

Faculté des sciences

UCL

**Université
catholique
de Louvain**

Institute of Condensed Matter and Nanosciences

Molecules, Solids and Reactivity

**Insertion de molécules à propriétés
stimulables au sein d'une matrice
polyampholyte**

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences

Pierre-Loïc Jacquemin

Promoteurs

Prof. Michel Devillers (UCL) et Prof. Yann Garcia (UCL)

Jury :

Prof. Benjamin Elias

(Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve)

Prof. Michel Sliwa

(Université de Lille 1, Lille, France)

Prof. Johan Wouters

(Université de Namur, Namur)

Prof. Michel Devillers

(Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve ; promoteur)

Prof. Yann Garcia

(Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve ; promoteur)

Prof. Jean-François Gohy

(Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve ; président)

Les remerciements ne sont jamais une chose simple. En effet, durant toutes ces années d'études et ces cinq années de thèse, j'ai été amené à croiser un nombre impressionnant de personnes qui m'ont aidé, d'une façon ou d'une autre, à avancer dans mes études ou dans mes recherches. La difficulté, avec ces remerciements, est de pouvoir remercier tout le monde.

Je vais donc d'abord commencer par remercier mes deux promoteurs, le professeur Michel Devillers et le professeur Yann Garcia. Merci, monsieur Devillers, pour m'avoir donné la possibilité de rejoindre ce projet d'action concertée assez particulier mais riche en apprentissage. Merci de m'avoir donné le goût de la chimie inorganique au travers de vos cours de grande qualité. Merci, monsieur Garcia, pour m'avoir donné le goût de la chimie analytique, domaine de la chimie que j'affectionne particulièrement. Merci de m'avoir permis, lors de mon mémoire, de « jouer » avec des dérivés de la *N*-salicylidène aniline. Cette molécule est probablement, pour moi, le pivot de ces 6 dernières années. Merci à vous deux pour la patience, pour le soutien, pour les conseils, pour votre encadrement et vos corrections. Ça a été un honneur et un plaisir pour moi de faire une thèse dans vos laboratoires.

Je remercie également les différents membres du jury. Merci Michel Sliwa, pour votre expertise concernant la *N*-salicylidène aniline, et je dois avouer que même si, lors de la soutenance privée, l'exercice fut parfois déroutant, ce fut un plaisir et même très formateur. Merci Johan Wouters pour votre expertise concernant les structures cristallines, merci pour vos commentaires et votre disponibilité. Merci Benjamin Elias, pour les conseils que vous avez pu me donner lors du déroulement de ma thèse, des conseils concernant la chimie organique et la chimie du ruthénium (merci pour m'avoir sauvé pour

le complexe de bisterpyridine de ruthénium (II)). Et enfin, merci à Jean-François Gohy pour avoir accepté de diriger les débats. Merci aussi pour m'avoir donné des conseils concernant la chimie des polymères, qui m'était encore fort inconnue avant le début de cette thèse.

Je remercie aussi les membres de l'ARC que j'ai pu rejoindre, mes compagnons de « galère » : Colas, Benjamin, Élise, Élodie, François, Laure et Gijo ; et les « patrons » qui supervisaient nos recherches : Michel Devillers, Yann Garcia, Éric Gaigneaux, Jacqueline Marchand-Brynaert et Benjamin Elias. Cette fine équipe a permis la réalisation de quatre thèses dans différentes disciplines

Je remercie énormément mes parents et ma famille. Merci papa, merci maman de m'avoir permis de faire des études universitaires. Merci de m'avoir encouragé, motivé, soutenu pour que je continue encore plus loin. Merci d'avoir cru en moi alors que je rechignais souvent à faire les choses et que la lutte contre ma nature fainéante a été un long combat (que je pense avoir gagné). Merci à Greg et Claire-Anne, de même que ces deux petits bout de choux Arthur et Oscar, pour avoir écouté mes plaintes (nombreuses ?), et de m'avoir conseillé et supporté à Bruxelles. Merci à Charly pour m'avoir fait relativiser et de toujours avoir été curieux sur ce que je faisais (j'espère que j'ai réussi à être clair parfois). Merci à Claire et Christophe et vos deux magnifiques enfants Léa et Théo, vous avez toujours su trouver les mots pour me redonner le sourire, me faire rigoler ou m'apaiser.

Même si une thèse est souvent un travail solitaire, toujours dans son coin de labo ou dans son bureau reculé, il est impossible de surmonter cette épreuve seul. C'est pour cela que je remercie énormément les différents membres du

laboratoire de chimie inorganique. Merci à vous pour toutes ces pauses café et de midi à parler de choses et d'autres, plus légères que nos différents travaux respectifs. Merci aussi pour votre aide scientifique qui tombait toujours au bon moment. Un tout grand merci à Jacqueline, dont l'aide indispensable m'a permis un parcours presque sans encombre dans les méandres administratifs. Merci à Jeff pour son aide technique et ces innombrables conversations à propos de tout ou presque. Merci à Charly de m'avoir supporté depuis, pfiou, 2005, que ça soit pour les travaux de groupe, les laboratoires, les préparations de FRIA, les séances intensives de blocus,... même si tu m'as lâché pour un post-doc à Londres. Merci à Nath, pour m'avoir aussi énormément supporté, bon, j'avoue qu'on a du aussi un peu supporter ton humour (n'est-ce pas Claire ?). Un merci particulier et qui vient du cœur à Caroline, qui doit probablement être la personne qui doit supporter tous mes états d'âme plus que les autres. Je tiens aussi à remercier très chaleureusement mes amis, merci Emily et Lucas, sans votre soutien je ne pense pas que j'aurais réussi à arriver au bout de cette épreuve. Merci à Quentin, Camille, Aurore, Sonam, Jebediah. Merci à Antoine, merci à François, merci à tous.

Merci à vous pour être arrivé jusqu'à cette ligne, j'espère que vous arriverez aussi facilement à la fin des quelques centaines de pages qui suivent.

Résumé

L'intérêt des matériaux hybrides réside dans leur grande facilité à combiner plusieurs propriétés liées aux molécules invitées insérées au sein d'un même réseau hôte. Ce réseau hôte peut être d'origine inorganique (réseau SiO obtenu par la méthode sol-gel) ou organique (polymère, nanotubes de carbone,...) et le choix de l'origine est important pour les propriétés physiques du matériau fini (malléabilité, résistance thermique, disposition,...). L'utilisation d'un polymère favorise l'utilisation d'un milieu polaire ou apolaire et permet donc à une grande variété de molécules invitées d'être insérées au sein de la matrice.

Dans cette optique, une matrice polyampholyte zwitterionique a été sélectionnée dans le cadre de ce travail. Ce polymère, obtenu par polymérisation radicalaire entre la diallylamine substituée et l'acide maléique, présente l'avantage d'avoir une charge dépendante du pH, de présenter des zones lipophiles formées par les chaînes alkyles latérales et hydrophiles formées par les ponts H entre les fonctions acides, et d'être compatibles avec une majorité de solvants.

Des travaux précédents ont montré qu'il était possible d'insérer des sels inorganiques et des hétéropolyacides (HPA) au sein de la matrice. Dans cette continuité, nous avons étudié les possibilités d'insertion de différentes molécules aux propriétés optiques intéressantes telles que des anions organiques dérivés de la salicylidène aniline, connue pour ses propriétés de thermochromisme et de photochromisme, ainsi que des complexes inorganiques luminescents de ruthénium et d'euporium. Les propriétés structurales et optiques des différents matériaux ont été étudiées en détail afin de proposer un modèle d'insertion. Des molécules modèles ont aussi été synthétisées et cristallisées afin de vérifier ce modèle.

Les différentes séries de matériaux et les molécules modèles nous ont permis de répondre aux grandes questions fondamentales concernant le projet. Ces questions concernent la définition des voies de préparation de tels matériaux, la compréhension des mécanismes d'insertion et des interactions hôtes-invitées et enfin, voir dans quelle mesure la modulation des propriétés est possible d'influencer les propriétés des molécules invitées.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
I.1. Matériaux hybrides : définition	2
I.2. Méthodes de préparation	6
I.3. Choix des composés organiques et inorganiques	9
I.4. Matériaux hybrides préparés sur base des polymères.....	10
4.1. Préparation d'électrolytes solides et création de membranes pour les piles à combustibles.....	11
4.2. Cellules photovoltaïques	11
4.3. Séparation des gaz.....	12
4.4. Matériaux luminescents	13
I.5. Cadre du travail	14
5.1. Choix de la matrice polymère	15
5.1.1. Propriétés structurales	16
5.1.2. Modification de la charge	18
5.2. Choix des molécules invitées	19
5.2.1. Molécules organiques : dérivés de la <i>N</i> -salicylidène aniline	19
5.2.2. Complexes inorganiques de ruthénium et d'euporium	25
5.2.2.1. Les complexes de ruthénium.....	25
5.2.2.2. Les complexes d'euporium	29
5.3. Questions fondamentales	31
5.4. Méthodologie	32
CHAPITRE II : ÉTUDE DES MÉLANGES HOMOGÈNES PRÉPARÉS PAR L'INSERTION DE DÉRIVÉS <i>N</i>-SALICYLIDÈNE ANILINE AU SEIN DE LA MATRICE POLYMÈRE.....	35
II.1. Choix des molécules.....	36

1.1.	Matériaux hybrides sur base de molécules invitées photochromes	36
1.2.	Choix des molécules	38
II.2.	Préparation des matériaux hybrides.....	38
2.1.	Synthèse des sels sodiques des dérivés N-salicylidène anilinesulfonate .	38
2.2.	Préparation des mélanges	39
2.2.1.	Méthode classique	40
2.2.2.	Synthèse <i>in situ</i>	41
II.3.	Évolution des propriétés structurales.....	42
3.1.	Évolution des propriétés structurales des matériaux obtenus par la méthode classique	42
3.2.	Étude des propriétés structurales des matériaux obtenus par la synthèse <i>in situ</i>	47
II.4.	Étude des interactions par spectroscopie infrarouge.....	48
4.1.	Comparaison des spectres infrarouges entre 2Na et a2/CopoC₆H₂⁺ préparé par synthèse <i>in situ</i>	48
4.2.	Évolution des vibrations pour les matériaux préparés par la méthode classique.....	49
II.5.	Évolution des propriétés optiques.....	52
5.1.	Matériaux hybrides préparés par mélanges de solution	52
5.2.	Matériaux hybrides préparés par synthèse <i>in-situ</i>	55
II.6.	Discussion	59
II.7.	Conclusions	64
II.8.	Partie expérimentale	66
8.1.	Matériaux de départ	66
8.2.	Synthèse des dérivés salicylidène aniline sulfonate	66
8.3.	Mélanges polymère-molécule invitée	68
8.3.1.	Méthode I : mélanges	68
8.3.2.	Méthode II: synthèse <i>in situ</i>	68

**CHAPITRE III : PRÉPARATION DE MOLÉCULES MODÈLES SUR BASE
DES MÉLANGES OBTENUS PAR L'INSERTION DES DÉRIVÉS N-
SALICYLIDÈNE ANILINE 73**

III.1.	Introduction	74
III.2.	Synthèse et cristallisation des sels	75
2.1.	Synthèse	75
2.2.	Cristallisation	76
III.3.	Étude des propriétés structurales	76
3.1.	Structures cristallines des sels <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate	76
3.1.1.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de sodium (1).....	76
3.1.2.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de diallylammonium (2)	79
3.1.3.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de diallylhexylammonium (3).....	81
3.1.4.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de diallyldécylammonium (4).....	84
3.1.5.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de diallyldodécylammonium (5).....	87
3.1.6.	Structure cristalline du <i>N</i> -salicylidène <i>p</i> -aminobenzène-sulfonate de diallyloctadécylammonium (6)	89
III.4.	Propriétés optiques	90
4.1.	Observations qualitatives	91
4.2.	Analyse des spectres	92
4.2.1.	Mesures en réflectance diffuse (DRS).....	92
4.2.1.1.	Propriétés optiques de 1	93
4.2.1.2.	Propriétés optiques de 2	94
4.2.1.3.	Propriétés optiques des polymorphes de 3	95
4.2.1.4.	Propriétés optiques de 4 et 5	99
4.2.1.5.	Propriétés optiques de 6	103
4.2.2.	Fluorimétrie en phase solide.....	105

4.2.2.1.	Fluorimétrie de 1	106
4.2.2.2.	Fluorimétrie de 2	107
4.2.2.3.	Fluorimétrie de 3	108
4.2.2.4.	Fluorimétrie de 4	110
4.2.2.5.	Fluorimétrie de 5	111
4.2.2.6.	Fluorimétrie de 6	112
III.5.	Discussion	113
5.1.	Discussion sur les propriétés des sels.....	113
5.2.	Comparaison avec les mélanges polymère- <i>N</i> -salicylidène anilinesulfonate	123
III.6.	Conclusions	126
III.7.	Partie expérimentale	128
7.1.	Synthèse de <i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzène-sulfonate de sodium (1)..	128
7.2.	Synthèse des sels de <i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate avec un contre-ion diallylammonium substitué	128
7.2.1.	<i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate de diallylammonium (2)	129
7.2.2.	<i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate de diallyl-hexyl-ammonium (3)	130
7.2.3.	<i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate de diallyl-décyl-ammonium (4)	131
7.2.4.	<i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate de diallyl-dodécyl-ammonium (5)	132
7.2.5.	<i>N</i> -salicylidène <i>para</i> -aminobenzènesulfonate de diallyl-octadécyl-ammonium (6)	133
III.8.	Informations complémentaires	135
CHAPITRE IV : PRÉPARATION ET ÉTUDES DES MATÉRIAUX HYBRIDES OBTENUS PAR INSERTION DE COMPLEXES DE RUTHÉNIUM ET D'EUROPIUM AU SEIN DE LA MATRICE POLYMÈRE.....		139
IV.1.	Choix des molécules.....	140
1.1.	Les complexes de ruthénium.....	140
1.2.	Les complexes d'euporium	141

