



HAL
open science

Contrôle photoredox du métamorphisme moléculaire pour le développement de matériaux supramoléculaires stimulables

Denis Frath

► **To cite this version:**

Denis Frath. Contrôle photoredox du métamorphisme moléculaire pour le développement de matériaux supramoléculaires stimulables. Chimie. ENS de Lyon, 2024. tel-04765551

HAL Id: tel-04765551

<https://hal.science/tel-04765551v1>

Submitted on 4 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Contrôle photorédox
du métamorphisme
moléculaire pour le
développement de
matériaux
supramoléculaires
stimulables

Mémoire d'Habilitation à Diriger
des Recherches

Denis Frath
Chargé de Recherche
CNRS Chimie - Section 12
Laboratoire de Chimie
ENS de Lyon - UMR 5182

Soutenance prévue le 12 juin 2024, devant le jury composé de :

Chantal Andraud, Directrice de Recherche CNRS, ENS de Lyon (Examinatrice)
Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon

Christophe Bucher, Directeur de Recherche CNRS, ENS de Lyon (Examinateur et garant)
Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon

Jeanne Crassous, Directrice de Recherche CNRS, Université de Rennes (Rapportrice)
Institut des Sciences Chimiques de Rennes

Saïoa Cobo, Professeure des Universités, Université Toulouse III - Paul Sabatier (Examinatrice)
Laboratoire de Chimie de Coordination

Fabrice Mathevet, Directeur de Recherche CNRS, Kyushu University (Rapporteur)
Institut Parisien de Chimie Moléculaire / Center for Organic Photonics and Electronics Research

Rémi Métivier, Directeur de Recherche CNRS, ENS Paris-Saclay (Rapporteur)
Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires

Gilles Ulrich, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg (Examinateur)
Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

Remerciements

Après quinze années écoulées dans le monde de la recherche, la liste des personnes à remercier serait trop longue pour les citer toutes nommément ici. Chacune a néanmoins contribué à sa manière dans le parcours décrit dans ce manuscrit et j'en garde beaucoup d'excellents souvenirs et une immense gratitude.

Je tiens en premier lieu à remercier tous ceux qui ont jalonné mon parcours scientifique : mes directeurs de thèse, Gilles Ulrich et Raymond Ziessel ainsi que mes responsables de postdocs, Kenji Matsuda, Jean-Christophe Lacroix et Alexander Sorokin. Merci également à tous ceux qui ont participé à la conduite de ces différents travaux notamment Julien Massue, Takashi Hirose, Frédéric Lajoie et Pascal Martin.

Je voudrais ensuite remercier chaleureusement Christophe Bucher et Floris Chevallier pour la place qu'ils m'ont créée dans l'équipe ainsi que Laure Guy qui participe très régulièrement à nos activités. Leurs qualités humaines ainsi que l'environnement dynamique et passionné qu'ils contribuent activement à créer rendent le quotidien extrêmement plaisant.

Je remercie également les autres membres de l'Axe Chimie Supramoléculaire et Chimie Biologique et plus généralement ceux du Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon pour l'atmosphère de travail conviviale et sereine. Merci en particulier à ceux qui ont contribué par le passé ou sont encore impliqués dans des projets communs notamment Elise Dumont, Tangui le Bahers, Akos Banyasz et Olivier Maury avec qui l'échange scientifique et humain est très enrichissant. Je souhaite également remercier toute l'équipe support du laboratoire : Sandrine Denis-Quanquin, Delphine Pitrat, Hélène Glénot, Lhoussain Khrouz, Christian Melkonian, Jean-Christophe Mulatier, et Nithavong Cam.

Un grand merci au service administratif et financier en particulier Marie-Françoise Guiot et Damien Séon ainsi qu'aux directions successives du laboratoire, Chantal Andraud, Stéphane Parola et Carine Michel, pour leur soutien lors de mon recrutement au CNRS puis dans la conduite de mon activité de recherche.

J'ai aussi eu la chance de côtoyer bon nombre de doctorants et de stagiaires brillants et passionnés que je remercie pour leur investissement et la qualité de leur travail. Merci aussi pour l'apport de tous nos collaborateurs en France et à l'étranger. Ce manuscrit tentera d'être le modeste reflet de l'importance de leurs contributions respectives.

Mes remerciements s'adressent également à mes rapporteurs, Jeanne Crassous, Rémi Métivier et Fabrice Mathevet, ainsi qu'à mes examinateurs, Saioa Cobo, Chantal Andraud, Gilles Ulrich et Christophe Bucher, qui me font l'honneur d'évaluer mon travail et de parcourir rétrospectivement l'ensemble de ma démarche scientifique. Je les remercie chaleureusement d'avoir accepté de participer à ce jury.

Et puisqu'il n'y a pas que le travail dans la vie, je finirai par remercier du fond du cœur ma femme et mes filles, Diane, Maude et Roxane ainsi que toute ma famille et mes amis qui font de chaque jour une expérience enthousiasmante.

Table des matières

CHAPITRE 1 : Curriculum Vitae	7
1. Contexte Général.....	9
2. Curriculum Vitae (Résumé).....	10
3. Encadrement, Enseignement, Diffusion	12
3.1 Co-encadrement d'étudiants et de chercheurs	12
3.2 Enseignement	13
3.3 Diffusion de la culture scientifique	13
4. Animation et management de la recherche	13
4.1 Collaborations nationales et internationales	13
4.2 Participation à des projets, contrats et programmes de recherche	14
4.3 Organisation de conférences	15
4.4 Comités scientifiques	15
4.5 Expertise scientifique	15
4.6 Participation à des jurys	16
4.7 Responsabilités collectives	16
4.8 Activités d'intérêt général	16
4.9 Implication dans des associations à caractère scientifique	16
5. Production scientifique	16
5.1 Articles dans des revues à comité de lecture (ACL).....	16
5.2 Chapitre de livre (LIV)	20
5.3 Actes de colloques à comité de lecture (ACT)	20
5.4 Autres publications (AP)	21
5.5 Communications invitées (INV)	21
5.6 Séminaires invités (SEM)	22
5.7 Communications orales (COM)	23
5.8 Communications par affiches (AFF)	24
5.9 Production scientifique comme co-auteur	25
CHAPITRE 2 : Travaux de Recherche	29
1 Travaux de Recherche 2009-2018 (Thèse, Post-doc).....	31
1.1 Thèse de Doctorat.....	31
1.2 Séjours postdoctoraux.....	33
2. Contexte scientifique et objectifs des travaux de recherche 2018-2024 (CR CNRS)	36
3. Contrôle mixte "photo-rédox" du métamorphisme moléculaire	39

3.1	Contrôle de l'état de spin induit par coordination initiée par une stimulation électrique	40
3.2	Contrôle du métamorphisme moléculaire par transfert d'électron photoinduit.....	41
3.3	Charnière moléculaire basée sur des analogues de viologènes π -étendus	43
4.	Contrôle du métamorphisme dans des assemblages supramoléculaires	44
4.1	Assemblages supramoléculaires Hôte-Invité dans des cavitands cucurbiturils	45
4.2	Assemblages supramoléculaires par empilement multivalent de plateformes formant des π -dimères	48
4.3	Assemblages supramoléculaires de coordination	50
5.	Matériaux supramoléculaires stimulables.....	53
5.1	Transition sol-gel induite par la lumière	53
5.2	Gels électro-stimulables conducteurs	55
5.3	Hydrogels métallorganiques stimulables	58
CHAPITRE 3 : Projets de Recherche.....		61
1	Vers des matériaux commutables à propriétés chiroptiques.....	63
2.	Complexes luminescents à base de bore.....	64
2.1	Synthèse, données structurales et propriétés chiroptiques de BINOL-Boranils	65
2.2	Stratégies de modulation des propriétés optiques et chiroptiques de complexes de bore.....	67
3.	Matériaux souples commutable à propriétés chiroptiques	68
3.1	Métamorphisme de cristaux-liquides ioniques	68
3.2	Incorporation de fluorophores dans des matériaux souples chiraux	69
4.	Propriétés chiroptiques de surfaces fonctionnelles.....	70
4.1	Approches métamorphiques pour la modulation de CPL à l'interface liquide–solide.....	71
4.2	Diarylethene électrocyclisables pour la commutation CPL de surface	72
4.3	Mesure CPL de surface par microscopie confocale.....	73
5.	Sondes moléculaires pour la chiralité de biomembranes lipidiques basées sur la CPL	74
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		77

CHAPITRE 1 : Curriculum Vitae

1. Contexte Général

Après avoir soutenu ma thèse en 2013 puis effectué plusieurs séjours post-doctoraux au Japon et en France, j'ai été recruté en octobre 2018 comme Chargé de Recherche CNRS Classe Normale au sein du Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon (LCH, UMR5182, directrice actuelle : Dr. Carine Michel). Le LCH est une unité mixte de recherche organisée autour de trois axes de recherche (Figure 1) :

- Axe 1 : Chimie Théorique & Thermodynamique Moléculaire
- Axe 2 : Chimie Supramoléculaire & Chimie Biologique
- Axe 3 : Matériaux Fonctionnels & Photonique

Le LCH développe des projets de recherche interdisciplinaires à la frontière avec la biologie, les sciences des matériaux et la physique. Il aborde aussi bien les aspects conceptuels et fondamentaux multi-échelles que les problématiques plus avancées vers les applications, en lien avec les propriétés des systèmes étudiés. Les personnels du laboratoire couvrent un large spectre d'expertises en chimie de synthèse (organique, inorganique, (nano)matériaux, mises en forme), caractérisations et spectroscopies avancées, le tout associé à une expertise forte en modélisation moléculaire (états excités, réactivité, liquides, etc.).



Figure 1. Organigramme du Laboratoire de Chimie de l'ENS de Lyon (CNRS UMR5182)

Mon activité de recherche au LCH s'intègre dans l'axe Chimie Supramoléculaire et Chimie Biologique dont je suis actuellement coordinateur avec Laure Guy et plus particulièrement dans la thématique de recherche "Molécules et matériaux stimulables". Le personnel permanent impliqué dans ce thème de recherche se compose actuellement de Christophe Bucher (DR CNRS), Floris Chevallier (MCF ENS), Laure Guy (IR ENS) et moi-même. Mes travaux portent sur la synthèse et l'études de molécules π -conjuguées présentant des propriétés optiques et électrochimiques. Je m'intéresse également à leur propriété d'auto-assemblage supramoléculaire et à leur utilisation pour le développement de matériaux fonctionnels à propriétés commutables. Mes compétences et domaines d'expertise couvrent la synthèse organique, la chimie supramoléculaire, les techniques de chimie-physique (spectroscopie, photochimie, électrochimie), les matériaux souples (gels, cristaux liquides) et la science des surfaces (microscopie à effet tunnel, auto-assemblage en monocouches, greffage électrochimique). J'ai effectué ce travail dans un environnement scientifique très stimulant, avec des collègues et des étudiants dynamiques et motivés, de nombreuses collaborations et un soutien financier régulier grâce à l'obtention de contrats de recherche

permettant le développement de ces thématiques. Je suis notamment impliqué en tant que membre de plusieurs consortiums de projets pour lesquels je suis en charge de la caractérisation des processus photo-induits et des réactions photochimiques impliqués dans la transition sol-gel de matériaux supramoléculaires en collaboration avec le Laboratoire de Physique de l'ENS Lyon (ANR PRC 376 k€, Labex iMUST 90 k€ et CNRS MITI 35 k€) ou dans des architectures supramoléculaires de type nano-anneaux en collaboration avec un partenaire à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille (ANR PRC 370 k€). Je participe également à la caractérisation électrochimique et spectroscopique de complexes métalliques pour une application à la réduction électrochimique du CO₂ dans des MOF (Pack Ambition International AuRA 60 k€, collab. DCM Grenoble et Univ. Ottawa, Canada) ou la fonctionnalisation du N₂ (ANR PRC 475 k€, collab. LHFA Toulouse, IPCMS Strasbourg).

Ces travaux m'ont permis d'acquérir ces dernières années une reconnaissance nationale et une certaine visibilité internationale dans le domaine des systèmes moléculaires et supramoléculaires électro/photo-commutables (membre du bureau du GDR NEMO, collaborations privilégiées avec le Japon...). Fort de ces premiers résultats, je souhaite prolonger et étoffer mon activité actuelle en étendant plus largement les concepts développés jusqu'à présent aux matériaux souples (gels, cristaux-liquides) et aux surfaces fonctionnelles. J'amorce également de nouveaux projets de recherches ambitieux orientés vers le développement d'architectures moléculaires et de matériaux supramoléculaires fluorescents commutables pour la modulation de luminescence polarisée circulairement (CPL). J'ai récemment obtenu une ANR JCJC lors de l'AAPG 2022 (204 k€) et un financement FdR ENSL (60 k€) afin d'initier cette nouvelle activité de recherche au Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon à partir de janvier 2023. Ces financements ont également permis d'installer un nouvel équipement de microscopie à effet tunnel couplé électrochimie au laboratoire (EC-STM). J'ai par ailleurs initié plusieurs collaborations internationales avec le Japon sur ces thématiques. Ces échanges s'inscrivent dans le cadre d'un financement *Ambition Internationale* de la région Auvergne-Rhône-Alpes que je coordonne (40 k€, collab. Kyoto Univ., NAIST Nara, ILM Lyon) et de l'*International Research Project* POEMES (CNRS Physique, Coord. G. Rapenne, Collab. Kyoto Univ., NAIST Nara, NIMS Tsukuba, CEMES Toulouse, IPCM Paris). C'est donc dans un contexte favorable que je souhaite soutenir mon Habilitation à Diriger des Recherches en juin 2024 afin de pouvoir encadrer les personnels impliqués dans ces nouvelles activités.

2. Curriculum Vitae (Résumé)

Denis FRATH
 CNRS, Section 12, DR7
 Age : 38 (4 avril 1986)
 Nationalité : Française
 ORCID ID : 0000-0001-6888-9377

Laboratoire de Chimie, ENS Lyon, UMR5182
 46, allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07
 denis.frath@ens-lyon.fr
 +334 72 72 85 11
<http://perso.ens-lyon.fr/denis.frath>

- **FOMATION, DIPLOMES**

2013 Doctorat en Chimie, soutenu le 12 juillet 2013, Université de Strasbourg
 2009 Master 2 Recherche en Chimie Organique, Université de Rouen - INSA Rouen
 2009 Diplôme d'Ingénieur en Chimie Fine, INSA Rouen

• EXPERIENCES PROFESSIONNELLES

- 10/18 – présent Chargé de Recherche CNRS, LCH, UMR5182, ENS de Lyon
“Molécules et matériaux stimulables”
- 02/18 – 09/18 Chercheur postdoctoral, IRCELYON, UMR5256, CNRS
“Complexes binucléaires, réactions catalytiques en conditions oxydantes”
- 01/16 – 12/17 Chercheur postdoctoral, ITODYS, UMR7086, Université Paris Cité
“Couches moléculaires rédox-actives pour les dispositifs électroniques”
- 09/13 – 12/15 Chercheur postdoctoral, Matsuda Laboratory, Kyoto University
“Auto-assemblages supramoléculaires photosensibles étudiés par STM”
- 09/09 – 07/13 Doctorat, ICPEES, UMR7515, Univ. Strasbourg (Dir. R. Ziessel, G. Ulrich)
“Nouveaux complexes borates fluorescents : synthèses, propriétés et applications”

• ENSEIGNEMENT

- 2021– 2023 Travaux-pratiques de Chimie Générale, L3 (24 h), ENS Lyon
2016 Cours-TD de Chimie Organique, L1 (30 h), Paris University

• ENCADREMENT

- 2018 – 2024 6 Thèses, 9 M2, 2 M1, 2 L3, ENS Lyon
2016 – 2017 1 Thèse, 1 M2, 1 M1, Université Paris Cité
2011 – 2012 1 M2, Université de Strasbourg

• DISTINCTIONS

- 2024 Prix scientifique « Jeune chercheur » de la subdivision Photochimie, Photophysique et Photosciences (SP2P) de la Société Chimique de France (SCF)
- 2023 Lauréat du programme Emergence@International de CNRS Chimie
- 2018 Admission au concours Chargé de Recherche CNRS, section 12, classé n°1
- 2015 CSJ presentation award, 95th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan
- 2014 Bourse de post-doctorat de la "Japan Society for the Promotion of Science" (JSPS)
- 2013 Sélectionné pour participer au “63rd Lindau Nobel Laureate Meeting (Chemistry)”
- 2009 Bourse de doctorat MENRT

• INDICATEURS BIBLIOMETRIQUE

- 1 chapitre de livre et 32 articles dans des revues à comité de lecture (dont *J. Am. Chem. Soc.*, *Angew. Chem. Int. Éd.*, *Nano Lett.*, *Nanoscale*, *J. Mater. Chem. C*, *Chem. Commun.*, *Org. Lett.*, *Chem. Eur. J.*, *Electrochim. Acta*, *Inorg. Chem.*, *J. Org. Chem.*)
- La plupart sont "impactant" : 3 couvertures, IF moyen = 6,37 et 49,4 citations/article
- 3 publications dernier auteur/correspondant, 10 articles premier auteur
- Nombre total de citations : 1630 ; h-index : 18 ; i10-index : 22 (OpenAlex, Mai 2024)
- 32 présentations (dont 5 prévues en 2024) : 4 communications invitées, 14 séminaires invités, 10 communications orales et 4 posters

3. Encadrement, Enseignement, Diffusion

3.1 Co-encadrement d'étudiants et de chercheurs

3.1.1 Doctorants

- 2023 – 2026 **Samuel Decorps** (France), 70% avec L. Guy et C. Bucher
Metamorphic Approaches for On-surface Switching of Chiroptical Properties
- 2022 – 2025 **Geoffrey Grolambert** (France), 33% avec C. Bucher et F. Chevalier
Radically Responsive Metal-Organic Supramolecular Gels
- 2021 – 2024 **Vivien Andrieux** (France), 33% avec C. Bucher et T. Gibaud
Electron-Responsive Supramolecular Soft-materials Involving Viologen-Based Metamorphic Tectons
Soutenance prévue en juillet 2024
- 2020 – 2024 **Thaisa Brandão** (Brésil), 10% avec C. Bucher, J.-F. G. Demets, et E. Triboni
Photophysical and electrochemical study of organic semiconductor gels
Soutenance prévue en juillet 2024 au Brésil (cotutelle)
- 2019 – 2022 **Shaymaa Al Shehimi** (Liban), 33% avec C. Bucher et F. Chevalier
Redox-Responsive (Supra)molecular Systems for Switchable Magnetic Properties
Actuellement post-doctorante à l'ISIS, Strasbourg
- 2018 – 2020 **Shagor Chowdhury** (Pakistan), 20% avec C. Bucher et F. Chevalier
Electron-Triggered Metamorphism in Viologen Based Self-Assembled Supramolecular Materials
Actuellement post-doctorant à l'ISIS, Strasbourg
- 2016 – 2017 **Baptiste Lemarque** (France), 15% avec J.-C. Lacroix et F. Lafalet
Stimuli-responsive Molecular Switches for Surface Functionalization and Electronic Devices
Abandon en fin de première année de thèse

3.1.2 Stagiaires

- 2024 **Maëlys Munsch**, M2, CPE Lyon, 6 mois
- 2024 **Sybil Maire**, M1, ENSIACET Toulouse, 4 mois
- 2024 **Elise Pidoux**, M1, ENS de Lyon, 3 mois
- 2023 **Alexia Boutebilla**, M2, Université Claude Bernard Lyon 1, 6 mois
- 2023 **Rayan Hachem**, M2, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 6 mois
- 2023 **Malo Duquesnoy**, L3, ENS de Lyon, 2 mois
- 2022 **Remy Devienne**, M2, Université Claude Bernard Lyon 1, 6 mois
- 2022 **Dina Akl**, M2, Université Claude Bernard Lyon 1, 6 mois
- 2022 **Geoffrey Gros Lambert**, PLR, ENS de Lyon, 4 mois
- 2021 **Vivien Andrieux**, M2, ENS de Lyon, 6 mois
- 2020 **Gaëtan Gaston**, M2, ENS de Lyon, 6 mois
- 2019 **Quentin Reynard-Feytis**, L3, ENS de Lyon, 2 mois
- 2019 **Clément Roizard**, M2, ENS de Lyon, 6 mois
- 2017 **Saïd Hachim**, M1, Université Paris Cité, 3 mois
- 2016 **Ngoc-Mai An**, M2, UST Hanoi / Université Paris Cité, 6 mois
- 2011 **Sébastien Azizi**, M2, Université de Strasbourg, 6 mois

3.2 Enseignement

2021 – 2023 Travaux-pratiques de Chimie Générale, L3 (12 h x 2), ENS de Lyon
 2016 Cours-TD de Chimie Organique, L1 (30 h), Université Paris Cité

3.3 Diffusion de la culture scientifique

2023 – prés. Rédaction régulière de chroniques scientifiques pour le GDR NEMO
 Mai 2019 Participations à la journée école du Projet COLUMN (IDEXLYON)
 Séminaire à destination de Master 2, Université Claude Bernard Lyon 1
 Jan. 2015 Participation au programme JSPS Science Dialogue
 Séminaire à destination de lycéens, Koyo High School, Wakayama, Japon

4. Animation et management de la recherche

4.1 Collaborations nationales et internationales

France

- **T. Gibaud, S. Maneville**, Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon
Electron-Responsive Supramolecular Soft-materials
- **S. Guy, B. Baguenard, A. Bensalah-Ledoux**, ILM, Université Lyon 1
Boron-based Fluorophores with Circularly Polarized Luminescence Properties
- **D. Bardelang, A. Kermagoret, D. Siri**, ICR, Aix Marseille Université
Synthesis of e^- -Deficient Conjugated Nanorings by Host-guest Templates
- **N. Mezailles, M. Boutignon**, LHFA, Université Toulouse III; **S. Bellemin-Laponaz, A. Maise-François T. Achard**, IPCMS, Université de Strasbourg,
 N_2 Functionalization using a family of (XCX)M complexes
- **E. Saint-Aman**, DCM, Université Grenoble Alpes
 π -conjugated radicals for the construction and redox control of organized molecular assemblies
- **J.-C. Lacroix, X. Sun, P. Martin, F. Lafolet**, ITODYS, Université Paris Cité ;
I. Hnid, S. Lenfant, IEMN, Université de Lille ;
Stimuli-responsive Molecules for Surface Functionalization and Molecular Electronics

Brésil

- **J.-F. G. Demets, A.P. Ramos, E. Triboni**, Universidade de São Paulo
Photophysical and electrochemical study of organic semiconductor gels

Canada

- **M. Murugesu**, University of Ottawa; **S. Chardon**, Université Grenoble Alpes
Porous Coordination Polymers for the Electrochemical Reduction of CO₂

Japon

- **K. Matsuda, D. Shimizu**, Kyoto University, Graduate School of Engineering
Self-Assembled Monolayers on Surface Based on Chiroptical Building Blocks
- **T. Hirose**, Kyoto University, Institute for Chemical Research
Helicene based CPL Emitters for On-surface Applications
- **H. Yamada, Y. Mitsuaki**, Kyoto University, Institute for Chemical Research
Electrochemical Properties of Pentacene Photosynthesized on Electrodes
- **T. Kawai, M. Louis**, Nara Institute of Science and Technology,
(Supra)molecular Architectures with Chiroptical Properties

- **Y. Kazuma**, Nara Institute of Science and Technology,
Probes and Switches for Membranes and Cells Imaging

Vietnam - **V. Q. NGUYEN**, Hanoi University of Science and Technology
Molecular Junctions Based on Metallic Complexes

4.2 Participation à des projets, contrats et programmes de recherche

4.2.1 Projets de recherche institutionnels

- 2024– 2027 **Projet de recherche collaborative** - ANR (470 k€, 42 mois)
"N₂ Functionalization using a family of (XCX)_n complexes"
P1 : UMR 5069 - LHFA, Université Toulouse III (Coord. N. Mézaille)
P3 : UMR 7504 - IPCMS, Université de Strasbourg (S. Bellemin-Lapponnaz)
P3 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie ENS Lyon (C. Bucher)
- 2023– 2026 **Projet jeune chercheur jeune chercheuse** - ANR (204 k€, 48 mois)
"Metamorphic Approaches for On-surface Switching of Chiroptical Properties"
UMR 5182 - Laboratoire de Chimie ENS Lyon (Coord. D. Frath)
- 2023 – 2026 **Projet de recherche collaborative** - ANR (370 k€, 48 mois)
"Synthesis of e⁻-Deficient Conjugated Nanorings by Host-guest Templates"
P1 : UMR 7273 - ICR, Aix Marseille Université (Coord. D. Bardelang)
P2 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (C. Bucher)
- 2023 **Fonds de Recherche** - ENS de Lyon (60 k€)
"Electrochemical Scanning Tunneling Microscope"
UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. D. Frath)
- 2022 – 2025 **Projet de recherche collaborative** - ANR (376 k€, 48 mois)
"Radically Responsive Metal-Organic Supramolecular Gels"
P1 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. C. Bucher)
P2 : UMR 5672 - Laboratoire de Physique, ENS Lyon (T. Gibaud)
- 2021 – 2022 **Auto-Organisation** - MITI CNRS (35 k€, 24 mois)
"Electron-Responsive Metal-Organic Supramolecular Gels"
P1 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. C. Bucher)
P2 : UMR 5672 - Laboratoire de Physique, ENS Lyon (T. Gibaud)
- 2020 – 2022 **AAP 2020** - Labex iMUST (90 K€, 24 mois)
"Advanced Experimental Tools for Studying Stimuli-responsive Gels in Lyon"
P1 : UMR 5672 - Laboratoire de Physique, ENS Lyon (Coord. S. Manneville)
P2 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (C. Bucher)
- 2018 – 2019 **COLUMN** - IDEXLYON / Subvention CNRS (8 k€, 12 mois)
"Gels supramoléculaires photo-stimulables"
P1 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. D. Frath)
P2 : UMR 5672 - Laboratoire de Physique, ENS Lyon (T. Gibaud)
- 2014 – 2015 **Grant-in-Aid for JSPS Fellows** - JSPS (2300 k€, 24 mois)
"Self-assembly of photoresponsive monolayers at liquid/solid interfaces"
Physical Organic Chemistry Laboratory, Kyoto University (Coord. D. Frath)

4.2.2 Programmes de recherche internationaux

- 2024 – 2028 **International Research Project** - CNRS (75 k€, 60 mois)
“Photonic and electronic molecular machines” (POEMES)
 P1 : UPR 8011 – CEMES, Toulouse (Coord. G. Rapenne)
 P2 : UMR 8232 - IPCM, Sorbonne Université (B. Hasenknopf)
 P3 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (D. Frath)
 P4 : Nara Institute of Science and Technology (T. Kawai)
 P5 : Institute for Chemical Research, Kyoto University (H. Yamada)
 P6 : Graduate School of Engineering, Kyoto University (K. Matsuda)
 P7 : National Institute for Materials Science, Tsukuba (S. Kawai)
- 2024 – 2026 **Projet Ambition Internationale** - Auvergne Rhône-Alpes (40 k€, 36 mois)
“Propriétés chiroptiques de surface dans des monocouches auto-assemblées pour la photonique et l’optoélectronique”
 P1 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. D. Frath)
 P2 : UMR 5306 - ILM, Université Claude Bernard Lyon 1 (S. Guy)
 P3 : Nara Institute of Science and Technology (T. Kawai)
 P4 : Graduate School of Engineering, Kyoto University (K. Matsuda)
- 2020 – 2022 **Projet Ambition Internationale** - Auvergne Rhône-Alpes (60 k€, 36 mois)
“Polymères de coordination poreux pour la réduction électrochimique du CO₂”
 P1 : UMR 5182 - Laboratoire de Chimie, ENS Lyon (Coord. C. Bucher)
 P2 : Faculty of Science, University of Ottawa (M. Murugesu)
 P3 : UMR 5250 - DCM, Université Grenoble Alpes (S. Chardon)

4.3 Organisation de conférences

- Oct. 2024 Membre co-organisateur des 3^{èmes} Journées Plénières du GDR NEMO, INIST Nancy, France
- Oct. 2023 Membre co-organisateur des 2^{èmes} Journées Plénières du GDR NEMO, IEMN Lille, France
- Sept. 2022 Membre co-organisateur des 1^{ères} Journées Plénières du GDR NEMO, Université Paris Cité, France
- Nov. 2021 Membre co-organisateur de la 10th International Conference on Molecular Electronics, ENS de Lyon, France
- Nov. 2019 Membre co-organisateur du 3^{ème} Symposium du GDR MAPYRO, ENS de Lyon, France

4.4 Comités scientifiques

- Avril 2024 Membre de comité de sélection, poste MCF, Université Paris Cité
- Mars 2019 Membre de comité de sélection, poste ATER, ENS de Lyon

4.5 Expertise scientifique

- Reuves Reviewer pour *Chem. Eur. J.* (1) et *Nanomaterials* (2)
- ANR Expert pour l’AAP 2023 et 2024 de l’ANR : 4 PRC (1 CE07, 2 CE29, 1 CE50)
- Labex Expert pour l’AAP 2022 du Labex CHARM₃AT : 1 Projet Recherche (Axe D)

4.6 Participation à des jurys

2020 – prés. Participation à 7 comités de suivi de thèse
Dec. 2022 Examineur Thèse S. Al Shehimi (ENS Lyon, Dir. F. Chevallier)

4.7 Responsabilités collectives

2024 – prés. Co-animateur de l'Axe Chimie Supramoléculaire et Chimie Biologie,
Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2024 – prés. Membre du Comité de Direction, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2021 – prés. Membre du Bureau du GDR NEMO, "New Molecular Electronics"
2021 – 2024 Animateur du Thème Auto-assemblage, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2021 – 2024 Assistant de Prévention, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2020 – 2024 Membre de la Commission Locaux, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2019 – 2024 Membre du Conseil de Laboratoire, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon

4.8 Activités d'intérêt général

2023 – prés. Responsable du microscope à effet tunnel, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2021 – prés. Responsable photo-irradiation LED, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2019 – prés. Responsable du purificateur de solvant, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon
2019 – prés. Sauveteur Secouriste du Travail, Laboratoire de Chimie, ENS Lyon

4.9 Implication dans des associations à caractère scientifique

2012 – prés. Membre de la Société Chimique de France (SCF)
2014 – 2016 Membre de la Société Chimique du Japon (CSJ)
2014 – 2015 Membre de la Société Chimique Américaine (ACS)

5. Production scientifique

5.1 Articles dans des revues à comité de lecture (ACL)

- ACL33. V. Q. Nguyen, D. Frath, F. Lafolet, J.-C. Lacroix, * P. Martin*
Control of the molecular function through a decoupling unit.
J. Phys. Chem. C **2024**, submitted
- ACL32. R. G. Antonelia, T. B. F. de Moraes, H. C. Junqueira, L. M. Sihn, H. E. Tomad, B. Pedras, L. F. V. Ferreira, D. Frath, C. Bucher, J. W. Steed, G. J.-F. Demets, E. R. Triboni*
Unprecedented light induced aggregation of cationic 1,4,5,8-Naphthalenediimide amphiphiles
J. Mater. Chem C. **2024**, 12, 3888-3896 (10.1039/D3TC04178F) {hal-04548411}
- ACL31. V. Andrieux, T. Gibaud,* J. Bauland, T. Divoux, S. Manneville, S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, T. Narayanan, L. Guy, F. Chevallier, D. Frath, * C. Bucher*

- Chiral and Conductive Viologen-based Supramolecular Gels Exhibiting Tunable Charge-Transfer Properties*
J. Mater. Chem C. **2023**, *11*, 12764–12775 (0.1039/D3TC02076B) {hal-04235297}
- ACL30. S. Chowdhury, P. Hennequin, O. Calabi, S. Denis-Quanquin, E. Saint-Aman, D. Frath, F. Chevallier,* C. Bucher*
Redox-responsive 1D-assembly built from cucurbit[8]uril and a water-soluble metalloporphyrin-based tecton.
J. Porphyr. Phthalocyanines **2023**, *27*, 1475-1488 (10.1142/S1088424623501146) {hal-04251977}
- ACL29. S. Al Shehimi, O. Baydoun, S. Denis-Quanquin, J.-C. Mulatier, L. Khrouz, D. Frath, E. Dumont, M. Murugesu, F. Chevallier* and C. Bucher*
Ni-centered Coordination-Induced Spin-State Switching Triggered by Electrical Stimulations
J. Am. Chem. Soc. **2022**, *144*, 17955–17965 (10.1021/jacs.2c07196) {hal-03855661}
- ACL28. I. Hnid, M. Liu, D. Frath, S. Belynyck, F. Lafolet, X. Sun, J.-C. Lacroix*
Tuning ON/OFF Ratios in Diarylethene-based Single- and Bilayer Molecular Junctions
ECS J. Solid State Sci. Technol. **2022**, *11*, 055010 (10.1149/2162-8777/ac6f22) {hal-03798309}
- ACL27. C. Roizard, V. Andrieux, S. Al Shehimi, S. Chowdhury, Q. Reynard-Feytis, F. Chevallier, C. Bucher,* T. Gibaud,* D. Frath*
Photoredox Processes in the Aggregation and Gelation of Electron-responsive Supramolecular Polymers Based on Viologens
ECS Adv. **2022**, *1*, 020502 (10.1149/2754-2734/ac6ad4) {hal-03722425}
- ACL26. S. Al Shehimi, D. Frath, E. Dumont, F. Chevallier,* C. Bucher*
Synthesis and Electrochemistry of Free-Base Porphyrins Bearing Trifluoromethyl meso-Substituents.
ChemElectroChem, **2022**, *9*, e202101604 (10.1002/celec.202101604)
- ACL25. S. Chowdhury, Q. Reynard-Feytis, C. Roizard, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher,* T. Gibaud*
Light-controlled aggregation and gelation of viologen-based coordination polymers
J. Phys. Chem. B **2021**, *125*, 12063–12071 (10.1021/acs.jpcc.1c06090) {hal-03374166}
- ACL24. I. Hnid, M. Liu, D. Frath, S. Belynyck, F. Lafolet, X. Sun, J.-C. Lacroix*
Unprecedented ON/OFF ratios in photoactive diarylethene-bisthiénylbenzene molecular junctions
Nano Lett. **2021**, *21*, 7555-7560 (10.1021/acs.nanolett.1c01983) {hal-03420993}
- ACL23. T. Stoerkler, D. Frath, D. Jacquemin,* J. Massue,* G. Ulrich*
Dual-State Emissive π -Extended Salicylaldehyde Fluorophores: Synthesis,

