par un pont aromatique divinyle-benzène ou divinyle-bithiophène (BiBox-Phé et BiBox-Bithio). Ces composés réagissent aux stimuli chimiques et photochimiques de manière analogue aux Box simples tout en donnant lieu à un plus grand nombre d'états de conversion (Figure 2). Pour les deux composés BiBox sous la forme **CC-tt**, l'ouverture des fonctions Box se fait séquentiellement par titrage à l'acide ou à l'oxydant dans l'acétonitrile, ou sous irradiation dans le chloroforme à 254 nm pour la BiBox-Phé et à 365 nm pour la BiBox-Bithio. Par

spectroscopie UV-Visible, nous avons pu également déduire l'allure des spectres d'absorption des espèces **OC-*tt*** et **OO-*tt***. L'ouverture successive des fonctions Box implique deux décalages bathochromes caractéristiques. En revanche, la solubilité assez faible de ces espèces a entraîné dans plusieurs expériences leur précipitation aux concentrations usuelles en RMN. Il a néanmoins été montré que les états dont les deux Box sont ouvertes ou fermées (**CC-*tt*** ou **OO-*tt***) sont isomérisables séquentiellement sous irradiation dans le visible, formant les espèces *trans-cis* et *cis-cis* (*tc* et *cc*) correspondantes. L'isomérisation de l'espèce intermédiaire **OC-*tt*** n'a en revanche pas été étudiée.

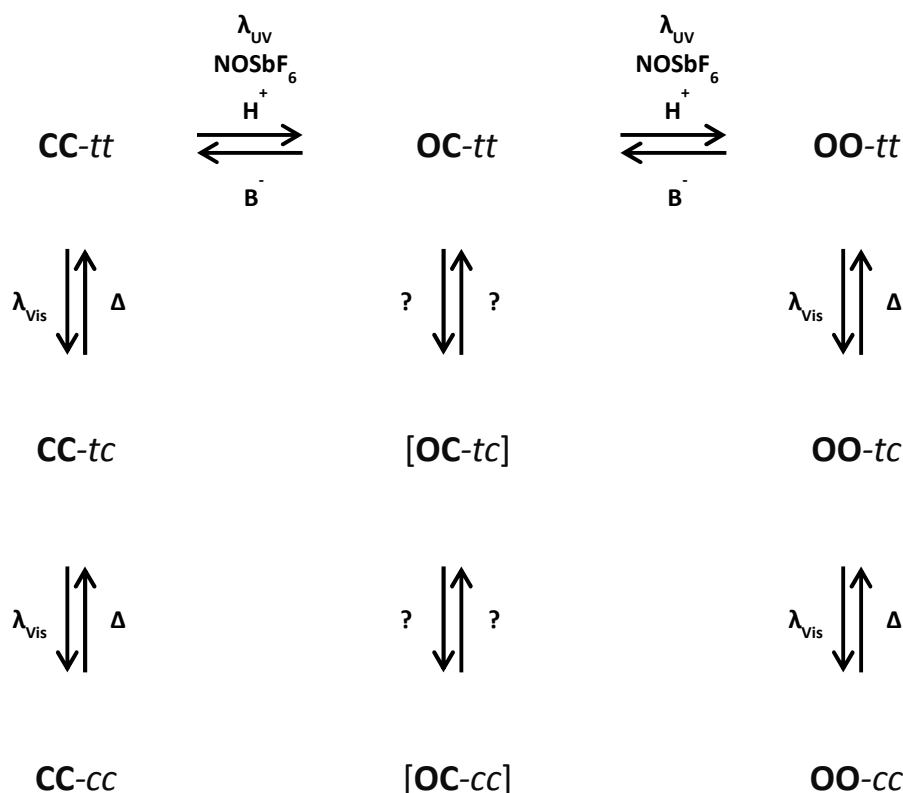


Figure 2: Schéma bilan des états de commutation observés pour les systèmes BiBox et les processus associés