IV.2.	Synthèse des complexes	143
2.1.	Complexes de ruthénium.....	143
2.1.1.	Complexes avec ligands bidentés	143
2.1.2.	Complexe de Ruthénium terpyridine.....	144
2.2.	Complexes d'euporium	145
IV.3.	Propriétés des complexes	146
3.1.	Propriétés optiques	146
3.1.1.	Complexes de ruthénium.....	146
3.1.2.	Complexes d'euporium	149
3.2.	Propriétés structurales	151
3.3.	Spectres infrarouges.....	154
IV.4.	Étude des matériaux hybrides.....	156
4.1.	Préparation des matériaux hybrides	156
4.2.	Manipulations de contrôle.....	157
4.3.	Propriétés structurales et limite d'insertion.....	158
4.3.1.	Insertion des complexes au sein de la matrice CopoC₆H	158
4.3.2.	Insertion des complexes au sein de la matrice CopoC₁₂H	165
4.3.3.	Insertion des complexes au sein de la matrice CopoC₁₈H	170
4.4.	Influence sur les spectres infrarouge	174
4.5.	Modification des propriétés optiques	175
4.5.1.	Spectroscopie en réflectance diffuse (DRS).....	175
4.5.1.1.	Matériaux hybrides formés par l'insertion des complexes au sein de CopoC₆H	175
4.5.1.2.	Matériaux hybrides formés par l'insertion des complexes au sein de CopoC₁₂H et de CopoC₁₈H	181
4.5.2.	Fluorimétrie en phase solide.....	187
4.5.2.1.	Complexes de ruthénium	188
4.5.2.2.	Complexes d'euporium	203
IV.5.	Discussion	207
5.1.	Influence de la nature du complexe sur l'insertion sur les propriétés structurales	207

5.2.	Influence de l'insertion sur les propriétés optiques.....	213
IV.6.	Conclusions	217
IV.7.	Partie expérimentale	220
7.1.	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	220
7.2.	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$	221
7.3.	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$	221
7.4.	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$	222
7.5.	Synthèse de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$	223
7.5.1.	Étape 1 : synthèse de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$	223
7.5.2.	Étape 2 : synthèse de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$	224
7.6.	Synthèse de $\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$	225
7.7.	Synthèse de $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$	225
7.8.	Synthèse de $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$	225
7.9.	Préparation des matériaux hybrides	226
IV.8.	Figures supplémentaires	227
CHAPITRE V: DISCUSSION GÉNÉRALE, CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		235
V.1.	Discussion générale.....	236
1.1.	Définition des voies possibles de production et des conditions optimales d'obtention des matériaux hybrides	236
1.2.	Compréhension des mécanismes d'insertion	239
1.3.	Effet de l'insertion sur les propriétés des molécules invitées.....	246
V.2.	Conclusions générales	249
V.3.	Perspectives	250
ANNEXES.....		255
A.1.	Bibliographie	256
A.2.	Techniques d'analyses.....	270
2.1.	Analyse élémentaire	270
2.2.	Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	270
2.3.	Analyses RMN	270

2.4.	Diffraction des rayons X sur poudres (DRXP)	270
2.5.	Diffraction des rayons X sur monocristaux.....	271
2.7.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	272
2.8.	Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS)	272
2.11.	Fluorimétrie en phase solide	273
A.3.	Synthèse du polymère CopoC ₆ H	275
3.1.	Synthèse du monomère diallylhexylamine (MonoC₆H).....	275
3.2.	Synthèse du polymère CopoC₆H	276
3.2.1.	Purification	276
3.2.1.1.	Préparation du polymère sous forme sodique	276
3.2.1.2.	Préparation du polymère sous forme acide	276
A.4.	Liste des publications (2009-2014) :	278
A.5.	Liste des présentations (2009-2014).....	280

LISTE D'ABRÉVIATIONS

Méthodes et techniques

AE : Analyses élémentaires

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DRS : Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse

DRXP : Diffraction des rayons X sur poudres

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Composés, produits et solvants

NBB : Nano-building block

HPA : Hétéropolyacide

MeOH : Méthanol

EtOH : Éthanol

OLED : Diodes électroluminescentes organiques

LED : Diodes électroluminescentes

MLCT : Transfert de charge métal vers ligand

MC : Transfert de charge entre orbitales centrées sur le métal

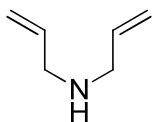
LC : Transfert de charge entre orbitales centrées sur le ligand

bpy : Bipyridine

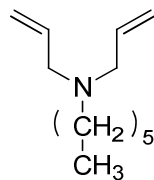
phen : Phénanthroline

terpy : Terpyridine

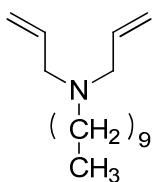
Liste des monomères diallylamine



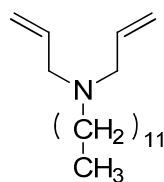
Diallylamine (**MonoC₀**)



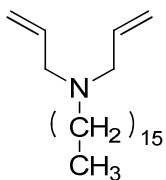
Diallylhexylamine (**MonoC₆**)



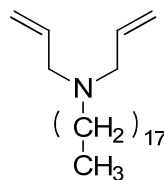
Diallyldécylamine (**MonoC₁₀**)



Diallyldodécylamine (**MonoC₁₂**)

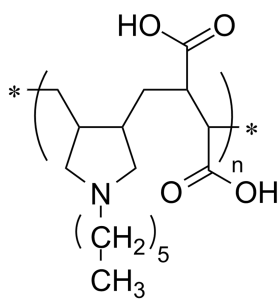


Diallylhexadécylamine (**MonoC₁₆**)

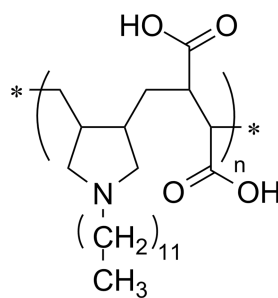


Diallyloctadécylamine (**MonoC₁₈**)

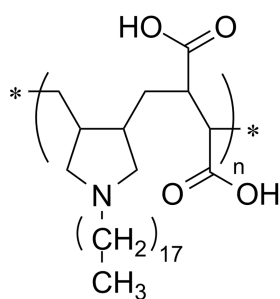
Liste des polymères



Acide poly(*N,N*-diallyl-*N*-hexylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₆H**)

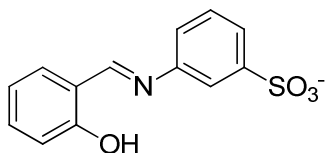


Acide poly(*N,N*-diallyl-*N*-dodecylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₁₂H**)

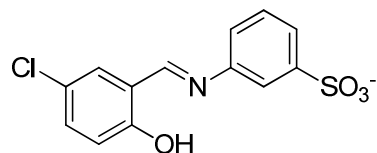


Acide poly(*N,N*-diallyl-*N*-octadecylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₁₈H**)

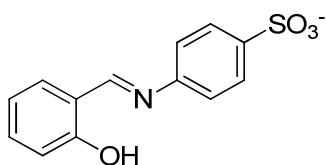
Liste des molécules invitées



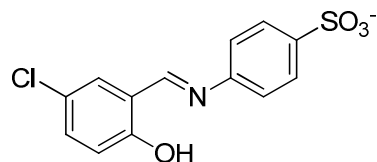
N-salicylidène-*méta*-anilinesulfonate
(a1)



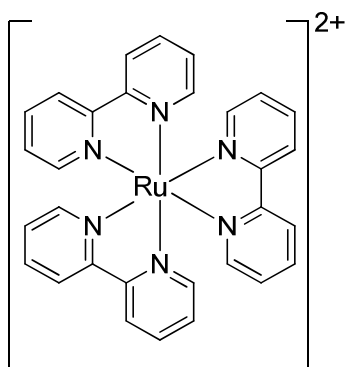
5-chlorosalicylidène-*méta*-anilinesulfonate (a2)



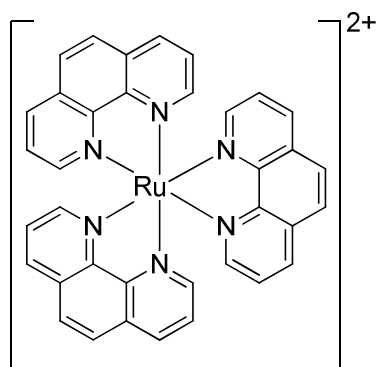
N-salicylidène-*para*-anilinesulfonate
(a3)



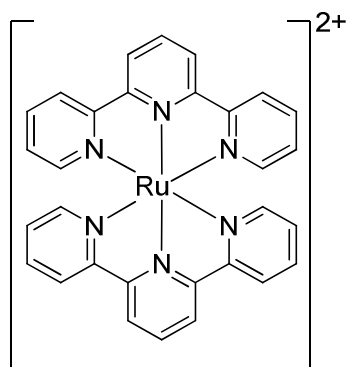
5-chlorosalicylidène-*para*-anilinesulfonate (a4)



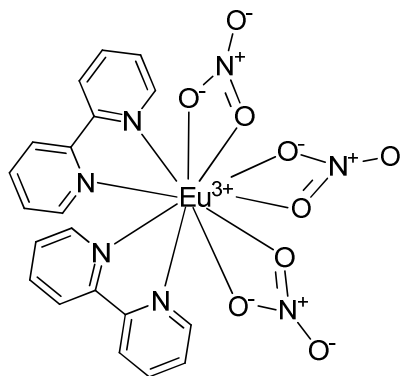
Tris(bipyridine)ruthénium (II)
([Ru(bpy)₃]²⁺)



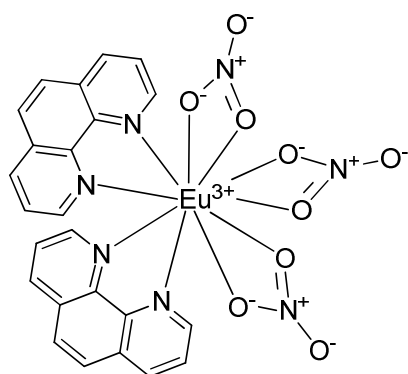
Tris(phénanthroline)ruthénium (II)
([Ru(phen)₃]²⁺)



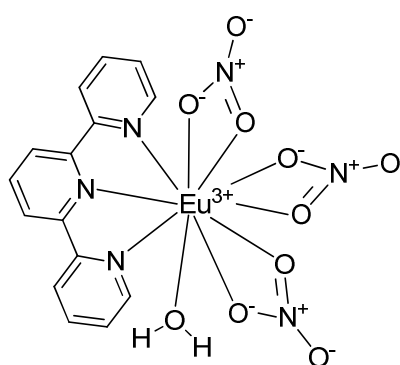
Bis(terpyridine)ruthénium (II)
 $([\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+})$



Bis(bipyridine)trinitratoeuropium
 (III)
 $(\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3)$



Trinitratobis(phénanthroline)europium
 (III) $(\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3)$



Monoaquatrinitratoterpyridine
 europium (III)
 $(\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O})$

Chapitre I : Introduction

La recherche et les applications industrielles ont été largement portées sur les matériaux composites depuis le XIX^e siècle avec la découverte des tissus imperméables (caoutchouc recouvrant des fibres de coton) et du béton armé. Les matériaux composites sont des assemblages de deux ou plusieurs composants non miscibles. Les différents composants vont chacun fournir leurs propriétés à l'ensemble qui sera utilisé dans toutes sortes d'applications telles que les fibres de verre et de carbone, les panneaux de bois contreplaqués,...

Les matériaux hybrides permettent d'améliorer l'assemblage au sein d'un même matériau en offrant une organisation à l'échelle moléculaire. Un matériau hybride permet le mélange de composés organiques et inorganiques au sein d'un matériau unique où les propriétés de chaque composant seront conservées et de nouvelles propriétés pourront apparaître grâce à un effet synergique [1]. Là où le matériau composite est un assemblage de matériaux ayant chacune une fonction différente, les matériaux hybrides permettent le mélange de plusieurs fonctions et pouvant mener à l'apparition de nouvelles.

I.1. Matériaux hybrides : définition

Les matériaux hybrides reprennent une grande famille de matériaux basés sur l'insertion d'une molécule invitée au sein d'une matrice hôte. Contrairement aux mélanges homogènes qui ne font aucune distinction entre l'origine de la matrice et celle des molécules invitées, pour qu'un matériau soit considéré comme hybride, il faut que chaque composant ait une origine différente, organique ou inorganique. Nous pouvons donc observer des matériaux formés par l'insertion de composés inorganiques au sein d'une matrice organique (OI) et des matériaux formés par l'insertion de composés organiques au sein d'une matrice inorganique (IO) [1][2].

L'intérêt pour ces matériaux a explosé dans les années 80 avec l'apparition des méthodes de chimie douce [3][4][5][6][7]. En effet, ces nouvelles méthodes, telles que la méthode Sol-Gel, ont permis la préparation de nouveaux matériaux dans des conditions beaucoup plus douces que précédemment. Cette méthode Sol-Gel permet, en effet, la combinaison de composés organiques et inorganiques à l'échelle nanométrique et à basse température en solution aqueuse ou organique au travers de l'assemblage de composés à l'état colloïdal (**Schéma I.1**) [8][9].

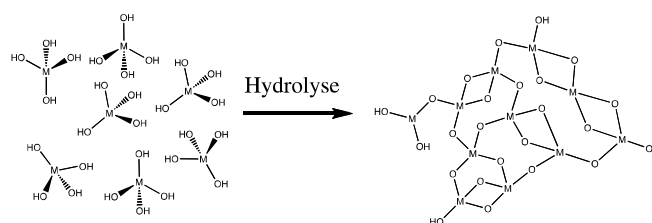


Schéma I.1 : représentation du procédé Sol-Gel

La préparation et l'utilisation de matériaux hybrides répond à un besoin de l'Homme à intégrer les propriétés de plusieurs composants différents au sein d'un seul et unique matériau. Les matériaux les plus simples permettront de combiner la haute résistance mécanique d'une matrice silicate avec, par exemple, les propriétés optiques de chromophores organiques.

L'idée derrière la combinaison à l'échelle moléculaire est de copier ce qui est observé dans la nature au sein de matériaux tels que les os et la nacre. Cette dernière montre la remarquable combinaison à l'échelle nanoscopique de composés organiques et inorganiques permettant de trouver un bon compromis entre plusieurs propriétés ou fonctions (**Figure I.1**).