- Photophysical Properties and First-Principle Calculations*
Eur. J. Org. Chem. **2021**, 26, 3726–3736 (10.1002/ejoc.202100650) {hal-03357855}
- ACL22. M. Bastide, D. Frath, S. Gam-Derouich, J.-C. Lacroix
Electrochemical and Plasmon-induced Grafting of n-dopable Conjugated Oligomers.
ChemElectroChem **2021**, 8, 2512–2518 (10.1002/celc.202100563) {hal-03420968}
- ACL21. C. Kahlfuss, S. Chowdhury, A. Fins-Carreira, R. Grüber, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, E. Saint-Aman,* C. Bucher*
Electron-Triggered Metamorphism in Palladium-Driven Self-Assembled Architectures.
Inorg. Chem. **2021**, 60, 3543–3555 (10.1021/acs.inorgchem.0c02365) {hal-03206835}
- ACL20. I. Hnid, D. Frath, F. Lafolet, X. Sun, J.-C. Lacroix*
Highly Efficient Photoswitch in Diarylethene-Based Molecular Junctions
J. Am. Chem. Soc. **2020**, 142, 7732–7736 (10.1021/jacs.0c01213) {hal-03206807}
- ACL19. I. Hnid, X. Sun,* D. Frath, F. Lafolet,* J.-C. Lacroix
Multi-functional Switches of Ditopic Ligands with Azobenzene Central Bridge at a Molecular Scale
Nanoscale, **2019**, 11, 23042–23048 (10.1039/C9NR06350A) {hal-03206793}
- ACL18. S. Chowdhury, Y. Nassar, L. Guy, D. Frath, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets,* C. Bucher*
Photo/Redox-Responsive 2D-Supramolecular Assembly Involving Cucurbit[8]uril and a Star-Shaped Porphyrin Tecton
Electrochim. Acta, **2019**, 316, 79–92 (10.1016/j.electacta.2019.05.077) {hal-02146626}
- ACL17. X. Sun,* D. Frath, F. Lafolet, J.-C. Lacroix*
Supramolecular Networks and Wires Based on Intermolecular BiEDOT Interactions
J. Phys. Chem. C, **2018**, 122, 22760–22766 (10.1021/acs.jpcc.8b07325) {hal-02001862}
- ACL16. V. Q. Nguyen, P. Martin, D. Frath, M. L. Della Rocca, F. Lafolet, S. Bellinck, P. Lafarge, J.-C. Lacroix*
Highly Efficient Long-Range Electron Transport in Viologen-based Molecular Junction
J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 10131–10134 (10.1021/jacs.8b05589) {hal-01946033}
- ACL15. D. Frath, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda*
Photoresponsive supramolecular self-assemblies at the liquid/solid interface
J. Photochem. Photobiol. C, **2018**, 34, 29–40
(10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.005) {hal-01916096}

- ACL14. D. Frath, V. Q. Nguyen, F. Lafolet, P. Martin, J.-C. Lacroix*
Electrografted Monolayer Based on a Naphtalenediimide-Ruthenium Terpyridine Complex Dyad: Efficient Creation of Large-area Molecular Junctions with High Current Densities
Chem. Commun. **2017**, 53, 10997–11000 (10.1039/C7CC04972B) {hal-01916367},
selected as Inside Front Cover
- ACL13. V. Q. Nguyen, P. Martin, D. Frath, M. L. Della Rocca, F. Lafolet, C. Barraud, P. Lafarge, V. Mukundan, D. James, R. L. McCreery, J.-C. Lacroix*
Control of Rectification in Molecular Junctions: Contact Effect and Molecular Signature.
J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 11913–11922 (10.1021/jacs.7b05732) {hal-01821771}
- ACL12. D. Frath, P. Didier, Y. Mély, J. Massue,* G. Ulrich*
Vectorization and Intracellular Distribution of a Two Photon- Absorbing, Near Infra-Red (NIR) Emitting π -Extended Boranil Dye
ChemPhotoChem **2017**, 1, 109–112 (10.1002/cptc.201700012) {hal-02001853},
selected as Cover Picture
- ACL11. D. Frath, K. Benelhadj, M. Munch, J. Massue,* G. Ulrich*
Polyanils and polyboranils: Synthesis, Optical Properties and Aggregation-Induced Emission
J. Org. Chem. **2016**, 81, 9658–9668 (10.1021/acs.joc.6b01756) {hal-02001847}
- ACL10. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda*
Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface
Chem. Eur. J. **2015**, 21, 11350–11358 (10.1002/chem.201500804) {hal-01916046},
selected as Full Papers Frontispiece
- ACL9. J. Dobkowski, P. Wnuk, J. Buczyńska, M. Pszona, D. Orzanowska, D. Frath, G. Ulrich, J. Massue, S. Mosquera-Vazquez, E. Vauthey,* C. Radzewicz, R. Ziessel,* J. Waluk,*
Substituent and Solvent Effect on the Excited State Deactivation Channels in Anils and Boranils
Chem. Eur. J. **2015**, 21, 1312–1327 (10.1002/chem.201404669) {hal-02001835}
- ACL8. D. Frath, J. Massue,* G. Ulrich,* R. Ziessel*
Luminescent materials: Locking π -conjugated and heterocyclic ligands with boron (III)
Angew. Chem., Int. Ed. **2014**, 53, 2290–2310 (10.1002/anie.201305554) {hal-02001845}
- ACL7. D. Frath, J. E. Yarnell, G. Ulrich, F. N. Castellano,* R. Ziessel*
Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in Viologen-linked BODIPY Dyes
ChemPhysChem **2013**, 14, 3348–3354 (10.1002/cphc.201300547) {hal-01994838}

- ACL6. D. Frath, A. Poirel, G. Ulrich,* A. De Nicola, R. Ziessel*
Fluorescent Boron(III) Iminocoumarins (Boricos)
Chem. Commun. **2013**, 49, 4908–4910 (10.1039/C3CC41555D) {hal-01994832}
- ACL5. J. Massue,* D. Frath, P. Retailleau, G. Ulrich,* R. Ziessel*
Synthesis of Luminescent Ethynyl-Extended Regioisomers of Borate Complexes Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole (HBO)
Chem. Eur. J. **2013**, 19, 5375–5386 (10.1002/chem.201203625) {hal-00826777}
- ACL4. D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich,* R. Ziessel*
Chemistry on Boranils: an Entry to Functionalized Fluorescent Dyes
Org. Lett. **2012**, 14, 4774–4777 (10.1021/ol3020573) {hal-01994825}
- ACL3. J. Massue, D. Frath, G. Ulrich,* P. Retailleau, R. Ziessel*
Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzoxazole (HBO) Borate Complexes.
Org. Lett. **2012**, 14, 230–233 (10.1021/ol203014e) {hal-00678527}
- ACL2. D. Frath, S. Azizi, G. Ulrich,* P. Retailleau, R. Ziessel*
Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes
Org. Lett. **2011**, 13, 3414–3417 (10.1021/ol2011665) {hal-00606477}
- ACL1. O. Mahé, D. Frath, I. Dez, F. Marsais, V. Levacher, J.-F. Brière*
TBD-organocatalysed synthesis of pyrazolines
Org. Biomol. Chem. **2009**, 7, 3648–3651 (10.1039/B911577C) {hal-01915860}

5.2 Chapitre de livre (LIV)

- LIV1. K. Matsuda, T. Hirose, S. Yokoyama, D. Frath
Cooperative Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes at Liquid/Solid Interface and Highly Sensitive Photoinduced Transformation of the Ordering Photon-Working Switches, Springer, **2017**, pp. 409–419 (10.1007/978-4-431-56544-4_20) {hal-01916218}

5.3 Actes de colloques à comité de lecture (ACT)

- ACT3. T. B. F. de Moraes, E. R. Triboni, D. Frath, C. Bucher, G. J.-F. Demets
Sol-Gel Process of Viologen-based Polysesquioxane
Proceedings of the 4th ICAIC & 4th IMMSEM and 1st North and Northeast International Meeting on Materials Science and Engineering, **2023**.
- ACT2. C. Bucher, S. Chowdhury, C. Kahlfuss, Y. Nassar, S. Al Shehimi, E. Dumont, G. J. F. Demets, E. Saint-Aman, D. Frath, F. Chevallier
Electron-Triggered Metamorphism in Porphyrin-Based Self-Assembled Supramolecular Polymers
ECS Meeting Abstracts **2021**, MA2021-01, 932.

- ACT1. S. Chowdhury, C. Kahlfuss, E. Dumont, E. Saint-Aman, G. J. F. Demets, A. P. Ramos, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Electron-Triggered Metamorphism in Porphyrin-Based Self-Assembled Supramolecular Polymers
ECS Meeting Abstracts **2021**, MA2020-01, 778.

5.4 Autres publications (AP)

- AP4. D. Frath
Polymères de coordination multifonctionnels basés sur des hélicènes et des complexes d'Ytterbium
Chroniques du GDR NEMO N°2. **2023**. {hal-04219827}
- AP3. D. Frath
Commutateurs moléculaires dynamiques avec conductance différentielle négative hystérétique
Chroniques du GDR NEMO N°1. **2023**. {hal-04120571}
- AP2. D. Frath
Transport de charge intermoléculaire dans des assemblages supramoléculaires
Chroniques du GDR NEMO N°1. **2023**. {hal-04120571}
- AP1. D. Frath
Nouveaux complexes borates fluorescents : synthèses, propriétés et applications.
Thèse, Université de Strasbourg, **2013**. {tel-00923177}

5.5 Communications invitées (INV)

- INV4. D. Frath
Mini-Symposium, ICR Kyoto, Japon, Oct. 2024
- INV3. D. Frath
3rd International Symposium on Photonic and Electronic Molecular Machines, Nara, Japon, Oct. 2024
- INV2. D. Frath
Journée de Chimie Organique Victor Grignard, Lyon, France, Sept. 2024
- INV1. S. Chowdhury, C. Kahlfuss, V. Andrieux, C. Roizard, S. Al Shehimi, A. F. Carreira, R. Grüber, Y. Nassar, L. Guy, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, E. Saint-Aman, C. Bucher, T. Gibaud, D. Frath
Photoinduced Electron Transfer as a Trigger for Molecular and Supramolecular Metamorphism
6th International Workshop on Nano and Bio-Photonics, Annecy, France, Sept. 2022

5.6 Séminaires invités (SEM)

SEM14. D. Frath

Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials: Towards Chiroptical Switches for the Control of CPL Emission

Center OPERA, Kyushu University, Japan, Nov. 2023

SEM13. D. Frath

Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials Based on Viologens

Division of Material Science, Nara Institute of Science and Technology, Japan, Nov. 2023

SEM12. D. Frath

Photoredox Control of Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials Based on Viologens

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan, Nov. 2023

SEM11. D. Frath

Photoredox Control of Metamorphic Architectures for Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials

Graduate School of Engineering, Kyoto University, Japan, Nov. 2023

SEM10. D. Frath

Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials Based on Metamorphic Architectures

LIMMS, Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Japan, Nov. 2023

SEM9. D. Frath

Introduction to molecular Fluorescence

COLUMN project School Day, Université Claude Bernard Lyon 1, France, May 2019

SEM8. D. Frath

π -conjugated molecules with optical and electrochemical properties

IRCELYON, Université Claude Bernard Lyon 1, France, Fev. 2018

SEM7. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda

Photoresponsive Supramolecular Self-assemblies at the Liquid/Solid Interface

ITODYS, Université Paris Cité, France, Jan. 2016

SEM6. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda

Photoresponsive Supramolecular Self-assemblies at the Liquid/Solid Interface

LCH, ENS Lyon, France, Oct. 2015

SEM5. D. Frath

From France to Japan: a journey through chemistry

JSPS Science Dialogue, Wakayama, Japan, Jan. 2015

SEM4. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda

Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced

Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface

CiNaM, Aix-Marseille Université, France Dec. 2014

- SEM3. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
Diarylethene Self-assembled Monolayers: Cooperativity and Photochromism at the Liquid/Solid Interface Analyzed by STM
Young Researcher Seminar, Université de Strasbourg, France, Dec. 2014
- SEM2. D. Frath, S. Azizi, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel
New Fluorescent Borate Complexes: syntheses, properties, applications
Physical Organic Chemistry Laboratory, Kyoto University, Japan, Sept. 2013
- SEM1. D. Frath, S. Azizi, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel
Boranil: a new easily accessible, versatile and highly fluorescent dye
Young Researcher Seminar, Université de Strasbourg, France, Nov. 2012

5.7 Communications orales (COM)

- COM10. D. Frath, V. Andrieux, F. Chevallier, C. Bucher
Photoredox-responsive and Conductive Supramolecular Materials
Joint meeting of the GDR Solar Fuels - PES, Grenoble, France, Juin 2024
- COM9. D. Frath, V. Andrieux, F. Chevallier, C. Bucher
Photoredox Control of Electron-responsive and Conductive Supramolecular Materials Based on Viologens
Annual meeting of the SP2P-SCF, Grenoble, France, Mai 2024
- COM8. D. Frath, V. Andrieux, F. Chevallier, C. Bucher
Photo/Redox-responsive Supramolecular Materials Based on Viologens
10th International Symposium On Photochromism (ISOP), Nara, Japan, Nov. 2023
- COM7. C. Bucher, F. Chevallier, D. Frath
Photo/redox Control of Molecular and Supramolecular Materials Based on Viologens
Associate researchers' days, INC CNRS, Paris, France, Oct. 2023
- COM6. C. Bucher, F. Chevallier, D. Frath
Electron-responsive Molecular and Supramolecular Materials Based on Porphyrins and Boranils
Scientific Days of the GDR MAPYRO, Saclay, France, June 2023
- COM5. D. Frath, T. Gibaud, S. Chowdhury, C. Kahlfuss, C. Roizard, A. F. Carreira, R. Grüber, Y. Nassar, L. Guy, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, E. Saint-Aman, C. Bucher
Viologen π -Dimerization as a Trigger for Metamorphism in Supramolecular Stimuli-Responsive Materials
6th Ed. Smart Materials and Surfaces, Milan, Italy, Oct. 2021

- COM4. D. Frath, T. Gibaud, C. Roizard, S. Chowdhury, Y. Nassar, L. Guy, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, C. Bucher
Photo/Redox Control of π -Dimerization as a Trigger for Molecular and Supramolecular Metamorphism
9th International Symposium On Photochromism (ISOP), *Nanosynergetics Workshop*, Paris, France, Sept. 2019
- COM3. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface
Mediterranean Young Researchers Days, Montpellier, France, Oct. 2015
- COM2. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface
95th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo, Japan, March 2015
- COM1. D. Frath, S. Azizi, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel
Boranil: a chemically versatile fluorescent dye
SECO 49, Annecy, France, May 2012

5.8 Communications par affiches (AFF)

- AFF4. S. Al Shehimi, O. Baydoun, L. Khrouz, S. Denis-Quanquin, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Ni-centered Coordination-Induced Spin-State Switching Triggered by Electrical Stimulations
2nd Annual Meeting GDR NEMO, Lille, France, Oct. 2023
- AFF3. S. Chowdhury, Y. Nassar, L. Guy, D. Frath, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, C. Bucher
Photo/Redox-Responsive 2D-Supramolecular Assembly Involving Cucurbit[8]uril and a Star-Shaped Porphyrin Tecton
9th International Symposium On Photochromism (ISOP), Paris, France, Sept. 2019
- AFF2. S. Chowdhury, Y. Nassar, L. Guy, D. Frath, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, C. Bucher
Photo/Redox-Responsive 2D-Supramolecular Assembly Involving Cucurbit[8]uril and a Star-Shaped Porphyrin Tecton
47th IUPAC World Chemistry Congress, Paris, France, July 2019
- AFF1. D. Frath, T. Sakano, Y. Imaizumi, S. Yokoyama, T. Hirose, K. Matsuda
Cooperativity Analysis of the Open-, Closed- and Annulated-Isomers of Diarylethene that Form 2-D Ordering at the Solid/Liquid Interface and their Photochemical Interchanges
Annual Meeting on Photochemistry, Sapporo, Japan, Oct. 2014

5.9 Production scientifique comme co-auteur

5.9.1 Communications orales (COM)

- COM27. G. Gros Lambert, V. Andrieux, T. Le Bahers, L. Khrouz, F. Chevallier, D. Frath, C. Bucher
In search of elusive species: the paramagnetic dimers of viologens
Supr@Paris, Paris, France, Mai 2024
- COM26. V. Andrieux, C. Bucher, D. Frath, F. Chevallier, T. Gibaud, J. Bauland, T. Divoux, S. Manneville
Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
2nd Annual Meeting GDR NEMO, Lille, France, Oct. 2023
- COM25. V. Andrieux, C. Bucher, D. Frath, F. Chevallier, T. Gibaud, J. Bauland, T. Divoux, S. Manneville
Towards Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
Supramolecular Chemistry Days for Young Researchers, Cagliari, Italy, May 2023
- COM24. S. Al Shehimi, O. Baydoun, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Electron-Triggered Metamorphism in Metal-Organic Architectures: From Responsive Self-Assembled Materials to Spin-State Switching.
Scientific Days of the French Association of Molecular Magnetism (JAM2) 2022, Dourdan, France, Nov. 2022
- COM23. V. Andrieux, C. Bucher, F. Chevallier, D. Frath, T. Gibaud, J. Bauland, T. Divoux, S. Manneville
Towards Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
4th Annual Meeting GDR PES, Bordeaux, France, Oct. 2022
- COM22. F. Chevallier, D. Frath, C. Bucher
Manipulating Molecules with Electrons: From Machines to Responsive Soft Materials
1st Annual Meeting GDR NEMO, Paris, France, Sept. 2022, France
- COM21. C. Bucher, S. Al Shehimi, O. Baydoun, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier
Electron-Triggered Metamorphism Applied to Spin-State Switching
73rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Online Meeting, China, Sept. 2022
- COM20. S. Al Shehimi, O. Baydoun, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Electron-Triggered Spin State Switching in a Viologen-Substituted Nickel Porphyrin
International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP), Madrid, Spain, Jul. 2022
- COM19. S. Al-Shehimi, L. Khrouz, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-based Metal Complexes
3rd Annual Meeting GDR PES, Paris-Saclay, France, Oct. 2021

- COM18. S. Al-Shehimi, L. Khrouz, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-based Metal Complexes
GECOM-CONCOORD, Webinaire, France, Jul 2021
- COM17. C. Kahlfuss, E. Dumont, E. Saint-Aman, Y. Nassar, S. Al-Shehimi, S. Chowdhury, T. Gibaud, D. Frath, G. J.-F. Demets, F. Chevallier, C. Bucher
Electron-Triggered Metamorphism in Adaptative Supramolecular Polymers
Current Trends in Electrochemistry - First French-Spanish Workshop on Electrochemistry, Paris, France, Juin 2021
- COM16. C. Bucher, S. Chowdhury, C. Kahlfuss, Y. Nassar, S. Al-Shehimi, E. Dumont, G. J.-F. Demets, E. Saint-Aman, D. Frath, F. Chevallier
Electron-Triggered Metamorphism in Porphyrin-Based Self-Assembled Supramolecular Polymers
239th ECS Meeting, Chicago, USA, Mai 2021
- COM15. S. Al-Shehimi, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Coordination-induced Spin State Switching in Redox-responsive Viologen-based Metalloporphyrins
Scientific Days of the GDR MAPYRO, Online Meeting, France, Mai 2021
- COM14. S. Al-Shehimi, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-based Metal Complexes.
SCF Rhône-Alpes Section Day, Online Meeting, France, Jan. 2021
- COM13. S. Al Shehimi, F. Chevallier, D. Frath, C. Bucher.
Redox-responsive (Supra)molecular Systems Featuring Switchable Magnetic Properties.
SECO 57, Dax, France Sept. 2020
- COM12. S. Chowdhury, L. Guy, D. Frath, F. Chevallier, E. Dumont, A. P. Ramos, G. J.-F. Demets, C. Bucher
Stimuli-Responsive Supramolecular Assembly Involving Cucurbit[8]uril and Porphyrin-based Tectons
2nd Annual Meeting GDR PES, Angers, France Jan. 2020
- COM11. S. Chowdhury, C. Kahlfuss, D. Frath, F. Chevallier, E. Dumont, G. Royal, E. Saint-Aman, C. Bucher
Dynamic Molecular Metamorphism Involving Palladium-Assisted Dimerization of π -Cation Radicals.
GECOM-CONCOORD, Erquy, France, May 2019

5.9.2 Communications par affiches (AFF)

- AFF19. G. Gros Lambert, V. Andrieux, T. Le Bahers, L. Khrouz, F. Chevallier, D. Frath, C. Bucher

In search of elusive species: the paramagnetic pimers of viologens
Supr@Paris, Paris, France, Mai 2024

- AFF18. T. B. F. de Moraes, E. R. Triboni, D. Frath, C. Bucher, G. J.-F. Demets
Sol-Gel Process of Viologen-based Polysilsequioxane
4th ICAIC & 4th IMMSEM and 1st North and Northeast International Meeting on
Materials Science and Engineering, São Luís, Brazil, Nov. 2023
- AFF17. T. B. F. de Moraes, C. Bucher, E. R. Triboni, D. Frath, F. Chevallier, G. J.-F. Demets
*Synthetic Pathways Naphthalene Diimide (NDI)-bearing Polysilsequioxane Gels
and Their Impact on Photochromism*
XXI B-MRS, Maceió, Brazil, Oct. 2023
- AFF16. V. Andrieux, C. Bucher, D. Frath, F. Chevallier, T. Gibaud, J. Bauland, T. Divoux, S.
Manneville
Towards Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Lyon, France,
Sept. 2023
- AFF15. V. Andrieux, C. Bucher, D. Frath, F. Chevallier, T. Gibaud, J. Bauland, T. Divoux, S.
Manneville
Towards Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
Supramolecular Chemistry Days for Young Researchers, Cagliari, Italy, May 2023
- AFF14. S. Al-Shehimi, O. Baydoun, L. Khrouz, S. Denis-Quanquin, E. Dumont, D. Frath, F.
Chevallier, C. Bucher
*Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-
based Metal Complexes*
8th EuChemS Chemistry Congress, Lisbon, Portugal, Aout 2022
- AFF13. S. Al-Shehimi, O. Baydoun, L. Khrouz, S. Denis-Quanquin, E. Dumont, D. Frath, F.
Chevallier, C. Bucher
*Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-
based Metal Complexes*
8th European Conference on Molecular Magnetism, Rennes, France, Juil. 2022
- AFF12. T. B. F. de Moraes, G. J.-F. Demets, D. Frath, T. Gibaud, E. R. Triboni, F. Chevalier,
C. Bucher
*Charge Transfer Complexes in Polysilsequioxane Gels: a Supramolecular
Approach*
SOLGEL, Lyon, France, Juil. 2022
- AFF11. V. Andrieux, C. Bucher, F. Chevallier, D. Frath, T. Gibaud, S. Manneville
Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
SOLGEL, Lyon, France, Juil. 2022
- AFF10. S. Al-Shehimi, O. Baydoun, L. Khrouz, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C.
Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-

based Metal Complexes

Journées de Chimie Supramoléculaire, Lyon, France, May 2022

- AFF9. V. Andrieux, C. Bucher, F. Chevallier, D. Frath, T. Gibaud, S. Manneville
Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
Journées de Chimie Supramoléculaire, Lyon, France, May 2022
- AFF8. V. Andrieux, C. Bucher, D. Frath, F. Chevallier, T. Gibaud, J. Bauland, S. Manneville
Towards Electron Responsive Viologen-Based Supramolecular Gels
10th International Conference on Molecular Electronics, Lyon, France, Nov. 2021
- AFF7. T. B. F. de Moraes, C. Bucher, E. R. Triboni, D. Frath, F. Chevalier, G. J.-F. Demets
Self-assembly of naphthalene diimide (NDI) within polysilsesquioxane gel
10th International Conference on Molecular Electronics, Lyon, France, Nov. 2021
- AFF6. S. Al-Shehimi, L. Khrouz, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-based Metal Complexes
10th International Conference on Molecular Electronics, Lyon, France, Nov. 2021
- AFF5. S. Al-Shehimi, L. Khrouz, E. Dumont, D. Frath, F. Chevallier, C. Bucher
Towards Electron-triggered Coordination-induced Spin State Switching in Viologen-based Metal Complexes
Supr@Stras – EurJOC 2021 webinar, Online Meeting, France, Jul. 2021

CHAPITRE 2 : Travaux de Recherche

1. Travaux de recherche 2009-2018 (thèse, post-doc)

1.1 Thèse de Doctorat

Le domaine des colorants luminescents a de longue date attiré l'intérêt de la communauté scientifique du fait du caractère hautement valorisable de ces molécules. Elles ont en effet été utilisées pour de très nombreuses applications, à la fois à l'échelle du laboratoire mais aussi avec des visées industrielles, dans les domaines des matériaux optoélectroniques, des détecteurs moléculaires, des sondes pour des applications biologiques ou bien pour la catalyse photoinduite.

Au début de cette thèse, l'objectif était d'utiliser la modularité synthétique du Bodipy pour créer des systèmes élaborés permettant leur utilisation pour la production photoinduite d'hydrogène en milieu aqueux. Ce genre de catalyseur est très recherché pour créer des dispositifs de stockage chimique d'énergie solaire. A cette fin, des composés hybrides Bodipy-Viologène ont été synthétisés et étudiés (Figure 1). Bien que l'activité catalytique ne soit pas compétitive vis-à-vis des systèmes existants d'autres aspects intéressants ont été mis en évidence. Par exemple un phénomène de transfert d'électron photoinduit ultra-rapide a été caractérisé par spectroscopie UV-Vis. résolue dans le temps.¹

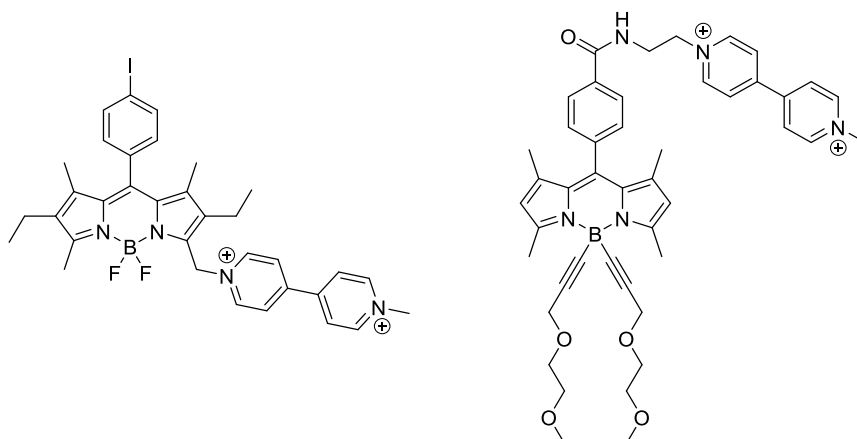


Figure 1. Structures des composés hybrides Bodipy-viologène

Du fait d'un besoin constant de nouvelles molécules aux propriétés très spécifiques, la recherche de nouvelles familles de fluorophores est un domaine extrêmement dynamique qui a ensuite attiré notre attention. Nous avons établi un état de l'art des nouveaux matériaux luminescents basés sur la complexation de ligands organiques, présentant un motif de chélation de type N,O ou N,N, autour d'un atome de bore tétraédrique.² Ceci a été le point de départ d'une réflexion menant à l'élaboration de nouveaux composés fluorescents. Notre stratégie, tout au long de ce projet, a été de développer des synthèses efficaces, simples à mettre en œuvre et facilement transposables à une échelle importante. Partant de ces molécules simples, nous avons ensuite cherché à développer des méthodes post-synthétiques permettant de modifier leurs propriétés afin de répondre au mieux aux contraintes liées à des applications spécifiques. Nous avons élaboré la synthèse en trois étapes, à partir de composés aisément accessibles voir commerciaux, d'une nouvelle famille de fluorophores que nous avons nommés "Borico" puisqu'il s'agit de complexes de **BO**re de ligands **I**mino**CO**umarine

(Figure 2).³ Ces fluorophores présentent d'excellentes propriétés spectroscopiques, un comportement électrochimique intéressant ainsi qu'une stabilité chimique remarquable. Les Boricos présentent des coefficients d'absorption élevés ($\sim 45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), des rendements quantiques allant jusqu'à 81% et la capacité à agir comme antenne ou accepteur dans des systèmes de transfert d'énergie photoinduit.

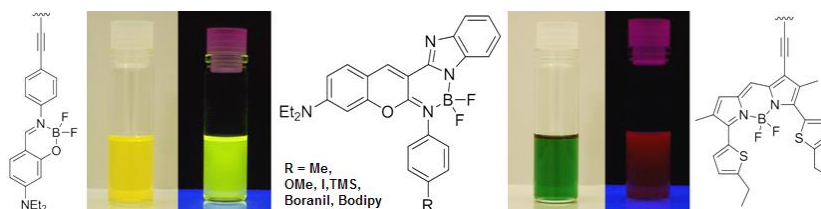


Figure 2. La famille des Boricos

Notre intérêt s'est aussi porté sur des dérivés de salicyaldimines permettant une chélation $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ de différents fragments de bore (BF_2 , BPh_2) résultant en la formation de fluorophores efficaces (bon coefficient d'absorption, rendement quantique de fluorescence élevés...) et d'une grande stabilité chimique.⁴⁻⁷ Les ligands de type salicyaldimine dérivés d'anilines sont plus couramment appelés *anils*. Nous avons donc nommé nos complexes "Boranils" (Figure 3). Les Boranils présentent des coefficients d'absorption molaire élevés ($\sim 60000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), d'importants déplacement de Stokes (autour de 3000 cm^{-1}) et des rendements quantiques pouvant atteindre 90%.

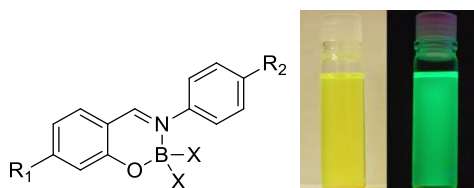


Figure 3. La famille des Boranils

Du fait de leur bonne stabilité, nous avons pu étudier la réactivité des Boranils et avons décrit de nombreuses méthodes de post-fonctionnalisation permettant l'accès à de nouveaux substituants.^{8,9} Cela nous a permis d'envisager différentes applications pour ces composés, telles que :

- la connexion avec d'autres molécules fluorescentes pour du transfert d'énergie (FRET),
- la synthèse de matériaux permettant de générer des mésophases (cristaux-liquide),
- l'utilisation des fonctions acides, isocyanates et isothiocyanates pour la conjugaison avec du matériel d'intérêt biologique.

Nous avons évalué, au cours de cette thèse, le potentiel de marquage en greffant le Boranil-isothiocyanate sur de l'albumine de sérum bovin (BSA). Nous avons pu déterminer que, dans nos conditions, 17 Boranils en moyenne ont pu être liés de façon covalente sur les amines résiduelles des lysines de cette protéine. Il est intéressant de noter que dans un milieu aqueux tamponné (PBS, $\text{pH} = 7,4$), la protéine marquée présente un rendement quantique de fluorescence très élevé (47%).⁸

Dans l'optique d'une utilisation optimale en imagerie médicale, un fluorophore se doit de présenter une luminescence intense dans les basses énergies du spectre visible (rouge) et proche des rayonnements infrarouges. Cela permet en effet de contourner le problème majeur des matériaux biologiques qui absorbent généralement une grande partie de la lumière visible, mais très peu la lumière rouge et infrarouge. Cette gamme de longueurs d'ondes est communément appelée "fenêtre biologique" ou "fenêtre thérapeutique". Nous avons donc imaginé des Boranils ayant une délocalisation électronique plus étendue permettant ainsi d'abaisser le niveau d'énergie de ces composés et de déplacer leur émission vers la partie rouge du spectre visible.^{10,11} Nous avons pu observer que non seulement il est possible d'obtenir des émissions allant au-delà de 700 nm mais surtout que ces fluorophores sont sensibles à leur environnement moléculaire et présentent une réponse solvatochrome très prononcée. Des études pour des applications en imagerie cellulaire ont ensuite été menées en partenariat avec l'équipe Biophotonique des Interactions Moléculaires et Cellulaires (UMR 7213) de l'Université de Strasbourg. Certains de ces fluorophores ont pu être vectorisés avec succès dans des cellules HeLa et présentent des propriétés d'optique non-linéaire (absorption à deux photons) ainsi que des émissions différenciées en fonction de la localisation dans la cellule.¹⁰

1.2 Séjours postdoctoraux

1.2.1 Université de Kyoto

En septembre 2013 j'ai rejoint l'équipe du Professeur Kenji Matsuda à l'Université de Kyoto afin de participer à des projets centrés sur la synthèse et l'étude des propriétés de composés photochromes auto-assemblés à l'interface liquide–solide.^{12–14} Nous avons notamment étudié par microscopie à effet tunnel (STM) les trois isomères d'un diarylethène (Figure 4, Gauche) pouvant former des arrangements supramoléculaires à l'interface entre une solution d'acide octanoïque et une surface de graphite hautement organisée (HOPG).¹²

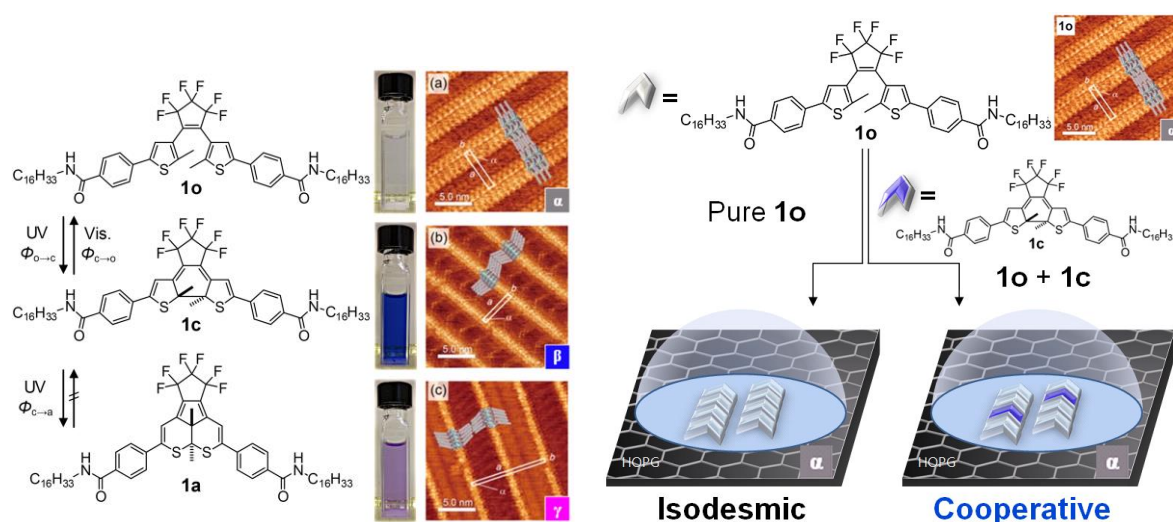


Figure 4. (Gauche) Structures chimiques des trois isomères du diarylethène **1**: images STM de (a) l'isomère ouvert **1o** (arrangement α), (b) l'isomère cyclisé **1c** (arrangement β), et (c) l'isomère annelé **1a** (arrangement γ) (Droite) Représentation schématique du phénomène de co-cristallisation et de coopérativité induite.