L'étude théorique des composés BiBox-Phé-H et BiBox-Bithio-H (partie 4) n'a permis d'étudier que leurs états **CC-*tt*** et **OC-*tt***. Après une étude conformationnelle, la nature des transitions principales de ces états a été déterminée. Pour la BiBox-Phé-H, les différences de densité associées à la bande d'absorption principale de l'état **CC-*tt*** correspondent parfaitement à celles du pont divinyle-benzène isolé. Les fonctions Box n'interviennent donc pas dans cette transition électronique alors que pour la forme **OC-*tt***, deux états donneurs sont impliqués avec l'un du côté du benzène de la fonction Box ouverte et l'autre consistant en la jonction éthylénique proche de la Box fermée. L'état donneur se trouve localisé sur la liaison iminium. En ce qui concerne la BiBox-Bithio-H, les calculs TDDFT prédisent deux transitions principales pour la bande d'absorption de la forme **CC-*tt***. Celles-ci sont de même nature, avec une différence de densité qui montre un état donneur autour des fonctions Box, ce qui n'avait jusqu'à présent pas été observé. Quant à la forme **OC-*tt***, la bande d'absorption majoritaire est caractérisée par une transition où l'iminium de la Box ouverte constitue l'état accepteur et la jonction éthylénique proche de la Box fermée forme l'état donneur. La prise en compte du couplage vibronique dans la simulation du spectre de ces formes rend bien compte de la

position expérimentale des bandes d'absorption bien que la forme globale de celles-ci ne soit pas toujours respectée, en particulier pour le cas de la BiBox-Phé-H en forme **CC-tt**.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, les spectres d'émission de chacun des états des systèmes Box-H, BiBox-Phé-H, BiBox-Bithio-H et Box0-H en isomérisation *trans* ont été mesurés et décrits. Les rendements quantiques de fluorescence de chaque espèce ont également été déterminés. Pour un composé donné, chaque état absorbe et émet à des longueurs d'onde propres, à l'exception des systèmes BiBox où les bandes d'émission des états **OC-tt** et **OO-tt** sont confondues. Les rendements quantiques des composés étudiés en forme fermée sont plus élevés que lorsqu'au moins une Box est ouverte. Ceci s'explique par une structure plus contrainte dans le premier cas qui ne permet pas facilement la désexcitation non radiative. Le contraste le plus important concernant les rendements quantiques de fluorescence des formes fermée et ouverte est pour les composés Box-simples Box-H et -Me. On trouve en effet un rendement quantique record autour de 20% en forme fermée et de moins de 0,1% en forme ouverte, ce qui fait une émission 600 fois plus intense dans le premier cas que dans le second. Les déplacements de Stokes mesurés sont classiquement de l'ordre de 2000 à 6000 cm<sup>-1</sup> sauf pour l'état **CC-tt** de la BiBox-Phé-H qui est de 16000 cm<sup>-1</sup>.

L'ensemble des résultats au cours de ce travail est très encourageant pour le futur développement de composés simples ou multiples pour des applications dans le domaine de commutateurs logiques moléculaires. Une première publication vient d'ailleurs d'être acceptée au Journal of Organic Chemistry sur les Box simples (*J. Org. Chem.* **83**, 10409-10419 (2018)).

D'autres études sont envisagées pour compléter les travaux notamment sur les BiBox (une deuxième publication est en cours de rédaction). En effet, l'irradiation de la forme intermédiaire **OC-tt** sur sa bande d'absorption principale (autour de 425 et 535 nm pour les BiBox-Phé et BiBox-Bithio respectivement) n'a pas été réalisée, et celle-ci pourrait augmenter alors le nombre d'états de commutation et l'étude de leur stabilité et réactivité devra être menée. Des calculs DFT et TDDFT pourraient aussi être effectués sur les formes **OO-tt** afin d'étudier le système dans son ensemble. De même, des calculs sur les différentes formes *cis* seraient d'intérêt, après que le spectre d'absorption de chaque espèce ait pu être isolé.

D'autre part, le mécanisme de la réaction d'ouverture photochimique de la fonction Box n'est toujours pas compris. La plupart des études théoriques, y compris dans ce manuscrit, s'accordent sur le fait que la liaison C-O du cycle oxazolidine ne participe pas à la transition principale de la Box en forme fermée. Comment expliquer alors que l'irradiation dans l'UV de certains de ces composés mène à l'ouverture du cycle? Une étude théorique sur les états excités électroniquement pourrait aider à la compréhension de ce mécanisme et ainsi rationaliser les spectres d'émission obtenus dans le chapitre 4. Ce type d'étude réalisée dans le cadre de la TDDFT a déjà débuté mais n'est pas encore suffisamment aboutie pour être incorporée au sein de ce manuscrit. La caractérisation expérimentale de ces états excités par spectroscopie transitoire ultra-rapide pourrait également contribuer à la compréhension globale du système.