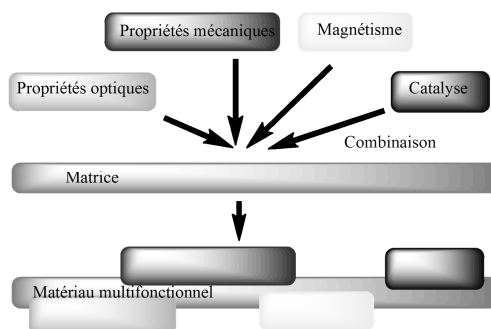


Figure I.1 : Combinaison et multifonctionnalité

Les matériaux hybrides ne sont pas de simples mélanges physiques de leurs composantes organiques et inorganiques mais doivent répondre à certains critères. Ils peuvent être séparés en deux types : ce sont soit des systèmes homogènes dérivés de monomères et dont les composants organiques et inorganiques sont miscibles ou des systèmes hétérogènes où au moins un des composants à des dimensions de l'ordre de plusieurs Å jusqu'à plusieurs nanomètres (principalement le support) (**Figure I.2**) [10].

Cette grande variété de matériaux est séparée en deux classes distinctes [9][11]. (**Figure I.3**) :

- Les matériaux de classe I regroupe tous les matériaux hybrides formés par des interactions faibles entre la molécule invitée et la matrice hôte. Ces interactions sont principalement des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes.
- Les matériaux de classe II représentent tous les matériaux où les composants sont en interactions fortes les uns avec les autres (liaisons covalentes et ioniques).

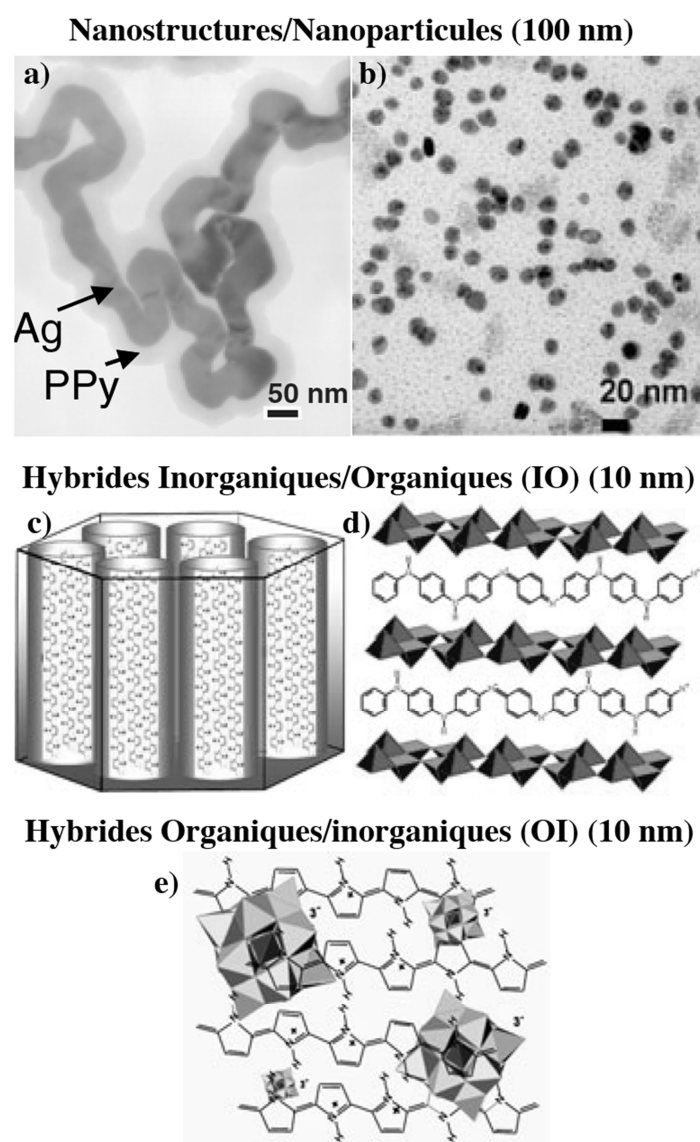


Figure 1.2 : Exemples de matériaux hybrides classés par taille : a) Nanostructure Ag-PPy [12] ; b) Nanoparticules d'Ag dans une matrice d'Agar [13] ; c) PPy au sein de SiO₂ mésoporeux [1] ; d) PAni-V₂O₅ [14] ; e) HPA dans matrice PPy [15]

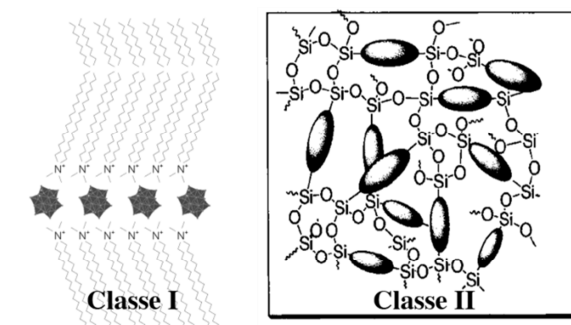


Figure I.3 : exemples de matériaux hybrides de Classe I : Polyoxométalates insérés au sein de films Langmuir-Blodgett [16] ; et de Classe II : Polysesquioxane contenant des espaceurs organiques [17]

Le champ d'application de ces matériaux est vaste et varié. Ils peuvent mener à l'obtention de membranes intelligentes, de senseurs médicaux, de matériaux bioactifs, de composants pour piles à combustible ou même des cellules photovoltaïques.

I.2. Méthodes de préparation

En fonction du type de matériau désiré et du choix de la matrice, il existe plusieurs méthodes de préparation. La méthode choisie, en plus d'être adaptée aux molécules, va fournir des propriétés structurales intéressantes au matériau final.

On pourra donc définir plusieurs méthodes telles que la méthode sol-gel [8][9] (chemin A), l'assemblage et la dispersion [18][19] (chemin B), l'auto-assemblage [20] (chemin C) et synthèse intégrative [21][22] (chemin D) (**Figure I.4**).

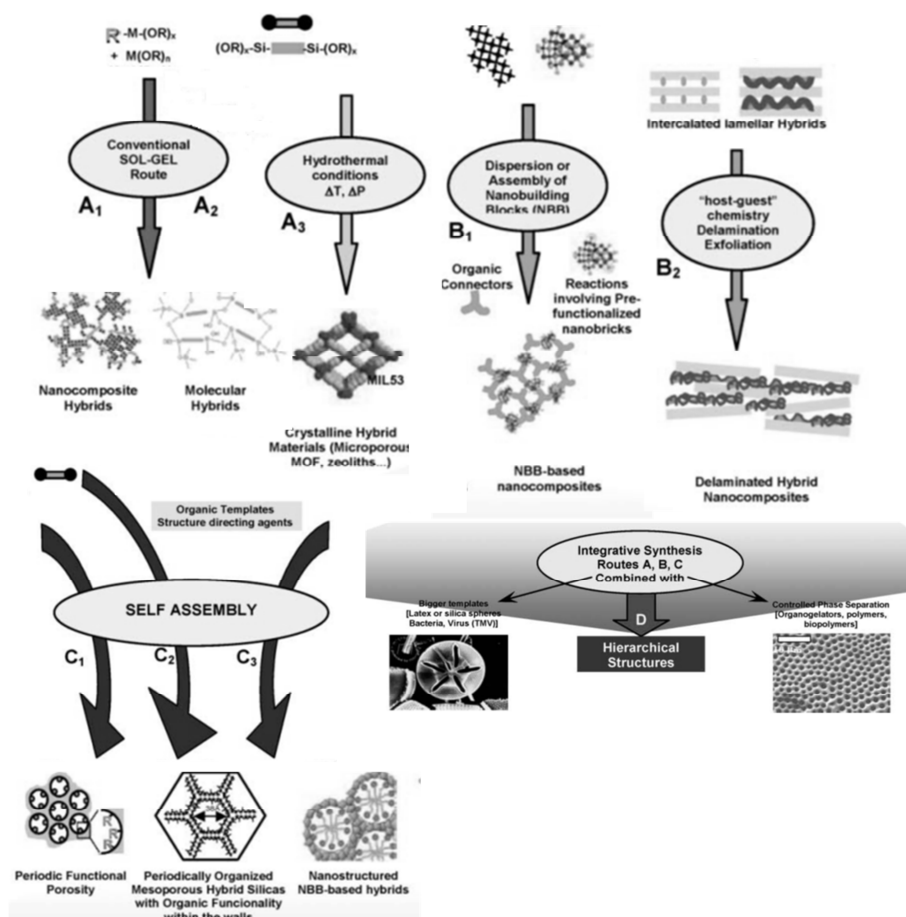


Figure I.4 : Vue d'ensemble des méthodes de préparation de matériaux hybrides [10]

Dans le cadre de notre travail, seule la méthode des assemblages et de la dispersion de nano-building blocks (NBB) est utilisée (Chemin B sur la **Figure I.4**) [20]. Cette méthode consiste en la mise en commun de plusieurs objets bien définis qui garderont leur intégrité au sein du matériau final (**Figure I.5**). Ces NBB peuvent être d'origines très différentes mais sont principalement des clusters métalliques, des nanoparticules fonctionnalisées ou des composés lamellaires (argiles, polymères,...) [1][23][24].

L'utilisation de composés « pré »-condensés présente plusieurs avantages par rapport à la méthode sol-gel : ils présentent une plus faible réactivité que les alcoxydes métalliques face à l'hydrolyse ou les attaques nucléophiles ; et comme les NBB sont des entités bien définies qui garderont leur intégrité après la préparation des matériaux hybrides, ce qui facilite leur caractérisation.

Étant donné la grande variété de NBB possibles et d'espaces organiques disponibles, une très large variété de matériaux hybrides est possible. La combinaison des NBB n'étant pas limitée, il est aussi possible de « construire » des matériaux hybrides étape par étape.

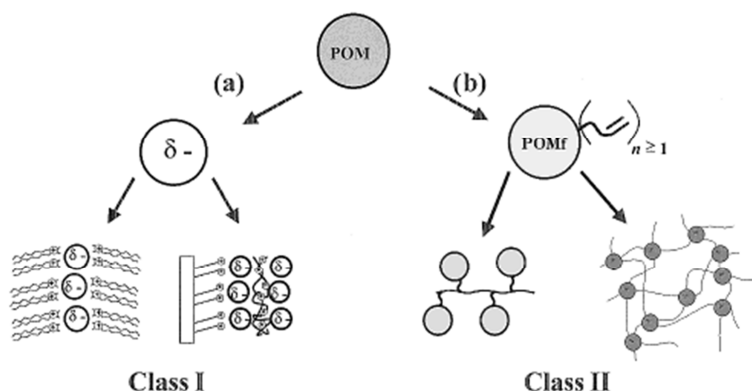


Figure I.5 : Préparation de matériaux hybrides au départ de polyoxométalates (POM) : a) Insertion dans une matrice organique grâce à des interactions électrostatiques (Classe I) ; b) Préparation d'une matrice après fonctionnalisation préalable des POMs [23]

Le chemin C correspond à une extension de l'assemblage de NBB. L'auto-assemblage correspond à une organisation plus importante du matériau au travers de la croissance d'un réseau organique ou inorganique grâce à l'utilisation de surfactants [23][25][26]. Cette méthode permet la préparation

d'un réseau mésoporeux possédant des propriétés liées aux molécules insérées.

I.3. Choix des composés organiques et inorganiques

Le choix de la matrice est très important car c'est elle qui donnera au matériau sa résistance, ses propriétés mécaniques, son hydrophobicité et qui aidera à sa mise en place. Étant donné la nature des matériaux hybrides, les propriétés physiques des matrices seront importantes pour prédire le type d'insertion qui aura lieu mais aussi, celles-ci pourront être modifiées ou renforcées par l'interaction hôte-invité (**Tableau I.1**) [9][27].

Les composés inorganiques peuvent jouer plusieurs rôles. Ils peuvent servir à améliorer les propriétés mécaniques et la stabilité thermique (T° stabilité > 350°C), et à moduler l'indice de réfraction [21]. Ils présentent une forte densité et une dureté bien supérieure aux composés organiques. Le nombre important d'interaction ioniques et iono-covalentes leur permet une organisation des matériaux sous forme d'un réseau poreux interconnecté permettant leur utilisation dans de nombreux domaines tels que la catalyse hétérogène ou les senseurs.

Les matériaux organiques présentent une plus grande malléabilité que les composés inorganiques, ils permettent de modifier les propriétés mécaniques du matériau et la production de films ou de fibres [11][28][29]. Ils présentent par contre une plus faible température de dégradation (inférieure 350°C) [30]. Le caractère hydrophobe des composés organiques est facilement modifiable et donne accès à des composés hydrophiles, lipophiles ou présentant les deux caractéristiques (amphiphiles) [31][32]. Ces molécules possèdent aussi de nombreuses propriétés intéressantes tels que des propriétés optiques (luminescence, photochromisme,...), des sites de

reconnaissance spécifiques pour la catalyse homogène, et peuvent être isolants.

Tableau I.1 : différences de propriétés majeures entre les matrices organiques et inorganiques

Propriétés	Matrices organiques	Matrices inorganiques
Nature des liaisons	- Covalentes (C-C) - Van der Waals - Ponts H	- Ioniques - Covalentes
T° Stabilité	- < 350°C	- > 350°C
Propriétés mécaniques	- Élastique - Plasticité - Caoutchouteuse	- Dur - Dense - Fragile
Propriétés électroniques	- Isolant - Redox	- Semi-conducteur - Magnétisme - Redox
Hydrophobicité	- Hydrophobe - Hydrophile - Amphiphile	- Hydrophobe
Mise en place du matériau	- Films minces - Moulage - Fibres	- Revêtement - Monolithes - Poudres

I.4. Matériaux hybrides préparés sur base des polymères

Les matrices polymères sont d'un grand intérêt parce qu'elles permettent la préparation de matériaux plus faciles à mettre en place et présentant une perméabilité plus sélective que les matrices inorganiques. Elles sont largement utilisées au sein d'application nécessitant des revêtements ou dans le cas de membranes.

4.1. Préparation d'électrolytes solides et création de membranes pour les piles à combustibles

Les matériaux solides électrolytes polymériques sont d'un intérêt majeur pour énormément d'applications dans le milieu des batteries et notamment pour l'électronique moderne. L'avantage de tels matériaux est qu'ils permettent le déplacement des ions tout en évitant la présence de solvant tout en ayant une grande malléabilité de par leur nature de plastique.

L'addition d'additifs tels que des acides de Brönsted au sein de matrices polymériques permet de leur donner une plus grande résistance thermique. L'utilisation, notamment, d'hétéropolyacides (HPA) permet encore plus d'améliorer la résistance thermique des membranes et leur assure une plus grande résistance physique. Étant donné le pouvoir iono-conducteur des HPA, les propriétés de tels matériaux sont améliorées [33][34][35]. Une dernière piste concernant l'amélioration de la résistance thermique de ces composés passe par le dopage de matrices polyvinylalcool (PVA) par l'addition de SiO₂ et l'insertion de HPA [36]. Ces matériaux sont souvent préparés en utilisant le chemin B. Les sels sont dissous dans la matrice polymère, celle-ci étant considéré comme un NBB.