Grâce à une étude scrupuleuse de la relation entre le taux de couverture de la surface et la concentration des composés en solution, nous avons pu établir les paramètres décrivant les processus d'adsorption pour chacun des isomères purs ou pour des mélanges. Nous avons par ailleurs mis en évidence un certain nombre de phénomènes tels que la très haute affinité pour la surface de l'isomère annelé, la coopérativité du processus d'adsorption de l'isomère cyclisé, la co-cristallisation de deux isomères ou la coopérativité induite dans la formation de l'isomère ouvert dans le cas d'un mélange avec l'isomère cyclisé (Figure 4, Droite). Par la suite je me suis intéressé aux propriétés d'auto-assemblage de molécules chirales de type hélicène. Des hélicènes spécifiques, tel qu'un dérivé comportant deux chaînes S-alkyles, ont été synthétisés et étudiés à l'interface acide octanoïque/HOPG (Figure 5). Ce composé présente un assemblage ayant un motif en lignes parallèles.

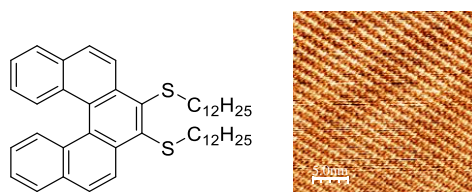


Figure 5. Assemblage moléculaire à l'interface acide octanoïque/HOPG obtenu à partir d'un dérivé hélicène

1.2.2 Université Paris Cité

Entre Janvier 2016 et décembre 2017, j'ai travaillé à l'Université Paris Cité dans l'équipe du Professeur Jean-Christophe Lacroix au sein du laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYNAMIQUE des Systèmes (ITODYS, UMR7086). Des couches moléculaires rédox-actives ont été développées pour l'élaboration de dispositifs électroniques. Nous avons synthétisé puis étudié les propriétés rédox de molécules π -conjuguées qui ont ensuite été greffées sur des surfaces conductrices par réduction électrochimique de sels de diazoniums générés in-situ (Figure 6).¹⁵⁻¹⁸ D'autres travaux ont également été menés par STM afin de développer des monocouches auto-assemblées de dérivés Bis-EDOT ou Azo substitués par des bipyridines à même de répondre à des stimulations chimiques et/ou photochimique.^{19,20}

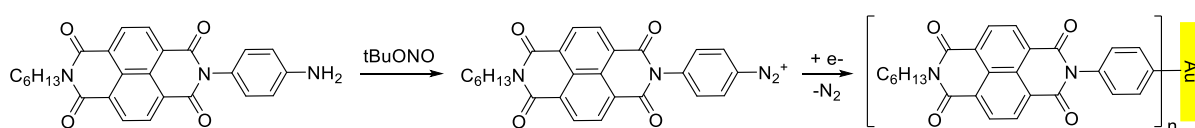


Figure 6. Exemples de fonctionnalisation de surface par greffage de sels de diazoniums.

Différentes structures ayant des propriétés d'accepteur d'électrons (Figure 7) ont été développées notamment à partir de dérivés de naphthalenediimide (NDI) ou de sels de bipyridinium (viologènes).¹⁵⁻¹⁸ Des dispositifs de type jonction métal/molécules/métal ont pu être obtenus à partir du greffage électrochimique des molécules π -conjuguées décrites ci-dessous. Des propriétés particulières telles que des phénomènes de rectification (effet diode) ont pu être mises en évidence. Certains composés présentent par ailleurs des densités de courant très élevés pour des dispositifs en électronique moléculaire.

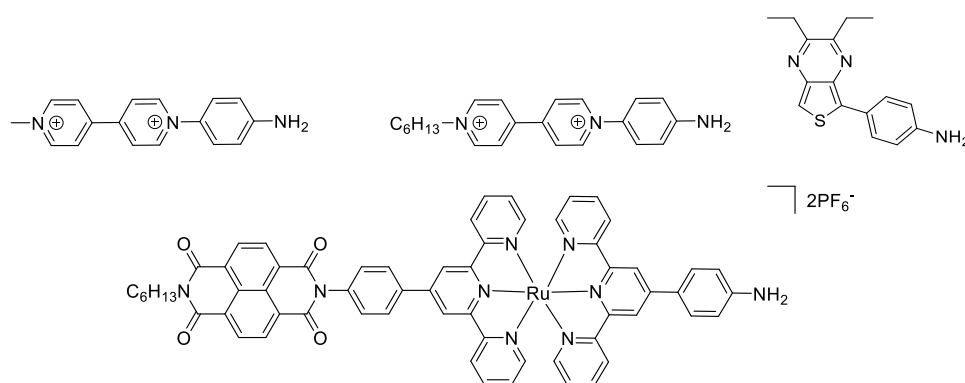


Figure 7. Exemples de structures π -conjuguées développées au cours de ce projet

Le dépôt électrochimique par greffage de sel de diazonium a également été utilisé pour fabriquer des jonctions moléculaires (MJ) mono- et bi-couches photocommutables à base de diaryléthène (DAE) et de bistiénylbenzène (BTB).^{21–23} La caractérisation électrique des formes fermées et ouvertes du DAE a été étudiée par C-AFM pour deux épaisseurs de couche différentes fixées à 2–3 nm et 8–9 nm, c'est-à-dire en dessous et au-dessus de la limite d'effet tunnel direct (Figure 8). Ces deux systèmes monocouche DAE basculent entre les modes de conductance élevée et faible (états "ON" et "OFF") lorsqu'elles sont irradiées par la lumière UV et visible. Des rapports ON / OFF de 2–3 et 200–400 ont été obtenus pour des MJ DAE de 3 nm et 9 nm d'épaisseur, respectivement.²¹ Ensuite, nous avons préparé des MJ de 9 nm d'épaisseur en utilisant un système bicouche. La première couche (5 nm) est à base d'oligomères BTB. La deuxième couche (4 nm) est à base d'oligomères DAE. L'impact de cette première couche sur les propriétés commutables du système et sur la photoréponse des MJ à base de DAE de 9 nm d'épaisseur a été étudié. La bicouche DAE/BTB génère de nouvelles fonctions électroniques combinant photocommutation et photorectification. La forme ouverte de DAE/BTB montre une faible conductance et des courbes $I(V)$ asymétriques tandis que la forme fermée montre des courbes $I(V)$ symétriques et une conductance élevée. Plus important encore, des rapports de courant ON/OFF sans précédent de plus de 10 000 (à 1V) ont été mesurés de manière reproductible.²²

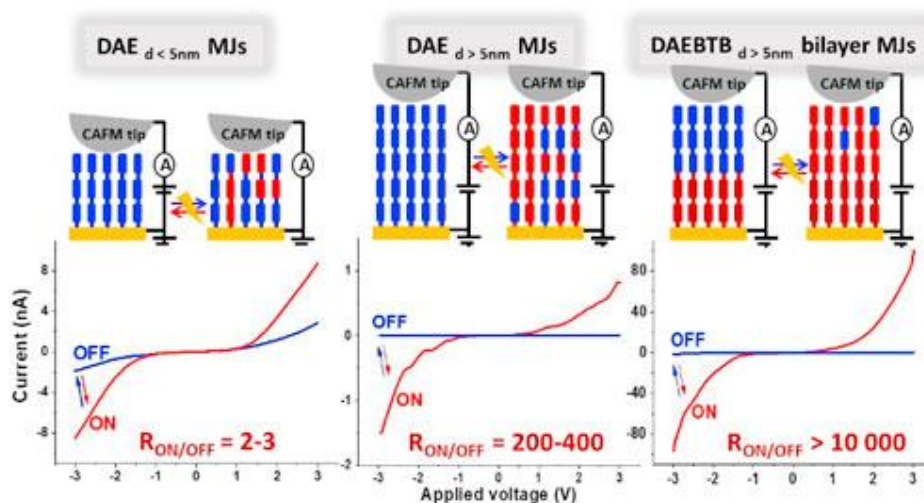


Figure 8. Représentation schématique des propriétés de photocommutation et de photorectification de jonctions moléculaires à base de diaryléthène

1.2.3 CNRS Rhône-Auvergne

Entre Février et septembre 2018, j'ai rejoint l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256) dans l'équipe du Docteur Alexander Sorokin. J'ai synthétisé et étudié les propriétés catalytiques de complexes binucléaires basés sur des dérivés de phthalocyanine et notamment leur propriété d'activation de l'oxygène pour des réactions de déformylation d'aldéhydes et de désacétylation de cétones (Figure 9).

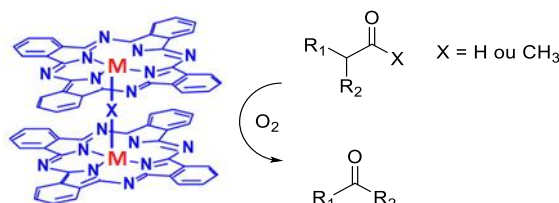


Figure 9. Activation de l'oxygène par des complexes binucléaires dérivés de phthalocyanine

2. Contexte scientifique et objectifs des travaux de recherche 2018-2024 (CR CNRS)

Une des clefs du développement des nanosciences est de pouvoir observer, modifier et contrôler la matière à l'échelle nanométrique. Une stratégie proposée pour relever ces immenses défis consiste à développer des systèmes moléculaires ou supramoléculaires « obéissants » dont la structure puisse être contrôlée par un stimulus externe. Les approches développées dans ce sens depuis une dizaine d'années visent notamment à contrôler des phénomènes d'isomérisations provoqués par des stimuli de nature lumineuse, chimique ou électrique. Ces systèmes moléculaires à architectures contrôlables peuvent trouver des applications dans différents domaines comme en électronique, pour le stockage d'informations,^{24,25} en analyse, pour la capture et la libération contrôlée de molécules invitées,^{26,27} ou pour le développement de machines et de molécules techno-mimétiques, capables de convertir un stimulus donné en énergie mécanique ou de reproduire la fonction d'outils ou d'objets macroscopiques.²⁸⁻³⁰ L'importance et l'intérêt croissant pour ce domaine de recherche a été mis en évidence en 2016 par l'attribution du prix Nobel de chimie à Jean-Pierre Sauvage,³¹ J. Fraser Stoddart,³² et Ben L. Feringa.³³

Malgré les progrès réalisés dans ce domaine au cours de la dernière décennie, l'impulsion contrôlée ainsi que l'exploitation du mouvement relatif de fragments d'un système moléculaire artificiel représentent aujourd'hui encore des défis scientifiques tant au niveau théorique que technologique. Le lien conceptuel avec les principes macroscopiques a néanmoins permis l'élaboration d'architectures originales qualifiées d'interrupteurs, d'engrenages, de navettes ou encore de tourniquets moléculaires dont la structure, et éventuellement la fonction, peuvent être activées par un simple stimulus (pH, réaction chimique, complexation...). Parmi les nombreux termes utilisés dans la littérature pour dénommer les phénomènes de réorganisation moléculaire provoqués par un stimulus externe, celui de « *métamorphisme moléculaire* » apparaît comme l'un des plus appropriés.³⁴ Par analogie avec le terme « *métamorphisme* » utilisé en géologie pour décrire les transformations subit à l'état solide par les roches sous l'effet de contraintes physiques ou physico-chimiques,³⁵ il permet, appliqué à

la chimie, de désigner l'ensemble des systèmes moléculaires dont la stimulation par une commande externe provoque des modifications significatives d'ordre structural.

Christophe Bucher développe des thématiques de recherche en lien avec cette problématique depuis une vingtaine d'années. Il étudie notamment la possibilité d'induire une réponse mécanique à l'échelle moléculaire sous l'effet de transferts d'électrons centrés sur des fragments rédox-actifs « moteurs ». Ses travaux l'ont amené à explorer plusieurs stratégies pour élaborer des systèmes moléculaires commutables activés par contrôle rédox. La première consiste à contrôler le degré d'oxydation d'un centre métallique au sein d'un complexe de coordination, les mouvements moléculaires étant alors dus à un réarrangement des ligands au sein de la sphère de coordination du métal.³⁶⁻⁴⁴ Une seconde stratégie développée plus récemment consiste à transférer un électron sur un fragment organique, les mouvements moléculaires étant alors déclenchés par la mise en place d'interactions faibles entre les sous-unités organiques oxydées ou réduites. Une part importante de cette activité repose sur l'utilisation de briques élémentaires capables de former des complexes de type π -dimères ou pimères.

Les π -dimères et les pimères sont des dénominations usuelles désignant des dimères non covalents de composés organiques π -conjugués caractérisés par des structures « empilées ». ⁴⁵ Dans les π -dimères, la liaison chimique non covalente résulte du recouvrement entre deux orbitales frontières occupées par un électron célibataire (SO) centrées sur deux radicaux π , ioniques ou neutres. Les pimères, qui sont les analogues à valence mixte des π -dimères, impliquent des recouvrements entre l'orbitale la plus basse en énergie non occupée d'un système organique π -conjugué (BV) et l'orbitale frontière occupée par l'électron célibataire (SO) du radical. Une particularité de ces complexes supramoléculaires réside dans la faible stabilisation de l'édifice qui doit cependant être suffisante pour contrebalancer la répulsion coulombienne mise en jeu dès lors que des radicaux ioniques sont impliqués dans le processus. De manière générale, la formation de π -dimères par association spontanée et réversible de radicaux π a déjà été observée pour de nombreux poly-aromatiques tels que les porphyrines, les tétrathiafulvalènes, les oligothiophènes ou les sels de 4,4'-bipyridiniums, plus connus sous le nom de viologènes (V^{2+}).⁴⁶⁻⁵² Cependant, l'observation des complexes π -dimères requière généralement des conditions expérimentales non usuelles. C'est par exemple le cas pour les radicaux cations viologènes qui ne dimérisent qu'à de très basses températures et/ou à de fortes concentrations^{53,54} ou au sein d'environnements confinés tels que les cucurbituriles,⁵⁵ les cyclodextrines⁵⁶ ou encore dans des systèmes macrocycliques de type « blue box ». ⁵⁷

Le concept développé depuis plusieurs années au sein du Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon pour promouvoir la formation de pimères et de π -dimères en solution dans des conditions usuelles de température et de concentration est représentée de façon schématique sur la Figure 10. Elle repose sur une stratégie d'ingénierie moléculaire qui consiste à connecter plusieurs sous unités viologène (V^{2+}) à un pivot et/ou à un espaceur de longueur et de rigidité appropriée. Ce lien covalent mobile permet de guider et de faciliter l'assemblage des formes radicalaires électrogénérées et ainsi d'exercer un contrôle électrochimique de la conformation des molécules. La réduction des unités viologènes dicationiques dans la forme ouverte de la molécule, dont la conformation est imposée par des phénomènes de répulsion de charge intramoléculaires, entraîne son repliement dont la force motrice est la formation d'un π -dimère

intramoléculaire entre les deux radicaux cations du viologène ($2V^{+\bullet} \leftrightarrow [V_2]_{\text{dim}}^{2+}$). Le mouvement moléculaire associé à la dimérisation électrochimique dans ce type d'architectures a été caractérisé à la fois par des approches expérimentales et théoriques.⁵⁸ Christophe Bucher a validé ce concept de commutation rédox au travers de plusieurs exemples de systèmes moléculaires faisant intervenir un fragment ferrocène⁵⁹ ou calixarène⁶⁰⁻⁶³ comme unité pivot. A titre d'exemple, les formes oxydées « ouvertes » et réduites « repliées » impliquant un pivot ferrocène sont représentées sur la Figure 10. Ce concept a également permis le développement de pinces moléculaires capables de capturer et de libérer une molécule invitée sous contrôle rédox.^{64,65}

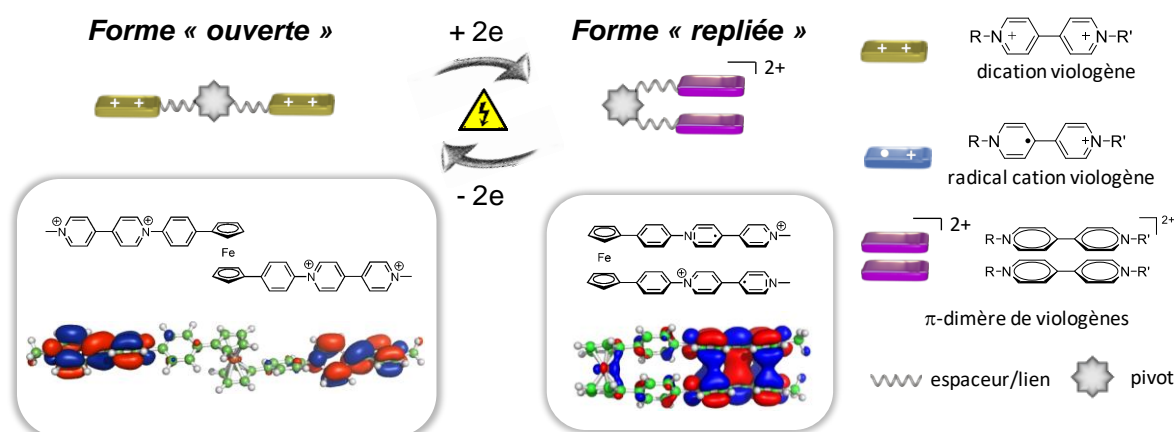


Figure 10 π -dimérisation intramoléculaire de dérivés bis-viologènes

Le projet de recherche que j'ai développé depuis mon affectation au Laboratoire de Chimie, s'inscrit dans ce contexte scientifique puisqu'il vise à élaborer des concepts et à concevoir des molécules à propriétés commutables permettant de **développer une approche supramoléculaire du métamorphisme**. Les objectifs visés consistent essentiellement à provoquer, à contrôler et à exploiter des modifications du degré d'organisation ou d'association entre motifs élémentaires au sein de matériaux supramoléculaires auto-assemblés (Figure 11). Il vise également à démontrer l'intérêt des stimuli et réponses de nature optique (absorption, émission) dans le cadre des systèmes moléculaires et supramoléculaires commutables impliquant des phénomènes de π -dimérisation.

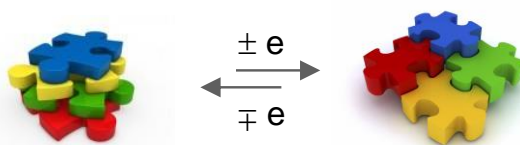


Figure 11. Représentation schématique d'une modification du degré d'association entre motifs élémentaires provoqué par un transfert d'électron.

Ce travail s'articule autour de trois grands axes qui mobilisent mes savoirs faire et expériences précédentes pour permettre de comprendre graduellement les phénomènes mis en jeu à différentes échelles dans les systèmes visés :

- Premièrement, les stratégies d'ingénierie-moléculaire développées visent à permettre un contrôle mixte « photo-rédox » du métamorphisme moléculaire impliquant des interactions non covalentes entre radicaux π (§ 3).
- Ensuite, les motifs élémentaires ainsi obtenus peuvent être associés spontanément par auto-assemblage en solution afin d'étendre le contrôle du métamorphisme à l'échelle supramoléculaire (§ 4).
- Enfin, ces assemblages sont optimisés pour accéder à des matériaux commutables pour lesquels le stimulus appliqué peu induire des modifications de propriétés observables à l'échelle macroscopique (§ 5).

3. Contrôle mixte "photo-rédox" du métamorphisme moléculaire

Un des objectifs de ce travail consiste à développer des molécules dont les changements de structures puissent être signalés ou provoqués par une combinaison de stimuli de nature électrique et optique. L'introduction de chromophores dans les architectures visées présente deux intérêts majeurs :

- La signature du chromophore pourra être exploitée pour réaliser un contrôle passif des réactions couplées aux transferts d'électrons. Les propriétés d'absorption/émission du chromophore seront alors utilisées dans un but analytique, pour suivre et caractériser les phénomènes de réorganisation moléculaire provoqué par transfert d'électrons.
- Par ailleurs, dans l'hypothèse d'un contrôle actif, la lumière serait alors utilisée comme un levier supplémentaire de stimulation permettant de provoquer le phénomène de métamorphisme visé.

Dans un premier exemple, nous avons montré comment le métamorphisme peut être utilisé pour contrôler un phénomène de commutation d'état de spin induit par la coordination dans des dyades moléculaires à base de porphyrine et des charnières bis-viologènes. Ce phénomène se caractérise notamment par une signature spectroscopique caractéristique. La lumière peut également être utilisée pour initier un transfert d'électron photoinduit dans des dyades Boranil-Viologène. Ce phénomène permet de déclencher la π -dimérisation intramoléculaire de charnières bis-viologène menant au métamorphisme. Un exemple plus récent de charnière moléculaire basée sur des analogues π -étendus de viologènes permet la formation de pimères (composé à valence mixte) ou de π -dimères en fonction du nombre d'électrons transférés. Des études en cours visent à démontrer que les propriétés de luminescence de cette charnière peuvent être modulées par transfert d'électron.

3.1 Contrôle de l'état de spin induit par coordination initiée par une stimulation électrique

Collaborations :

- M. Murugesu,
University of Ottawa, Canada
- E. Dumont,
ENS de Lyon/Université Côte d'Azur

Supports financiers :

- Thèse ED, S. Al Shehimi (2019-22)
- PAI, Auvergne-Rhône-Alpes (2020-22)

Nous avons étudié des porphyrines de Nickel (II) connectées à un ligand imidazole via une charnière mécanique flexible sensible aux électrons, composée de deux unités viologènes liées de manière covalente par une chaîne propyle (Figure 12A). Cette dernière est capable de subir un mouvement de repliement de grande amplitude et totalement réversible sous l'effet d'une stimulation électrique. Ce mouvement, déclenché par une réaction rédox, est exploité pour forcer la coordination axiale du ligand imidazole ajouté sur le centre Ni(II) plan carré, ce qui entraîne un changement de son état de spin, de faible spin ($S = 0$) à haut spin ($S = 1$).⁶⁶

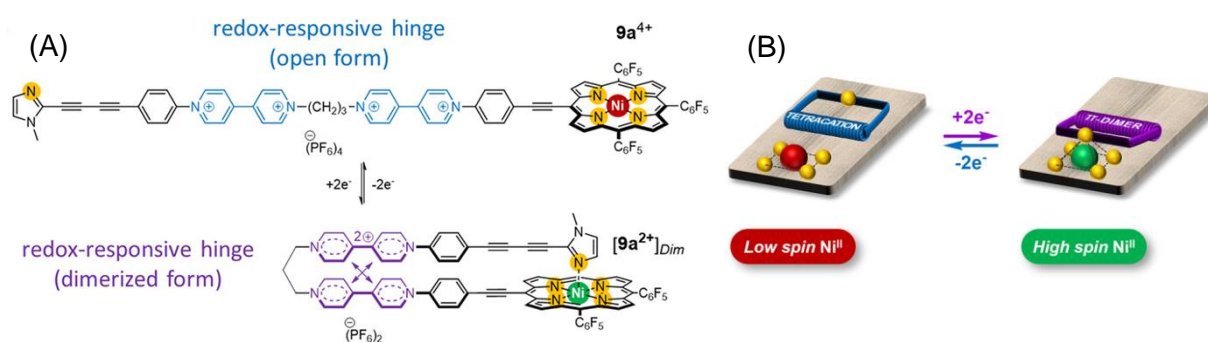


Figure 12. (A) Processus de repliement/dépliement réversible déclenché par des électrons pour le composé $9a^{4+}$, accompagné d'une coordination/dissociation du ligand endogène (B) Représentation schématique de la commutation d'état de spin par coordination/dissociation d'un ligand exogène vers/depuis une porphyrine de nickel (les ligands sont représentés par des sphères jaunes)

Ce comportement a été caractérisé par un large éventail de techniques électrochimiques et spectroscopiques, notamment la spectroélectrochimie (Figure 13A). La formation de π -dimères de viologènes au cours de l'électrolyse exhaustive se caractérise par l'apparition d'une large bande centrée à 950 nm. Elle est également observée par voltamétrie cyclique avec une extension du domaine de stabilité radicale par rapport à une référence adaptée (Figure 13B). Ces données témoignent du repliement de la molécule qui se produit lors de la réduction à 1 électron par viologène à -0,65 V. La coordination de l'imidazole est confirmée par le décalage bathochrome significatif de la bande de Soret qui se produit avec un point isobestique autour de 440 nm. Des données de modélisation confirment également ces résultats et montrent que le π -dimère et la liaison métal-ligand contribuent tous deux à la stabilisation énergétique de la conformation repliée (Figure 13C). La réversibilité de ce processus a été démontrée pendant au moins dix cycles en alternant réduction à -0,85 V et réoxydation à 0 V.

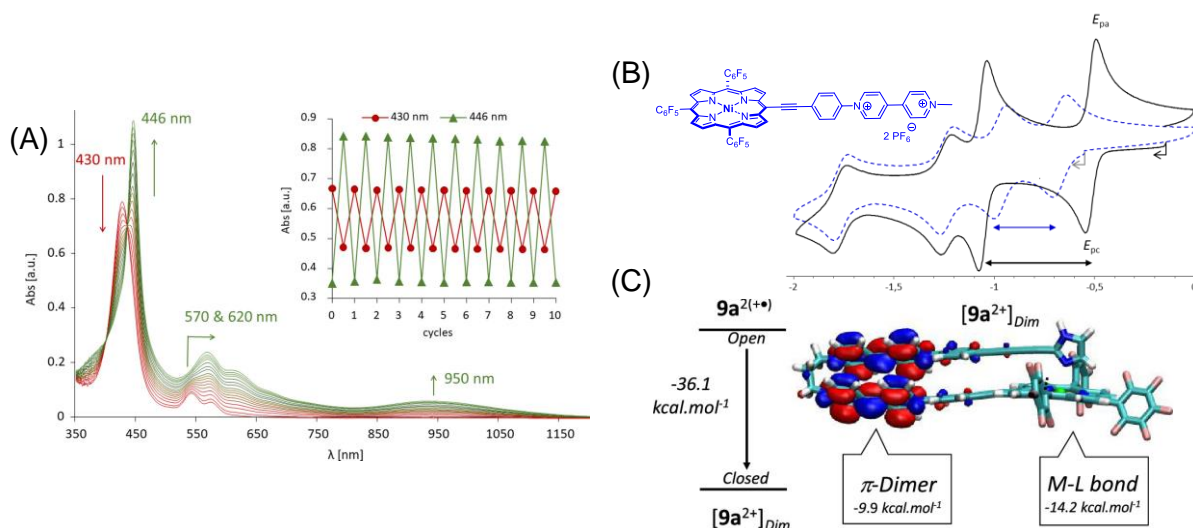


Figure 13. (A) Spectres UV-Vis-NIR enregistrés lors de l'électrolyse exhaustive (1 e⁻/viologène) de **9a**⁴⁺ à 4,5×10⁻⁵ mol.L⁻¹ dans du DMF (0,1 M TBAPF₆) (électrode de travail : Pt, E_{app} = -0,65 V, 10 mL, l = 1 mm, t ≈ 1 h). Incrément : Cycles de commutation de **9a**⁴⁺ en spectroélectrochimie sur couche mince alternant réduction (E_{app} = -0,85 V) et réoxydation (E_{app} = 0 V). L'absorbance à 430 nm (rouge ; Ni-porphyrine plan carré) et à 446 nm (vert ; Ni-porphyrine pyramidale carrée) sont tracées en fonction du nombre de cycles de commutation (B) Voltamétrie cyclique (électrode de travail : Carbone, 1mM dans le DMF 0,1 M TBAPF₆, 100 mV.s⁻¹) (C) Différence d'énergie entre les isomères ouverts **9a**²⁽⁺⁺⁾ et fermés [**9a**²⁺]_{Dim} déterminée par calculs TDDFT (CAM-B3LYP/6-311+G(d,p)/SDD) / π-dimère à énergie minimisée [**9a**²⁺]_{Dim}

Les propriétés magnétiques du commutateur moléculaire ont été évaluées par spectroscopie RMN. Premièrement, le rapport molaire du complexe Haut Spin peut être quantifié grâce au déplacement chimique observé pour les signaux pyrroliques dans le composé réduit : l'efficacité de commutation pour ce système moléculaire est de 80 %. La méthode d'Evans a ensuite été utilisée pour déterminer la susceptibilité magnétique en utilisant le *tert*-Butanol comme référence interne. Les moments magnétiques effectifs calculés à température ambiante se situent dans la plage attendue pour les complexes paramagnétiques de Nickel II, confirmant le phénomène de commutation d'état de spin déclenché pour la première fois par un stimulus électrique.

3.2 Contrôle du métamorphisme moléculaire par transfert d'électron photoinduit

Supports financiers :

- COLUMN, IDEXLYON / Subvention CNRS (2018-2019)
- ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)

Dans un premier temps, l'approche envisagée est d'utiliser un Boranil comme photosensibilisateur pour contrôler le transfert d'électrons photo-induit afin de générer des radicaux viologènes (Figure 14A). Nous avons synthétisé le composé de référence qui combine un Boranil et un dérivé de méthylviologène (Figure 14B). Comme le montrent les données spectroscopiques, l'irradiation dans la bande du Boranil centrée autour de 400 nm conduit à l'apparition de bandes caractéristiques de radicaux viologènes (Figure 14C).

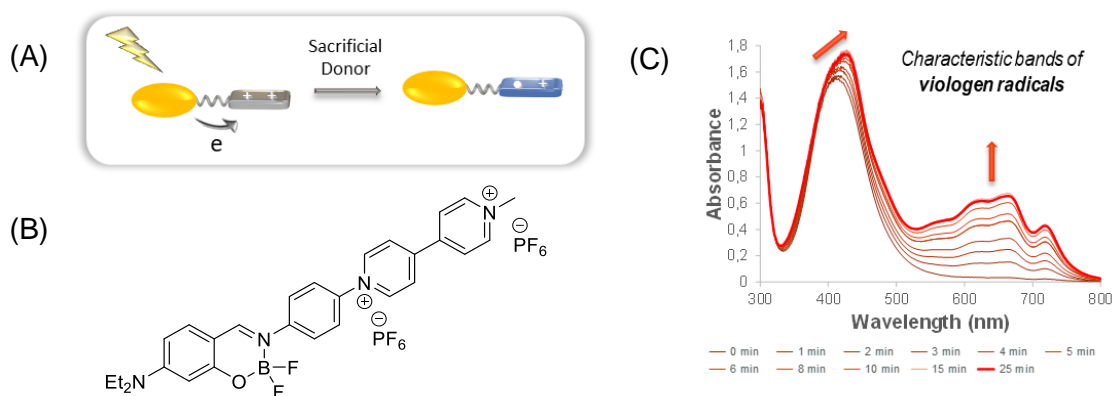


Figure 14. (A) Représentation schématique du phénomène de transfert d'électron photoinduit dans une dyade de viologène (B) Structure moléculaire de la dyade Boranil-Viologène (C) Spectres UV-Vis-NIR enregistrés au cours de l'irradiation (LED 455 nm, C = $7 \cdot 10^{-5}$ M, Acetonitrile, TEOA $7 \cdot 10^{-3}$ M)

Nous avons ensuite utilisé la même stratégie pour déclencher le processus métamorphisme à l'échelle moléculaire (Figure 15A). Nous avons étudié un composé où le Boranil est associé à une charnière bis-viologène (Figure 15B). Les spectres d'absorption montrent clairement la formation de π -dimères de viologènes lors de l'irradiation du Boranil (Figure 15C). Une bande caractéristique peut être observée juste en dessous de 600 nm et une large bande dans la région proche infrarouge. Cela confirme que le repliement de la molécule se produit lors de l'irradiation.