En parallèle des travaux présentés dans ce manuscrit, la caractérisation de la commutation du composé BiBox-Bithio-H induite électrochimiquement a été démarrée au sein du laboratoire Moltech-Anjou (Dr. L. Sanguinet et Y. Aidibi, PhD) et les résultats qui en découleront seront intéressants à confronter avec les nôtres. De même, les propriétés d'optique non linéaire des différents états de commutation pour ce composé sont également en cours de caractérisation.





---

## Annexe : Matériel et Méthodes





L'ensemble des détails expérimentaux est décrit dans les chapitres précédents (Concentration, solvant, température, temps d'irradiation, stimuli photochimique ou chimique).

Dans cette partie « Matériels et Méthodes », sont uniquement décrites les références des solvants utilisés, les montages expérimentaux et les informations concernant le traitement des données expérimentales et théoriques (logiciels)

## 1 SOLVANTS ET REACTIFS

### 1.1 Acides, base et oxydant

Des vapeurs d'acide trifluoroacétique (TFA) et de triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ ) sont utilisées pour les conversions complètes acide/base (ouverture/fermeture complètes des composés Box0, Box simples et BiBox), issues de solutions saturées et fumantes. Pour les dosages à l'acide suivis par spectroscopie UV-Visible et pour induire l'ouverture des Box avant les expériences de fluorescence, une solution d'acide chlorhydrique fumante (HCl) est diluée successivement selon les besoins de l'expérience. Pour les expériences suivies par spectroscopie RMN, une solution à 35% en masse de DCl dans  $\text{D}_2\text{O}$  (99%D Aldrich) est diluée successivement dans l'acétonitrile- $\text{d}_3$ .

L'ouverture des composés par oxydation chimique est réalisée à l'aide de nitrosonium hexafluoroantimonate ( $\text{NOSbF}_6$ ) (Sigma-Aldrich) à 99,9% conservé sous atmosphère d'Ar.

### 1.2 Solvants pour la spectroscopie RMN

Les solvants deutérés utilisés en RMN sont:

- Acétone- $\text{d}_6$  99,8%D (Euriso-top)
- Acétonitrile- $\text{d}_3$  99,8%D (Aldrich)
- Chlorobenzène- $\text{d}_5$  99%D (Cambridge Isotope Laboratories)
- Chloroforme- $\text{d}$  99,80%D (Euriso-top)

### 1.3 Solvants pour les spectroscopies UV-Visible et de fluorescence

Les solvants de normes spectroscopiques utilisés, sans purification supplémentaire, pour les expériences de spectroscopies optiques (UV-Visible et fluorescence) sont :- Acétone : VWR Spectronorm >99,8% (GLC)

- Acétonitrile : VWR Spectronorm >99,9% (GC) et Carlo Erba Reagents Spectrosol >99,9% (GLC)
- Chloroforme : VWR Spectronorm >99,2% (substance anhydre) et Carlo Erba Reagents Spectrosol >99,9% (GLC)
- Ethanol : Merck Uvasol >99,9% (GC)
- Méthanol : Merck Uvasol >99,9% (GC)

Les composés de référence pour la détermination des rendements quantiques de fluorescence proviennent de sources commerciales diverses.

## 2 METHODES D'ANALYSE

### 2.1 Spectroscopie RMN

Les expériences RMN sont réalisées sur :

- un spectromètre Bruker ( $\nu_0$  ( $^1\text{H}$ ) = 500MHz) piloté depuis une console Avance III 500 puis NEO, équipé d'une sonde TXI (RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) ou QNP (RMN  $^{19}\text{F}$ ). Une unité de température variable (BCU) permet de réguler la température de l'échantillon sur une gamme allant de  $-60^\circ\text{C}$  à  $0^\circ\text{C}$  sous fluide réfrigérant ( $\text{N}_2$  liquide) et de  $-5^\circ\text{C}$  à  $+80^\circ\text{C}$  sous air sec.
- un spectromètre Bruker RMN ( $\nu_0$  ( $^1\text{H}$ ) = 300MHz) piloté depuis une console Avance III et équipé d'une sonde BBO (multinoyaux).