4.2. Cellules photovoltaïques

Toujours dans le cadre de la réponse aux besoins énergétiques, les cellules photovoltaïques ont un intérêt immense dans la recherche. Bien qu'historiquement préparés sur base de semi-conducteurs inorganiques, l'utilisation de matériaux hybrides permettrait d'améliorer le rendement de telles cellules et faciliterait leur mise en place [37].

L'utilisation d'une matrice polymère organique pour la dispersion de semi-conducteurs inorganiques est d'un intérêt majeur [38]. En effet, combiner les

propriétés d'absorption et le caractère semi-conducteur des nanoparticules inorganiques avec les propriétés physiques d'une matrice organique facilite leur mise en place et réduit grandement les coûts de production. L'utilisation de sensibilisateurs organiques permet même d'augmenter l'efficacité de la conversion de la lumière en électricité. L'utilisation d'un polymère conducteur ou d'une combinaison de polymères conducteurs [39] voit aussi ici son potentiel pour former des systèmes simples et complets pour la production et le transport d'électricité.

La dispersion de nano-cristaux inorganiques semi-conducteurs en surface d'un polymère semi-conducteur, au travers de la formation d'hétérojonction, offre une bonne alternative aux systèmes existant [37]. En effet, l'utilisation de nano-cristaux photo actifs tels que CdSe, CuInS₂, CdS ou PbS, dispersés sur du poly(3-hexylthiophène) (P3HT) ou un mélange poly(3-4-éthylène-dioxythiophène) : acide poly(styrène sulfonique) (PEDOT : PSS), connu pour être un semi-conducteur de type p, permet d'obtenir une conversion de la lumière en électricité, certes moins efficace, mais sur des matériaux plus faciles à adapter au support, la matrice polymère assurant une plus grande flexibilité que les substrats conducteurs traditionnels inorganiques.

4.3. Séparation des gaz

Les matrices polymères organiques ont un avantage par rapport aux matrices inorganiques pour la séparation des gaz. En effet, celles-ci sont partiellement perméables et permettent, au travers de modification ou d'hybridation, d'être sélectives. Par exemple, l'insertion de CsF au sein d'une matrice PDMAEMA-PEGMEMA [29][40] permet de séparer le CO₂ d'un mélange de gaz légers (CH₄, N₂, H₂) présents au sein du gaz naturel, le sel inorganique permettant d'améliorer les performances du polymère de départ, améliorant le rendement de la séparation par un facteur 3. L'utilisation de

zéolithes hybrides organique-inorganique permet aussi de contrôler l'absorption et la séparation des gaz au travers du contrôle de la taille des pores (des pores de la taille de 3,5 Å favorise la séparation du CO₂ d'un mélange de gaz à température ambiante) [41].

D'autres exemples, tels que la préparation de MOF sur base de lanthanides, permettent d'autres séparations telles que l'extraction des alcools légers (MeOH et EtOH) de même que la séparation de CO₂ d'un mélange gazeux à température ambiante [42]. La présence d'ultra micropores de dipôles locaux au sein de Ce(BTB)(H₂O) (BTB = 1,3,5-benzène-tribenzoate) permet à ces composés des applications telles que la purification du gaz naturel et la purification de l'isopropanol.

4.4. Matériaux luminescents

Les matériaux luminescents, qui peuvent aussi servir de sonde ou de capteurs, présentent un grand nombre d'applications, particulièrement dans l'affichage, les OLEDs, les amplificateurs de lumière,... [39][43][44][45]. La préparation de matériaux hybrides facilite leur utilisation et permet aussi la modulation des propriétés optiques au travers d'une amélioration de leur luminescence. L'insertion d'un complexe de lanthanide au sein d'une matrice hybride permet de renforcer sa stabilité thermique et ses propriétés mécaniques. Toute une gamme de méthodologies est disponible pour la préparation de tels matériaux dont le choix principal est dirigé par l'utilisation désirée du matériau hybride.

L'insertion de lanthanides au sein d'une matrice poly(vinyle chlorure) ou polyéthylène permet sa mise sous forme de films minces [46]. Les complexes d'euporium sont insérés dans la matrice polymère et après préparation de films minces, ces LED seront utilisées comme revêtement de

serre. Ils vont permettre la luminescence dans le rouge qui va stimuler la photosynthèse et donc la croissance des plantes [47]. Ils sont aussi utilisés comme encre anti-contrefaçon pour billet de banque [48] ou encore comme revêtement de cellules photovoltaïques pour améliorer le rendement énergétique [49].

La préparation de verres contenant des lanthanides par la méthode sol-gel permet la préparation de matériaux rigides et transparents qui passent outre les faibles capacités d'absorption de ces molécules. Des verres de zirconium contenant des particules de CdS dopées avec Eu^{3+} et Tb^{3+} [50], améliorent les capacités d'émission des lanthanides.

I.5. Cadre du travail

Cette thèse s'inscrit dans la recherche sur les matériaux hybrides préparés par insertion de différentes molécules au sein d'une matrice polymère. Cette matrice va permettre, grâce à ses propriétés, les interactions faibles de types électrostatiques, des ponts hydrogènes ou des interactions de Van der Waals. Les matériaux formés seront donc de classe I.

La matrice sera utilisée pour l'insertion de différentes molécules ayant des propriétés particulières. Dans un premier temps, des mélanges homogènes seront obtenus par l'insertion de composés organiques photochromes et thermochromes (dérivés de la *N*-salicylidène aniline), puis des matériaux hybrides seront préparés par l'insertion de complexes organiques luminescents (complexes de ruthénium et d'euporium).

Dans le cadre d'un projet d'action concertée (ARC), cette matrice a déjà été utilisée pour la préparation de précurseurs hybrides sur base de composés inorganiques utilisés en catalyse. Dans cette idée, la matrice polymère a été utilisée comme support sacrificiel pour la préparation de catalyseurs

NiMoO₄ [51] et pour la préparation d'hybrides contenant des poly-oxo-métalate [52].

5.1. Choix de la matrice polymère

Les matrices polymères sélectionnées pour ce travail sont des composés copolymères lamellaires préparés par polymérisation radicalaire au départ de diallylamines substituées et d'acide maléique (acide poly(*N,N*-diallyl-*alt*-maléique)) (**Schéma I.3**) [53].

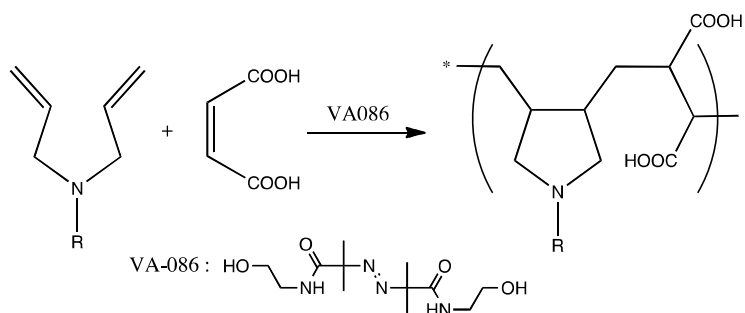


Schéma I.3 : synthèse radicalaire du polymère acide poly(*N,N*-diallyl-*alt*-maléique)

Le choix de cette matrice, ainsi que sa synthèse sont basés sur des travaux effectués sur les polybétaines [54][55][56][57] (polycarboxybétaines et polysulfobétaines). En effet, ces matrices ont montré une bonne compatibilité pour l'insertion de composés cationiques au sein des polymères au travers d'interactions électrostatiques [58] (**Schéma I.4**). Partant de cette constatation, la préparation de polymères zwitterioniques a été envisagée pour permettre une bonne dilution des sels au sein du polymère.

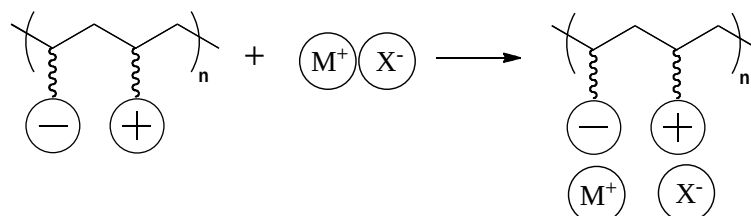


Schéma I.4 : Représentation de l'insertion d'un sel au sein d'une matrice polymère zwitterionique

La famille de matrices sélectionnées (**Schéma I.5**) possède de nombreux avantages en supplément à son caractère zwitterionique. Cette matrice possède une structure lamellaire qui sera mise à profit pour l'insertion de molécules invitées et une charge dépendante du pH qui permettra de sélectionner la charge pour favoriser l'insertion de certains ions [59].

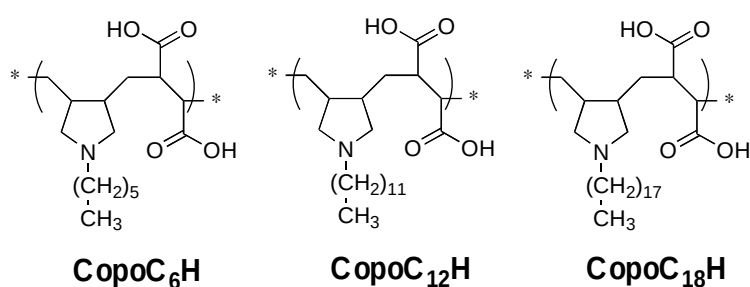


Schéma I.5 : Matrices polymères sélectionnées pour le travail

Trois matrices polymères ont été sélectionnées : la matrice acide poly(*N,N*-diallylhéxyl-*alt*-maléique) (**CopoC₆H**), la matrice acide poly(*N,N*-diallyldodécyl-*alt*-maléique) (**CopoC₁₂H**) et la matrice acide poly(*N,N*-diallyloctadécyl-*alt*-maléique) (**CopoC₁₈H**) [60].

5.1.1. Propriétés structurales

Comme énoncé précédemment, les matrices polymères choisies possèdent une structure lamellaire. Bien que le polymère ne présente pas de structure cristalline, l'organisation peut s'observer par la présence d'un pic de

diffraction aux petits angles sur les diffractogrammes X sur poudres. Par la relation de Bragg, l'angle correspondant au pic de diffraction est lié à la distance interchaîne. Cette distance interchaîne est directement proportionnelle à la longueur des chaînes alkyle portée par le monomère diallylamine (**Figure I.6**).

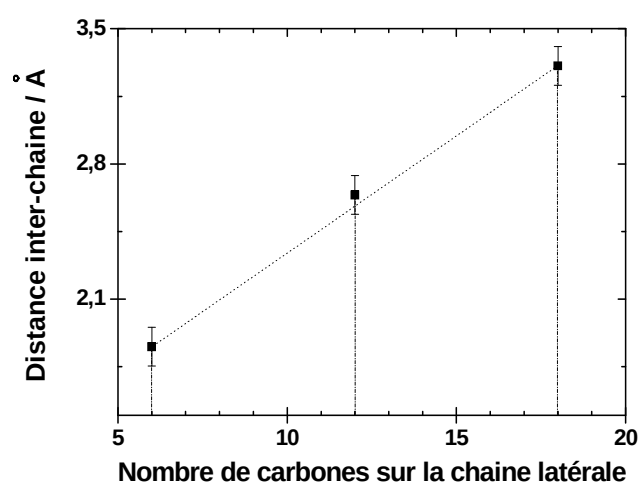


Figure I.6 : Évolution de la distance interchaîne avec le nombre de carbones porté par la chaîne latérale de polymère

L'organisation lamellaire particulière de la matrice est due à deux effets. Dans un premier temps, des ponts hydrogènes sont susceptibles d'apparaître entre les fonctions carboxyliques portées par deux chaînes voisines. Et enfin, les chaînes latérales vont s'organiser au travers d'interactions faibles lipophiles. La matrice polymère va donc s'organiser sous forme de bicouches (**Schéma I.6**).

Cette bicouche représente une micro-ségrégation, le polymère présente donc une partie hydrophile contenant les fonctions amines et carboxyliques et une partie lipophile due aux interactions entre les chaînes latérales.

L'amphiphilie du polymère permet donc l'insertion de composés hydrophiles ou lipophiles.

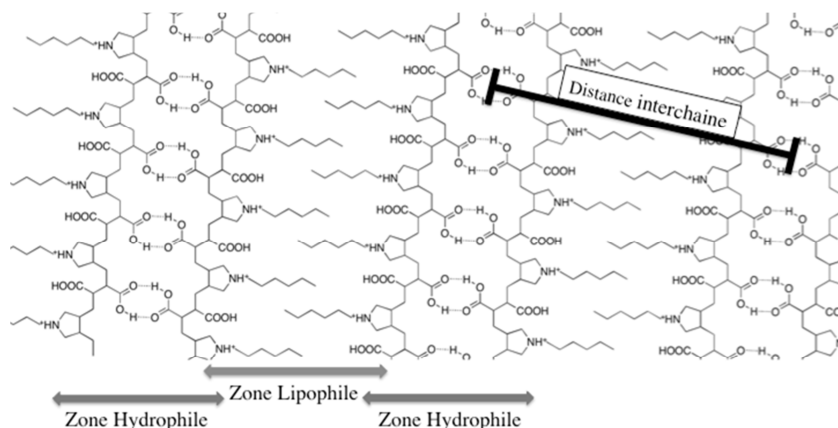


Schéma I.6 : représentation de l'organisation de la matrice **CopoC₆H** et mise en évidence des zones hydrophiles et lipophiles ainsi que de la distance interchaîne.

5.1.2. Modification de la charge

La présence de fonctions amines et carboxyliques permet à la matrice de posséder une charge dépendante du pH, celle-ci peut être cationique, globalement neutre ou anionique (une à deux fois chargée négativement). La matrice est donc compatible avec l'insertion de composés chargés, de sels ou de composés neutres.