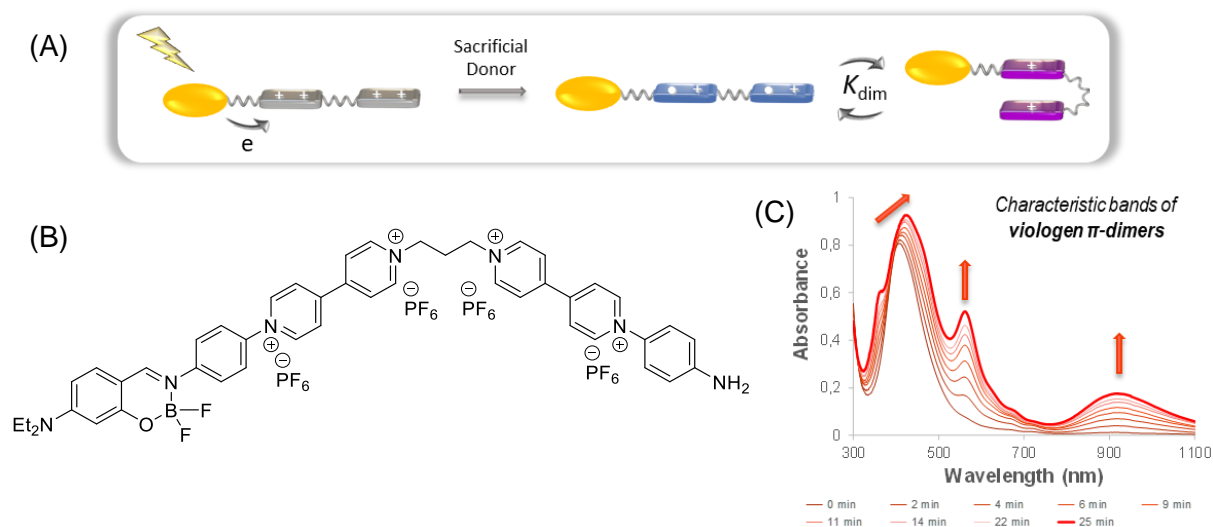


Figure 15. (A) Représentation schématique du phénomène de transfert d'électron photoinduit menant au métamorphisme moléculaire (B) Structure moléculaire de la dyade Boranil-viologènes (C) Spectres UV-Vis-NIR enregistrés au cours de l'irradiation (LED 455 nm, C = $7 \cdot 10^{-5}$ M, Acetonitrile, TEOA $7 \cdot 10^{-3}$ M)

L'objectif est désormais de développer des systèmes moléculaires présentant des propriétés de luminescence dans chaque conformation. Il est également prévu d'étudier des systèmes avec deux fluorophores (identiques ou différents) de part et d'autre de la charnière bis-viologènes afin de contrôler des phénomènes de transfert d'énergie et de formation d'excimères/excipleux. Cela ouvre la voie au développement de matériaux ayant des propriétés d'électrofluorochromie.

3.3 Charnière moléculaire basée sur des analogues de viologènes π -étendus

Collaborations :

- T. Le Bahers,
 Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon

Supports financiers :

- Thèse CDSN, V. Andrieux (2021-2024)
 - ANR PRC ANGEL (2022-2025)
 - ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)

Les capacités de dimérisation ou de pimérisation des composés organiques π -conjugués ont fait l'objet d'un intérêt croissant au cours de la dernière décennie. Les complexes pimères et π -dimères sont par exemple couramment observés avec les dérivés NDI,⁶⁷ TTFs⁶⁸ ou oligothiophènes.⁶⁹ A l'inverse, les dérivés à base de viologène ne forment que des π -dimères et les seuls cas de pimères évoqués jusqu'à présent dans la littérature concernent des études réalisées à l'état solide⁷⁰ ou sur des structures fortement contraintes.⁷¹ Notre projet vise à comprendre ce comportement unique et à développer des stratégies pour stabiliser les dimères à valence mixte de dérivés de viologènes π -étendus (Figure 16).

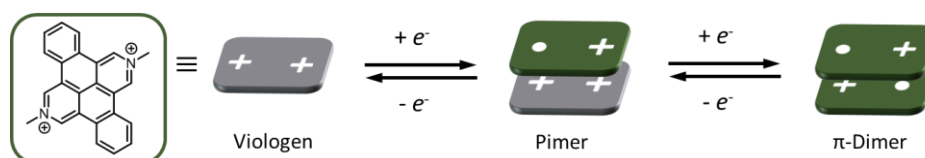


Figure 16. Représentation schématique de la pimérisation de viologènes π -étendus

Nous avons mis au point un voies de synthèse dont la dernière étape permet l'obtention d'une charnière moléculaire basée sur des analogues π -étendus de viologènes par cyclisation photochimique de précurseurs viologènes substitué par des groupements phényles en position latérales (Figure 17).

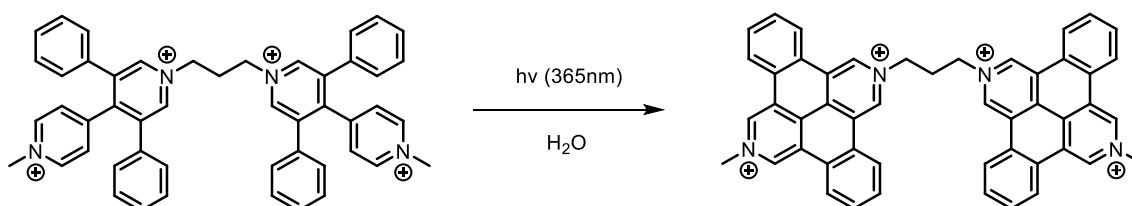


Figure 17. Synthèse de la charnière de viologènes π -étendus par photo-cyclisation

La capacité de pimérisation/ π -dimérisation de cette charnière est actuellement étudiée sur la base de mesures électrochimiques, spectroélectrochimiques et spectroscopiques (RPE, Abs/Fluo) appuyées par le calcul DFT (Figure 18). Les résultats préliminaires convergent vers l'existence d'un pimère formé lors de l'ajout du premier électron puis de la formation d'un équilibre entre le π -dimère et l'espèce doublement réduite non-apparié lors de l'ajout du second électron. Des études en cours visent également à démontrer que la formation de ces espèces peut être activé photochimiquement et que les propriétés de luminescence de cette charnière peuvent alors être modulées par le processus métamorphique associé au transfert d'électron photoinduit.

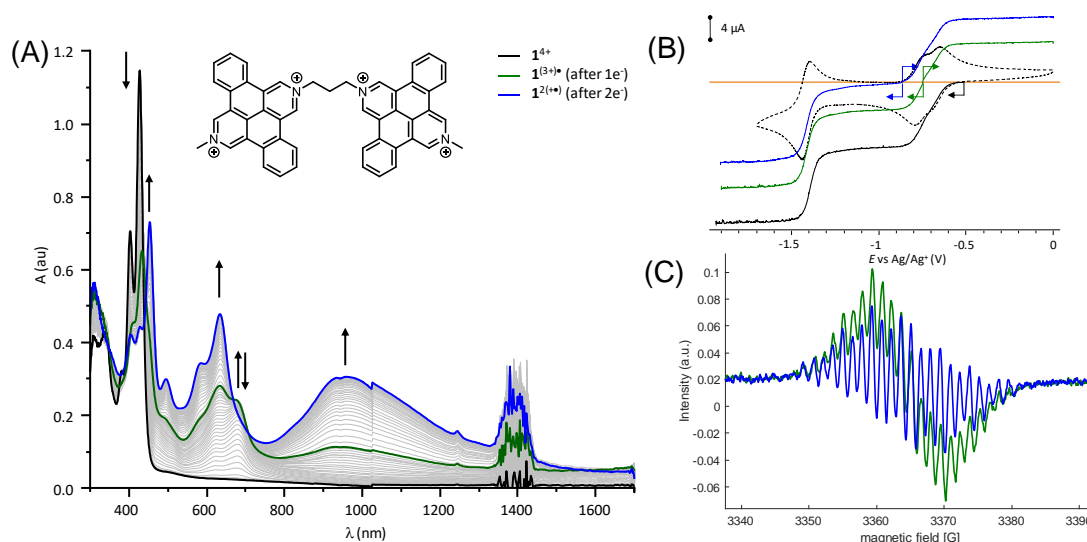


Figure 18. (A) Spectres UV-Vis-NIR enregistrés lors de l'électrolyse exhaustive (vert : 1 e⁻/charnière, bleu : 2 e⁻/charnière) à 5×10^{-4} mol.L⁻¹ dans du DMF (0,1 M TBAPF₆) (électrode de travail : Pt, $E_{app} = -1,00$ V, 10 mL, $I = 1$ mm, $t \approx 2$ h). (B) Voltamétrie cyclique (électrode de travail : Carbone $\varnothing=3$ mm, 5×10^{-4} M dans le DMF 0,1 M TBAPF₆, 100 mV.s⁻¹) et électrode à disque tournante (électrode de travail : Carbone $\varnothing=3$ mm, 5×10^{-4} M dans le DMF 0,1 M TBAPF₆, 10 mV.s⁻¹) (C) Spectres de résonance paramagnétique électronique 5×10^{-4} mol.L⁻¹ dans du DMF (0,1 M TBAPF₆) après l'ajout d'environ un électron (vert) et deux électrons (Bleu)

4. Contrôle du métamorphisme dans des assemblages supramoléculaires

Au cours de mes travaux j'ai ensuite cherché à étendre à l'échelle des assemblages supramoléculaires les concepts de commutation photorédox décrit précédemment pour des espèces discrètes en solution. Les phénomènes visés de métamorphisme à l'échelle supramoléculaire impliquent des modifications de l'organisation ou du degré d'association des motifs élémentaires constitutifs de l'assemblage. Ce concept original ouvre donc la voie à des matériaux auto-assemblés à propriétés commutables par transferts d'électrons.

Trois approches principales sont développées pour contrôler la structure d'architectures supramoléculaires auto-assemblés :

- utilisation de cavitands cucurbiturils afin de permettre l'association/dissociation réversible des briques moléculaires en assemblages de dimensionnalité contrôlée
- introduction de plusieurs viologènes sur une plateforme moléculaire menant à la formation d'empilements multivalents stabilisés par formation de π -dimères multiples
- connexion des sous-unités viologènes par une liaison de coordination labile afin de guider et faciliter une commutation déclenchée par transfert d'électrons

4.1 Assemblages supramoléculaires Hôte-Invité dans des cavitands cucurbiturils

4.1.1 Assemblages impliquant des tectons à base de porphyrine-viologènes

Collaborations :

- G. J.-F. Demets, Université de São Paulo, Brésil
- E. Dumont, ENS de Lyon/Université Côte d'Azur

Supports financiers :

- Thèse ED, S. Chowdhury (2017-20)

L'une des stratégies que nous avons développées pour favoriser la formation de π -dimères et contrôler le métamorphisme à l'échelle supramoléculaire repose sur l'inclusion hôte-invité dans des cavitands de type cucurbiturils. L'idée ici est d'utiliser un tecton moléculaire à base de porphyrine portant quatre substituants viologènes pour structurer la formation d'un auto-assemblage en deux dimensions (Figure 18).⁷² L'interaction de la forme réduite du tecton avec le cucurbit[7]uril (CB[7]) conduit à la formation d'un assemblage tétra pseudo-rotaxane car ce cavitant est trop petit pour accueillir un π -dimère. Le cucurbit[8]uril (CB[8]) en revanche est suffisamment grand pour former soit une association tête-à-tête qui mène à une structure de type boîte, soit une association tête-bêche qui forme un assemblage 2D. Des données de modélisations ont montré que la conformation tête à tête est fortement défavorisée en raison de la gêne stérique entre les substituants phényles latéraux. La conformation tête-bêche est favorisée, ce qui signifie que l'inclusion de π -dimères à l'intérieur de CB[8] est plus susceptible de former l'assemblage supramoléculaire 2D.

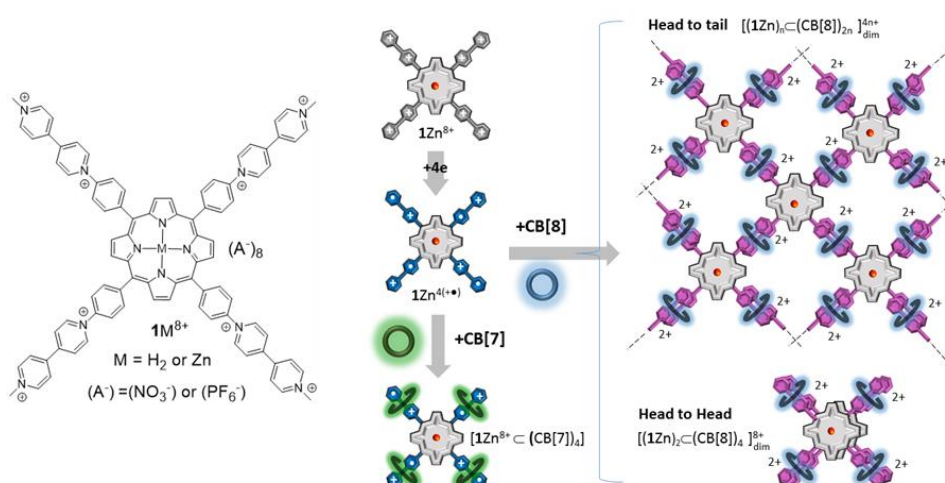


Figure 18. Structure du tecton moléculaire porphyrine-viologènes dont la forme réduite structure la formation d'assemblages de type pseudo-rotaxane avec des CB[7] et d'assemblages 2D dans des CB[8]

La formation de cette structure 2D peut être déclenchée par trois types de stimulation : l'électricité, les réducteurs chimiques ou la lumière. L'évolution des courbes voltamétriques lors de l'ajout progressif de cucurbituril montre un déplacement de la première vague de réduction des viologènes dû à la stabilisation associée à la π -dimérisation (Figure 19A). L'analyse confirme également que l'auto-assemblage présente la stœchiométrie attendue (2:1) entre les cucurbiturils et les tectons porphyrines (Figure 19B). Les données spectroscopiques lors de l'ajout d'un réducteur chimique, le dithionite de sodium, montrent

clairement la formation de π -dimère dans CB[8] caractérisée par une large bande dans la région NIR (Figure 19C). Enfin, la lumière peut également être utilisée pour déclencher le même comportement par transfert d'électrons photo-induit à l'aide d'un photosensibilisateur ruthénium trisbipyridine (Figure 19D).

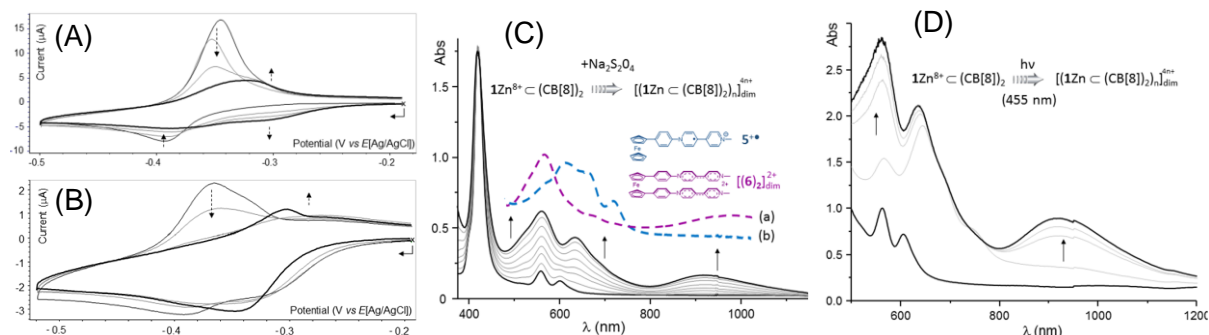


Figure 19. (A) CV de $1\text{Zn}(\text{PF}_6)_8$ après l'ajout de CB[8] : (A) 0/0.25/0.5/0.75 eq. (B) 1/1.25/1.5/2 eq. (2×10^{-4} M; tampon phosphate 0.1 M; electrode de travail carbone vs. Ag/AgCl; 50 mV/s (A) ou 100 mV/s (B)) (C) Spectres UV-Vis-NIR de $1\text{Zn}(\text{Cl})_8$ ($1 \cdot 10^{-4}$ M) et CB[8] ($2 \cdot 10^{-4}$ M) dans un tampon phosphate (pH 7, 0.1 M) enregistrés au cours de l'ajout d'un excès de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (D) Spectres UV-Vis-NIR de $1\text{Zn}(\text{Cl})_8$ ($1 \cdot 10^{-4}$ M) et CB[8] ($2 \cdot 10^{-4}$ M) dans un tampon phosphate (pH 7, 0.1 M) enregistrés au cours l'irradiation en présence de $\text{Ru}(\text{Bpy})_3$ ($\lambda_{\text{ex}} = 455$ nm)

Une approche similaire a été utilisée pour générer des polymères supramoléculaires 1D : un tecton linéaire portant deux unités viologènes de part et d'autre d'une porphyrine a été synthétisé et caractérisé (Figure 20).⁷³ Ce dernier est impliqué dans la formation, déclenchée par réaction rédox, d'assemblages supramoléculaires 1D en présence de CB[8] en milieu aqueux. La π -dimérisation intermoléculaire favorisée par CB[8] des radicaux-cations viologènes introduits aux positions méso de la plate-forme de porphyrine a été mise en lumière grâce aux signatures électrochimiques et spectroscopiques caractéristiques des caviplexes ternaires hôte-invité 1:2 formés entre le viologène et le CB[8].

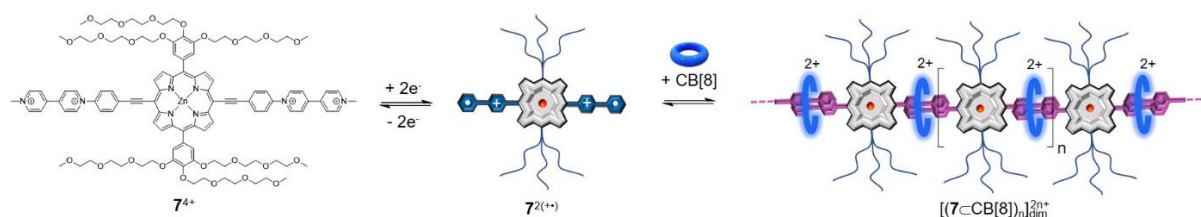


Figure 20. Structure du tecton linéaire porphyrine-viologènes dont la forme réduite structure la formation de polymères supramoléculaires 1D dans des CB[8]

4.1.2 Synthèse de nanoanneaux conjugués électrodéficients par effet template Hôte-Invité

Collaborations :

- D. Bardelang, A. Kermagoret, D. Siri,
Institut de Chimie Radicalaire
Aix Marseille Université

Supports financiers :

- ANR PRC STARGATE (2023-2026)

Le but de ce projet est de fournir une voie d'accès à des nano-anneaux conjugués électrodéficients (i. e. macrocycles de diamètres < 2 nm) et d'explorer leurs propriétés physico-

chimiques. Les nano-anneaux macrocycliques, riches en électrons (i. e. basés sur des carbazoles, phénylènes, ou porphyrines) sont des structures singulières possédant des propriétés exceptionnelles comme de la fluorescence inhabituelle, de la cohérence quantique, ou de l'anti-aromaticité. Ces propriétés uniques sont d'un grand intérêt pour l'électronique moléculaire ou pour des composés fluorescents intelligents. Cependant, les nano-anneaux cationiques et conjugués, pauvres en électrons n'ont à ce jour jamais été décrits. L'incorporation de structures électro-déficientes dans des nano-anneaux conjugués devrait fournir une toute nouvelle classe de composés aux propriétés sans précédent. Dans ce contexte, les blocs de construction de type viologènes semblent parfaitement adaptés en raison de leur nature électro-déficiente et de leurs structures ajustables. Cependant, organiser des viologènes en nano-anneaux n'est pas trivial. Dans ce projet, nous proposons une stratégie directe d'accès à des nano-anneaux électro-déficients, solubles dans l'eau en utilisant une approche « template » de type hôte-invité impliquant des viologènes et des oligomères de cucurbiturils en forme d'étoile (Figure 21).

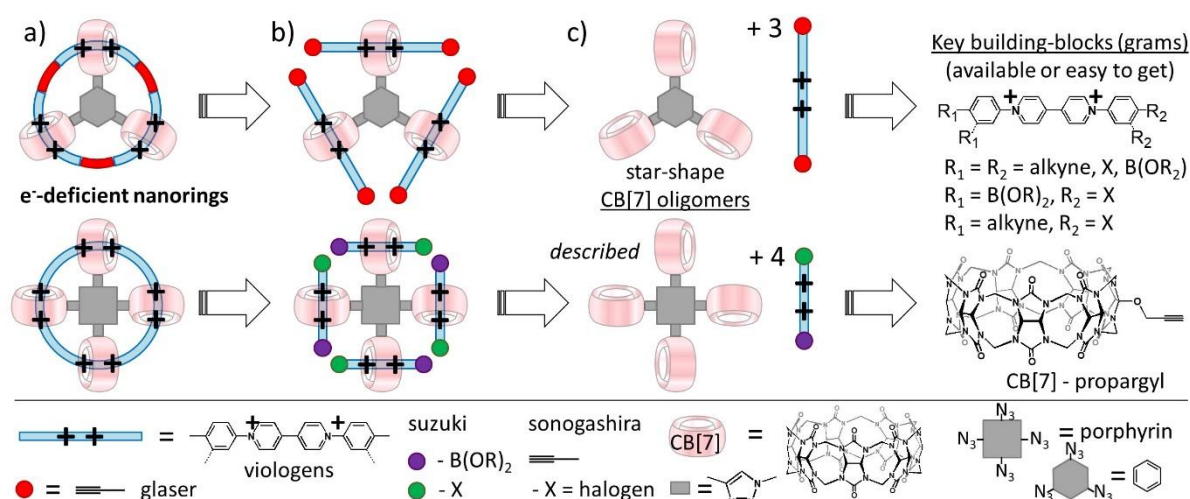


Figure 21. (a) Structures génériques de nanoanneaux cationiques de symétrie C3 et C4. (b) Préorganisation de blocs de construction viologènes à l'aide de macrocycles CB[7] fixés sur des plates-formes en forme d'étoile (oligomères CB[7]) de symétrie appropriée. Les viologènes porteront des groupes de couplage permettant une délocalisation totale des électrons après fermeture du cycle par couplage Suzuki, Sonogashira ou Glaser. (c) Les oligomères CB[7] en forme d'étoile seront préparés par chimie Cu-click.

Nous travaillons actuellement à l'élaboration d'unités viologène substitués par des fonctions réactives pour différents types de couplage croisés. Des tests préliminaires d'inclusion dans des CB[7] et de réactivité vis-à-vis des conditions de couplage de Suzuki, Sonogashira ou Glaser en milieu aqueux sont également en cours. La transposition de ces études pour la macrocyclisation assistée par effet template dans des oligomères CB[7] en forme d'étoile sera menée par nos collaborateurs de l'Institut de Chimie Radicalaire d'Aix Marseille Université. Nous prévoyons ensuite d'étudier conjointement les caractéristiques physico-chimiques de cette nouvelle classe de composés caractérisés par (i) leur nature cationique, (ii) leur structure entrelacée, et (iii) leur hydrosolubilité.

4.2 Assemblages supramoléculaires par empilement multivalent de plateformes formant des π -dimères

Collaborations :

- E. Dumont, ENS de Lyon/Université Côte d'Azur

Supports financiers :

- Thèse ED, S. Chowdhury (2017-20)

- Thèse ED, S. Al Shehimi (2019-22)

Nous décrivons ici une nouvelle stratégie très efficace pour améliorer considérablement la capacité de π -dimérisation des radicaux conjugués. Cette dernière repose sur l'idée simple que « la force réside dans le nombre » et que la force combinée de multiples interactions faibles peut être utilisée pour stabiliser des structures supramoléculaires complexes. Cette approche multivalente des π -dimères a été validée dans ce travail à l'aide d'une plateforme pyrène comprenant quatre sous-unités viologènes (Figure 22A). Nous avons démontré que le pyrène tétra-viologène peut être réduit sélectivement en un intermédiaire tétraradicalaire qui subit une dimérisation spontanée à température ambiante dans des solutions organiques ou aqueuses. Des études de résonance paramagnétique électronique démontrent que même en solvant organique à des concentrations relativement faibles ($C \geq 5 \cdot 10^{-5}$ M) l'équilibre est déplacé quantitativement vers des assemblages supramoléculaires diamagnétiques stabilisés par recouvrement orbitalaire des radicaux π -conjugués (Figure 22B).

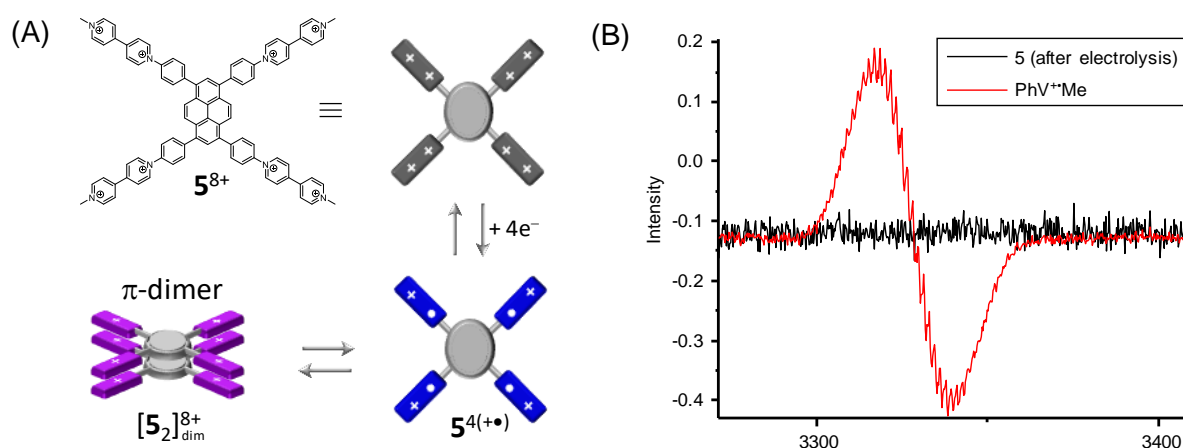


Figure 22. (A) Représentation schématique de la π -dimérisation intermoléculaire déclenchée par la réduction de la plateforme pyrène tétra-viologène (B) Spectres de résonance paramagnétique électronique enregistré à température ambiante après électrolyse quantitative de $5(\text{PF}_6)_8$ et $\text{PhVMe}(\text{PF}_6)_2$ dans le DMF (power=0.06 mW, frequency=9.44 Hz, ModAmpl=0.1 mT)

Afin d'identifier la nature de ces assemblages nous avons mené des études de spectroélectrochimie en fonction de la concentration en plateforme pyrène tétra-viologène (Figure 23). Par comparaison avec des données obtenues en milieu aqueux en présence de CB[8], la signature de l'espèce principale observée spontanément après réduction d'une solution de faible concentration dans le DMF ($1 \cdot 10^{-5}$ M) sont attribués à l'assemblage discret produit par dimérisation de deux plateformes pyrène tétra-viologène (Figure 23A et B). Dans la gamme de concentrations intermédiaires ($5 \cdot 10^{-5}$ M – $1 \cdot 10^{-4}$ M), un assemblage de plus grande dimensionalité est caractérisé par une bande décalée vers le proche infrarouge pouvant correspondre à une stabilisation au sein d'empilements 1D de quelques unités. Une

analyse de l'effet de la dilution sur la signature spectroscopique de cet assemblage (Figure 23C) montre qu'il reste stable et très majoritaire en solution jusqu'à de très faibles concentrations ($C \leq 10^{-6}$ M). La déconvolution des spectres permet de déterminer la fraction d'espèce radicalaire non-associée et d'estimer une constante d'association très élevée ($K_{\text{dim}} > 10^8$) pour l'assemblage-1D en milieu organique (Figure 23D). En augmentant encore la concentration (1.10^{-3} M), l'élargissement la bande proche infrarouge suggère une élongation de l'assemblage 1D par empilement d'un plus grand nombre de plateforme pyrène tétra-viologène. Le nombre d'unités composant l'assemblage-1D aux différentes concentrations est difficile à déterminer par les techniques expérimentales à notre disposition et des études de modélisation sont en cours pour essayer de corrélérer les déplacements de la bande NIR à une taille caractéristique d'assemblage.

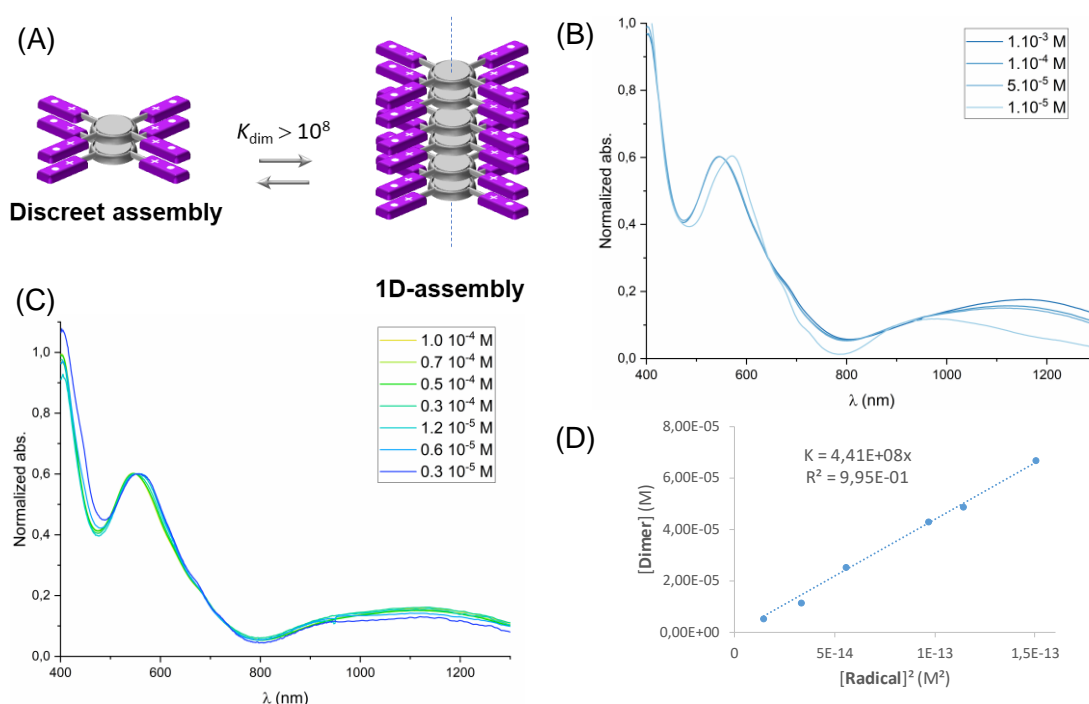


Figure 23. (A) Représentation schématique de l'équilibre entre l'assemblage π -dimère discret et de l'assemblage-1D obtenu par empilement (B) Spectres UV-Vis-NIR obtenus après électrolyse quantitative (5.10^{-5} M, 1.10^{-5} M, 1.10^{-4} M) et voltamétrie cyclique sur couche mince (1.10^{-3} M) (C) Spectres Uv-Vis-NIR de solutions résultantes de la dilutions de solutions mères obtenus par électrolyse quantitative (1.10^{-5} M ou 1.10^{-4} M) (D) Constante d'association obtenue à partir Concentra

Ce phénomène d'assemblage multivalent semble être généralisable à un grand nombre de plateformes portant plusieurs unités viologènes. Un comportement similaire a par exemple été observé pour une famille de pinces moléculaires basée sur une plateforme terpyridine isomérisable (Figure 24A). L'évolution du ratio radical/ π -dimère en fonction de la concentration observé par spectroélectrochimie (Figure 24B) atteste de la nature intermoléculaire de la π -dimérisation excluant l'hypothèse d'un repliement de la structure provoquée par la π -dimérisation intramoléculaire dans la conformation U. La géométrie de l'assemblage multivalent obtenu par empilement soit de l'isomère W soit de l'isomère U reste cependant encore à élucider.

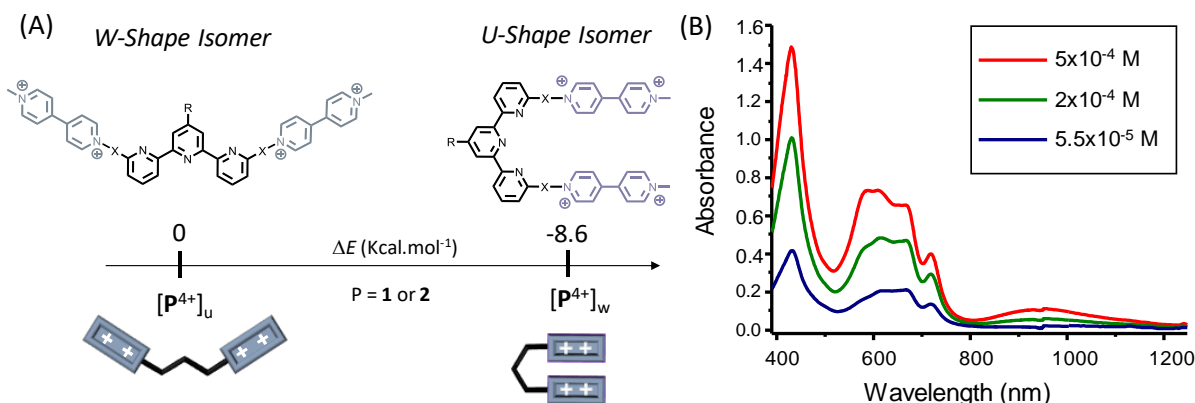


Figure 24. (a) Structures génériques des pinces terpyridine di-viologène dans leurs conformations U ou W (B) Spectres UV-Vis-NIR obtenus après électrolyse quantitative de la pince 1(PF₆)₄ (X = Ph ; R = 4-MeOPh) à différentes concentration (DMF + 0.1 mol.l⁻¹ TBAP, l = 1 mm, électrode de travail = Pt (E_{app} = -0.91 V)

4.3 Assemblages supramoléculaires de coordination

4.3.1 Architectures auto-assemblées pilotées par des sels de palladium

Une autre stratégie que nous avons développée pour contrôler le métamorphisme à l'échelle supramoléculaire repose sur des assemblages de coordination. Dans ce premier exemple, différents types d'architectures supramoléculaires peuvent être obtenus spontanément par auto-assemblage d'un même ligand imidazole-viologène avec différentes sources de palladium (Figure 25). Le degré d'association et/ou la structure de ces assemblages supramoléculaires peuvent également être contrôlés par transfert d'électron.