Selon l'expérience, des tubes de 5 mm de diamètre sont utilisés :

- des tubes standards en borosilicates avec bouchons classiques ou à septum pour les irradiations classiques dans le visible et dans l'UV jusque 313 nm
- des tubes format standard en quartz pour les irradiations à 254 nm
- des tubes Shigemi à piston percé afin d'y faire passer une fibre optique dans le cas des irradiations *in situ*
- des tubes à fermeture par vanne Young en Téflon pour les échantillons dégazés

Pour chaque échantillon, l'accord de la sonde est optimisé et le champ de l'aimant est soigneusement *shimmé*. Le pulse  $90^\circ$  est ajusté pour chaque espèce. Une séquence avec un pulse de  $30^\circ$  est utilisée afin d'acquérir les spectres  $^1\text{H}$  classiques, et des séquences de routines pour les spectres  $^{13}\text{C}$  (découplé  $^1\text{H}$ ). Les spectres  $^{19}\text{F}$  sont découplés ou non selon la nécessité.

### 2.2 Spectrophotométrie UV-Visible

Pour acquérir les spectres d'absorption UV-Vis, un spectromètre Cary 50 (Varian) a été utilisé. Celui-ci est équipé d'un système de régulation de la température par effet Peltier couplé à un agitateur magnétique ainsi que d'une fibre optique fixée sur le porte-cuve permettant d'irradier la solution *in situ*.

Le zéro d'absorption est réalisé à 800 nm, partant du principe que les composés étudiés n'absorbent pas à cette longueur d'onde, et la contribution du solvant (ligne de base) est systématiquement soustraite.

Les spectres d'absorption sont obtenus en scannant les différentes longueurs d'ondes de 800 à 200 nm tous les nanomètres avec un temps d'intégration de 0,1s.

En mode cinétique, une mesure de l'absorbance à une longueur d'onde fixe est réalisée toutes les 0,2 s, avec un temps d'intégration de 0,1 s.

Des cuves en quartz de 1,0 cm de trajet optique ont été utilisées pour les expériences de photochimie ainsi que pour les mesures de fluorescence. Celles-ci ont la particularité d'être dotées

de quatre faces transparentes non frittées, ainsi qu'un bouchon à septum pour limiter l'évaporation du solvant.

Enfin, un barreau aimanté inerte de 3 mm se trouve au fond de la cuve afin d'assurer l'homogénéité de la solution.

### 2.3 Spectrofluorométrie

Les spectres d'émission des différents composés ainsi que des composés de référence ont été obtenus sur un spectromètre Fluoromax 3 (Jobin Yvon). La taille des fentes côté excitation et côté émission est optimisée à 5 nm et les spectres sont enregistrés tous les nanomètres avec un temps d'intégration de 0,1 s.

Afin d'obtenir une réponse linéaire de l'appareil, une correction est appliquée au signal du récepteur (S1c) et à celui de la référence (R1c). Le ratio S1c/R1c est utilisé pour les études quantitatives.

A chaque spectre, la contribution du solvant est soustraite ainsi que les potentielles harmoniques d'excitation ou d'émission à un facteur d'échelle proche de 1 ajusté manuellement.

Chaque solution est fraîchement préparée en solubilisant une quantité minimale de composé et en s'assurant que la densité optique à la longueur d'onde d'excitation ne dépasse pas 0,1 pour un trajet optique de 1,0 cm.

Les mesures ont été réalisées en tandem avec l'acquisition de spectres d'absorption (Varian Cary 100) afin d'observer l'évolution des espèces en présence après excitation.

### 3 MONTAGES D'IRRADIATION LUMINEUSE

#### 3.1 Pour un suivi par RMN

Trois systèmes ont été utilisés pour irradier les composés pour le suivi de réactions photochimiques par RMN.

Le premier est constitué d'un banc d'irradiation externe équipé (Figure A-1 et Figure A-2) d'une lampe Xe-Hg de 1000W (Oriol) dotée d'un bain à eau réfrigéré permettant de filtrer une partie des infrarouges. La lumière issue de la lampe est d'abord filtrée par un filtre thermique réfrigéré dans un porte-filtre à circulation d'eau, pour sélectionner la bande UV ou visible puis par un filtre interférentiel fixé sur un système à barillet.