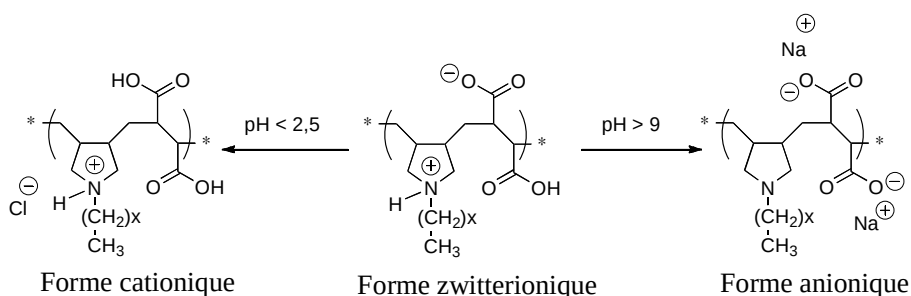


Schéma I.7 : Formes possibles de la matrice polymère en fonction du pH

L'insertion pourra être influencée par le pH de la solution contenant le polymère. Concrètement, pour un pH inférieur à 2-2,5, la matrice polymère est positive ; zwitterionique sur la gamme des pH de 3 à 8 et négative au-delà d'un pH de 9-9,5 (**Schéma I.7**).

La solubilité de la matrice polymère est aussi influencée par la charge portée par celle-ci. Quand la matrice est sous forme de sel (pH acide ou basique), celle-ci est soluble en milieu aqueux ou alcool, alors que la matrice sous forme zwitterionique forme principalement une suspension en solution, quel que soit le solvant. La modification de la solubilité de la matrice polymérique peut influencer la préparation des matériaux hybrides, les interactions hôte-invitées seront plus facilement mises en place lorsque la matrice est soluble que lorsque cette dernière est en suspension. Les temps de préparation seront donc plus longs dans le cas d'une matrice zwitterionique.

5.2. Choix des molécules invitées

Les molécules choisies dans le cadre de notre projet l'ont été grâce à leurs propriétés optiques. La modulation des propriétés optiques est d'un intérêt pour énormément d'applications et permettrait de faire des matériaux sur demande en fonction de la propriété désirée. Dans cette optique, des molécules organiques dérivées de la *N*-salicylidène aniline, de même que des complexes inorganiques de polypyridine, ont été sélectionnés.

5.2.1. Molécules organiques : dérivés de la *N*-salicylidène aniline

La *N*-salicylidène aniline est une molécule possédant des propriétés de thermochromisme et de photochromisme à l'état solide [61].

Le photochromisme est défini comme « la transformation réversible d'espèces chimiques induite, dans un sens ou les deux, par une irradiation

lumineuse et dont les deux formes, A et B, ont un spectre d'absorption différent » [93] (**Figure I.7**). La réaction de retour de B vers A pourra se faire de deux manières différentes, si cette réaction est due à un processus thermique, le photochromisme de la molécule est de « Type T », et si ce processus est photo-induit, le photochromisme est de « Type P ». Dans le cas des dérivés de la *N*-salicylidène aniline, le photochromisme est majoritairement de type T, bien que la relaxation photochimique soit possible.

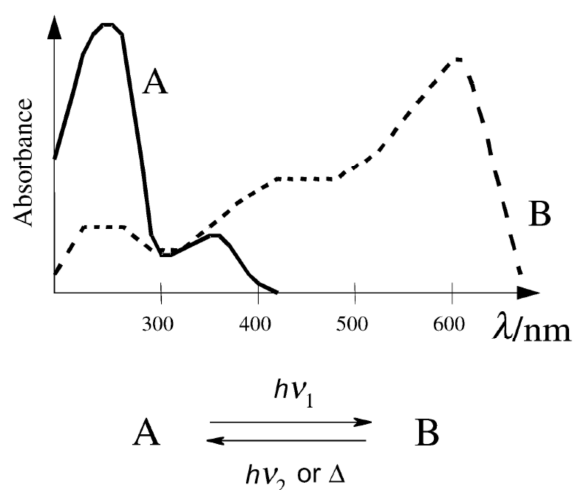


Figure I.7 : représentation des spectres d'absorption et de la réaction pour l'équilibre entre les formes A et B [93]

Ces deux propriétés sont marquées par un changement de couleur de blanc à jaune lorsque la température est augmentée (thermochromisme) et de jaune à rouge lorsque le composé est placé sous irradiation lumineuse (photochromisme). Cette variation est permise grâce aux trois formes possibles de la molécule : la couleur blanche est due à la forme *énol* à basse

température, la couleur jaune à la forme *cis*-cétone à température ambiante et la forme *trans*-cétone après irradiation à 365 ou 450 nm [62] (Schéma I.8).

L'intérêt pour les dérivés de la *N*-salicylidène aniline ne se limite pas à leurs propriétés chromotropiques. En effet, ces composés peuvent aussi être utilisés dans d'autres domaines. Ainsi, les dérivés de la *N*-salicylidène aniline sont utilisés dans d'autres domaines tels que l'optique non-linéaire [63], la catalyse [64] et la biologie [65]. Ce sont donc des candidats potentiels pour être des capteurs chimiques [66], être utilisés au sein de matériaux pour le stockage optique [67], l'affichage [68] et la préparation de matériaux sensibles aux stimuli [69].

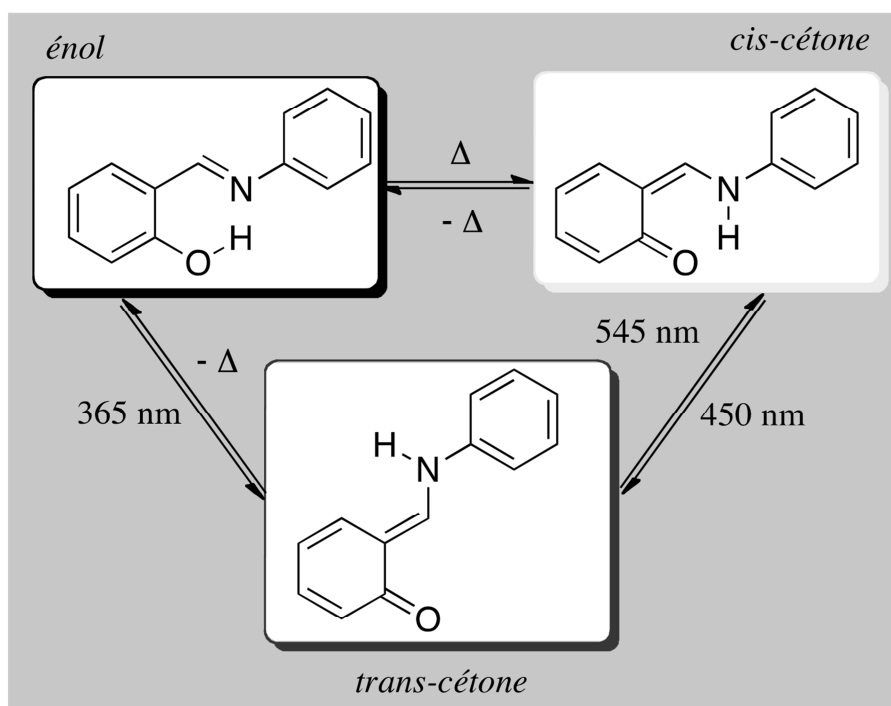


Schéma I.8 : Thermochromisme et photochromisme de *N*-salicylidène aniline

De nombreuses études ont été dédiées à l'étude des relations entre la structure et les propriétés optiques [70]. D'après celles-ci, l'environnement immédiat de la molécule a une importance capitale sur les propriétés optiques. En effet, les études de la structure cristalline de plusieurs polymorphes et dérivés de la *N*-salicylidène aniline, en parallèle avec les propriétés optiques de ces derniers, a pu mettre en évidence plusieurs facteurs clés : la torsion de la molécule, caractérisée par l'angle dièdre entre les cycles aromatiques, et la densité de l'empilement cristallin, caractérisé par la distance minimale entre les molécules et le nombre d'interactions stabilisantes présentes au sein du cristal.

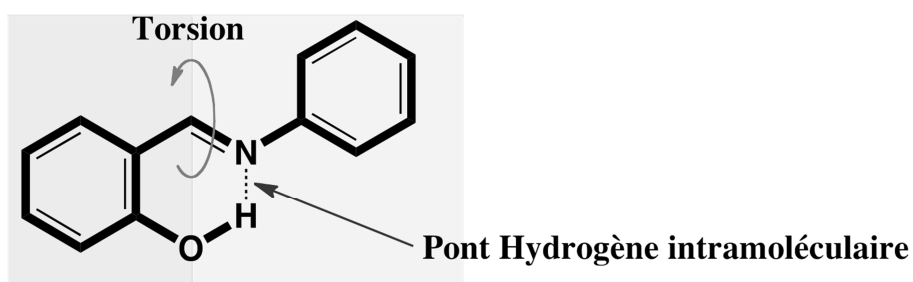


Schéma I.9 : Représentation de la torsion au sein de *N*-salicylidène aniline. Le plan bleu représente le plan du cycle aromatique « aniline », le plan rouge celui du cycle « salicyl ».

La torsion de la molécule va influencer le pont hydrogène intramoléculaire présent au sein de la *N*-salicylidène aniline [70] (**Schéma I.9**). Ce pont hydrogène entre en jeu lors de l'équilibre *céto-énol* thermo-induit permettant le thermochromisme. Plus la molécule sera plane, et donc l'angle dièdre entre les cycles aromatiques faible, plus ce pont hydrogène sera renforcé. Le renforcement de cette liaison va gêner l'équilibre d'isomérisation *cis-trans* et donc va avoir une influence négative sur le photochromisme. Deux types de molécules ont donc été définis sur base de l'angle dièdre : lorsque l'angle dièdre est inférieur à 25°, la molécule est considérée comme plane et

présentera majoritairement du thermochromisme mais si l'angle dièdre dépasse 25° , la molécule est cette fois-ci considérée comme tordue, typique des composés photochromes [71][72].

La densité de l'empilement cristallin (**Figure I.8**) est aussi important et va, contrairement à la torsion de la molécule, influencer l'équilibre d'isomérisation photo-induit entre les formes *cis* et *trans*-cétone [73]. Cet empilement est principalement influencé par le nombre de liaisons stabilisantes entre les molécules et par la distance intermoléculaire. En présence d'un grand nombre d'interactions stabilisantes et d'une distance intermoléculaire courte ($< 3,5 \text{ \AA}$), les molécules sont trop proches les unes des autres et le réseau est trop rigide pour permettre la rotation de la partie aniline lors de la photo-isomérisation.

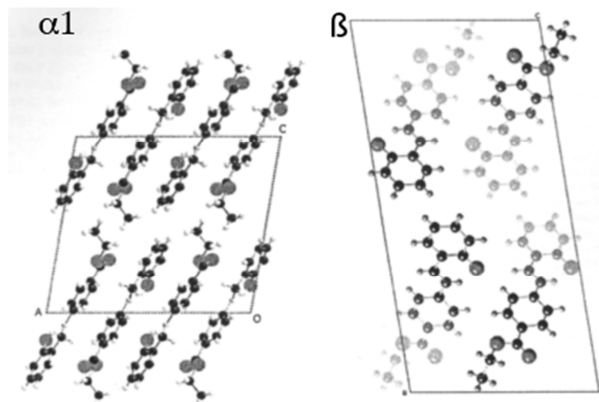


Figure I.8 : Comparaison entre deux polymorphes de *N*-salicylidène aniline : $\alpha 1$ présentant une structure dense et β présentant un empilement aéré [74]

Pour que l'équilibre *cis-trans* soit possible, il faut que la molécule ait suffisamment d'espace dans son environnement direct. La distinction, sur base de l'empilement cristallin, est donc faite entre deux types de structures, une structure thermochrome pour les composés présentant un empilement cristallin dense (distance intermoléculaire $< 3,5 \text{ \AA}$) et une structure

photochrome pour les composés présentant un empilement plus aéré (distance intermoléculaire $>3,5 \text{ \AA}$).

Ces facteurs clés devraient permettre la prédiction des propriétés optiques sur base de la structure cristalline et le classement des dérivés *N*-salicylidène dans deux familles, les composés thermochromes et les composés photochromes. La prédiction des propriétés optiques est un enjeu majeur pour de tels composés car celle-ci va permettre la modification contrôlée de la structure afin de mener à la préparation de matériaux fonctionnels possédant le photochromisme ou le thermochromisme désiré [75].

Malgré ces considérations, des études récentes ont montré les limites d'une telle classification. En effet, l'étude des aminopyridines a révélé que certaines structures présentant un empilement dense de molécules planes (structure thermochrome) pouvaient aussi présenter du photochromisme [76][182]. À l'opposé, des composés présentant des structures photochromes (structure aérée et molécules tordues) ne présentent que du thermochromisme [77].

Nous sommes donc ici en contradiction avec la classification proposée précédemment. L'étude des aminométhylpyridines a permis de comprendre un peu mieux le mécanisme photochimique lié au photochromisme. En effet, l'isomérisation *cis-trans* photo-induite est liée à l'équilibre présent entre les états excités de chacune des formes [76]. L'absence de photochromisme a toujours été considérée comme une impossibilité de formation de la forme *trans*-cétone à l'état excité. Les dérivés aminométhylpyridines, quant à eux, ont montré, grâce à l'étude par fluorimétrie en phase solide, que la forme *trans*-cétone était belle et bien formée au sein de composés non-photochromes.

Des dérivés anioniques *N*-salicylidène anilinesulfonate thermochromes [77] ont été choisis pour la préparation de mélanges homogènes. Ce choix de molécules est motivé par deux raisons : l'utilisation d'un composé ionique devrait favoriser l'insertion des sels au sein de la matrice zwitterionique ; en outre, l'environnement direct de la molécule sera modifié. Les modifications du voisinage de la molécule vont donc provoquer des changements des propriétés optiques qui pourraient éventuellement mener à l'apparition du photochromisme.

5.2.2. Complexes inorganiques de ruthénium et d'euporium

L'insertion de complexes inorganiques au sein de la matrice polymère s'est porté sur des complexes de ruthénium et d'euporium liés à des ligands de type polypyridines. Bien qu'ils présentent des similarités au travers des ligands choisis, ils diffèrent par leur charge, leur réactivité, leur structure et leur type de luminescence.

Alors que les complexes de ruthénium sont homoleptiques, ceux à base d'euporium sont hétéroleptiques, leur coordination étant complétée par des ligands nitrates.

5.2.2.1. *Les complexes de ruthénium*

Des complexes ioniques polypyridines de ruthénium ont été choisis pour la préparation de matériaux hybrides. Ces complexes ont été sélectionnés pour plusieurs raisons :

- Ce sont des molécules cationiques et donc l'insertion sera probablement favorisée par de potentielles interactions électrostatiques.