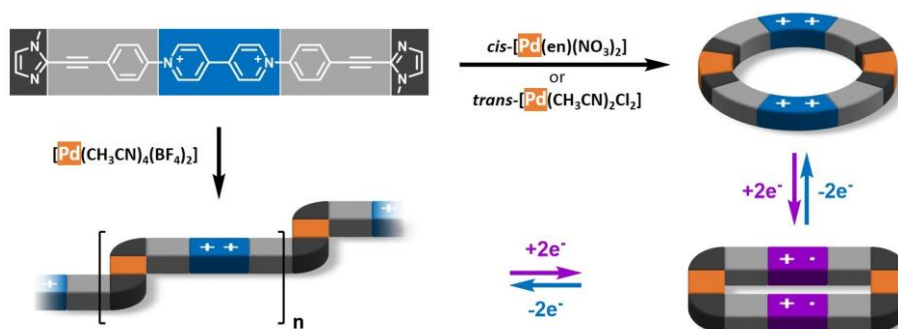


Figure 25. Représentation schématique des assemblages supramoléculaires de coordination obtenus à partir du ligand imidazole-viologène et de leur comportement métamorphique en réponse à un transfert d'électron

L'utilisation de sel de palladium (II) tétrakis acétonitrile mène à la formation d'un polymère de coordination. Cet assemblage a été caractérisé par plusieurs techniques dont la RMN montrant qu'un rapport ligand/métal de 1 pour 1 favorise la formation de polymères qui sont ensuite progressivement désassemblés lors de l'ajout d'un excès de métal (Figure 26). Le transfert d'électrons centré sur le viologène est également utilisé pour déclencher une dissociation du polymère de coordination menant à la formation d'un assemblage discret en forme de boîte stabilisés par π -dimérisation (Figure 25).

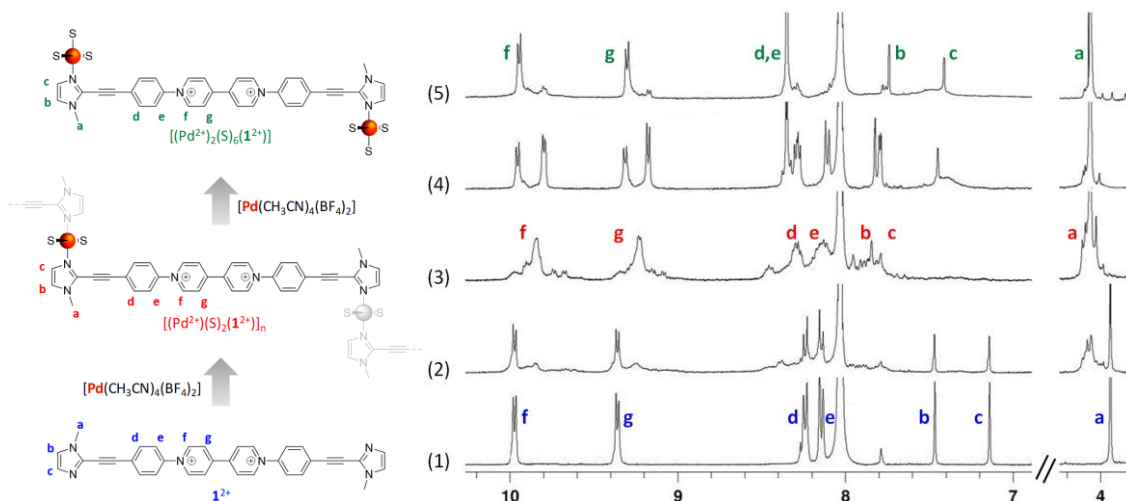


Figure 26. Spectre RMN ^1H partiel (400 MHz, DMF- d_7 , 1.0 mM, 293 K) de $1(\text{PF}_6)_2$ en absence (1), et en présence de 1.0 équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2]$ (3), 200 équivalent molaire de $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4(\text{BF}_4)_2]$ (5)

Des macrocycles discrets peuvent également être obtenus directement dans l'état fondamental rédox par complexation directe du ligand avec des sources cis-Pd et trans-Pd. Il est intéressant de noter que le changement de l'état rédox des unités viologènes impliquées dans ces assemblages entraîne un processus réversible de type « inflation/déflation » associé à une modification importante de la taille de leur cavité interne (Figure 27).

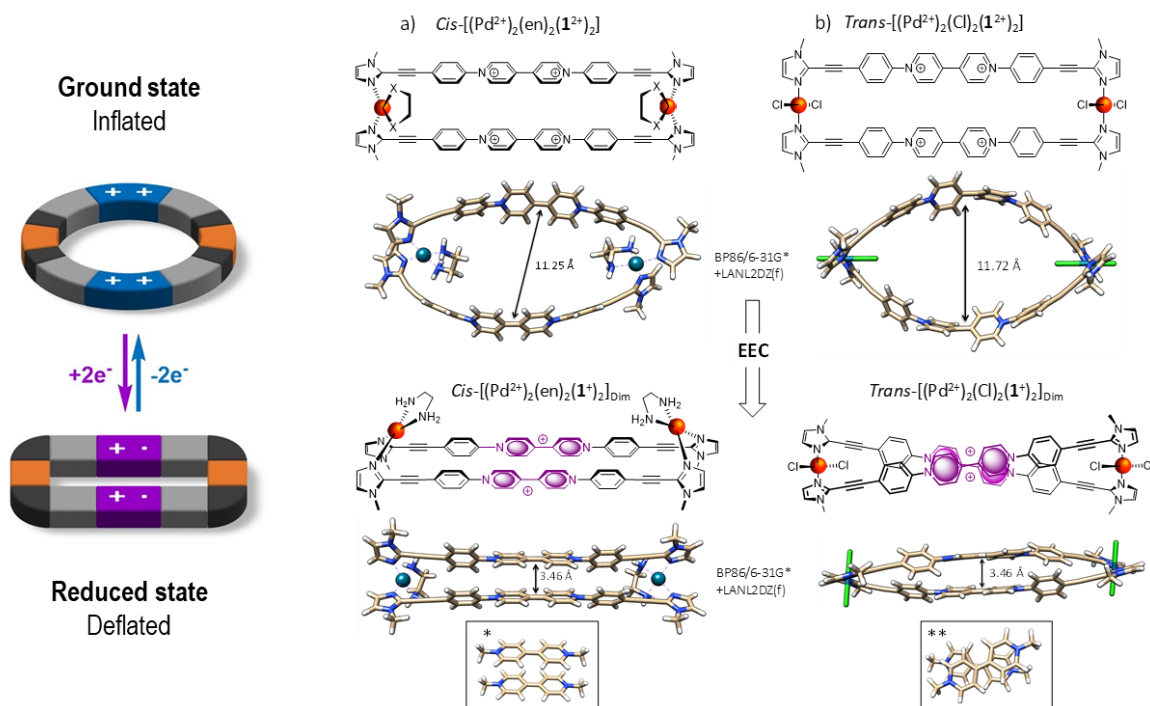


Figure 27. Représentation schématique et structures minimisées par DFT correspondants aux complexes macrocycliques formés à M:L = 1 avec a) *cis*- $[\text{Pd}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2]$ et b) *trans*- $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ et aux π -dimères formé lors de la réduction des unités viologènes (un électron par viologène). Encadrés : vues du dessus agrandies montrant la position relative entre les deux radicaux cations viologènes dans les formes dimères

4.3.2 Polymère de coordination supramoléculaire auto-assemblé

Collaborations :

- T. Gibaud, S. Maneville,
Laboratoire de Physique
ENS de Lyon

Supports financiers :

- COLUMN, IDEXLYON / Subvention CNRS (2018-2019)
- AAP Labex iMUST (2020-22)
- Auto-Organisation, MITI CNRS (2021-22)
- ANR PRC ANGEL (2022-2025)

Nous avons synthétisé et étudié un composé basé sur une charnière bis-viologène fonctionnalisé de part et d'autre par des ligands bidentates triazole-pyridine (Figure 28).⁷⁴⁻⁷⁶ En ajoutant des ions métalliques, tels que des sels de palladium, un polymère de coordination supramoléculaire s'auto-assemble spontanément en solution. La stimulation électrochimique ou photochimique de cet assemblage supramoléculaire conduit à des changements spectroscopiques similaires avec l'apparition de la bande du radical viologène progressivement remplacée par la signature du π -dimère qui peut être attribuée à différents types de structures supramoléculaires en équilibre.

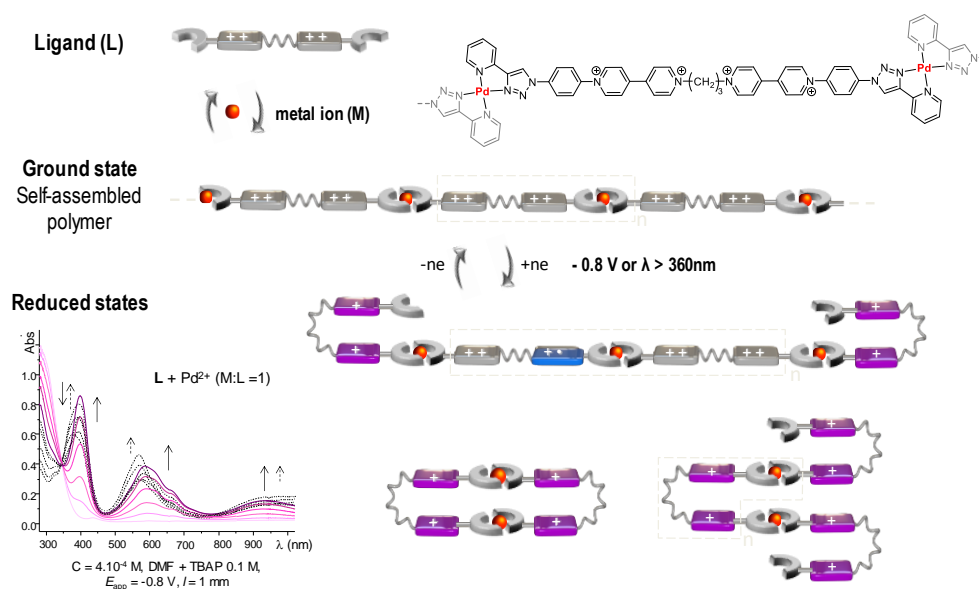


Figure 28. Représentation schématique du processus de réorganisation déclenché par la π -dimérisation intramoléculaire d'un polymère de coordination basé sur une charnière bis-viologène fonctionnalisée par des ligands bidentates triazole-pyridine

Afin de mieux comprendre le mécanisme photorédox associé, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'absorbance à une longueur d'onde caractéristique de la formation des viologènes réduits ($\lambda = 581$ nm) dans différentes conditions d'irradiation (Figure 29A). Cela nous a aidé à mieux comprendre le processus photochimique impliqué dans notre système et contrairement à ce qui a été décrit initialement,⁷⁴ le photosensibilisateur ruthénium trisbipyridine ne joue pas de rôle significatif (Figure 29B).⁷⁶ La courbe bleue correspond à l'irradiation par la lumière UV en absence de complexe de ruthénium, montrant que le transfert d'électrons photo-induit se produit principalement à partir de l'excitation du ligand triazole-pyridine du complexe de palladium. La comparaison des courbes rouge et verte montre même que l'utilisation du ruthénium trisbipyridine est préjudiciable au transfert d'électrons se produisant lors de l'irradiation à 455 nm, probablement en raison de phénomènes de

désexcitation dus à la présence des centres de palladium. En effet son activité de photosensibilisateur est restaurée en absence de palladium comme le montre la courbe orange.

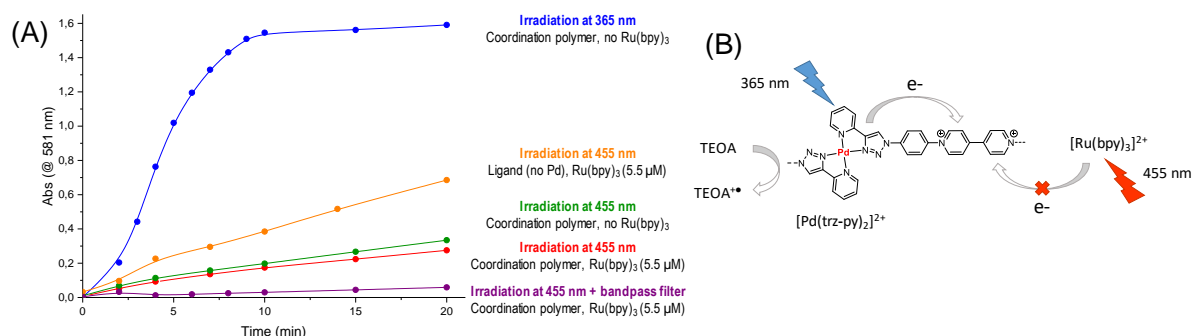


Figure 29. (A) Evolution de l'absorbance enregistrée à $\lambda = 581$ nm lors de l'irradiation avec une lampe LED pour différentes compositions de solution ($C = 4 \cdot 10^{-2}$ M en viologène, TEOA 0,01 M dans le DMF, $l = 0,1$ mm) (B) Représentation schématique du mécanisme photorédox

5. Matériaux supramoléculaires stimulables

Afin d'envisager des applications pratiques aux propriétés de commutation décrites dans les paragraphes précédents, une des solutions envisagées consiste à concevoir des systèmes supramoléculaires, stimulables par transfert d'électron, permettant de corrélérer le métamorphisme moléculaire à des modifications macroscopiques de structures ou de propriétés. L'approche vers des matériaux supramoléculaires commutables s'est d'abord orienté vers la formation d'organogels. Dans des travaux en cours et/ou soumis à différents appels à projets, nous cherchons actuellement à étendre ces concepts plus largement aux matériaux souples tels que les métallogeles hydrosolubles ou les cristaux-liquides ioniques.

5.1 Transition sol-gel induite par la lumière

Collaborations :

- T. Gibaud, S. Maneville,
Laboratoire de Physique
ENS de Lyon

Supports financiers :

- COLUMN, IDEXLYON / Subvention CNRS (2018-2019)
- AAP Labex iMUST (2020-22)
- Auto-Organisation, MITI CNRS (2021-22)
- ANR PRC ANGEL (2022-2025)

Lors de l'irradiation des polymères de coordination décrits dans la partie précédente, les transferts d'électrons photo-induits et les étapes de π -dimérisation associées déclenchent une réorganisation à grande échelle au sein des assemblages supramoléculaires. En fonction du temps initial d'irradiation et de la puissance lumineuse, nous pouvons contrôler la formation d'agrégats ou déclencher une transition sol/gel (Figure 30A). Des analyses micro-rhéologiques, électrochimiques, spectro-électrochimiques et spectroscopiques détaillées ont été menées pour comprendre les mécanismes physiques et chimiques en jeu dans ces phénomènes d'agrégations et de gélifications induites par la lumière.^{75,76} Pour une irradiation courte ou de faible puissance, nous pouvons former des agrégats qui sont des particules denses et polydisperses en forme de fuseau qui se développent avec le temps pour atteindre une taille micrométrique. Pour une irradiation plus longue ou à puissance lumineuse plus élevée, l'irradiation conduit à un gel caractérisé par une longueur de corrélation de quelques

microns. La transition sol/gel a pu être analysée par micro-rhéologie et se caractérise d'un point de vue physique par le croisement du module de stockage G' et du module de perte G'' (Figure 30B). L'ordre de grandeur de ces paramètres rhéologiques est en revanche assez faible et le gel obtenu ne peut donc pas soutenir son propre poids.

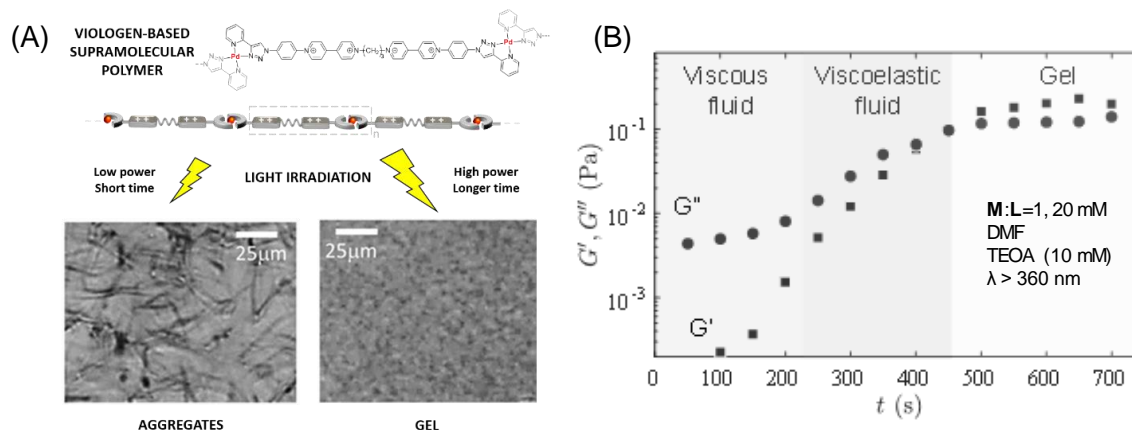


Figure 30. (A) Représentation schématique de l'irradiation menant à la formation d'agrégats ou d'un gel (B) Evolution du module de stockage G' et du module de perte G'' déterminés par micro-rhéologie après irradiation

Ces résultats sont compatibles avec un mécanisme physique impliquant une interaction entre séparation de phase et arrêt dynamique. Nous supposons que les conditions d'irradiation nous permettent d'ajuster l'intensité d'attraction entre les éléments constitutifs comme le montre la figure 31A. Notre hypothèse pour corréler le phénomène à l'échelle moléculaire avec ce chemin physique est que l'irradiation conduit à la formation d'interactions inter-chaînes et donc à la création d'un réseau plus dense de chaînes polymères dans lequel la réorganisation des assemblages supramoléculaires devient difficile (Figure 31B). Si l'irradiation n'est pas assez intense/longue, la concentration locale en radicaux viologènes ne permet pas la formation de π -dimères inter-chaînes et le système a le temps de se réorganiser en espèces π -dimères repliées favorisant ainsi la formation d'agrégats au lieu du gel. Le mécanisme chimique d'agrégation proposé, basé sur la formation d'une suspension de particules de cristaux-liquides impliquant des interactions radical/radical intermoléculaires entre structures de type boîte, est compatible avec le mécanisme physique de séparation de phase arrêté (Figure 31C). Les interactions supramoléculaires menant à l'agrégation et la gélification illustre par ailleurs à nouveau le phénomène d'empilement multivalent décrit dans la section 4.2 et basé ici sur une plateforme constituée par le complexe de palladium.

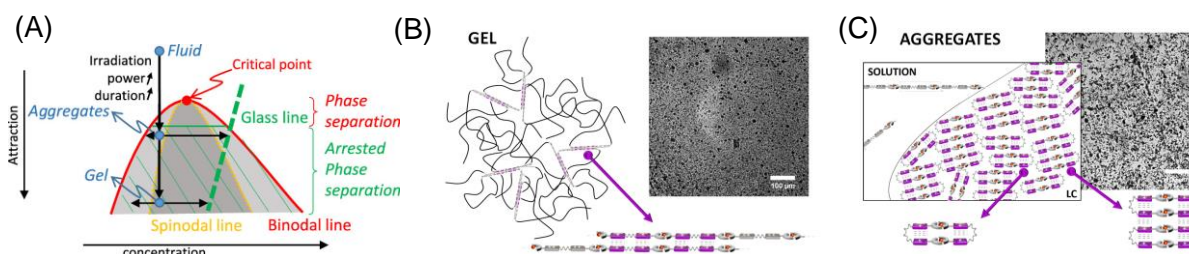


Figure 31. (A) Diagramme d'état illustrant le chemin physique menant à l'agrégation et à la gélification (B) Image microscopique du gel ($660 \mu\text{m} \times 660 \mu\text{m}$) et représentation schématique du mécanisme de gélification (C) Image microscopique des agrégats ($660 \mu\text{m} \times 660 \mu\text{m}$) et représentation schématique du mécanisme d'agrégation

Le gel décrit dans cette section représente un premier pas vers les matériaux à propriétés commutables. Cependant il présente des limitations qui le rendent difficile à utiliser pour des applications pratiques. Ses propriétés viscoélastiques assez faibles limitent son utilisation à des applications spécifiques ne nécessitant pas une mise en forme reposant sur la résistance mécanique propre au matériau. Par ailleurs, ce gel n'existe que dans l'état réduit le rendant donc sensible à l'oxygène : lorsqu'il est exposé à l'air les π -dimères sont dissociés ce qui provoque le désassemblage du réseau du gel. Afin d'obtenir des matériaux susceptibles d'être utilisés dans le domaine de l'électronique moléculaire/organique, nous visons donc des gels plus robustes, s'auto-assemblant spontanément dans l'état dicationique du viologène, l'objectif étant d'accéder à des matériaux dont les propriétés de conduction ionique et/ou électronique peuvent être modulées par une stimulation externe.

5.2 Gels électro-stimulables conducteurs

Collaborations :

- T. Gibaud, S. Maneville,
 Laboratoire de Physique, ENS de Lyon
 - S. Guy, A. Bensalah-Ledoux,
 Institut Lumière Matière, Université Lyon 1

Supports financiers :

- AAP Labex iMUST (2020-22)
 - Auto-Organisation, MITI CNRS (2021-22)
 - Thèse CDSN, V. Andrieux (2021-2024)
 - ANR PRC ANGEL (2022-2025)

Nous avons préparé une unité viologène fonctionnalisée avec des dérivés de cholestérol et démontré que ces molécules s'auto-assemblent pour former des cylindres creux chiraux constituant des clusters dendritiques induisant une gélification (Figure 32A).⁷⁷ La formation de complexes de transfert de charge entre les viologènes et les ions iodure structurant ce matériau se traduit par l'apparition progressive d'une bande caractéristique lors de la gélification (Figure 32B). Cette bande est également visible en dichroïsme circulaire signifiant que le complexe de transfert de charges est au cœur d'un assemblage chiral, probablement une structure hélicoïdale, formant la paroi du cylindre creux (Figure 32C).

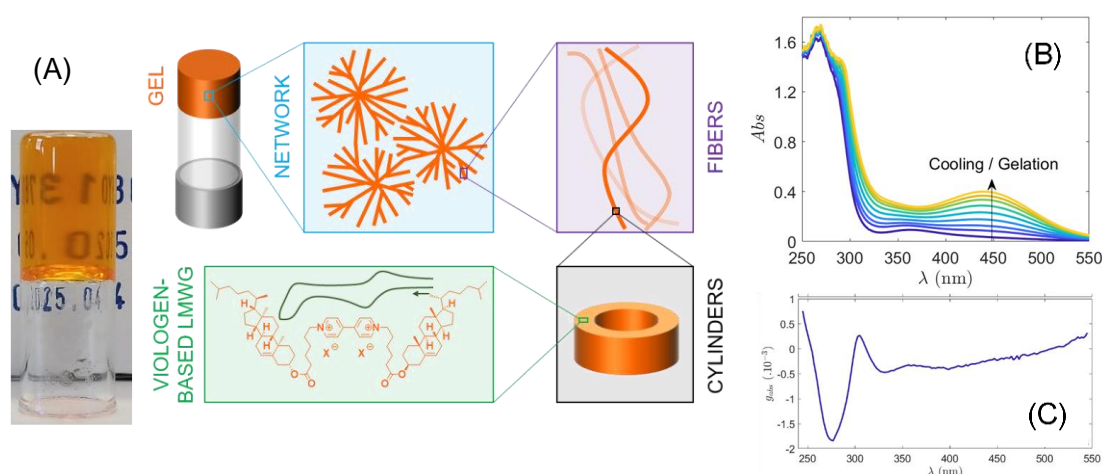


Figure 32. (A) Photographie et représentation schématique de la structure du gel (B) Spectres UV-visible enregistrés au cours du refroidissement lent jusqu'à température ambiante d'une solution chaude de 1(Br)₂/LiTFSI/TBAI dans du pentanol ([1(Br)₂] = 1,3 mM, [LiTFSI] = 100 mM, [TBAI] = 50 mM) (C) Spectre g_{abs} collecté pour ce gel par dichroïsme circulaire

La structure du gel a été déterminée en utilisant une combinaison de microscopie et de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) mais également de microscopie à force atomique (AFM) et de cryomicroscopie électronique en transmission (Cryo-TEM). À grande échelle, la gélification passe par un mécanisme de nucléation et de croissance dans lequel les amas dendritiques forment un réseau percolant caractérisé par une longueur de corrélation de 200 microns (Figure 33A). Les mesures SAXS (Figure 33B) ont confirmé que ces noyaux sont constitués de cylindres semi-flexibles d'une longueur supérieure à 2,5 micromètres, d'un rayon intérieur d'environ 5 nm et d'une épaisseur de coque comprise entre 2 et 3 nm. Des mesures AFM et cryo-TEM corroborent également la structure proposée.

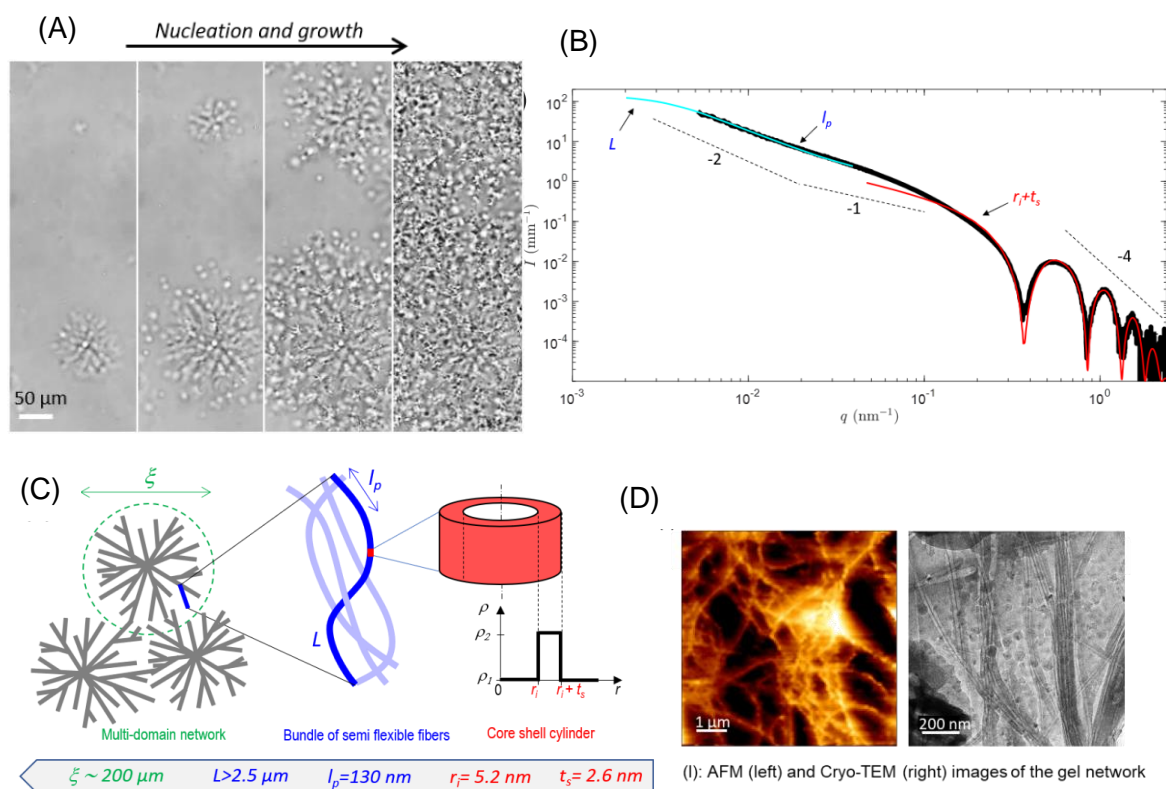


Figure 33. Détermination de la structure du gel par microscopie optique, AFM, Cryo-TEM et SAXS ([1(Br)₂] = 1.3 mM, [TBAI] = 50 mM, [LiTFSI] = 100 mM dans le pentanol). (A) Images de microscopie en champ clair de la transition sol-gel à l'aide d'un grossissement 15× (B) Intensité de diffusion $I(q)$ de l'état final du gel en fonction du vecteur d'onde (trait noir) mesuré par SAXS. À faible q , la ligne bleue est le meilleur fit de $I(q)$ en utilisant une dispersion isotrope de cylindres flexibles de longueur de persistance l_p et longueur L (plage du fit : $0.005 \text{ nm}^{-1} < q < 0.04 \text{ nm}^{-1}$). Les valeurs obtenue sont $l_p = 130 \text{ nm}$ and $L = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$. En raison de la plage limitée à faible q , $L = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$ est la plus petite longueur de filament pour laquelle le fit fonctionne. Les filaments ont donc une longueur $L > 2.5 \text{ }\mu\text{m}$. À grand q , la ligne rouge est le meilleur fit de $I(q)$ en utilisant une dispersion isotrope de cylindres creux de rayon interne $r_i = 5.2 \text{ nm}$ and d'épaisseur de paroi $t_s = 2.6 \text{ nm}$ avec une différence de densité de longueur de diffusion entre le solvant et l'enveloppe du cylindre de $\rho_2 - \rho_1 = 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (plage du fit : $0.2 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$) (C) Schéma de l'assemblage base sur l'interprétation des différentes techniques de caractérisation (D) Images AFM et Cryo-TEM de l'état final du gel

Les propriétés viscoélastiques des gels ont été caractérisées par rhéométrie. Initialement, le module de perte est supérieur au module de stockage attestant que l'échantillon est liquide. Au cours du refroidissement, la gélification de l'échantillon est révélée par la croissance du module de stockage qui devient supérieur au module de perte au bout d'environ 25 minutes

(Figure 34A). Il est à noter que le gel formé est beaucoup plus robuste par rapport que le système précédent (Section 5.1) : le module de conservation atteint des valeurs autour de 2000 Pascal soit 5 ordres de grandeur plus élevés. La température de gélification a été estimée à partir du croisement de G' et G'' , qui s'est produit à 44 °C pour ce gel en particulier (Figure 34A). Un autre aspect intéressant est que la composition ionique de l'échantillon a un effet considérable sur la température de gélification (Figure 34B). Elle diminue de 80°C à 30°C à mesure que le rapport bistriflimidure/iodure augmente de 1 à 3 et cela se produit alors que les autres propriétés rhéologiques restent constantes.

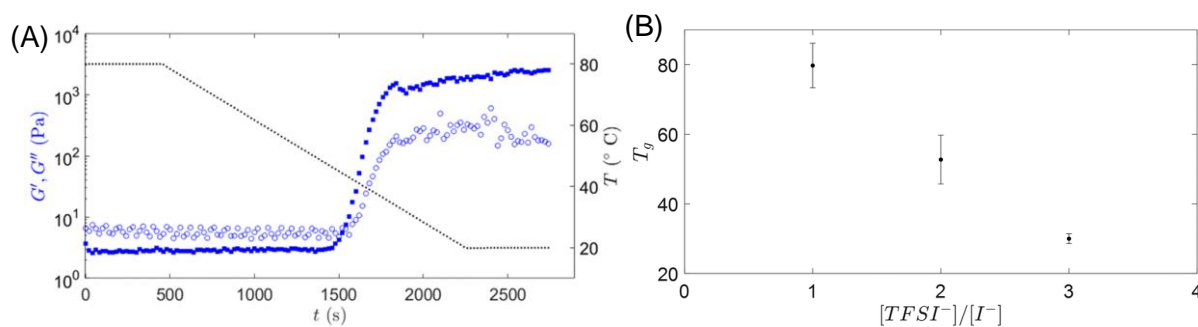


Figure 34. (A) Evolution du module de perte (cercles) et module de stockage (carrés) par des oscillations de petite amplitude ($\gamma = 0.1\%$ et $f = 1$ Hz au cours de la rampe de température à 2 °C min^{-1} (T en points noirs) (B) Influence du ratio de concentration bistriflimidure/iodure sur la température de gélification (T_g); Chaque point correspond à la valeur moyenne obtenue pour une série de mesures rhéologiques, la barre d'erreur correspond à l'écart type de la série ($[1(\text{Br})_2] = 0.2$ wt% = 1.3 mM dans le pentanol, la source d'anions TFSI^- est LiTFSI et la source d'anions I^- est TBAI)

La conductivité ionique du gel a été extraite des données obtenues par mesures d'impédance et nous donne une valeur de 530 micro siemens par cm qui se situe dans la gamme rapportée pour les ionogels et les électrolytes supramoléculaires (Figure 35A). Fait intéressant, la conductivité des gels augmente linéairement avec la concentration totale en ions et les valeurs sont équivalentes à celles mesurées pour des solutions de référence ayant la même composition ionique, montrant donc que le réseau du gel n'affecte pas la mobilité des ions (Figure 35B).