Le système optique est optimisé afin que le faisceau filtré converge vers un guide optique en quartz qui mène la lumière jusqu'à l'échantillon en solution directement dans le tube RMN. Ce dernier est placé dans une sonde pour RMN obsolète qui a été adaptée en banc d'irradiation. Celle-ci dispose d'un système permettant la rotation du tube et d'une unité de régulation de température afin de réaliser des séances d'irradiation à des températures stables de  $-60^{\circ}\text{C}$  (réfrigéré à l'azote liquide) à  $+60^{\circ}\text{C}$ .

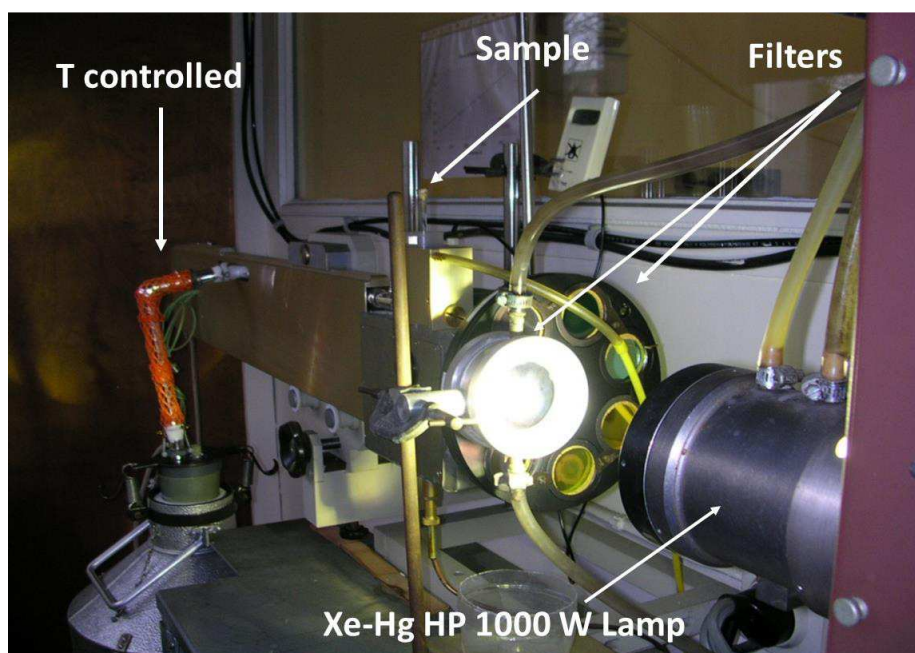


Figure A-1: Photographie du système d'irradiation externe pour un suivi par RMN

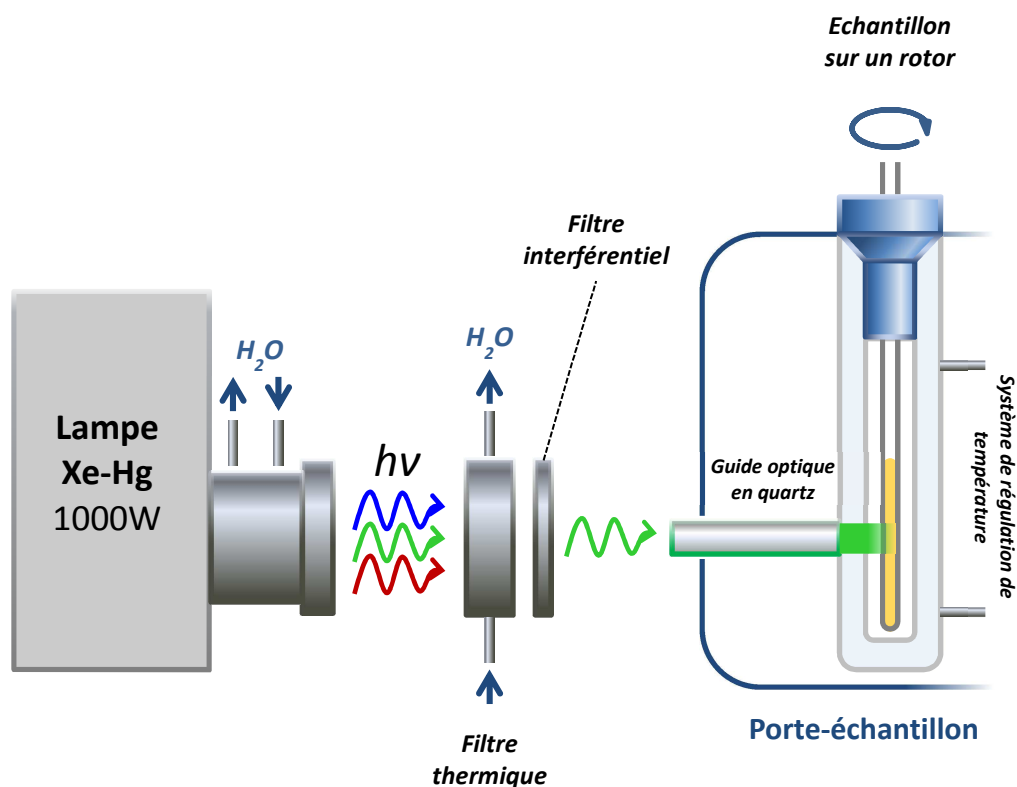


Figure A-2: Montage pour une irradiation externe avec suivi par RMN

Pour les irradiations avec une lumière à 254 nm, le tube RMN contenant l'échantillon est placé devant une lampe à révélation de chromatographie sur couche mince (Fisher - 12W) a été utilisée et sa monochromaticité a été vérifiée.

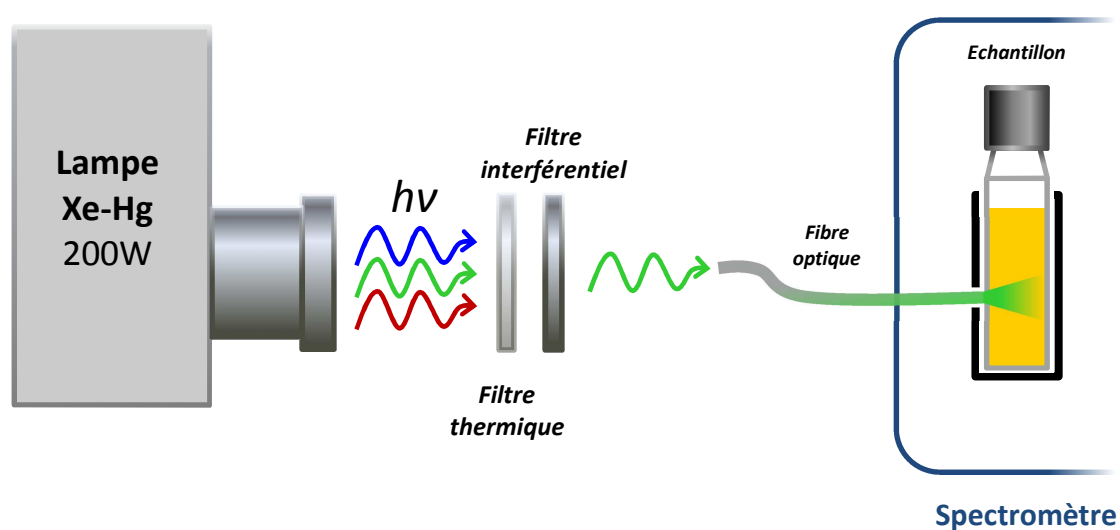
Enfin, le dernier système (Figure A-3) permet l'irradiation des échantillons directement à l'intérieur du spectromètre RMN par l'intermédiaire d'une fibre optique passant dans le piston percé d'un tube Shigemi, (irradiation *in situ*). La lumière provient d'une lampe Hg de 100W (Oriol) dont le faisceau est filtré par un couple de filtres thermique/interférentiel et la lumière émergente est focalisée sur l'entrée de la fibre. Cette méthode est principalement utilisée pour des irradiations dans le visible.

Figure A-3: Photographie du système d'irradiation *in situ* pour un suivi par RMN

### 3.2 Pour un suivi par spectroscopie UV-Vis

Un système d'irradiation *in situ* est utilisé pour l'étude par spectroscopie UV-Vis (Figure A-4), composé d'une lampe 200W Hg (Oriel) dotée d'un bain d'eau statique dissipant une partie de l'infrarouge, filtrée par des filtres thermique et interférentiel et dont le faisceau est focalisé sur l'entrée d'une fibre optique. Cette fibre irradie alors l'échantillon perpendiculairement au signal de détection.

Pour une irradiation à 254 nm, la cuve est irradiée sous agitation magnétique en dehors du spectromètre avec la même lampe que décrite précédemment.