- Les complexes polypyridines de ruthénium présentent des propriétés de luminescence intéressantes marquées par une luminescence intense.

Contrairement aux molécules organiques dérivées de la *N*-salicylidène aniline, les complexes de ruthénium ont une structure sphérique relativement volumineuse (**Figure I.9**) [78]. Cette différence de structure pourrait provoquer des modifications importantes de la structure du polymère avec l'insertion.

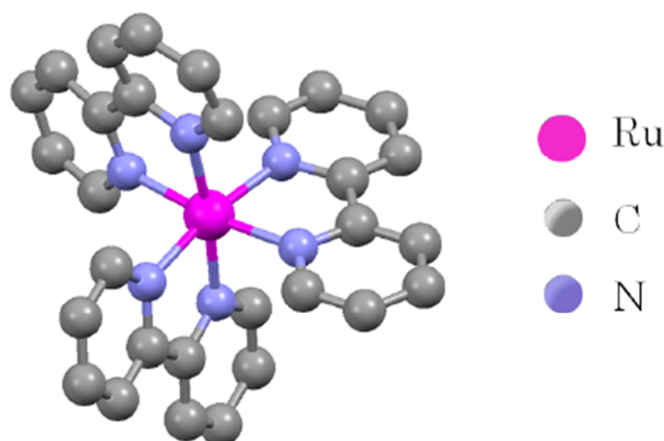


Figure I.9 : Structure cristallographique du cation $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [78]

Les propriétés d'absorption des complexes de ruthénium-polypyridines sont principalement dues à des transferts de charges entre le métal et les ligands (MLCT) [79][80]. L'absorption est permise grâce à la coordination, la lumière étant absorbée par le complexe au travers des transitions MLCT. La luminescence sera obtenue lors de la désexcitation radiative (**Figure I.10**).

Grâce à leurs propriétés optiques, les complexes de ruthénium polypyridines peuvent être utilisés dans bon nombre d'applications en photochimie (**Figure I.11**). Ces composés sont souvent utilisés pour la préparation de diodes

électroluminescentes (LED) [81], comme capteurs [82], dans la préparation de nano machines [83] et de photo catalyseurs [84]. Les complexes polypyridines de ruthénium possèdent d'autres propriétés intéressantes et sont notamment bioactifs, ce qui permet leur utilisation dans le milieu médical comme bactéricides, fongicides ou pour le marquage et le sondage de l'ADN [169][170][171].

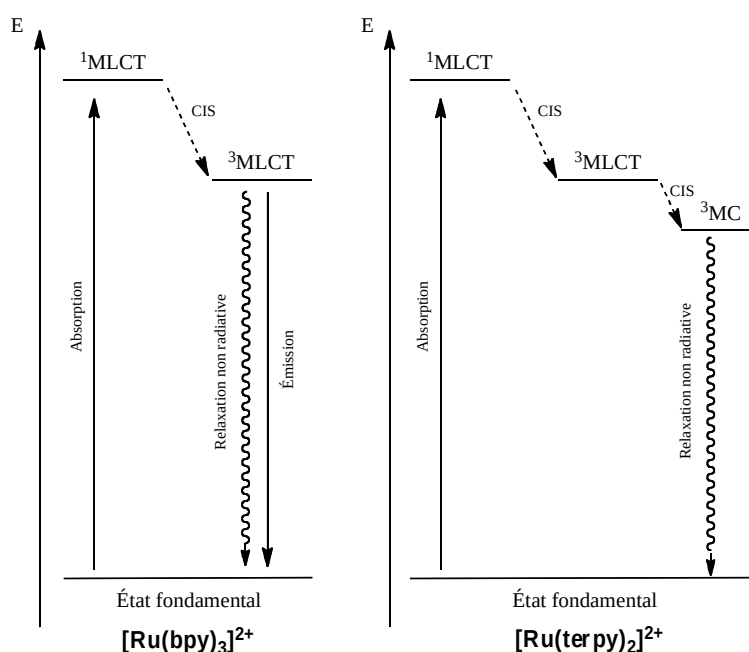


Figure 1.10: Comparaison des différents transitions ayant lieu au sein des complexes de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ après absorption de la lumière

La plupart des complexes polypyridine de ruthénium présentent une luminescence importante liée à leurs transitions MLCT mais celles-ci peuvent être influencées par l'environnement direct des molécules ou la présence de solvant ou d'oxygène [172]. L'insertion des complexes de polypyridine ou la fonctionnalisation des ligands permet de favoriser la luminescence et de minimiser l'extinction de la luminescence. [173]

En ce qui concerne les complexes de bisterpyridine de ruthénium (II), ceux-ci présentent une très faible luminescence. En effet, cette faible luminescence s'explique par la présence d'une transition 3MC qui est favorisée par rapport à la transition 3MLCT , responsable de la désexcitation radiative [174] (**Figure I.10**). Afin de permettre la luminescence, la fonctionnalisation des ligands terpyridine est effectuée. Cette fonctionnalisation permet de modifier les énergies de transitions en faveur de la désexcitation radiative. [175][176]

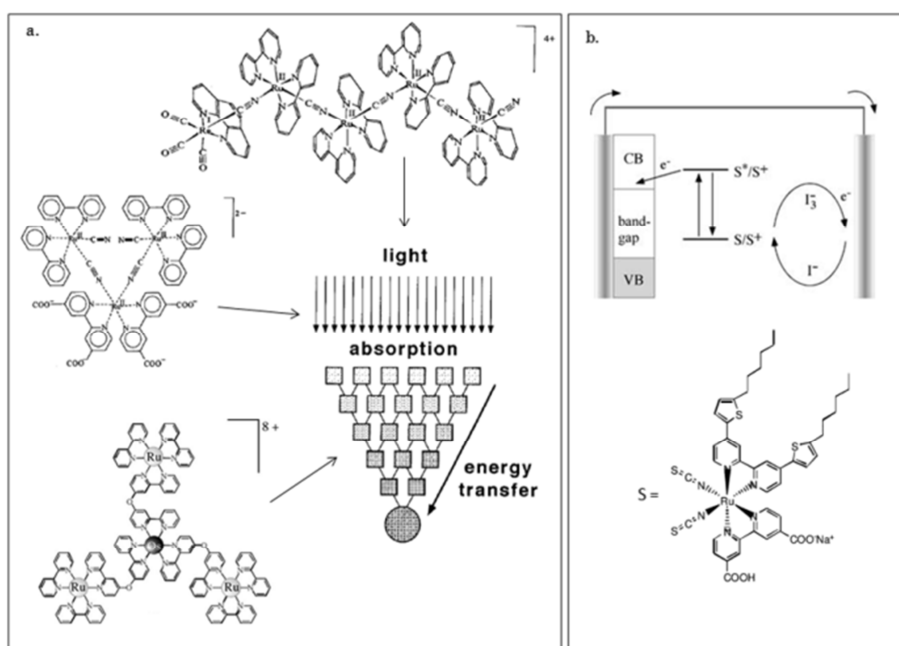


Figure I.11 : Utilisations des complexes de ruthénium : a) principe de collecte et transfert de l'énergie lumineuse par effet d'antenne dans une organisation supramoléculaire, b) Utilisation des complexes de ruthénium comme sensibilisateur de cellules photovoltaïques [81]

La fonctionnalisation des ligands bidentés et tridentés [177] a aussi un autre avantage, elle permet la préparation de molécules pouvant être utilisées de polymères de coordination (**Figure I.11**). Ces polymères, de même que les

matériaux hybrides obtenus par insertion des complexes de ruthénium au sein d'une matrice hôte organique, permettent une mise en œuvre plus aisée des complexes. Les matériaux ainsi obtenus pourront servir de revêtement luminescents, de sensibilisateurs ou de sondes [134][178].

5.2.2.2. *Les complexes d'euporium*

La deuxième famille de composés inorganiques luminescents utilisés sont des complexes polypyridines d'euporium. Contrairement aux complexes de ruthénium, les complexes de lanthanides sont connus pour présenter une luminescence forte sous forme de raies [85]. À proprement parler, le terme fluorescence n'est pas précis car celle-ci correspond à une transition interdite. En effet, l'émission de lumière ne correspond pas à une transition électronique entre niveaux de même état de spin. Elle nécessite aussi la présence de chromophores organiques car les transitions électroniques qui permettent l'émission de lumière sont généralement désactivées. Le ligand organique va permettre l'absorption d'énergie lumineuse qui sera transmise au centre métallique au travers du transfert d'énergie de l'état singulet excité du ligand vers un état triplet du lanthanide. Cet effet, connu sous le terme d'« effet antenne », est nécessaire pour permettre la luminescence dans le cas des lanthanides [85].

Dans ce travail, l'euporium a été choisi. Les complexes d'euporium polypyridines sont utilisés comme senseurs chimiques [86] et comme marqueurs fluorescents en biochimie [87]. Leur haut rendement quantique, leur stabilité chimique et face à la chaleur, de même que la pureté de leur couleur d'émission en font des molécules de choix pour leur utilisation au sein de LED [88]. La préparation de films polymère-complexes phénanthroline permet aussi la conversion de la lumière au sein de cellules photovoltaïques [49].

Les ligands polypyridines choisis (bipyridine, phénanthroline et terpyridine) agiront comme chromophores pour permettre l'émission. La sphère de coordination est complétée par la présence d'ions nitrate qui, en plus des ligands organiques, rigidifieront la sphère et éviteront extinction de la luminescence par la présence de molécules de solvant. Les ions nitrates, coordonnés au centre métallique, complètent la charge du complexe et lui confèrent une charge globale neutre. Contrairement aux complexes de ruthénium, les complexes d'euprium insérés seront neutres et ne pourront pas entrer en interaction de manière électrostatique avec la matrice polymère.

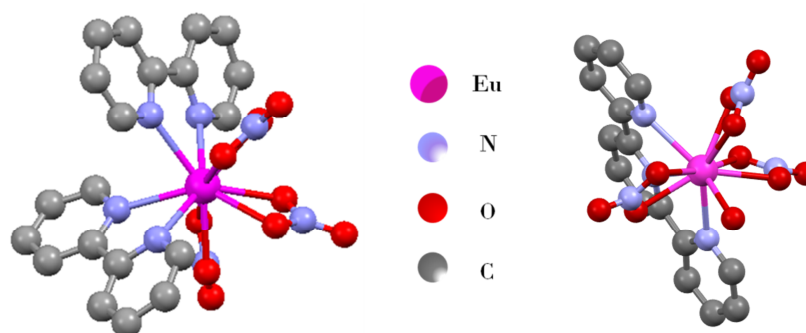


Figure I.12 : Structures cristallographiques de (gauche) $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ et (droite) $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ [89]

La structure des complexes $\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ est relativement similaire (**Figure I.12**). Les deux complexes présentent un nombre de coordination de 10 avec tous les ligands bidentés [89]. $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ ne présente, quant à lui, qu'un ligand polypyridine tridenté mais a sa sphère de coordination complétée par une molécule d'eau (**Figure I.11**) [89].

Dans les trois cas, la lumière sera absorbée par les ligands. L'énergie absorbée sera ensuite transmise au métal. Différentes transitions entre les

orbitales 4f vont ensuite provoquer plusieurs relaxations radiatives, ce qui mènera à un spectre d'émission présentant plusieurs pics à différentes longueurs d'onde d'émission [90]. Étant donné que l'absorption de la lumière par le centre métallique est très faible, la majeure contribution au spectre d'absorption observé est celle des chromophores organiques liés au métal.

5.3. Questions fondamentales

Bien que plusieurs familles de matériaux soient préparées, et que ceux-ci pourront posséder des propriétés optiques intéressantes, l'intérêt majeur de ce travail est l'étude complète et détaillée des interactions entre la matrice hôte et les molécules invitées.

Les recherches ont comme objectif la préparation de matériaux hybrides, l'étude fondamentale détaillée des interactions entre le réseau-hôte et les molécules invitées, et la mesure des propriétés fonctionnelles tout au long du processus jusqu'au niveau du matériau final. Les travaux visent à répondre à plusieurs questions fondamentales concernant la synthèse de ces matériaux hybrides au départ de polymères ampholytiques. Il s'agit plus particulièrement :

- De définir les voies de production possibles et les conditions optimales d'obtention de ces matériaux hybrides.
- De comprendre les mécanismes d'interaction entre le réseau-hôte et les molécules invitées, et poser des modèles présentant les possibilités d'insertion.
- De voir dans quelle mesure le choix de certains paramètres permettra d'affiner le degré et la nature de ces interactions, et par voie de conséquence, des propriétés fonctionnelles qui en résulteront

5.4. Méthodologie

L'étude des matériaux a été effectuée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les différentes molécules invitées ont été synthétisées et leurs propriétés structurales et optiques à l'état solide ont été mesurées. Pour ce faire, des techniques telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X sur poudres, la spectroscopie de réflectance diffuse et la fluorimétrie en phase solide ont été utilisées.

Les différentes séries de matériaux homogènes et hybrides sont ensuite préparées en vue de mettre en évidence des effets de l'insertion sur les propriétés des molécules invitées et de la matrice hôte.

La comparaison des résultats entre les matériaux homogènes et hybrides avec les propriétés des molécules invitées et de la matrice hôte permet donc de mettre en évidence les différentes modifications de propriétés. Toutes les mesures sont prises à l'état solide afin de se concentrer uniquement sur les propriétés propres aux matériaux. Aucune dilution des matériaux n'est appliquée lors des différentes mesures DRS ou en fluorimétrie afin de bien mettre en évidence un effet de l'insertion sur les propriétés de la matrice hôte et des molécules invitées sans qu'un second effet de matrice ne soit enregistré à cause de la dilution dans une matrice de référence.

La diffraction des rayons X sur poudres permet d'obtenir deux informations importantes. Elle permet de mettre en évidence la limite d'insertion, définie comme le dernier mélange « hôte-invité » observé qui ne présente pas la structure cristalline de la molécule invitée, et d'observer d'éventuelles modifications des propriétés structurales de la matrice hôte suite à l'insertion de molécules en son sein.

Les interactions entre la matrice hôte et les molécules invitées peuvent être mises en évidence avec la spectroscopie infrarouge et les différentes techniques d'analyse des propriétés optiques en phase solide (Réflectance diffuse et fluorimétrie). Par la spectroscopie infrarouge, la modification des vibrations liées aux différentes molécules sera probablement le signe d'une interaction « hôte-invitée » plus ou moins forte. Par la réflectance diffuse ou par la fluorimétrie en phase solide, la modification des différents spectres permettra de mettre en évidence l'effet des interactions entre matrice hôte et molécules invitées et les modifications des propriétés optiques des molécules invitées après insertion.