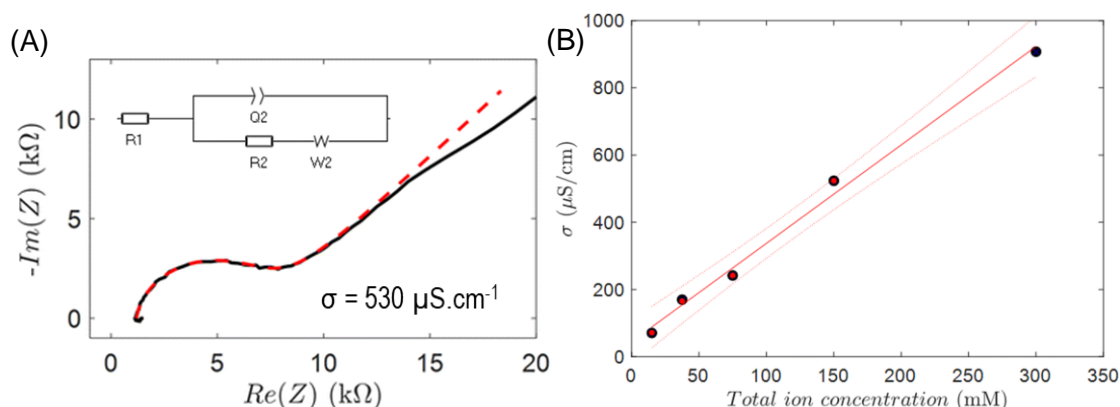


Figure 35. (A) Ligne noire : tracé de Nyquist ($[1(\text{Br})_2] = 1.3$ mM (0.2 wt%), $[\text{LiTFSI}] = 100$ mM, $[\text{TBAI}] = 50$ mM dans le pentanol) ; Tirets rouges : tracé de Nyquist correspondant au circuit équivalent utilisé pour fiter les données expérimentales ($R1 = 1\ 190$ Ω, $Q2 = 8.804$ $\mu\text{Fs}^{-0.104}$, $R2 = 6\ 074$ Ω, $W2 = 2657$ $(1-j)/(2\pi f)^{0.5}$)

Des résultats intéressants sur l'effet du transfert d'électrons ont été obtenus pour ce matériau. L'irradiation en présence d'un photosensibilisateur proflavine conduit à une transition gel-sol confirmée par l'inversion de la cuvette et les images de microscopie (Figure 36A). Une évolution structurale similaire est également observée par transfert direct d'électrons réalisé dans une cellule d'électrochimie. Cette transition de phase présente même un caractère réversible lors de la réoxydation. L'effondrement du réseau du gel peut probablement s'expliquer par une réorganisation des assemblages supramoléculaires due à la formation de π -dimères et π -oligomères comme en atteste les bandes larges observées en spectroélectrochimie dans le proche infrarouge (Figure 36B).

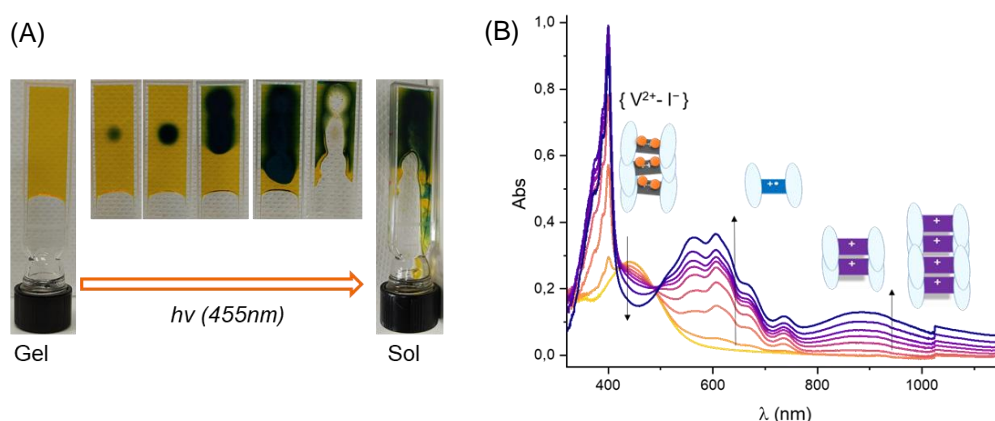


Figure 36. (A) Photographie du gel au cours de l'irradiation avec une LED à 455 nm ([1(Br)₂] = 1.3 mM (0.2 wt%), [LiTFSI] = 100 mM, [TBAI] = 50 mM, [Proflavine] = 100 μM, [TEOA] = 50mM dans le pentanol) (B) Spectres UV-Vis-NIR enregistrés lors de l'électrolyse exhaustive du gel ([1(Br)₂] = 1.3 mM (0.2 wt%), [LiTFSI] = 100 mM, [TBAI] = 50 mM dans le pentanol)

5.3 Hydrogels métallorganiques stimulables

Collaborations :

- T. Gibaud, S. Maneville,
 Laboratoire de Physique, ENS de Lyon

Supports financiers :

- ANR PRC ANGEL (2022-2025)

Ces travaux visent à développer une approche rationnelle vers des hydrogels supramoléculaires métallorganiques capables de subir des transitions réversibles de type Sol/Gel en réponse à des stimulations de nature électrique. En raison de la labilité des liaisons intermoléculaires impliquées dans leurs réseaux, les assemblages supramoléculaires sont parfaitement adaptés au développement de gels commutables, capables de subir des modifications profondes, affectant leur forme, leur apparence ou leurs propriétés rhéologiques, en réponse à une stimulation externe. D'un point de vue moléculaire, les réseaux 3D amorphes visés, capables de former des gels, seront obtenus par auto-assemblage de petites molécules organiques via la formation de polymères de coordination et de complexes d'inclusion de type transfert de charge Donneur-Accepteur. Le déclenchement des transitions de type Sol/Gel visées sera réalisé grâce à un contrôle rédox réversible sur la construction/l'effondrement du réseau supramoléculaire (Figure 37).

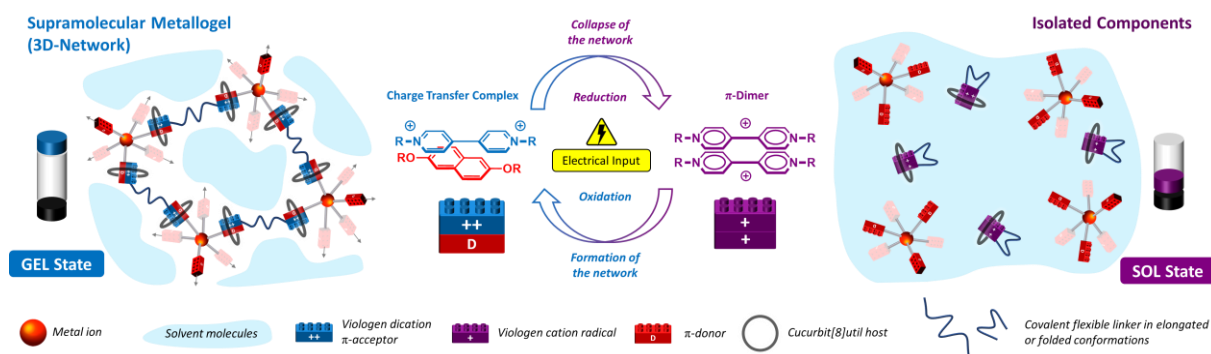


Figure 37. Représentation schématique de l'approche vers des hydrogels supramoléculaires métallorganiques capables de subir des transitions réversibles de type Sol/Gel en réponse à des stimulations de nature électrique

Nous avons amorcé ce projet avec une approche simplifiée ne faisant pas intervenir de complexes métalliques mais uniquement des polymères supramoléculaires stabilisés par inclusion Hôte-Invité de complexes Donneur-Accepteur dans des cucurbit[8]urils (Figure 38). En se basant sur des travaux décrits dans la littérature, démontrant qu'une structure anthracène-viologène permet d'obtenir un gel avec cette stratégie,⁷⁸ nous avons synthétisés une famille d'unités moléculaires en modulant la nature du groupe donneur (anthracène, naphthalène, méthoxynaphthalène) et la longueur de la chaîne liant les deux unités viologènes (propyle, butyle). Les propriétés des hydrogels stimulables obtenus à partir de ces nouvelles molécules sont actuellement en cours d'études.

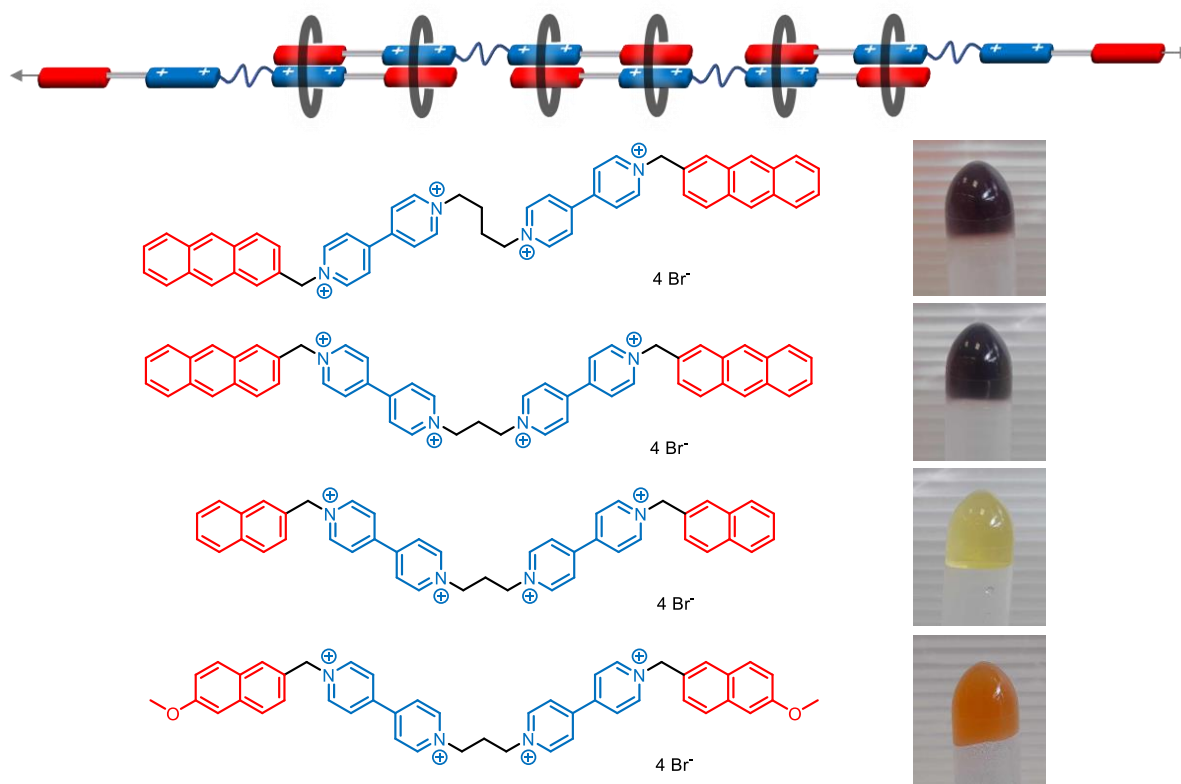


Figure 38. Représentation schématique de la structure du polymère supramoléculaire stabilisé par inclusion Hôte-Invité de complexes Donneur-Accepteur dans des cucurbiturils; Unités moléculaires utilisés pour la construction du réseau et menant à la formation d'hydrogels stimulables.

CHAPITRE 3 : Projets de Recherche

1. Vers des matériaux commutables à propriétés chiroptiques

Le terme « chiroptique » fait référence aux interactions spécifiques d'objets chiraux (nanoparticules, molécules ou assemblages supramoléculaires) avec la lumière conduisant à des propriétés de dichroïsme circulaire (CD) et/ou de luminescence polarisée circulairement (CPL).^{79–81} Ce projet se concentrera plus spécifiquement sur les stratégies de contrôle des propriétés CPL. D'un point de vue expérimental, le CPL peut être quantifié spectroscopiquement en déterminant le facteur de dissymétrie de luminescence (g_{lum}) qui correspond à la différence d'intensité relative des émissions polarisées circulairement gauche et droite. Les matériaux actifs CPL ont attiré beaucoup d'attention en raison de leurs applications étendues dans la photosynthèse asymétrique, les sondes biologiques, l'affichage anti-reflet, le cryptage des informations, le stockage de données, l'affichage 3D et les dispositifs électroluminescents.^{82–84} Ils pourraient être particulièrement utiles pour des montages tirant parti de phénomènes tels que la téléportation quantique et l'intrication quantique pour le développement de la mémoire quantique, du calcul optique et du traitement de l'information.^{85–88} La plupart des matériaux CPL rapportés jusqu'à présent impliquent des complexes de lanthanides en raison de leurs valeurs élevées de g_{lum} .⁸⁹ Étant donné que l'utilisation des « terres rares » dans les applications quotidiennes peut être affectée par des problèmes de disponibilité, il est important de rechercher des alternatives pour compléter les systèmes à base de lanthanides. Une attention particulière a récemment été accordée aux propriétés chiroptiques des petites molécules organiques, avec un accent particulier sur les commutateurs moléculaires CPL sensibles aux stimuli (une sélection de structures représentatives est présentée dans la Figure 39).^{90–92}

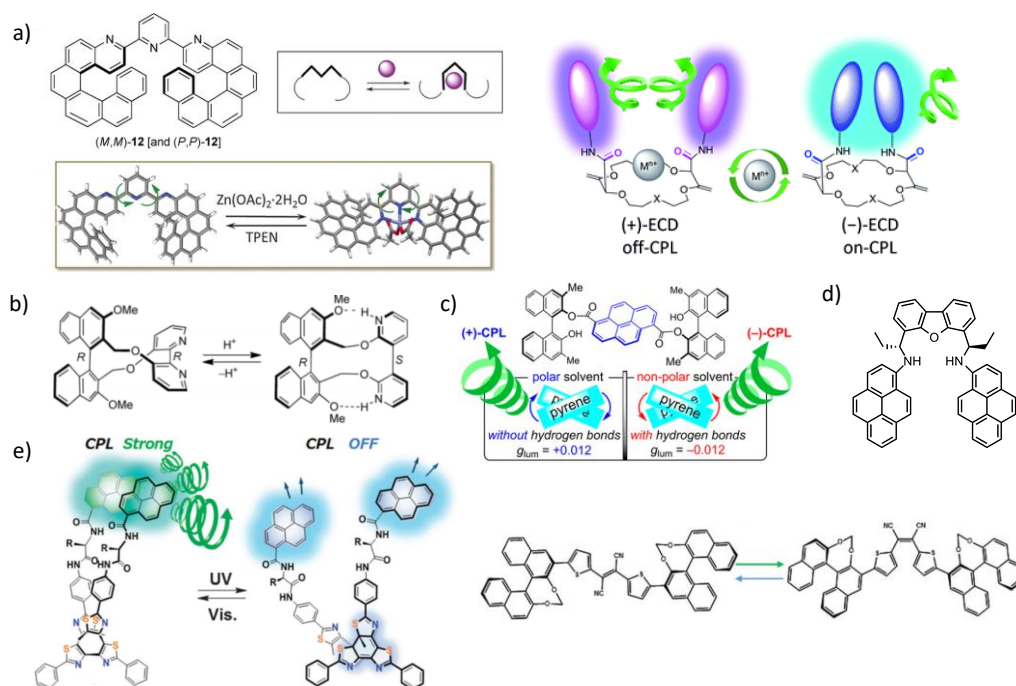


Figure 39. Commutateurs CPL répondant a) à la complexation du métal, b) au pH, c) au solvant, d) à la concentration ou e) à la lumière

La commutation des propriétés CPL peut être réalisée de quatre manières différentes : en favorisant la formation d'excimères, en modulant le transfert de charge intramoléculaire (ICT), en ajustant la structure électronique des squelettes π ou en modifiant la stéréostructure. La stratégie visant à favoriser la formation d'excimères repose généralement sur le contrôle de la distance entre deux fragments pyrènes. Étant donné que le pyrène présente une émission CPL uniquement dans l'état excimère, cela conduit à des interrupteurs « on-off » ne comportant qu'un seul état émetteur CPL. La modulation des ITC ou de la délocalisation électronique est souvent associée à l'extinction de la luminescence conduisant également à des commutateurs CPL « on-off ». Les changements de la stéréostructure (la plupart du temps un changement de conformation) peuvent être déclenchés par l'isomérisation induite par la lumière de l'unité photochromique ou par des changements de conformation associés à la protonation, à l'interaction avec des solvants ou à la coordination à un centre métallique.

L'expertise construite dans le domaine du contrôle photorédox et électrochimique du métamorphisme ainsi que les connaissances acquises au cours des travaux décrits dans le chapitre 2 serviront ici le développement de matériaux dont les propriétés chiroptiques pourront être modulées en réponse à une stimulation externe. Le premier axe de ce projet visera à créer de nouveaux émetteurs moléculaires chiraux basés sur des complexes de bore. Leur structure sera également modifiée pour leur conférer des propriétés de fluorescence retardée thermiquement activée (TADF) et/ou d'absorption à deux photons (TPA). Leur propriétés chiroptiques seront, dans un premier temps, étudiées en solution ou à l'état solide et pourrait s'avérer intéressants pour le développement de diode électroluminescente émettant de la lumière polarisée circulairement (CP-OLED) ou de sondes luminescentes pour l'imagerie cellulaire. Une part non négligeable des travaux à venir s'intéressera également à différentes stratégies visant à moduler les propriétés chiroptiques de surfaces fonctionnelles. Dans le cadre de différentes collaboration émergentes, les matériaux développés au cours de ce projet devrait également contribuer au développement d'outils de microscopie confocale CPL soit pour des applications dans le domaine des nanomatériaux ou des milieux biologiques.

2. Complexes luminescents à base de bore

Un problème identifié dans la littérature pour les émetteurs CPL organiques est la nécessité de développer des systèmes moléculaires présentant simultanément une CPL prononcée (grand g_{lum}) et un rendement quantique de fluorescence élevé. L'approche envisagée pour tenter de résoudre cette problématique repose sur la synthèse et l'étude de nouveaux complexes luminescents à base de bore substitués par des perturbateurs chiraux tel que des dérivés du 1,1'-bi-2-naphtol (BINOL) ou d'hétérohélicènes aromatiques polycycliques (PAH) (Figure 40). Dans ce contexte, les complexes de bore fluorescents tels que les Boranils et les Boricos présentent des avantages très intéressants : accès facile en quelques étapes de synthèse à grande échelle, stabilités chimiques et photochimiques élevées, polyvalence de synthèse et excellentes propriétés optiques (rendement quantique élevé de fluorescence jusqu'à 80-90%, absorption intense, grand décalage de Stokes, émission à l'état solide, transfert de charge intramoléculaire, absorption biphotonique).

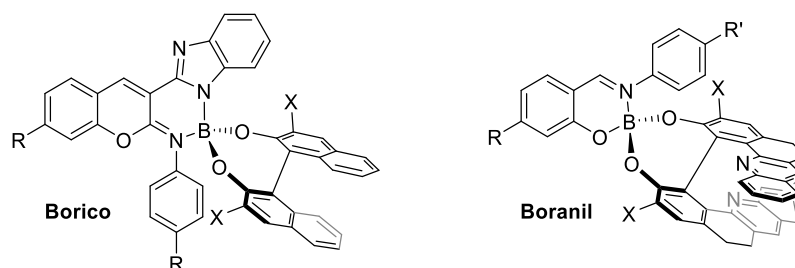


Figure 40. Complexes luminescents à base de bore ciblés dans ce projet

2.1 Synthèse, données structurales et propriétés chiroptiques de BINOL-Boranils

Collaborations :

- S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Baguenard,
Institut Lumière Matière, Université Lyon 1

Supports financiers :

- ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)

Des résultats préliminaires ont été obtenus récemment et serviront de base de travail aux projets décrit ci-après. Nous avons développé une nouvelle voie de synthèse de complexes de bore portant une sous-unité chirale BINOL (Figure 41). Cette méthode est bien adaptée pour travailler à l'échelle du gramme ou plus car elle ne nécessite pas d'autre purification qu'une précipitation et un lavage au pentane. Les rendements sont généralement très bons et les deux énantiomères peuvent être obtenus facilement à partir de chaque énantiomère du BINOL disponibles commercialement. La structures de ces différents composés a été confirmée par diffraction des rayons X (DRX).

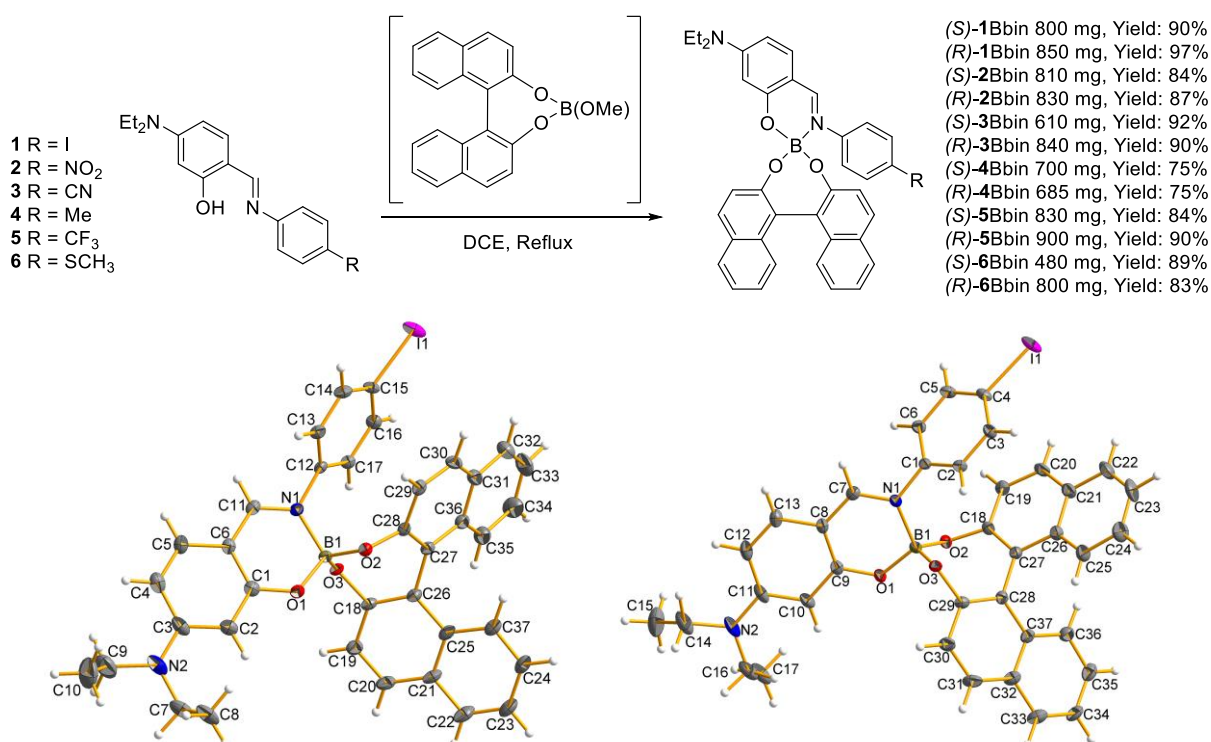


Figure 41. Voie de synthèse des Boranils-BINOL et structures DRX des deux énantiomères du composés 1Bbin

Lorsque l'on compare les données optiques de ces composés chiraux **1-6Bbin** (Figure 42) avec celles de leurs analogues fluorés **1-6BF₂**, les longueurs d'onde d'absorption et d'émission ne sont généralement pas affectées de manière significative. Les rendements quantiques sont cependant systématiquement diminués ($\Phi < 0,1\%$ pour **1-6Bbin** vs. Φ de 3 à 60% pour **1-6BF₂**). Des études similaires sur des fluorophores de type BODIPY ont déjà rapporté le fait qu'un transfert d'électron photoinduit du cœur BODIPY vers le substituant BINOL tend à éteindre la luminescence de ces composés.⁹³ En ce qui concerne les coefficients d'absorption molaire, les valeurs observées pour ces BINOL-Boranils restent assez élevées (35000 – 49000 M⁻¹.cm⁻¹) même si elles tendent également à être inférieures par rapport aux composés BF₂ (49000 – 69000 M⁻¹.cm⁻¹).

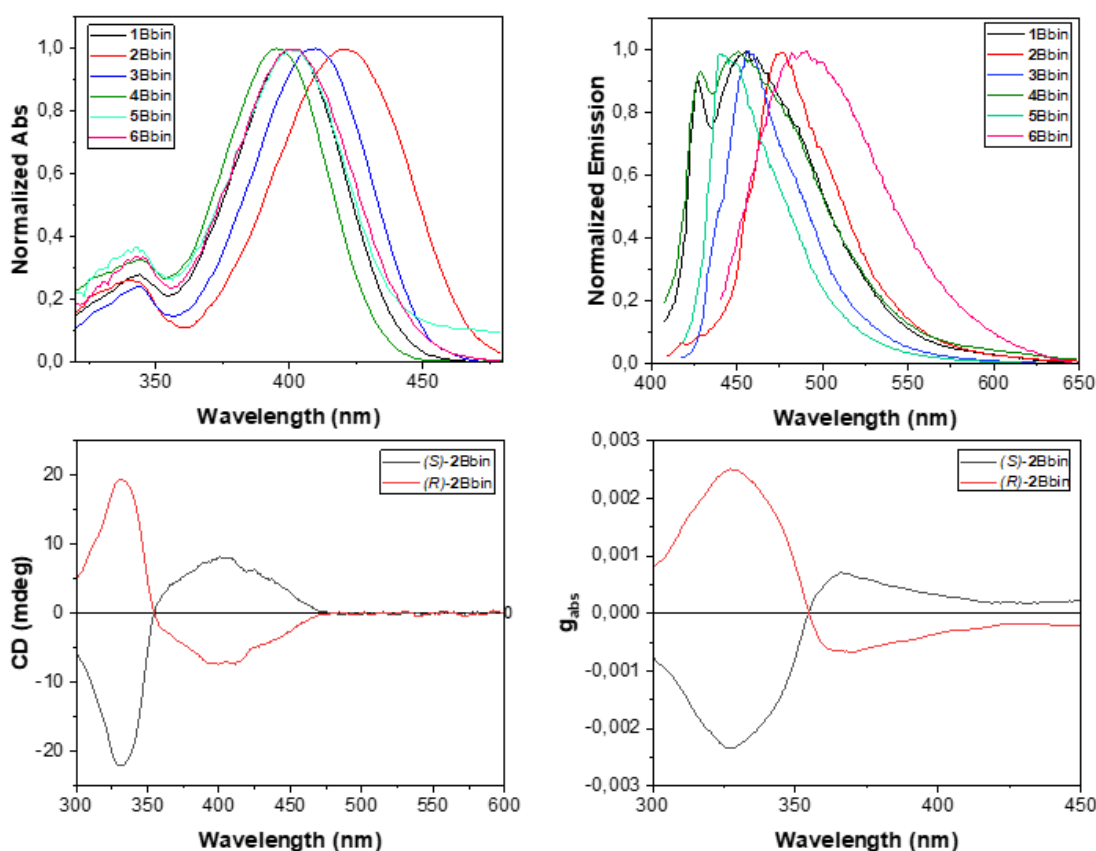


Figure 42. Propriétés optiques et chiroptiques de dérivés Boranils-BINOL

En termes de propriétés chiroptiques, tous les composés présentent des spectres CD qui sont images miroirs pour chaque énantiomère (Cf. spectre du composé portant un substituant nitro, Figure 42). Les valeurs de g_{abs} pour ces composés sont de l'ordre de 10^{-4} à la longueur d'onde d'absorption maximum du Boranil, en accord avec ce qui est généralement observé pour des composés similaires.⁹⁴ Nous travaillons actuellement sur les propriétés CPL de ces fluorophores en collaboration avec l'équipe de Stephan Guy à l'Institut Lumière Matière de Lyon (ILM) mais n'avons pour l'instant pas réussi à obtenir de données fiables.

2.2 Stratégies de modulation des propriétés optiques et chiroptiques de complexes de bore

Collaborations :

- S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Baguenard,
Institut Lumière Matière, Université Lyon 1
- O. Maury, A. Banyasz, T. Le Bahers,
Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon

Supports financiers :

- ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)

Plusieurs stratégies sont envisagées pour moduler/améliorer les propriétés émissive des complexes de bore visés. La première consiste évidemment à changer la nature du fluorophore : la voie de synthèse décrite ci-dessus sera donc appliqué à des composés Boricos (Figure 40, gauche). La seconde approche consistera à changer la nature du perturbateur chiral : des dérivés hétérohélicènes aromatiques polycycliques (PAH) tel que ceux développé par Laure Guy au Laboratoire (Figure 40, droite) sont de bon candidats car ils sont connus pour induire des g_{lum} pouvant aller jusqu'à 8×10^{-3} .⁹⁵ D'autres approches synthétiques pourront également consister à désymétriser les substituants du bore tétraédrique pour générer une chiralité centré sur cet atome (Figure 43a) ou bien à incorporer une structure hélicoïdale directement dans le système π -conjugué du fluorophore (Figure 43c).

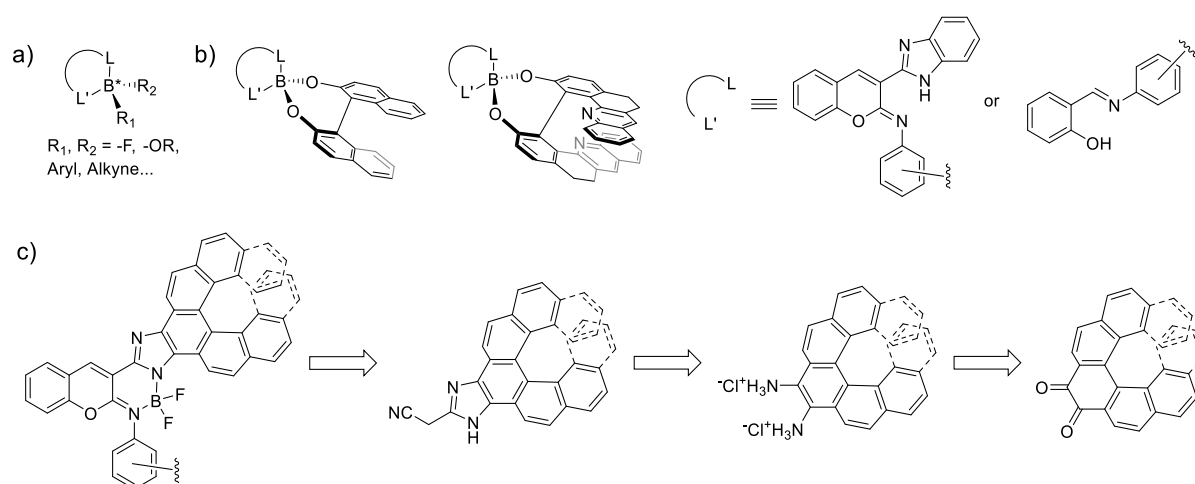


Figure 43. Stratégies vers lds Boranils et Boricos chiraux.

Les propriétés d'absorption à deux photons (TPA) seront ciblées en ajustant le système π -conjugué et la nature des substituants donneurs-accepteurs. A titre d'exemple, l'introduction d'un substituant vinylique dans la structure a déjà permis d'obtenir des Boranils avec de bonnes propriétés TPA ($\sigma_2 = 320$ et 420 GM respectivement à 800 et 960 nm).¹⁰ Des études en cours au laboratoire ont également mis en évidence des propriétés TPA pour des Boranils simple ($\sigma_2 = 60$ GM pour $2BF_2$). Un autre levier qui pourra être utiliser pour optimiser les propriétés TPA sera le nombre de complexes à base de bore dans les structures visées pour favoriser des géométries favorables aux propriétés d'optique non linéaire (moment quadrupolaire ou octupolaire). Les approches synthétiques développées précédemment pour obtenir des polyboranils nous garantissent un accès facile à ce type de structures.⁷ Les propriétés de fluorescence retardée activée thermiquement (TADF) seront-elles aussi étudiées au cours de ces travaux. La nature de l'état excité des structures luminescentes

visées sera modulé en changeant la nature des substituants sur le perturbateur chiral (Substituant noté X sur les Figures 40 et 44). Cette approche a été utilisée pour contrôler les propriétés émissive de BODIPY-BINOL en favorisant l'émission depuis l'état excité singulet (X = CN, F, Br) ou depuis l'état tripleté (X = I, Br).^{93,96} Les propriétés optiques et chiroptiques des architectures moléculaires visées (Figure 44) seront étudiée en solution et/ou à l'état solide et pourra mener à des matériaux présentant un comportement de fluorescence retardée activée thermiquement circulairement polarisée (CP-TADF)⁹⁷ et/ou de CPL par excitation à deux photons (2PE-CPL).⁹⁸ L'évaluation du potentiel de ces matériaux dans le domaine des dispositifs électroniques CP-OLED ou de la microscopie CPL pourra se faire dans le cadre de différentes collaborations en cours ou émergentes au niveau locale, national ou international.