Figure A-4: Montage pour une irradiation *in situ* pour un suivi par spectroscopie UV-Visible

### 3.3 Caractéristiques des filtres optiques

Les filtres thermiques (passe-bande) utilisés sont :

- UG11 (Oriel) pour une irradiation à 313 nm
- KG1 (Oriel) pour une irradiation sur tout le visible et dans l'UV jusqu'à 365 nm

Les filtres interférentiels (Andover) sélectionnés correspondent aux raies principales d'émission du mercure, en particulier 313, 365, 405, 436, 546 et 577 nm, avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm (Figure A-5).

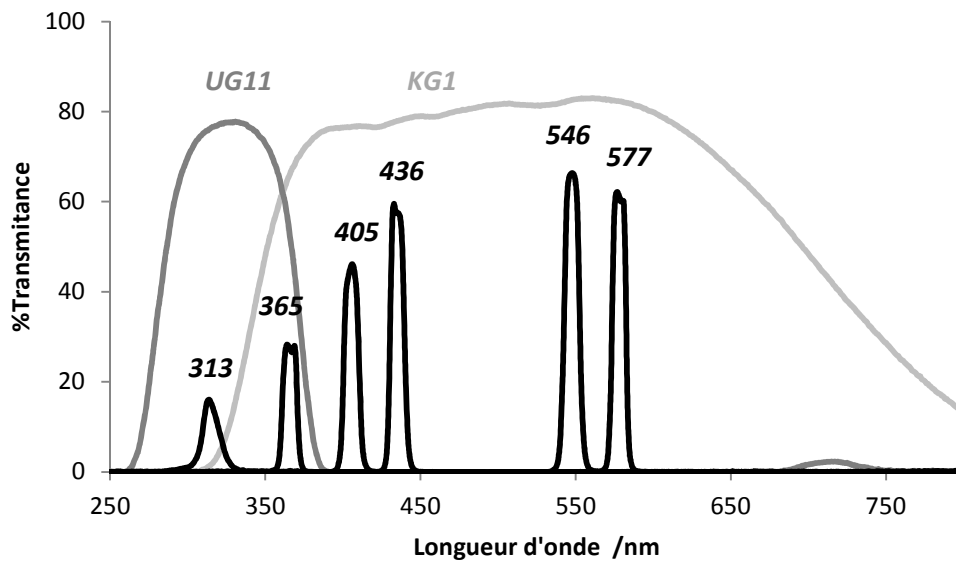


Figure A-5: Transmittance des filtres optiques utilisés pour les séances d'irradiation

## 4 TRAITEMENT DES DONNEES.

### 4.1 Traitement des spectres RMN et suivi cinétique

L'ensemble des spectres et expériences 2D RMN ont été acquis sous Topspin 2.0 (Avance III) puis 4.0 (NEO) et traités sous Topspin 3.5.

Afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit des spectres  $^1\text{H}$ , la FID est systématiquement multipliée par une fonction exponentielle de constante  $I_b = 0,3$ . La phase est ajustée manuellement et la ligne de base est corrigée automatiquement, de même que pour les expériences 2D.

Concernant les mesures cinétiques, une intégration est réalisée sur des signaux convenablement séparés, ce qui permet déterminer la concentration de chaque espèce en mélange en fonction du temps. Lorsque les signaux se chevauchent, une déconvolution des signaux de chaque espèce est réalisée. Les valeurs de ces intégrations ou déconvolutions sont alors analysées sur Excel.

### 4.2 Traitement des spectres UV-Visible

L'acquisition des spectres UV-Vis est faite sous le logiciel Cary WinUV (Varian). Les spectres sont ensuite récupérés dans le tableur Excel afin d'être traités. Un offset est parfois soustrait si la ligne de base du spectre est éloignée de 0 à 800 nm.

### 4.3 Spectre d'émission

Le logiciel FluorEssence (Horiba) a été utilisé pour l'acquisition des spectres d'émission des différents composés, avant d'être convertis sous Origin Pro 8 sous forme de tableau, puis traités sous Excel (soustraction de la contribution du solvant et intégration).

### 4.4 Formules développées

Les structures moléculaires présentes dans cet ouvrage ont été réalisées sous ACD/Chemsketch.