La mise en commun des modifications de propriétés structurales, vibrationnelles et optiques mènera à la proposition de modèles d'insertion pour chacune des familles de molécules invitées et la mise en commun de manière générale de tous ces résultats, nous permettra de répondre aux grandes questions fondamentales liées au projet.

*Chapitre II : Étude des mélanges
homogènes préparés par l'insertion
de dérivés N-salicylidène aniline au
sein de la matrice polymère*

II.1. Choix des molécules

1.1. Matériaux hybrides sur base de molécules invitées photochromes

L'utilisation de commutateurs moléculaires comme molécules invitées au sein de matériaux hybrides ou de mélanges possède de nombreux avantages pour diverses applications telles que des capteurs ou dans l'affichage [91]. En effet, l'intérêt réside dans leurs propriétés de thermo- et de photochromisme leur permettant de posséder plusieurs états différents aux propriétés optiques bien marquées [92][93][94][95]. Un bon exemple d'utilisation de telles molécules est celui des spiropyranes [96][97], composés présentant deux formes différentes, fermée et ouverte, dont la transition de l'une à l'autre se fait par irradiation lumineuse. Cette transition particulière rend leur photochromisme possible en solution et à l'état solide [98] et de nombreuses études ont montré leur potentiel d'utilisation au sein de matériaux soit par insertion dans un réseau [99] ou par fonctionnalisation directe permettant, de la sorte, la préparation de polymère contenant la fonction désirée [97]. Malheureusement, leur faible stabilité à long terme, de même que leur faible résistance à la fatigue lors de cycles photochimiques est un frein à leur utilisation au sein d'applications réelles [100].

Les dérivés de la *N*-salicylidène aniline représentent une alternative à la famille des spiropyranes notamment grâce à leur plus grande stabilité. Ces systèmes sont d'ailleurs à l'étude dans la littérature [76][77][101][102][103][104]. Ces dérivés présentent du thermochromisme et du photochromisme à l'état solide (**Schéma I.8**). L'environnement direct, de même que la structure cristalline, sont des paramètres importants pour les propriétés optiques [105]. En effet, la préparation de matériaux hybrides par insertion de la *N*-salicylidène aniline au sein d'un réseau hôte permet la modification des propriétés optiques en fonction du type de matrice choisie.

Deux familles de matrices peuvent donc être définies, les réseaux organisés [75][106][107][108][109][110][111] et les matrices faiblement ordonnées [112][113].

Lors de l'insertion de dérivés *N*-salicylidène aniline au sein de réseaux inorganiques organisés tels que les zéolithes, les MCM-41 ou les clathrates poreux, le photochromisme est amélioré pour les molécules en présentant déjà et, en plus, il apparaît pour les composés non-photochromes. L'amélioration, de même que l'apparition, du photochromisme peuvent être expliqués par des changements conformationnels au sein des molécules invitées et la stabilisation de formes prototropiques. En effet, l'obtention d'une forme zwitterionique de la *N*-salicylidène aniline, principalement observée pour l'insertion du composé au sein de zéolithes, provoque une modification du chemin photochimique menant à la forme *trans*-cétone.

Au sein des polymères faiblement organisés tels que le polyéthylène, aucune modification des niveaux d'énergie n'a été observée. Par contre, il s'avère que les interactions et la structure locale de la molécule provoque une perte du photochromisme après insertion. Cet effet peut être expliqué par une modification de l'énergie d'activation entre les formes *trans*-cétone et *cis*-cétone provoquant la perte de stabilité de la forme *trans*-cétone métastable. Cette dernière se relaxe donc directement en *cis*-cétone après formation et ne peut donc pas être observée.

1.2. Choix des molécules

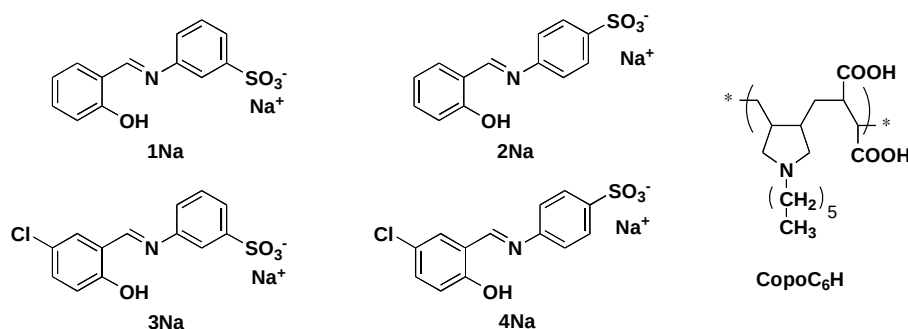


Schéma II.2 : Liste des molécules invitées (**1Na** à **4Na**) et choix de la matrice polymère (**CopoC₆H**)

Afin de prendre en compte de potentielles interactions électrostatiques, des dérivés sulfonates de la *N*-salicylidène aniline ont été choisis car ils présentent une charge permanente liée à leur fonction sulfonate (**Schéma II.2**). Les sels sodiques ont été préférés car ceux-ci possèdent une solubilité importante dans les milieux organiques ainsi qu'une très grande stabilité thermique (supérieure à 300°C pour tous les sels dérivés de la *N*-salicylidène anilinesulfonate).

Pour des raisons de solubilité et de compatibilité avec les milieux organiques, la matrice polymère principalement utilisée dans ce chapitre est le poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-acide maléique).

II.2. Préparation des matériaux hybrides

2.1. Synthèse des sels sodiques des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate

La synthèse utilisée pour la préparation des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate se déroule en deux étapes (**Schéma II.3**) et se base sur les travaux de F. Robert [114][115]. Lors de la première étape, l'acide aminobenzènesulfonique est mis en solution en présence d'hydroxyde de

sodium dans un milieu alcoolique (MeOH ou EtOH) ; l'hydroxyde de sodium va déprotoner la molécule et favoriser la réactivité de la partie amine. Lors de la deuxième étape, le salicylaldéhyde est ajouté à l'aminobenzènesulfonate de sodium afin de permettre la condensation et donc de former le dérivé *N*-salicylidène anilinesulfonate désiré.

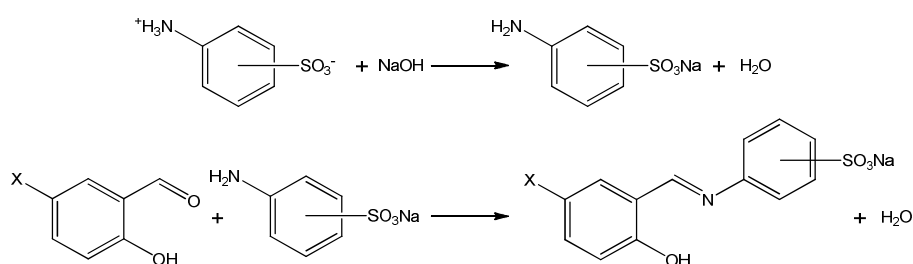


Schéma II.3 : Synthèse des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate

Ce sont donc quatre sels différents qui ont été synthétisés par cette méthode et qui ont donc été choisis pour la préparation des matériaux homogènes (**Schéma II.2**).

2.2. Préparation des mélanges

La matrice acide poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₆H**) (**Schéma II.2**) a été choisie pour ses propriétés de solubilités compatibles à celles des molécules invitées (**1Na** à **4Na**).

Sur base de ce couple de composés, plusieurs méthodologies ont été développées pour la préparation de matériaux hybrides. Dans un premier temps, la préparation de matériaux a été effectuée sur base des méthodes classiques utilisées pour la préparation de matériaux similaires (**Figure II.1 A**) : un mélange de solutions de la matrice hôte et des molécules invitées.

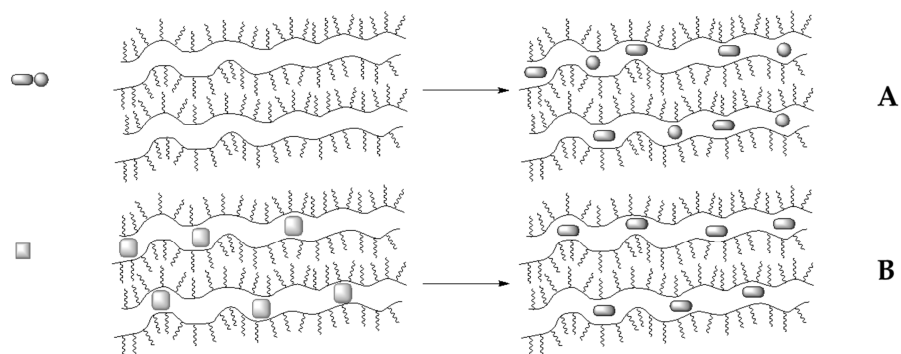


Figure II.1 : représentations des méthodes choisies pour la préparation de mélanges : A. Méthode classique ; B. Synthèse *in-situ*

L'autre méthode est une toute nouvelle méthodologie qui a été mise au point, la synthèse « *in situ* » (**Figure II.1 B**). La synthèse *in situ* permet la synthèse des dérivés anioniques au sein de la matrice polymère et donc permet un ancrage des molécules au travers d'interactions électrostatiques importantes.

Plusieurs autres méthodes ont été testées (tentative d'insertion par le biais du bain à ultra-sons, échange ioniques d'ions chlorures avec les anions dérivés d'anils suite à la « protonation » de la matrice polymère,...) mais celles-ci ne se montrèrent pas pertinentes et ont donc été abandonnées.

2.2.1. Méthode classique

La méthode classique passe par la préparation de solutions méthanoliques du polymère et des sels sodiques des dérivés anilinesulfonates. Les deux solutions sont ensuite mélangées durant 24 heures à 25°C. Le solvant est ensuite évaporé sous vide afin de récupérer le matériau hybride.

Des séries d'échantillons contenant entre 0,05 et jusque 2 équivalents molaires de sel par unité répétitive de polymère ont été préparés pour ensuite étudier l'évolution des propriétés des matériaux avec l'insertion.

2.2.2. Synthèse *in situ*

La synthèse *in situ* est directement adaptée de la synthèse des sels sodiques de la *N*-salicylidène aniline. La différence majeure est que dans cette synthèse, le polymère sert de base pour la déprotonation de l'acide aminobenzènesulfonique (**Schéma II.4**).

La synthèse se passe en deux étapes à température ambiante. Dans la première étape, un excès d'acide aminobenzènesulfonique est placé dans une solution de **CopoC₆H**. La solution est maintenue pendant plusieurs heures sous agitation et est filtrée pour éliminer l'acide en excès. Le salicylaldéhyde est ensuite ajouté à la solution pour permettre la condensation et la formation de l'imine. Contrairement à la préparation du sel sodique qui permet une conversion totale de l'acide en imine, la synthèse *in situ* ne donne pas un rendement stœchiométrique. En effet, étant donné que toutes les fonctions amines n'ont pas la même réactivité, seule une conversion de 40% est possible. Le matériau obtenu présente donc 0,4 équivalent molaire de *N*-salicylidène anilinesulfonate par unité répétitive de polymère.

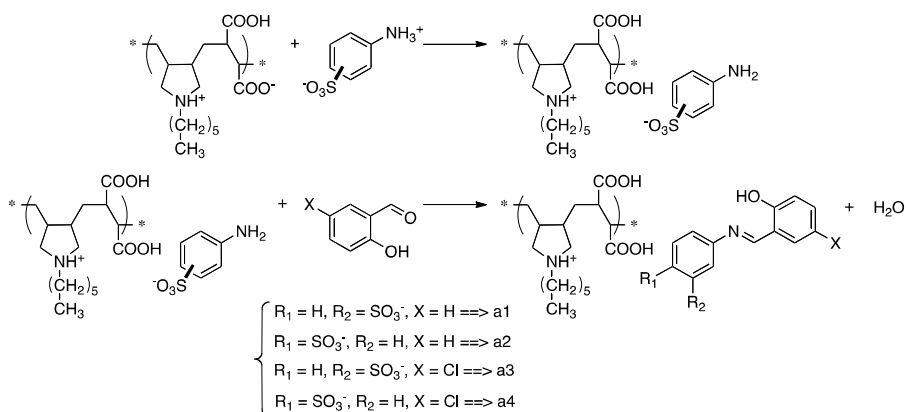


Schéma II.4 : Synthèse *in situ* des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate (**1 à 4**) au sein de **CopoC₆H₂⁺**

La synthèse *in situ* est donc une nouvelle méthode efficace pour la préparation de mélanges et permet de forcer l'interaction électrostatique avec la matrice polymère. De plus, ces matériaux formés par synthèse *in situ* serviront de modèles pour une meilleure compréhension des mécanismes intervenant dans la préparation des matériaux obtenus par la méthode du mélange de solutions homogènes.

II.3. Évolution des propriétés structurales

L'étude par diffraction des rayons X sur poudres (DRXP) permet d'indiquer si un matériau homogène a bien été obtenu après préparation. En effet, la matrice polymère n'est pas cristalline mais elle possède un arrangement supramoléculaire à longue distance. Cet arrangement s'observe par la présence d'un pic de diffraction aux petits angles et peut être relié à une éventuelle structure lamellaire. Les sels, quant à eux, présentent une grande cristallinité qui se remarque par la présence de nombreux pics sur les diffractogrammes (**Figure II.2**). L'analyse du matériau par DRXP révèle si le composé est homogène ou non. L'homogénéité du matériau est interprétée comme un signe du succès de la préparation.

3.1. Évolution des propriétés structurales des matériaux obtenus par la méthode classique

L'étude de toutes les séries de matériaux préparés la méthode classique montre que la limite d'insertion est aux alentours de 0,45 à 0,55 équivalent molaire de sel inséré par unité répétitive de polymère (**Tableau II.1**). Cette limite est fixée par la quantité qu'il est possible d'insérer au sein du polymère avant de voir apparaître les pics cristallins de la molécule invitées sur les diffractogrammes (**Figure II.3**). L'apparition de pics cristallins

relatifs à la molécule invitée est le signe du début d'une ségrégation des molécules invitées et donc d'une perte d'homogénéité.