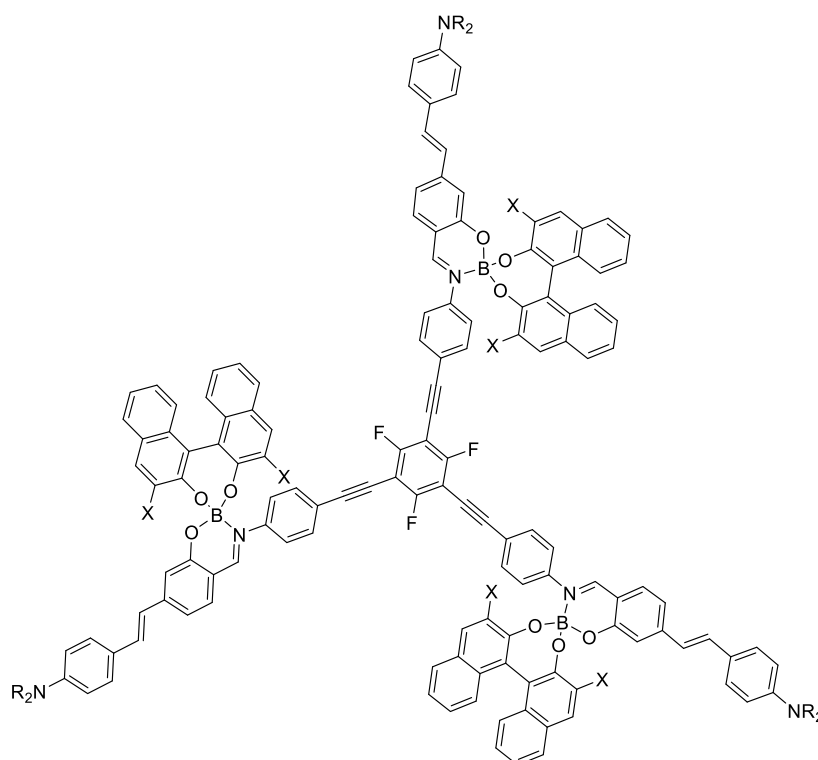


Figure 44. Exemple de structure visée illustrant les approches envisagées pour accéder à des propriétés 2PE-CPL (X = CN) et/ou CP-TADF (X = I)

3. Matériaux souples commutable à propriétés chiroptiques

3.1 Métamorphisme de cristaux-liquides ioniques

Les cristaux-liquides (LC) représentent un état spécifique de la matière, également appelé mésophase, qui combine certaines caractéristiques d'un liquide conventionnel avec celles d'un solide cristallin. Récemment, de nombreux efforts ont été consacrés à l'étude des transitions de phase déclenchées par un stimulus externe (solide-LC, transition mésophase LC-LC, LC-liquide) et au développement de dispositifs sensibles aux stimuli basés sur des LC.⁹⁹⁻¹⁰¹ En revanche, les transitions de phase photo/électro-déclenchées sont encore rares pour les

cristaux liquides ioniques (ILC).¹⁰² La transition de phase photo-induites des ILC est principalement basée sur l'isomérisation de l'azobenzène qui n'est pas thermiquement stable et nécessite une lumière UV très énergétique.^{102,103} Seuls quelques exemples sont rapportés pour des ILC électro-sensibles (petites modifications structurales, changement de couleur...) et les transitions de phase induites par transferts d'électrons sont encore plus rares.^{102,104,105} Les ILC présentant l'avantage de combiner toutes les caractéristiques et applications potentielles des liquides ioniques (conductivité ionique, possibilités de « tuning »...) et des cristaux liquides (ordre moléculaire dynamique et capacité d'auto-assemblage, propriétés physiques anisotropes), il est donc d'un grand intérêt de développer de nouvelles approches pour les ILC sensibles aux stimuli.

L'approche proposée ici sera d'utiliser des molécules bis-viologènes telles que celles synthétisées récemment au laboratoire pour contrôler des transitions de phase en réponse à une stimulation externe (Figure 44). D'après la littérature, utiliser une structure moléculaire basée sur des viologènes et des charnières bis-viologènes pour le développement d'ILC semble une stratégie très prometteuse.^{102,106} Cependant, leur comportement de transition de phase photo/électro-déclenchée n'a encore jamais été abordé. Par ailleurs, il apparaît très intéressant de travailler sur les ILC électrofluorochromes. Un des seuls exemples décrit par l'équipe de Beneduci montre principalement une commutation « on-off » de la fluorescence.¹⁰⁵ Les ILC dotés de propriétés de luminescence à polarisation circulaire (CPL) constituent également un domaine de recherche relativement inexploré.

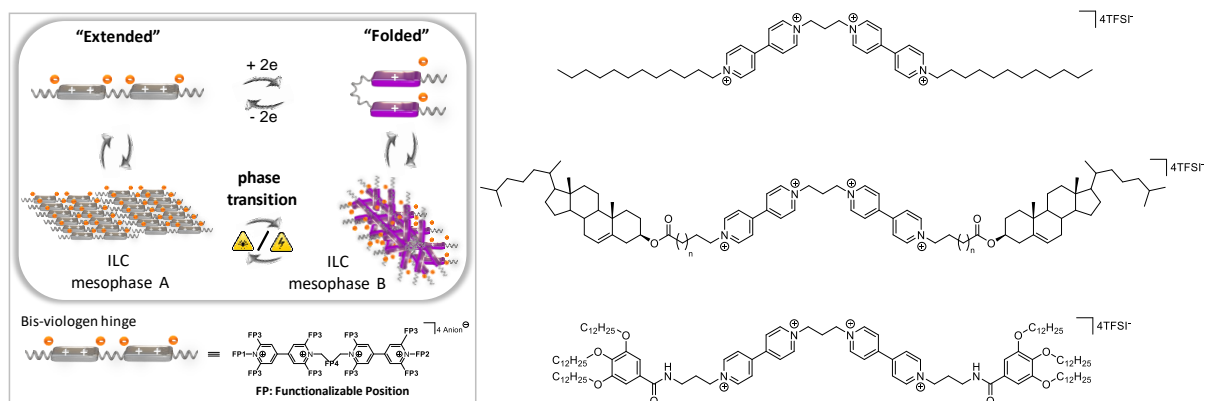


Figure 44. Représentation schématique de la stratégie envisagée pour obtenir des ILC stimulables

3.2 Incorporation de fluorophores dans des matériaux souples chiraux

Les complexes luminescents développés dans la première partie de ce projet (Chapitre 3, Section 2.2) seront incorporés dans la composition de matériaux souples chiraux stimulables (gels ou cristaux-liquides). Au cours des études sur la photo-stimulation des gels de viologènes formant des tubes creux chiraux (Chapitre 2, Section 5.2), nous avons observé que l'incorporation d'un fluorophore Boranil donne lieu à la formation d'un gel fortement émissif. Un fluorophore avec un caractère donneur-accepteur pourrait être utilisé comme sonde pour en déterminer la localisation au sein de ce matériau du fait de la dépendance de l'émission à la polarité de son environnement direct. Un Boranil π -étendus portant une fonction vinylique

voit par exemple sont maximum d'émission subir un déplacement bathochrome de 130 nm entre le cyclohexane et le DMSO (Figure 45). De tel variation devrait donc permettre de déterminer si le fluorophore se situe principalement au cœur des fibres du réseau de gel, proche des unités viologènes, dans la paroi lipophile du tube creux composé des cholestérols ou dans la solution de pentanol. L'autre intérêt de cette approche sera d'étudier la capacité du réseau supramoléculaire chiral à induire une organisation menant à l'apparition/exacerbation des propriétés CPL du fluorophore. Dans le cas de fluorophores intrinsèquement chiraux il sera intéressant d'étudier l'existence de phénomène d'interaction/ségrégation spécifique à chacun des énantiomères mais aussi la possibilité de séparation d'un mélange racémique.

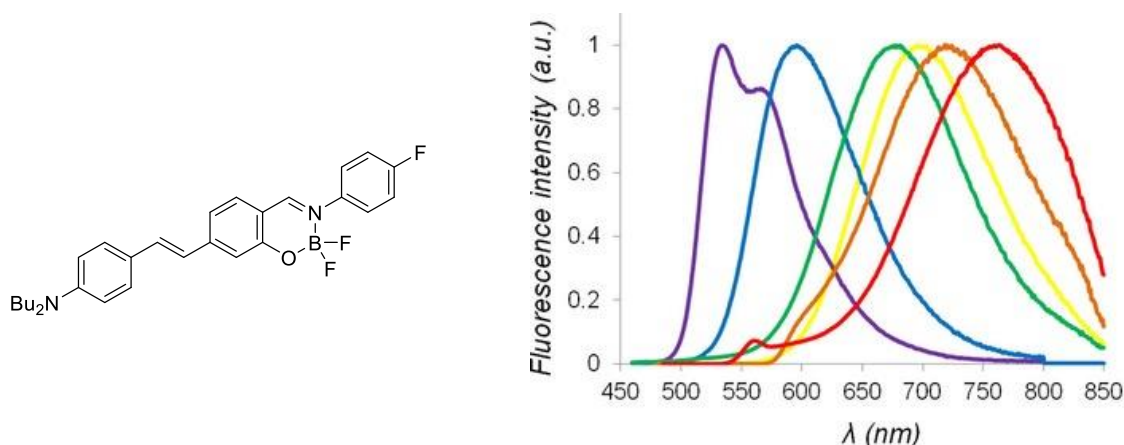


Figure 45. Spectres d'émission du Boranil π -étendu dans le cyclohexane (violet), le toluène (bleu), le THF (vert), le dichlorométhane (jaune), l'acétone (orange) et le DMSO (rouge)

De manière générale cette approche sera étendue à tous les matériaux souples chiraux obtenus dans nos travaux sur les gels et cristaux-liquides ioniques. Des modifications pourront être introduites pour favoriser l'incorporation des fluorophores de manière contrôlée dans les réseaux supramoléculaires. Si nécessaire, ils pourront également être liés de manière covalente directement dans la structure moléculaire des gélifiants et/ou des mésogènes.

4. Propriétés chiroptiques de surfaces fonctionnelles

La plupart des interrupteurs CPL rapportés jusqu'à présent ont été étudiés en solution et répondent uniquement à l'insertion d'un centre métallique,^{107,108} au pH,¹⁰⁹ au solvant,¹¹⁰ à la concentration¹¹¹ ou à la lumière.^{112,113} D'un point de vue technologique, le développement de dispositifs optoélectroniques impliquant des solvants souffre de nombreuses limitations (évaporation, fuite, reproductibilité, mise en forme), ce qui les rend moins adaptés aux applications par rapport aux systèmes tout-solide sur surface. De plus, les systèmes répondant à des stimulations chimiques sont difficiles à mettre en œuvre en l'absence de solvant. Pour ces raisons, il reste très difficile de transposer des propriétés observées en solution dans les dispositifs basés sur des commutateurs CPL. Bien qu'il s'agisse d'une étape cruciale vers une application en photonique et en optoélectronique, la modulation des propriétés CPL a rarement été réalisée sur surface.^{114,115} De plus, les systèmes répondant à une stimulation électrique restent quasiment inexplorés même s'ils sont particulièrement intéressants pour des applications dans les appareils électroniques.¹¹⁴

4.1 Approches métamorphiques pour la modulation de CPL à l'interface liquide–solide

Collaborations :

- S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Baguenard,
Institut Lumière Matière, Université Lyon 1
- T. Le Bahers,
Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon

Supports financiers :

- ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)
- FdR ENS de Lyon (2023)

Ce projet vise à développer des matériaux CPL bistables exploitant les changements déclenchés par un stimulus dans l'organisation de monocouches supramoléculaire auto-assemblées sur du graphite pyrolytique hautement ordonné (HOPG, Figure 46). Les processus de réorganisation seront déclenchés par un transfert d'électrons centré sur des charnières bis-viologènes présentant deux conformations stables (étendues/pliées) dictées par leur état rédox. Ce projet sera construit en trois axes de travail de difficulté et de risque croissants. Le premier axe sera dédié à la conception et à la synthèse de charnières bis-viologènes sensibles aux électrons permettant la formation de monocouches 2D auto-assemblées à l'interface liquide-HOPG. L'interconversion entre la conformation allongée ou repliée de ces molécules sur surface sera réalisée par voie électrochimique ou photochimique à l'aide de procédures décrites précédemment. La faisabilité de cette tâche est étayée par plusieurs articles faisant état de monocouches organisées de dérivés viologènes dans différents états rédox sur des surfaces à base de carbone.^{116,117} D'un point de vue pratique, l'adsorption des molécules ciblées sera étudiée par microscopie à effet tunnel couplé électrochimie (EC-STM) à l'interface entre une surface HOPG à base de carbone hautement ordonnée et des solvants organiques.

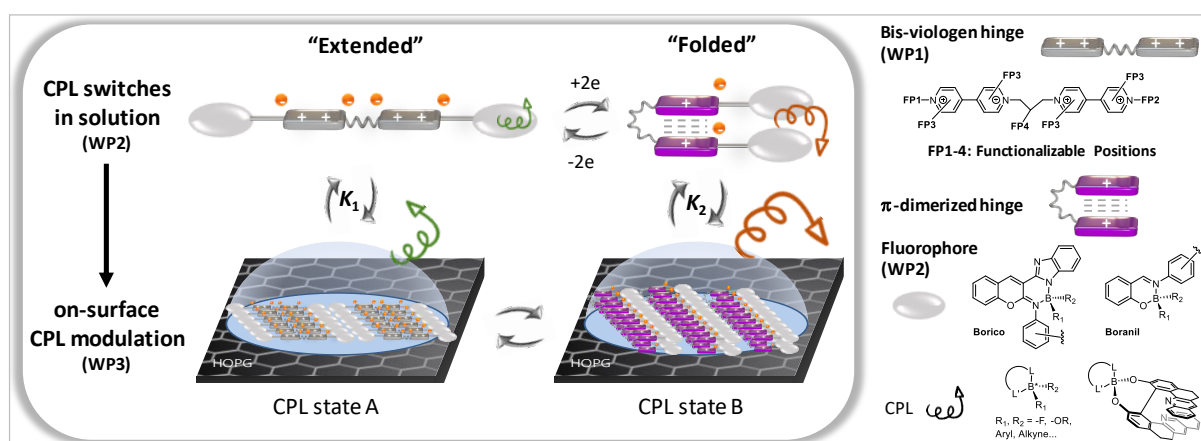


Figure 46. Modulation CPL en surface basée sur le contrôle des propriétés métamorphiques des commutateurs CPL bis-viologène/émetteurs de bore

Le deuxième axe de ce projet sera dédié à la synthèse et à l'étude de commutateurs CPL sensibles aux stimuli portant les fluorophores chiraux présenté ci-dessus (Chapitre 3, Section 2.2) à chaque extrémité des charnières bis-viologènes. Le mouvement de repliement photo/électro-déclenché de la charnière entraînera une restriction de la rotation des fluorophores associée à des changements dans leur orientation, polarisation et/ou environnement chiral respectifs conduisant à deux états avec des propriétés chiroptiques

différentes. Selon la structure moléculaire et le choix des fluorophores, des phénomènes intéressants découlant de leur grande proximité imposée dans la conformation repliée, tels que la formation d'excimères (mêmes fluorophores des deux côtés) et le transfert de charge ou d'énergie (fluorophores différents à chaque extrémité) devraient entraîner d'importantes modifications des signatures CPL (changements des valeurs de g_{lum} , inversion de polarisation, décalages de longueur d'onde d'émission).

Le troisième axe de travail visera à étudier l'auto-assemblage de commutateurs CPL sur HOPG et à étudier la modulation des propriétés chiroptiques de surface due au métamorphisme dans ces assemblages supramoléculaires. Nous nous appuyerons sur les connaissances acquises dans les deux premiers axes de travail pour concevoir des systèmes moléculaires permettant un contrôle précis de la position des émetteurs CPL dans les assemblages 2D à l'interface liquide–solide. La réorganisation des monocouches auto-assemblées lors de l'exposition à la lumière ou à une stimulation électrique rapprochera les fluorophores les uns des autres. Les phénomènes observés en solution avec des molécules discrètes (déplacements de fluorescence, CPL amélioré, inversion de polarisation) seront transférés et éventuellement accentués sur surface comme souvent observé pour les assemblages supramoléculaires.⁸⁰ L'évaluation de la modulation CPL induite par cette réorganisation supramoléculaire sera réalisée en combinant l'expertise en spectroscopie STM et CPL avancée dans le cadre d'une collaboration en cours entre le LCH et l'ILM Lyon (Cf. section 4.3).

4.2 Diarylethene électrocyclisables pour la commutation CPL de surface

Supports financiers :

- Dépôt ANR PRC et/ou ERC CoG ?

Une autre approche pouvant mener à des surfaces fonctionnelles dont les propriétés CPL peuvent être modulées sera basé sur des dérivés de type Diarylethene (DAE) combinés à des émetteurs CPL. L'approche conceptuelle repose sur le fait que les DAE possèdent deux isomères stables dont les interactions avec les fluorophores devraient mener à deux états CPL distincts : la forme « ouverte » permettant une émission CPL du complexe de bore et la forme « fermée » induisant un transfert d'énergie du complexe de bore vers le cœur DAE cyclisé associé à de nouvelles propriétés d'émission (CPL ou non). Afin d'accéder au contrôle électrochimique des propriétés CPL, les DAE visés seront construits de telle sorte que leur cyclisation soit possible par oxydation de la molécule. Les stratégies synthétiques connues dans la littérature pour stabiliser la forme oxydée du DAE,^{118,119} et par conséquent pour favoriser l'électro-cyclisation, devrait être transposable à des dérivés EDOT ou bis-EDOT (Figure 47). Idéalement ces DAE seront également intrinsèquement émetteur CPL afin de développer des systèmes modulables et ils porteront des fonctions permettant la fonctionnalisation de surface. Nous avons déjà démontré que les DAE peuvent être organisés sur surface soit par auto-assemblage à l'interface liquide–solide soit par greffage électrochimique menant dans les deux cas à des couches moléculaires bien contrôlées.^{12,21} Ces deux approches complémentaires seront utilisées pour la fonctionnalisation de surfaces en préalable aux mesures CPL décrite ci-dessous.

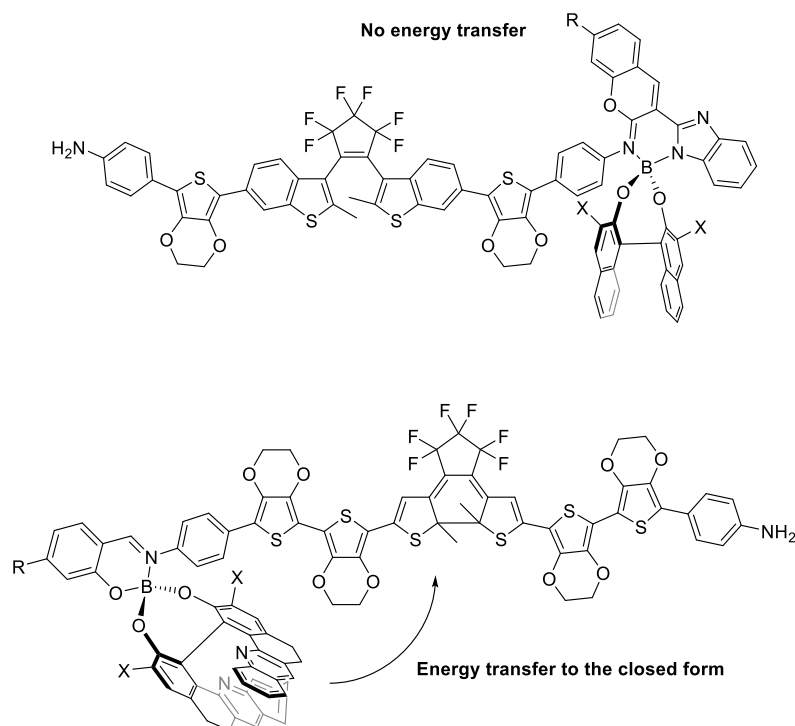


Figure 47. Deux exemples de structures moléculaires basées sur des Diarylethenes potentiellement électrocyclisables

4.3 Mesure CPL de surface par microscopie confocale

Collaborations :

- S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Bagueard, Institut Lumière Matière, Université Lyon 1
 - T. Kawai, M. Louis, Nara Institute of Science and Technology
 - K. Matsuda, D. Shimizu, Grad. School of Eng., Kyoto University
 - T. Hirose, Institute for Chemical Research, Kyoto University

Supports financiers :

- ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026)
 - FdR ENS de Lyon (2023)
 - PAI AuRA C-SAM (2024-2026)
 - ANR PRC Chiralim (2^e tour d'évaluation)

La modulation CPL de surface sera étudiée dans le cadre d'une collaboration entre le LCH et l'ILM en développant une approche expérimentale combinant des études par STM à l'interface liquide–solide et par microscopie CPL (Figure 48). Nous prévoyons un problème majeur à aborder : l'inhomogénéité de l'organisation moléculaire dans l'auto-assemblage, source d'anisotropies optiques linéaires qui peuvent annihiler l'anisotropie circulaire. Grâce à sa haute résolution, la STM à l'interface liquide–solide sera l'outil parfait pour caractériser précisément les monocouches obtenues à partir des éléments constitutifs ciblés. Cette étude préliminaire fournira les informations cruciales sur l'organisation moléculaire des monocouches auto-assemblées (orientation, taille des domaines etc.) nécessaires à l'obtention de mesures fiables par microscopie CPL.

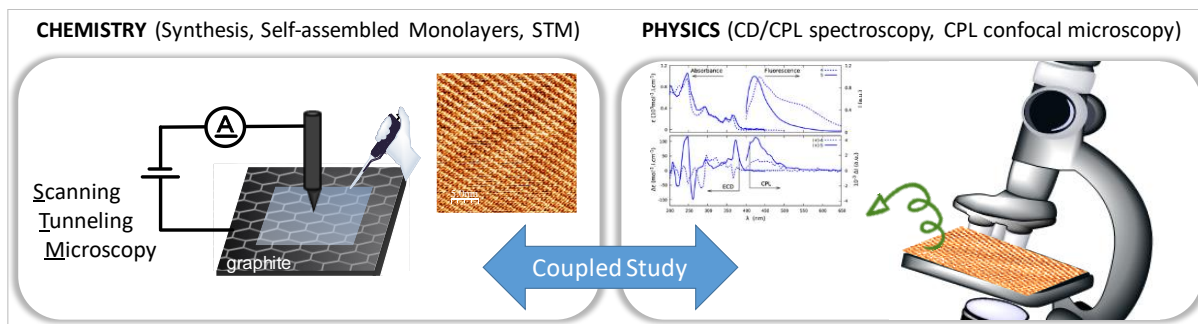


Figure 48. Approche expérimentale combinant STM à l'interface liquide/solide et microscopie CPL

L'équipe de Stéphan Guy à l'ILM a récemment développé un détecteur CPL rapide avec une haute sensibilité et un temps d'acquisition court (~1s) adapté à l'étude des solutions et des poudres solides.¹²⁰ Cette installation devrait être améliorée dans ce projet afin de réaliser la microscopie confocale CPL.¹²¹ En comparant l'instrument CPL rapide développé à l'ILM avec la géométrie confocale (résolution de quelques μm) nécessaire à mettre en œuvre dans ce projet, un simple calcul prenant en compte le volume imagé et la concentration habituelle des échantillons montre que le nombre de molécules émettrices sondées dans la solution est à peu près le même que le nombre de molécules sondées sur une surface densément fonctionnalisée. Cela nous rend confiant que les images CPL de surface peuvent être enregistrées avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre et un temps d'acquisition de quelques minutes. La géométrie confocale a été choisie pour avoir une profondeur de focalisation suffisamment faible pour réduire le signal des molécules présente dans le volume « surnageant ». Nous ciblerons dans un premier temps une résolution optique de quelques micromètres avec des objectifs à immersion x10 peu coûteux comme compromis résolution spatiale/détection CPL. La modulation du point focal par déplacement des échantillons placés sur une plaque de translation 3D sera utilisée pour discriminer le signal CPL des molécules adsorbées à l'interface du signal CPL de la solution environnante.

5. Sondes moléculaires pour la chiralité de biomembranes lipidiques basées sur la CPL

<p>Collaborations :</p> <ul style="list-style-type: none"> - K. Yasuhara, Nara Institute of Science and Technology - S. Guy, A. Bensalah-Ledoux, B. Bagueard, Institut Lumière Matière, Université Lyon 1 - S. Brasselet, J. Savatier, M. Alonso, Institut Fresnel, Aix Marseille Université - O. Maury, A. Banyasz, Laboratoire de Chimie, ENS de Lyon 	<p>Supports financiers :</p> <ul style="list-style-type: none"> - ANR JCJC ChiroSwitch (2023-2026) - ANR PRC Chiralim (2^e tour d'évaluation) - HFSP Grant (1^e tour d'évaluation)
--	--

Les biomembranes sont des structures lipidiques omniprésentes qui délimitent les organites ou la surface cellulaire et où se produisent une multitude de processus biomoléculaires. Fait intéressant, elles sont presque systématiquement homochirales : les bactéries et les eucaryotes ont des membranes composées de phospholipides de stéréochimie R, alors que les archées sont basées sur des lipides à stéréochimie S. Le développement d'outils chimiques tels que

des sondes fluorescentes pour la détection et l'imagerie de la chiralité des biomembranes présente un grand intérêt pour comprendre des aspects fondamentaux tels que l'origine mystérieuse de l'homochiralité biologique ou les interactions énantiosélectives de la membrane cellulaire avec les stéréoisomères. Cela pourrait trouver des applications utiles, telles que des outils de purification d'énantiomères à base de lipides ou le développement de médicaments plus efficaces avec moins d'effets secondaires.¹²²

Dans ce projet, les molécules décrites au début de ce chapitre (section 2.2) et émettant une luminescence CPL à partir d'une excitation à un ou deux photons seront appliquées comme sondes de chiralité dans les membranes. Différents groupes fonctionnels périphériques seront introduits non seulement pour favoriser la TPA mais également pour permettre aux sondes moléculaires de se localiser dans les bicouches lipidiques des membranes (groupe polaire hydrosolubilisant comme les zwitterions, groupe apolaire interagissant avec les lipides tel que de longues chaînes alkyles ou le cholestérol). Ces sondes luminescentes seront testées au NAIST en utilisant diverses membranes cellulaires artificielles telles que des vésicules géantes de la taille d'une cellule, des membranes bicouches planaires et des nanodisques lipidiques.^{123,124}

Dans un premier temps, ces membranes cellulaires artificielles seront préparées à partir de phospholipides naturels tels que la phosphatidylcholine ou le cholestérol. Ensuite, les membranes cellulaires artificielles seront également préparées avec des molécules lipidiques synthétiques chirales. Enfin, les complexes luminescents seront appliqués à des cellules HeLa intactes pour démontrer leur potentiel à évaluer la chiralité membranaire des membranes cellulaires vivantes. A terme, les échantillons obtenus lors de ce projet seront utilisés pour tester et développer un microscope confocal CPL orienté vers l'analyse de matériel d'intérêt biologique. Cet aspect du projet sera mené dans le cadre d'une collaboration avec des physiciens spécialisés en optique et en microscopie confocale (ILM Lyon et Institut Fresnel Marseille). Une seconde génération de sonde, incorporant un charnière bis-viologène (Figure 49), pourrait également être développée pour étendre le champ d'application à la détection d'activité rédox en milieu biologique.¹²⁵

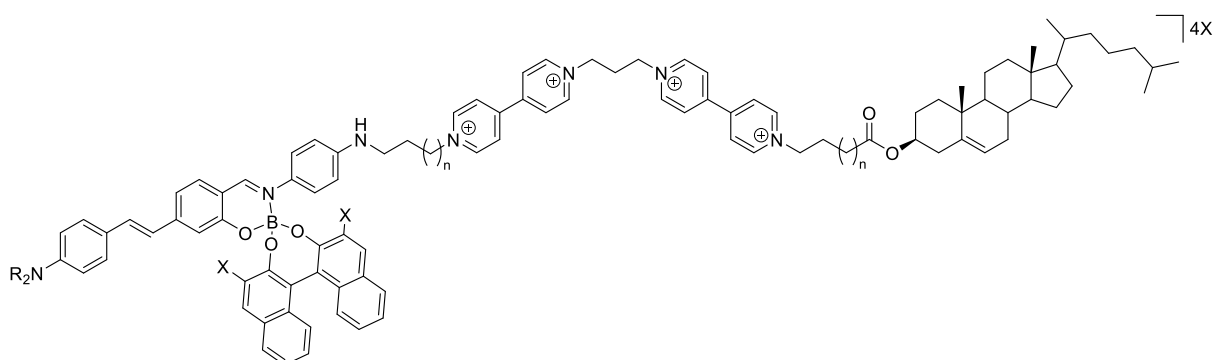


Figure 49. Exemple de structures moléculaires pour des applications potentielles en imagerie confocal CPL.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Frath, D.; Yarnell, J. E.; Ulrich, G.; Castellano, F. N.; Ziesse, R. Ultrafast Photoinduced Electron Transfer in Viologen-Linked BODIPY Dyes. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (14), 3348–3354. <https://doi.org/10.1002/cphc.201300547>.
- (2) Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziesse, R. Luminescent Materials: Locking π -Conjugated and Heterocyclic Ligands with Boron(III). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53* (9), 2290–2310. <https://doi.org/10.1002/anie.201305554>.
- (3) Frath, D.; Poirel, A.; Ulrich, G.; De Nicola, A.; Ziesse, R. Fluorescent Boron(III) Iminocoumarins (Boricos). *Chem. Commun.* **2013**, *49* (43), 4908–4910. <https://doi.org/10.1039/C3CC41555D>.
- (4) Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziesse, R. Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes. *Org. Lett.* **2011**, *13* (13), 3414–3417. <https://doi.org/10.1021/ol2011665>.
- (5) Massue, J.; Frath, D.; Ulrich, G.; Retailleau, P.; Ziesse, R. Synthesis of Luminescent 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole (HBO) Borate Complexes. *Org. Lett.* **2012**, *14* (1), 230–233. <https://doi.org/10.1021/ol203014e>.
- (6) Dobkowski, J.; Wnuk, P.; Buczyńska, J.; Pszona, M.; Orzanowska, G.; Frath, D.; Ulrich, G.; Massue, J.; Mosquera-Vázquez, S.; Vauthey, E.; Radzewicz, C.; Ziesse, R.; Waluk, J. Substituent and Solvent Effects on the Excited State Deactivation Channels in Anils and Boranils. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (3), 1312–1327. <https://doi.org/10.1002/chem.201404669>.
- (7) Frath, D.; Benelhadj, K.; Munch, M.; Massue, J.; Ulrich, G. Polyanils and Polyboranils: Synthesis, Optical Properties, and Aggregation-Induced Emission. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (20), 9658–9668. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01756>.
- (8) Frath, D.; Azizi, S.; Ulrich, G.; Ziesse, R. Chemistry on Boranils: An Entry to Functionalized Fluorescent Dyes. *Org. Lett.* **2012**, *14* (18), 4774–4777. <https://doi.org/10.1021/ol3020573>.
- (9) Massue, J.; Frath, D.; Retailleau, P.; Ulrich, G.; Ziesse, R. Synthesis of Luminescent Ethynyl-Extended Regioisomers of Borate Complexes Based on 2-(2'-Hydroxyphenyl)Benzoxazole. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5375–5386. <https://doi.org/10.1002/chem.201203625>.
- (10) Frath, D.; Didier, P.; Mély, Y.; Massue, J.; Ulrich, G. Vectorization and Intracellular Distribution of a Two-Photon-Absorbing, Near-Infrared-Emitting π -Extended Boranil Dye. *ChemPhotoChem* **2017**, *1* (4), 109–112. <https://doi.org/10.1002/cptc.201700012>.
- (11) Stoerkler, T.; Frath, D.; Jacquemin, D.; Massue, J.; Ulrich, G. Dual-State Emissive π -Extended Salicylaldehyde Fluorophores: Synthesis, Photophysical Properties and First-Principle Calculations. *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, *2021* (26), 3726–3736. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100650>.
- (12) Frath, D.; Sakano, T.; Imaizumi, Y.; Yokoyama, S.; Hirose, T.; Matsuda, K. Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cocrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid Interface. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (32), 11350–11358. <https://doi.org/10.1002/chem.201500804>.
- (13) Matsuda, K.; Hirose, T.; Yokoyama, S.; Frath, D. Cooperative Self-Assembly of Photochromic Diarylethenes at Liquid/Solid Interface and Highly Sensitive Photoinduced Transformation of the Ordering. In *Photon-Working Switches*; Yokoyama, Y., Nakatani, K., Eds.; Springer Japan: Tokyo, 2017; pp 409–419. https://doi.org/10.1007/978-4-431-56544-4_20.
- (14) Frath, D.; Yokoyama, S.; Hirose, T.; Matsuda, K. Photoresponsive Supramolecular Self-Assemblies at the Liquid/Solid Interface. *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.12.005>.
- (15) Nguyen, Q. van; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafolet, F.; Barraud, C.; Lafarge, P.; Mukundan, V.; James, D.; McCreery, R. L.; Lacroix, J.-C. Control of Rectification in Molecular Junctions: Contact Effects and Molecular Signature. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (34), 11913–11922. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05732>.
- (16) Frath, D.; Nguyen, V. Q.; Lafolet, F.; Martin, P.; Lacroix, J.-C. Electrografted Monolayer Based on a Naphthalene Diimide–Ruthenium Terpyridine Complex Dyad: Efficient Creation of Large-Area Molecular Junctions with High Current Densities. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (80), 10997–11000. <https://doi.org/10.1039/C7CC04972B>.
- (17) Nguyen, Q. V.; Martin, P.; Frath, D.; Della Rocca, M. L.; Lafolet, F.; Bellinck, S.; Lafarge, P.; Lacroix, J.-C. Highly Efficient Long-Range Electron Transport in a Viologen-Based Molecular Junction. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (32), 10131–10134. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05589>.
- (18) Bastide, M.; Frath, D.; Gam-Derouich, S.; Lacroix, J.-C. Electrochemical and Plasmon-Induced Grafting of n-Dopable π -Conjugated Oligomers. *ChemElectroChem* **2021**, *8* (13), 2512–2518. <https://doi.org/10.1002/celec.202100563>.
- (19) Sun, X.; Frath, D.; Lafolet, F.; Lacroix, J.-C. Supramolecular Networks and Wires Dominated by Intermolecular BiEDOT Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (39), 22760–22766. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b07325>.
- (20) Hnid, I.; Sun, X.; Frath, D.; Lafolet, F.; Lacroix, J.-C. Multi-Functional Switches of Ditopic Ligands with Azobenzene Central Bridges at a Molecular Scale. *Nanoscale* **2019**, *11* (47), 23042–23048. <https://doi.org/10.1039/C9NR06350A>.
- (21) Hnid, I.; Frath, D.; Lafolet, F.; Sun, X.; Lacroix, J.-C. Highly Efficient Photoswitch in Diarylethene-Based Molecular Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (17), 7732–7736. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01213>.