## 5 CALCULS DFT

### 5.1 Logiciel de calcul

L'intégralité des calculs de chimie quantique ont été réalisés grâce au programme Orca 3.0.1 sur le cluster local du LASIR. Les paramètres utilisés pour chaque calcul sont systématiquement détaillés dans les Chapitre 2 et Chapitre 3 Partie 4. Le rendu des orbitales moléculaires est extrait sous format .cube par le logiciel orca\_plot, et la simulation des spectres avec structure vibronique est réalisée grâce à l'application orca\_asa.

### 5.2 Visualisation des structures, orbitales et différences de densité

Le logiciel Chemcraft 1.8 a été utilisé pour la visualisation des géométries et des orbitales moléculaires ainsi que le rendu sous format .jpeg.

### 5.3 Mise en forme des données

Les différents diagrammes énergétiques ont été extraits des fichiers .out des calculs et mis en forme sous Excel ou Origin Pro 8.





# Etude des propriétés de commutation de composés en série indolino-oxazolidine par spectroscopie RMN et calculs DFT

## Résumé

Les composés moléculaires étudiés présentent une fonction indolino-oxazolidine (Box) et une jonction éthylénique (lié à un groupement thiényle – Box simples) qui sont toutes deux commutables chimiquement ou photochimiquement entre deux états. Le suivi des réactions associées a été réalisé en solution par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  afin de caractériser les différents états de commutation de ces composés. L'ouverture de la fonction Box peut être provoquée par ajout d'acide ou par irradiation lumineuse dans l'UV dans le chloroforme, et ce processus est réversible en présence de base. Quel que soit l'état fermé ou ouvert de la Box, l'isomérisation *trans*  $\rightarrow$  *cis* de la jonction éthylénique est photochimique par irradiation à 436 nm alors la réaction inverse est spontanée et thermique. Des composés comportant deux fonctions Box et deux jonctions éthyléniques liées à un groupement aromatique phényle ou bithiényle (BiBox) ont également été étudiés et des processus de commutation similaires ont été observés entre un nombre d'états supérieur du fait de la présence de quatre entités commutables. Il a ainsi été possible de montrer la commutation entre les différents états et de déterminer quel stimulus est le plus adapté pour donner un état sélectivement et quasi quantitativement.

Des calculs de chimie quantique de DFT et de TD-DFT ont permis de caractériser les structures moléculaire et électronique de chacun des états de commutation des Box simples ainsi que certains états des systèmes BiBox et de rationaliser certaines observations expérimentales.

Des propriétés de fluorescence ont été de façon inattendue observées et les spectres d'émission ainsi que les rendements quantiques de fluorescence ont été mesurés et calculés permettant de mettre en évidence une propriété supplémentaire pour ces composés en fonction de l'état ouvert ou fermé de la (des) Box.

**Mots clés :** indolino-oxazolidine, commutateur moléculaire, photochromisme, RMN, DFT,

## Study of the switching behavior of indolino-oxazolidine derivatives by NMR spectroscopy and DFT calculations

### Abstract

Molecular systems studied here present an indolino-oxazolidine (Box) moiety and an ethylenic junction (linked to a thienyl residue – Box simple) which are both chemically and photochemically switchable between two states. The switching reactions were followed in solution by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in order to characterize the different metastable states. Opening of the Box moiety can be triggered upon acidification or by UV irradiation in chloroform and the reaction is reversible upon neutralization with base. Whatever the closed/open state of the Box moiety is, ethylenic junction *trans*  $\rightarrow$  *cis* isomerization is photochemically driven by 436 nm irradiation, whereas the reverse reaction is thermally spontaneous. Compounds with two Box moieties and two ethylenic junction linked together by a phenyl or bithienyl aromatic bridge (BiBox) have also been studied and similar switching behavior have been observed between much more states due to the presence of four switchable functions. Thus, the commutation between different states has been shown and most suitable stimulus to convert selectively and almost quantitatively from one state to another have been evidenced.

Based on DFT and TDDFT methods, quantum chemistry calculations allowed to characterize molecular and electronic structures of the four switching states for Box simple systems and of some of BiBox and to rationalize some experimental observations.

Fluorescence properties being surprisingly observed and so, then emission spectra and corresponding fluorescence quantum yields have been determined. The fluorescence data depend on the open/closed state of the Box moieties, allowing additional properties to these compounds.

**Keywords :** indolino-oxazolidine, molecular switch, photochromism, NMR, DFT

**Adresse du Laboratoire:** *Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman  
3, rue du Pr. Laguesse – 59000 Lille*