- (22) Hnid, I.; Liu, M.; Frath, D.; Belynck, S.; Lafolet, F.; Sun, X.; Lacroix, J.-C. Unprecedented ON/OFF Ratios in Photoactive Diarylethene-Bisthiénylbenzene Molecular Junctions. *Nano Lett.* **2021**, *21* (18), 7555–7560. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01983>.
- (23) Hnid, I.; Liu, M.; Frath, D.; Belynck, S.; Lafolet, F.; Sun, X.; Lacroix, J.-C. Tuning ON/OFF Ratios in Diarylethene-Based Single- and Bilayer Molecular Junctions. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2022**, *11* (5), 055010. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ac6f22>.
- (24) Szaciłowski, K. Digital Information Processing in Molecular Systems. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (9), 3481–3548. <https://doi.org/10.1021/cr068403q>.
- (25) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4318–4440. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00680>.
- (26) Fahrenbach, A. C.; Warren, S. C.; Incorvati, J. T.; Avestro, A.-J.; Barnes, J. C.; Stoddart, J. F.; Grzybowski, B. A. Organic Switches for Surfaces and Devices. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (3), 331–348. <https://doi.org/10.1002/adma.201201912>.
- (27) Aznar, E.; Oroval, M.; Pascual, L.; Murguía, J. R.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F. Gated Materials for On-Command Release of Guest Molecules. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (2), 561–718. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00456>.
- (28) Niess, F.; Duplan, V.; Sauvage, J.-P. Molecular Muscles: From Species in Solution to Materials and Devices. *Chem. Lett.* **2014**, *43* (7), 964–974. <https://doi.org/10.1246/cl.140315>.
- (29) Erbas-Cakmak, S.; Leigh, D. A.; McTernan, C. T.; Nussbaumer, A. L. Artificial Molecular Machines. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (18), 10081–10206. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00146>.
- (30) Kassem, S.; van Leeuwen, T.; Lubbe, A. S.; Wilson, M. R.; Feringa, B. L.; Leigh, D. A. Artificial Molecular Motors. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (9), 2592–2621. <https://doi.org/10.1039/C7CS00245A>.
- (31) Sauvage, J.-P. From Chemical Topology to Molecular Machines (Nobel Lecture). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11080–11093. <https://doi.org/10.1002/anie.201702992>.
- (32) Stoddart, J. F. Mechanically Interlocked Molecules (MIMs)—Molecular Shuttles, Switches, and Machines (Nobel Lecture). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11094–11125. <https://doi.org/10.1002/anie.201703216>.
- (33) Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Motors (Nobel Lecture). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56* (37), 11060–11078. <https://doi.org/10.1002/anie.201702979>.
- (34) Kahlfuss, C.; Denis-Quanquin, S.; Calin, N.; Dumont, E.; Garavelli, M.; Royal, G.; Cobo, S.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Electron-Triggered Metamorphism in Porphyrin-Based Self-Assembled Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (46), 15234–15242. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09311>.
- (35) Holder, R. M.; Viete, D. R.; Brown, M.; Johnson, T. E. Metamorphism and the Evolution of Plate Tectonics. *Nature* **2019**, *572* (7769), 378–381. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1462-2>.
- (36) Bucher, C.; Duval, E.; Barbe, J.-M.; Verpeaux, J.-N.; Amatore, C.; Guillard, R. Synthesis, Characterization and X-Ray Crystal Structure of Cyclam Derivatives. Part III. Formation and Electrochemically Induced Isomerization of Copper Complexes of 1,8-Bis(N,N-Dimethylcarbamoylmethyl)-4,11-Dimethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane. *C. R. Acad. Sci. II C* **2000**, *3* (3), 211–222. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)00135-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)00135-3).
- (37) Bucher, C.; Duval, E.; Barbe, J.-M.; Verpeaux, J.-N.; Amatore, C.; Guillard, R.; Le Pape, L.; Latour, J.-M.; Dahaoui, S.; Lecomte, C. Synthesis, X-Ray Structure, Electrochemical, and EPR Studies of a Pentacoordinated Mn(II) Tetramethylcyclam Complex. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (22), 5722–5726. <https://doi.org/10.1021/ic001472h>.
- (38) Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Pécaut, J.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Thomas, F.; Torelli, S.; Ungureanu, M. Thermally and Electrochemically Induced Isomerization of a (Bis(Ferrocene)-cyclam)Copper(II) Complex. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (7), 2242–2252. <https://doi.org/10.1021/ic020632h>.
- (39) Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Pécaut, J.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Thomas, F. Redox-Triggered Molecular Movement in a Multicomponent Metal Complex in Solution and in the Solid State. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (13), 3777–3779. <https://doi.org/10.1021/ic049684s>.
- (40) Callegari, V.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Pécaut, J. Electrochemically Induced Motion in Copper Complexes of Tetraferrocene-Cyclam. *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9* (11), 758–763. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0688-0>.
- (41) Darbost, U.; Penin, V.; Jeanneau, E.; Felix, C.; Vocanson, F.; Bucher, C.; Royal, G.; Bonnamour, I. A Calixarene-Based Copper-Centered Redox Switch as a Data Storage Prototype. *Chem. Commun.* **2009**, No. 44, 6774–6776. <https://doi.org/10.1039/B907207A>.
- (42) Gasnier, A.; Bucher, C.; Moutet, J.-C.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Terech, P. Redox-Responsive Metallo-Supramolecular Polymers and Gels Containing Bis-Terpyridine Appended Cyclam Ligand. *Macromol. Symp.* **2011**, *304* (1), 87–92. <https://doi.org/10.1002/masy.201150612>.
- (43) Noel, S.; Ren, H.; Tu, T.; Jeanneau, E.; Félix, C.; Perret, F.; Vocanson, F.; Bucher, C.; Royal, G.; Bonnamour, I.; Darbost, U. Synthesis and Characterization of a Stable Copper (I) Calix[4]Dicyano-Diimidazole Complex. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53* (35), 4648–4650. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.06.065>.

- (44) Schmitt, A.; Collin, S.; Bucher, C.; Maurel, V.; Dutasta, J.-P.; Martinez, A. Synthesis and Physico-Chemical Properties of the First Water Soluble Cu(II)@hemicryptophane Complex. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (7), 2157–2161. <https://doi.org/10.1039/C4OB02085E>.
- (45) Kahlfuss, C.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Redox-Controlled Intramolecular Motions Triggered by π -Dimerization and Pimerization Processes. In *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*; Nishinaga, T., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2016.
- (46) Fuhrhop, J. H.; Wasser, P.; Riesner, D.; Mauzerall, D. Dimerization and .Pi.-Bonding of a Zinc Porphyrin Cation Radical. Thermodynamics and Fast Reaction Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (23), 7996–8001. <https://doi.org/10.1021/ja00778a011>.
- (47) Lü, J.-M.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. Stable (Long-Bonded) Dimers via the Quantitative Self-Association of Different Cationic, Anionic, and Uncharged π -Radicals: Structures, Energetics, and Optical Transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (40), 12161–12171. <https://doi.org/10.1021/ja0364928>.
- (48) Kochi, J. K.; Rathore, R.; Maguères, P. L. Stable Dimeric Aromatic Cation–Radicals. Structural and Spectral Characterization of Through-Space Charge Delocalization. *J. Org. Chem.* **2000**, *65* (21), 6826–6836. <https://doi.org/10.1021/jo000570h>.
- (49) Miller, L. L.; Mann, K. R. π -Dimers and π -Stacks in Solution and in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29* (9), 417–423. <https://doi.org/10.1021/ar9600446>.
- (50) Levillain, E.; Roncali, J. Structural Control of the Reversible Dimerization of π -Conjugated Oligomeric Cation Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (38), 8760–8765. <https://doi.org/10.1021/ja990777w>.
- (51) Nishinaga, T.; Komatsu, K. Persistent [Small Pi] Radical Cations: Self-Association and Its Steric Control in the Condensed Phase. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3* (4), 561–569. <https://doi.org/10.1039/B418872A>.
- (52) Hapiot, P.; Audebert, P.; Monnier, K.; Pernaut, J.-M.; Garcia, P. Electrochemical Evidence of .Pi.-Dimerization with Short Thiophene Oligomers. *Chem. Mater.* **1994**, *6* (9), 1549–1555. <https://doi.org/10.1021/cm00045a012>.
- (53) Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Tiozzo, C.; Wolowska, J.; Zacchini, S.; Zazzaroni, E. New Hybrid Semiconductor Materials Based on Viologen Salts of Bimetallic Fe–Pt and Fe–Au Carbonyl Clusters: First Structural Characterization of the Diradical π -Dimer of the Diethylviologen Monocation and EPR Evidence of Its Triplet State. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (23), 6544–6554. <https://doi.org/10.1002/chem.200700398>.
- (54) Monk, P. M. S. *The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine*; Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- (55) Masson, E.; Ling, X.; Joseph, R.; Kyeremeh-Mensah, L.; Lu, X. Cucurbituril Chemistry: A Tale of Supramolecular Success. *RSC Adv.* **2012**, *2* (4), 1213–1247. <https://doi.org/10.1039/C1RA00768H>.
- (56) Park, J. W.; Choi, N. H.; Kim, J. H. Facile Dimerization of Viologen Radical Cations Covalently Bonded to β -Cyclodextrin and Suppression of the Dimerization by β -Cyclodextrin and Amphiphiles. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (2), 769–774. <https://doi.org/10.1021/jp9520308>.
- (57) Trabolsi, A.; Khashab, N.; Fahrenbach, A. C.; Friedman, D. C.; Colvin, M. T.; Cotí, K. K.; Benítez, D.; Tkatchouk, E.; Olsen, J.-C.; Belowich, M. E.; Carmielli, R.; Khatib, H. A.; Goddard, W. A.; Wasielewski, M. R.; Stoddart, J. F. Radically Enhanced Molecular Recognition. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (1), 42–49. <https://doi.org/10.1038/nchem.479>.
- (58) Kannappan, R.; Bucher, C.; Saint-Aman, E.; Moutet, J.-C.; Milet, A.; Oltean, M.; Metay, E.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M.; Chaix, C. Viologen-Based Redox-Switchable Anion-Binding Receptors. *New J. Chem.* **2010**, *34* (7), 1373–1386. <https://doi.org/10.1039/B9NJ00757A>.
- (59) Iordache, A.; Oltean, M.; Milet, A.; Thomas, F.; Baptiste, B.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Redox Control of Rotary Motions in Ferrocene-Based Elemental Ball Bearings. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (5), 2653–2671. <https://doi.org/10.1021/ja209766e>.
- (60) Iordache, A.; Kannappan, R.; Metay, E.; Duclos, M.-C.; Pellet-Rostaing, S.; Lemaire, M.; Milet, A.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Redox Control of Molecular Motions in Bipyridinium Appended Calixarenes. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (26), 4383–4389. <https://doi.org/10.1039/C3OB40356D>.
- (61) Kahlfuss, C.; Métay, E.; Duclos, M.-C.; Lemaire, M.; Oltean, M.; Milet, A.; Saint-Aman, É.; Bucher, C. Reversible Dimerization of Viologen Radicals Covalently Linked to a Calixarene Platform: Experimental and Theoretical Aspects. *C. R. Chimie* **2014**, *17* (6), 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.006>.
- (62) Kahlfuss, C.; Métay, E.; Duclos, M.-C.; Lemaire, M.; Milet, A.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Chemically and Electrochemically Triggered Assembly of Viologen Radicals: Towards Multiaddressable Molecular Switches. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21* (5), 2090–2106. <https://doi.org/10.1002/chem.201405157>.
- (63) Kahlfuss, C.; Milet, A.; Wytko, J.; Weiss, J.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Hydrogen-Bond Controlled π -Dimerization in Viologen-Appended Calixarenes: Revealing a Subtle Balance of Weak Interactions. *Org. Lett.* **2015**, *17* (16), 4058–4061. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01982>.
- (64) Iordache, A.; Retegan, M.; Thomas, F.; Royal, G.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Redox-Responsive Porphyrin-Based Molecular Tweezers. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18* (25), 7648–7653. <https://doi.org/10.1002/chem.201200842>.
- (65) Huo, Z.; Gisselbrecht, J.-P.; Farha, R.; Goldmann, M.; Saint-Aman, E.; Bucher, C.; Ruhlmann, L. Alternating Electro-Copolymerization of Zinc- β -Octaethylporphyrin with a Flexible Bipyridinium. *Electrochim. Acta* **2014**, *122*, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.058>.

- (66) Al Shehimi, S.; Baydoun, O.; Denis-Quanquin, S.; Mulatier, J.-C.; Khrouz, L.; Frath, D.; Dumont, É.; Murugesu, M.; Chevallier, F.; Bucher, C. Ni-Centered Coordination-Induced Spin-State Switching Triggered by Electrical Stimulation. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (39), 17955–17965. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c07196>.
- (67) Takai, A.; Yasuda, T.; Ishizuka, T.; Kojima, T.; Takeuchi, M. A Directly Linked Ferrocene–Naphthalenediimide Conjugate: Precise Control of Stacking Structures of π -Systems by Redox Stimuli. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (35), 9167–9171. <https://doi.org/10.1002/anie.201302587>.
- (68) Kumai, R.; Ozawa, K.; Ono, G.; Tachikawa, T.; Izuoka, A.; Sugawara, T. Characteristics of Molecular-Based Conductors Prepared by Twin Donors with a Hydrogen-Bonded Counter Ion System. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *255* (1), 17–26. <https://doi.org/10.1080/10587259408029772>.
- (69) Casado, J.; Takimiya, K.; Otsubo, T.; Ramírez, F. J.; Quirante, J. J.; Ortiz, R. P.; Gonzalez, S. R.; Oliva, M. M.; Lopez Navarrete, J. T. Raman Spectroscopy Shows Interchain through Space Charge Delocalization in a Mixed Valence Oligothiophene Cation and in Its π -Dimeric Biradicaloid Dication. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14028–14029.
- (70) Leblanc, N.; Mercier, N.; Toma, O.; Kassiba, A. H.; Zorina, L.; Auban-Senzier, P.; Pasquier, C. Unprecedented Stacking of MV²⁺ Dications and MV^{•+} Radical Cations in the Mixed-Valence Viologen Salt (MV)₂(BF₄)₃ (MV = Methylviologen). *Chem. Commun.* **2013**, *49* (87), 10272–10274. <https://doi.org/10.1039/C3CC45690K>.
- (71) Barnes, J. C.; Fahrenbach, A. C.; Cao, D.; Dyar, S. M.; Frasconi, M.; Giesener, M. A.; Benítez, D.; Tkatchouk, E.; Chernyashevskyy, O.; Shin, W. H.; Li, H.; Sampath, S.; Stern, C. L.; Sarjeant, A. A.; Hartlieb, K. J.; Liu, Z.; Carmieli, R.; Botros, Y. Y.; Choi, J. W.; Slawin, A. M. Z.; Ketterson, J. B.; Wasielewski, M. R.; Goddard, W. A.; Stoddart, J. F. A Radically Configurable Six-State Compound. *Science* **2013**, *339* (6118), 429–433. <https://doi.org/10.1126/science.1228429>.
- (72) Chowdhury, S.; Nassar, Y.; Guy, L.; Frath, D.; Chevallier, F.; Dumont, E.; Ramos, A. P.; Demets, G. J.-F.; Bucher, C. Photo/Redox-Responsive 2D-Supramolecular Assembly Involving Cucurbit[8]Urils and a Star-Shaped Porphyrin Tecton. *Electrochim. Acta* **2019**, *316*, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.077>.
- (73) Chowdhury, S.; Hennequin, P.; Cala, O.; Denis-Quanquin, S.; Saint-Aman, É.; Frath, D.; Chevallier, F.; Bucher, C. Redox-Responsive 1D-Assembly Built from Cucurbit[8]Urils and a Water-Soluble Metalloporphyrin-Based Tecton. *J. Porphy. Phthalocyanines* **2023**, *27* (07n10), 1475–1488. <https://doi.org/10.1142/S1088424623501146>.
- (74) Kahlfuss, C.; Gibaud, T.; Denis-Quanquin, S.; Chowdhury, S.; Royal, G.; Chevallier, F.; Saint-Aman, E.; Bucher, C. Redox-Induced Molecular Metamorphism Promoting a Sol/Gel Phase Transition in a Viologen-Based Coordination Polymer. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24* (49), 13009–13019. <https://doi.org/10.1002/chem.201802334>.
- (75) Chowdhury, S.; Reynard-Feytis, Q.; Roizard, C.; Frath, D.; Chevallier, F.; Bucher, C.; Gibaud, T. Light-Controlled Aggregation and Gelation of Viologen-Based Coordination Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (43), 12063–12071. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06090>.
- (76) Roizard, C.; Andrieux, V.; Al Shehimi, S.; Chowdhury, S.; Reynard-Feytis, Q.; Kahlfuss, C.; Saint-Aman, E.; Chevallier, F.; Bucher, C.; Gibaud, T.; Frath, D. Photoredox Processes in the Aggregation and Gelation of Electron-Responsive Supramolecular Polymers Based on Viologen. *ECS Adv.* **2022**, *1* (2), 020502. <https://doi.org/10.1149/2754-2734/ac6ad4>.
- (77) Andrieux, V.; Gibaud, T.; Bauland, J.; Divoux, T.; Manneville, S.; Guy, S.; Bensalah-Ledoux, A.; Guy, L.; Chevallier, F.; Frath, D.; Bucher, C. Chiral and Conductive Viologen-Based Supramolecular Gels Exhibiting Tunable Charge-Transfer Properties. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (11), 12764–12775. <https://doi.org/10.1039/D3TC02076B>.
- (78) Yiliu, L.; Ying, Y.; Jian, G.; Zhiqiang, W.; Xi, Z. Water-Soluble Supramolecular Polymerization Driven by Multiple Host-Stabilized Charge-Transfer Interactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49* (37), 6576–6579. <https://doi.org/10.1002/anie.201002415>.
- (79) Tanaka, H.; Inoue, Y.; Mori, T. Circularly Polarized Luminescence and Circular Dichroisms in Small Organic Molecules: Correlation between Excitation and Emission Dissymmetry Factors. *ChemPhotoChem* **2018**, *2* (5), 386–402. <https://doi.org/10.1002/cptc.201800015>.
- (80) Kumar, J.; Nakashima, T.; Kawai, T. Circularly Polarized Luminescence in Chiral Molecules and Supramolecular Assemblies. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (17), 3445–3452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b01452>.
- (81) Arrico, L.; Di Bari, L.; Zinna, F. Quantifying the Overall Efficiency of Circularly Polarized Emitters. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27* (9), 2920–2934. <https://doi.org/10.1002/chem.202002791>.
- (82) Albano, G.; Pescitelli, G.; Di Bari, L. Chiroptical Properties in Thin Films of π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (18), 10145–10243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00195>.
- (83) Zhang, D.-W.; Li, M.; Chen, C.-F. Recent Advances in Circularly Polarized Electroluminescence Based on Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Rev.* **2020**, *49* (5), 1331–1343. <https://doi.org/10.1039/C9CS00680J>.

- (84) Han, J.; Guo, S.; Lu, H.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. Recent Progress on Circularly Polarized Luminescent Materials for Organic Optoelectronic Devices. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6* (17), 1800538. <https://doi.org/10.1002/adom.201800538>.
- (85) Yang, Y.; da Costa, R. C.; Fuchter, M. J.; Campbell, A. J. Circularly Polarized Light Detection by a Chiral Organic Semiconductor Transistor. *Nature Photon.* **2013**, *7* (8), 634–638. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.176>.
- (86) Sherson, J. F.; Krauter, H.; Olsson, R. K.; Julsgaard, B.; Hammerer, K.; Cirac, I.; Polzik, E. S. Quantum Teleportation between Light and Matter. *Nature* **2006**, *443* (7111), 557–560. <https://doi.org/10.1038/nature05136>.
- (87) Wagenknecht, C.; Li, C.-M.; Reingruber, A.; Bao, X.-H.; Goebel, A.; Chen, Y.-A.; Zhang, Q.; Chen, K.; Pan, J.-W. Experimental Demonstration of a Heralded Entanglement Source. *Nature Photon.* **2010**, *4* (8), 549–552. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.123>.
- (88) Hedges, M. P.; Longdell, J. J.; Li, Y.; Sellars, M. J. Efficient Quantum Memory for Light. *Nature* **2010**, *465* (7301), 1052–1056. <https://doi.org/10.1038/nature09081>.
- (89) Zinna, F.; Di Bari, L. Lanthanide Circularly Polarized Luminescence: Bases and Applications. *Chirality* **2015**, *27* (1), 1–13. <https://doi.org/10.1002/chir.22382>.
- (90) Maeda, H.; Brando, Y. Recent Progress in Research on Stimuli-Responsive Circularly Polarized Luminescence Based on π -Conjugated Molecules. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (10), 1967–1978. <https://doi.org/10.1351/pac-con-12-11-09>.
- (91) Ma, J.-L.; Peng, Q.; Zhao, C.-H. Circularly Polarized Luminescence Switching in Small Organic Molecules. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (68), 15441–15454. <https://doi.org/10.1002/chem.201903252>.
- (92) Zhao, T.; Han, J.; Duan, P.; Liu, M. New Perspectives to Trigger and Modulate Circularly Polarized Luminescence of Complex and Aggregated Systems: Energy Transfer, Photon Upconversion, Charge Transfer, and Organic Radical. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53* (7), 1279–1292. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00112>.
- (93) Jiménez, J.; Prieto-Montero, R.; Maroto, B. L.; Moreno, F.; Ortiz, M. J.; Oviden-Sánchez, A.; López-Arbeloa, I.; Martínez-Martínez, V.; de la Moya, S. Manipulating Charge-Transfer States in BODIPYs: A Model Strategy to Rapidly Develop Photodynamic Theragnostic Agents. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (3), 601–605. <https://doi.org/10.1002/chem.201904257>.
- (94) Maeda, C.; Suka, K.; Nagahata, K.; Takaishi, K.; Ema, T. Synthesis and Chiroptical Properties of Chiral Carbazole-Based BODIPYs. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26* (19), 4261–4268. <https://doi.org/10.1002/chem.201904954>.
- (95) Guy, L.; Mosser, M.; Pitrat, D.; Mulatier, J.-C.; Kukułka, M.; Srebro-Hooper, M.; Jeanneau, E.; Bensalah-Ledoux, A.; Baguenard, B.; Guy, S. Modulation of Chiroptical Properties in a Series of Helicene-like Compounds. *J. Org. Chem.* **2019**, *84* (17), 10870–10876. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01465>.
- (96) Jiménez, J.; Prieto-Montero, R.; Serrano, S.; Stachelek, P.; Rebollar, E.; Maroto, B. L.; Moreno, F.; Martínez-Martínez, V.; Pal, R.; García-Moreno, I.; de la Moya, S. BINOL Blocks as Accessible Triplet State Modulators in BODIPY Dyes. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (44), 6385–6388. <https://doi.org/10.1039/D2CC00991A>.
- (97) Tsuji, Y.; Kanno, N.; Goto, C.; Katao, S.; Okajima, Y.; Reine, P.; Imbrasas, P.; Reineke, S.; Shizu, K.; Nakashima, T.; Kaji, H.; Kawai, T.; Louis, M. A Binaphthalimide Motif as a Chiral Scaffold for Thermally Activated Delayed Fluorescence with Circularly Polarized Luminescence Activity. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (18), 5968–5978. <https://doi.org/10.1039/D3TC00316G>.
- (98) Willis, O. G.; Petri, F.; De Rosa, D. F.; Mandoli, A.; Pal, R.; Zinna, F.; Di Bari, L. Two-Photon Circularly Polarized Luminescence of Chiral Eu Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (46), 25170–25176. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c05957>.
- (99) Fleischmann, E.-K.; Zentel, R. Liquid-Crystalline Ordering as a Concept in Materials Science: From Semiconductors to Stimuli-Responsive Devices. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52* (34), 8810–8827. <https://doi.org/10.1002/anie.201300371>.
- (100) Bisoyi, H. K.; Li, Q. Light-Driven Liquid Crystalline Materials: From Photo-Induced Phase Transitions and Property Modulations to Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (24), 15089–15166. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00415>.
- (101) Kato, T.; Uchida, J.; Ichikawa, T.; Sakamoto, T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (16), 4355–4371. <https://doi.org/10.1002/anie.201711163>.
- (102) Goossens, K.; Lava, K.; Bielawski, C. W.; Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (8), 4643–4807. <https://doi.org/10.1021/cr400334b>.
- (103) Zhang, S.; Liu, S.; Zhang, Y.; Deng, Y. Photoinduced Isothermal Phase Transition of Ionic Liquid Crystals. *Chem. Asian J.* **2012**, *7* (9), 2004–2007. <https://doi.org/10.1002/asia.201200417>.
- (104) Yasuda, T.; Tanabe, K.; Tsuji, T.; Coti, K. K.; Aprahamian, I.; Stoddart, J. F.; Kato, T. A Redox-Switchable [2]Rotaxane in a Liquid-Crystalline State. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (8), 1224–1226. <https://doi.org/10.1039/B922088G>.
- (105) Beneduci, A.; Cospito, S.; La Deda, M.; Veltri, L.; Chidichimo, G. Electrofluorochromism in π -Conjugated Ionic Liquid Crystals. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3105.

- (106) Casella, G.; Causin, V.; Rastrelli, F.; Saielli, G. Ionic Liquid Crystals Based on Viologen Dimers: Tuning the Mesomorphism by Varying the Conformational Freedom of the Ionic Layer. *Liq. Cryst.* **2016**, *43* (9), 1161–1173. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1161852>.
- (107) Isla, H.; Srebro-Hooper, M.; Jean, M.; Vanthuyne, N.; Roisnel, T.; Lunkley, J. L.; Muller, G.; Williams, J. A. G.; Autschbach, J.; Crassous, J. Conformational Changes and Chiroptical Switching of Enantiopure Bis-Helicenic Terpyridine upon Zn²⁺ Binding. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (35), 5932–5935. <https://doi.org/10.1039/C6CC01748G>.
- (108) Homberg, A.; Brun, E.; Zinna, F.; Pascal, S.; Górecki, M.; Monnier, L.; Besnard, C.; Pescitelli, G.; Di Bari, L.; Lacour, J. Combined Reversible Switching of ECD and Quenching of CPL with Chiral Fluorescent Macrocycles. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (35), 7043–7052. <https://doi.org/10.1039/C8SC02935K>.
- (109) Takaishi, K.; Yasui, M.; Ema, T. Binaphthyl-Bipyridyl Cyclic Dyads as a Chiroptical Switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (16), 5334–5338. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b01860>.
- (110) Takaishi, K.; Iwachido, K.; Ema, T. Solvent-Induced Sign Inversion of Circularly Polarized Luminescence: Control of Excimer Chirality by Hydrogen Bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (4), 1774–1779. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b13184>.
- (111) Ito, S.; Ikeda, K.; Nakanishi, S.; Imai, Y.; Asami, M. Concentration-Dependent Circularly Polarized Luminescence (CPL) of Chiral N,N'-Dipyrenyldiamines: Sign-Inverted CPL Switching between Monomer and Excimer Regions under Retention of the Monomer Emission for Photoluminescence. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (47), 6323–6326. <https://doi.org/10.1039/C7CC01351E>.
- (112) Hashimoto, Y.; Nakashima, T.; Shimizu, D.; Kawai, T. Photoswitching of an Intramolecular Chiral Stack in a Helical Tetrathiazole. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (29), 5171–5174. <https://doi.org/10.1039/C6CC01277A>.
- (113) Juan, A.; Sun, H.; Qiao, J.; Guo, J. Near-Infrared Light-Controlled Circularly Polarized Luminescence of Self-Organized Emissive Helical Superstructures Assisted by Upconversion Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (88), 13649–13652. <https://doi.org/10.1039/D0CC05910B>.
- (114) Li, Z.; Lan, R.; Bao, J.; Hu, W.; Wang, M.; Zhang, L.; Yang, H. Tunable Circularly Polarized Luminescence with a High Dissymmetry Factor Emitted from Luminogen-Bonded and Electrically Controlled Polymer-Stabilized Cholesteric Liquid Crystals. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (6), 8490–8498. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24264>.
- (115) He, Y.; Zhang, S.; Bisoyi, H. K.; Qiao, J.; Chen, H.; Gao, J.; Guo, J.; Li, Q. Irradiation-Wavelength Directing Circularly Polarized Luminescence in Self-Organized Helical Superstructures Enabled by Hydrogen-Bonded Chiral Fluorescent Molecular Switches. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60* (52), 27158–27163. <https://doi.org/10.1002/anie.202111344>.
- (116) Higashi, T.; Shigemitsu, Y.; Sagara, T. Faradaic Phase Transition of Dibenzyl Viologen on an HOPG Electrode Surface Studied by In Situ Electrochemical STM and Electroreflectance Spectroscopy. *Langmuir* **2011**, *27* (22), 13910–13917. <https://doi.org/10.1021/la202746y>.
- (117) Huynh, T. M. T.; Phan, T. H.; Phillipson, R.; Volodine, A.; De Feyter, S. Doping of Graphene via Adlayer Formation of Electrochemically Reduced Dibenzyl Viologen. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10* (7), 2696–2702. <https://doi.org/10.1039/D1TC03142B>.
- (118) Moriyama, Y.; Matsuda, K.; Tanifuji, N.; Irie, S.; Irie, M. Electrochemical Cyclization/Cycloreversion Reactions of Diarylethenes. *Org. Lett.* **2005**, *7* (15), 3315–3318. <https://doi.org/10.1021/ol051149o>.
- (119) Lee, J.; Kwon, T.; Kim, E. Electropolymerization of an EDOT-Modified Diarylethene. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (2), 249–254. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.11.039>.
- (120) Baguenard, B.; Bensalah-Ledoux, A.; Guy, L.; Riobé, F.; Maury, O.; Guy, S. Theoretical and Experimental Analysis of Circularly Polarized Luminescence Spectrophotometers for Artifact-Free Measurements Using a Single CCD Camera. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 1065. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36782-9>.
- (121) Stachelek, P.; MacKenzie, L.; Parker, D.; Pal, R. Circularly Polarised Luminescence Laser Scanning Confocal Microscopy to Study Live Cell Chiral Molecular Interactions. *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 553. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28220-z>.
- (122) Martin, H. S.; Podolsky, K. A.; Devaraj, N. K. Probing the Role of Chirality in Phospholipid Membranes. *ChemBioChem* **2021**, *22* (22), 3148–3157. <https://doi.org/10.1002/cbic.202100232>.
- (123) Yasuhara, K.; Arakida, J.; Ravula, T.; Ramadugu, S. K.; Sahoo, B.; Kikuchi, J.; Ramamoorthy, A. Spontaneous Lipid Nanodisc Formation by Amphiphilic Polymethacrylate Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (51), 18657–18663. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10591>.
- (124) Tsukamoto, M.; Zappala, E.; Caputo, G. A.; Kikuchi, J.; Najarian, K.; Kuroda, K.; Yasuhara, K. Mechanistic Study of Membrane Disruption by Antimicrobial Methacrylate Random Copolymers by the Single Giant Vesicle Method. *Langmuir* **2021**, *37* (33), 9982–9995. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01047>.
- (125) Zhang, L.; Zhang, L.; Zhang, X.; Zhao, Y.; Fang, S.; You, J.; Chen, L. Responsive Fluorescent Probes for Cellular Microenvironment and Redox Small Biomolecules. *Trends Anal. Chem.* **2023**, *169*, 117377. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117377>.

Résumé

Les éléments clés du développement des nanosciences sont l'observation, la modification et le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique. Une stratégie proposée pour relever ces immenses défis consiste à développer des systèmes moléculaires ou supramoléculaires réactifs pour lesquels une réorganisation structurale est obtenue en réponse à une stimulation externe. Par analogie avec le terme utilisé en géologie, un tel comportement est appelé *métamorphisme*. Les systèmes qui subissent des changements structuraux conduisant à des modifications majeures des propriétés macroscopiques présentent un grand intérêt pour la capture et la libération contrôlées de molécules invitées, le développement de machines moléculaires et l'électronique moléculaire.

Nos efforts de recherche dans ce domaine nous ont amenés à nous concentrer sur les architectures moléculaires et supramoléculaires impliquant des viologènes (sels de 4,4'-bipyridinium) comme éléments de construction sensibles aux électrons. En particulier, nous avons développé différentes stratégies permettant d'exploiter la capacité des dérivés viologènes à former des π -dimères dans leur état réduit pour parvenir à un contrôle à distance de leur organisation au sein d'assemblages supramoléculaires. Parmi nos réalisations récentes, nous avons rapporté des transitions sol/gel déclenchées par une irradiation lumineuse ou une stimulation électrique. Nous envisageons également d'utiliser cette approche pour le développement de matériaux commutables basés sur des émetteurs à base de bore pour la luminescence à polarisation circulaire (CPL).

Abstract

The key elements in the development of nanoscience are to observe, modify and control matter at the nanoscale. One strategy proposed to meet these immense challenges is to develop responsive molecular or supramolecular systems for which a structural reorganization is obtained in response to an external stimulation. By analogy to the term used in geology, such a behavior is known as *metamorphism*. Systems that endure structural changes leading to major modification of macroscopic properties are of great interest for the controlled capture and release of guest molecules, the development of molecular machines and molecular electronics.

Our research efforts in this field have led us to focus on molecular and supramolecular architectures involving viologens (4,4'-bipyridinium salts) as key electron-responsive building elements. In particular, we have developed different strategies allowing to exploit the ability of viologen derivatives to form π -dimers in their reduced state to achieve a remote control over their organization within supramolecular assemblies. Among our recent achievements, we have reported sol/gel transitions triggered by light-irradiation or electrical stimulation. We are also aiming at using this approach for the development of switchable materials based on boron-based emitters for circularly polarized luminescence (CPL).