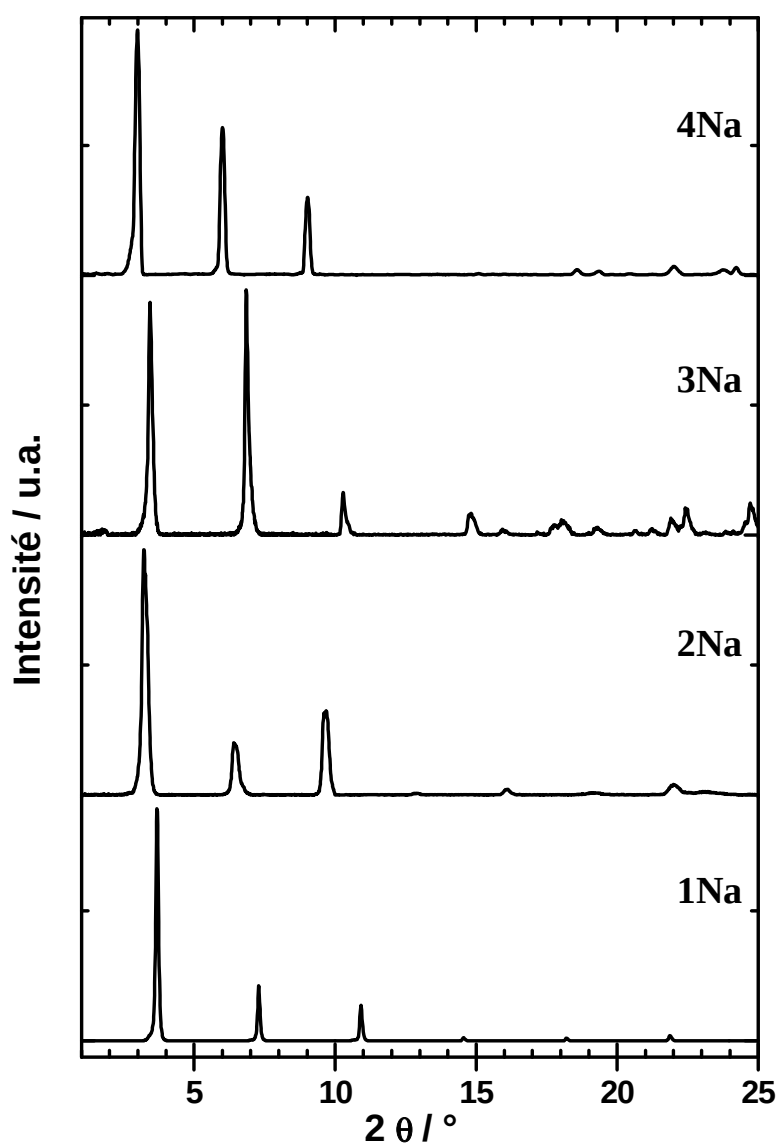


Figure II.2 : diffractogrammes X sur poudres des sels 1Na à 4Na

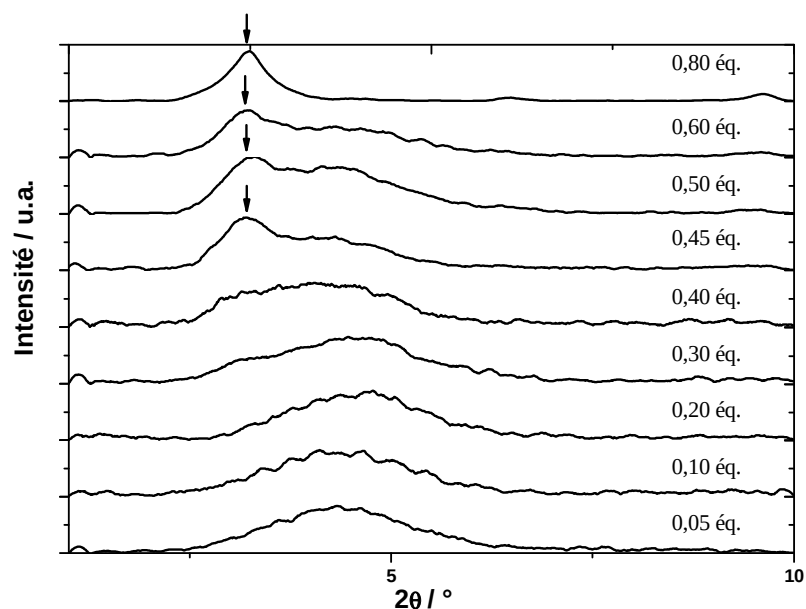


Figure II.3 : Evolution des diffractogrammes avec la quantité de **2Na** inséré au sein de **CopoC₆H**, la flèche indique le pic cristallin de **2Na** aux petits angles

L'étude de l'évolution de la distance interchaîne liées au pic de diffraction aux petits angles montre une seconde information. En effet, la mesure de la distance interchaîne en fonction du chargement en ions de la matrice polymère montre qu'il n'y a aucune modification de cette distance dans la zone d'homogénéité du polymère. Pour tous les sels étudiés, la distance interchaîne est identique à celle du polymère **CopoC₆H** seul (**Figure II.4 à II.8**).

Dans le cas de **4Na** (**Figure II.4**), la distance interchaîne est de 1,92 nm dans la zone d'homogénéité (**Tableau II.1**), ce qui correspond environ à celle du polymère avant insertion. Entre 0,4 et 0,5 équivalent de sel inséré, les pics cristallins de **4Na** apparaissent, provoquant la disparition du pic relatif à l'organisation du polymère.

Tableau II.1 : Limite d'insertion et distance de Bragg du pic aux petits angles pour les différentes séries de matériaux hybrides

Molécule invitée	Limite d'insertion ^a	d_{Bragg} (nm) en dessous de la limite d'insertion	d_{Bragg} (nm) au-delà de la limite d'insertion
1Na	0,45	$1,99 \pm 0,16$	$2,40 \pm 0,23^b$
2Na	0,45	$2,05 \pm 0,21$	$2,77 \pm 0,13$
3Na	0,55	$2,04 \pm 0,16$	$2,69 \pm 0,12$
4Na	0,45	$1,92 \pm 0,13$	$2,89 \pm 0,14$

^a Moles de molécules invitées par unité répétitive de polymère

^b Mesure peu précise car faible cristallinité

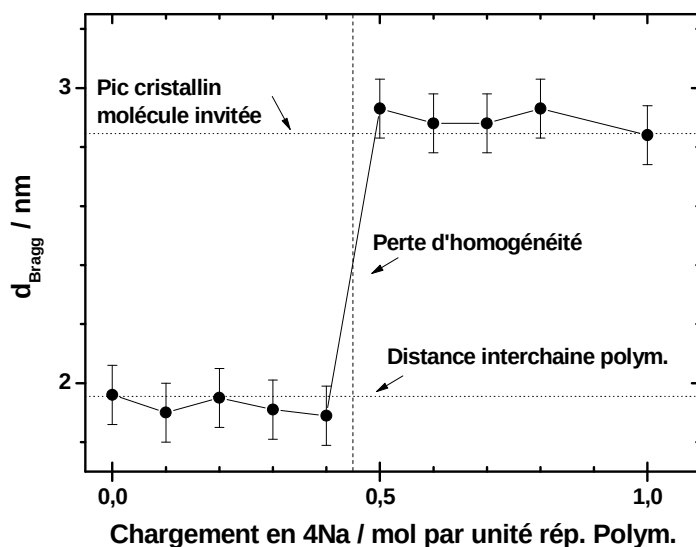


Figure II.4 : Évolution de la distance de Bragg liée au pic de diffraction le plus intense pour différents mélanges de **CopoC₆H** et de **4Na**. La perte d'homogénéité correspond à l'apparition des pics cristallins relatifs à **4Na**

Pour **1Na** (**Figure II.5**), la même évolution en deux temps est observée. En effet, jusqu'à 0,4 éq de sel inséré, la distance de Bragg correspond à celle de **CopoC₆H** (1,99 nm) (**Tableau II.1**). Au-delà de la limite d'insertion

(environ 0,45 éq de sel par unité répétitive), le pic lié à l'organisation lamellaire disparaît au profit des pics cristallins de **1Na**. Les fluctuations observées sur les diffractogrammes sont dues à la faible cristallinité de **1Na**.

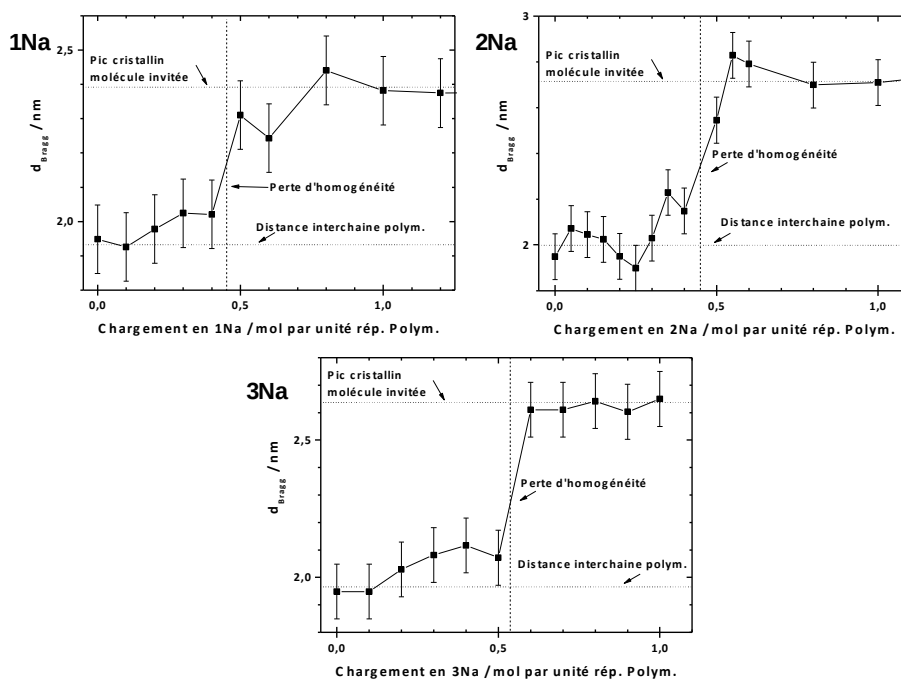


Figure II.5 : Évolution de la distance de Bragg liée au pic de diffraction le plus intense pour différents mélanges de **CopoC₆H** et de **1Na**. La perte d'homogénéité correspond à l'apparition des pics cristallins relatifs à **1Na**

Dans les cas de **2Na** et **3Na** (Figure II.5), le pic de diffraction observé dans la zone d'homogénéité est toujours celui du polymère **CopoC₆H** (respectivement 2,05 et 2,04 nm) (Tableau II.1). La limite d'insertion est de 0,55 éq pour **2Na** et de 0,45 éq pour **3Na**.

3.2. Étude des propriétés structurales des matériaux obtenus par la synthèse *in situ*

Les matériaux préparés par la synthèse *in situ* présentent une organisation à longue distance qui est comparable à celle des polymères. En effet, après synthèse, les diffractogrammes sur poudres présentent la même allure que le polymère de départ, une distance de Bragg d'environ 2 nm peut ainsi être déterminée (**Table II.2**).

Tableau II.2 : distance de Bragg pour les anions synthétisés *in situ* au sein de $\text{CopoC}_6\text{H}_2^+$

Anion/Polymère	d_{Bragg} (nm)
a1/CopoC₆H₂⁺	$2,06 \pm 0,10$
a2/CopoC₆H₂⁺	$2,08 \pm 0,10$
a3/CopoC₆H₂⁺	$1,94 \pm 0,10$
a4/CopoC₆H₂⁺	$2,10 \pm 0,10$
CopoC₆H	$1,98 \pm 0,10$

La synthèse *in situ* présente donc un anion qui semble inséré de la même façon que dans le cas de l'insertion de sels sodiques par la méthode classique. Le caractère plan des dérivés N-salicylidène aniline permet d'expliquer cette absence de modification des propriétés structurales du polymère dans le cas des matériaux hybrides. En effet, le caractère plan des anions leur permet de s'insérer entre les plans de polymère. De plus, le caractère lipophile des dérivés anils implique que ceux-ci se positionneront au-dessus de la zone hydrophobe du polymère formée par l'interaction entre les chaînes latérales de polymère. Dans le cas des matériaux obtenus par mélange, le cation sodium de petite taille se retrouve inséré dans la partie

hydrophile. Sa très faible taille ne provoque pas de changement de l'organisation lamellaire du polymère.

II.4. Étude des interactions par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet l'étude des interactions entre les molécules invitées et la matrice hôte. En effet, deux zones du spectre infrarouge permettent de mettre en évidence les interactions électrostatiques entre la matrice polymère et la fonction sulfonate de l'anion. Les deux zones d'intérêt sont celle de l'élongation symétrique de O=S=O ($\nu_s\text{SO}_2$) entre 1200 et 1000 cm^{-1} et celle des élongations de S-O⁻ ($\nu\text{S-O}^-$) et C-S ($\nu\text{C-S}$) entre 800 et 600 cm^{-1} .

4.1. Comparaison des spectres infrarouges entre **2Na** et **a2/CopoC₆H₂⁺** préparé par synthèse *in situ*

Dans le cas du sel **2Na** l'interaction électrostatique entre le sodium et le sulfonate s'observe par la présence de bandes à 1134 cm^{-1} , 730 cm^{-1} et 650 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations $\nu_s\text{SO}_2$, $\nu\text{S-O}^-$ et $\nu\text{C-S}$ [116][117][118]. Par comparaison, les mêmes vibrations ($\nu_s\text{SO}_2$, $\nu\text{S-O}^-$ et $\nu\text{C-S}$) dans le cas de **a2/CopoC₆H₂⁺**, préparé par la synthèse *in situ*, se situent respectivement à 1119 cm^{-1} , 725 cm^{-1} et 640 cm^{-1} (**Figure II.6**) (**Tableau II.3**). Les différences $\Delta\bar{\nu}$ de 15 cm^{-1} pour $\nu_s\text{SO}_2$, de 5 cm^{-1} pour $\nu\text{C-O}^-$ et de 10 cm^{-1} pour $\nu\text{C-S}$ indiquent une différence d'interaction subie par le sulfonate, ici reliée à l'environnement direct (le cation sodium pour **2Na** et ammonium pour **a2/CopoC₆H₂⁺**). La différence entre la vibration $\nu\text{S-O}^-$ pour le sel et pour l'anion synthétisé *in situ* est proche de la limite de détection de l'appareil et considérée comme non-significative.

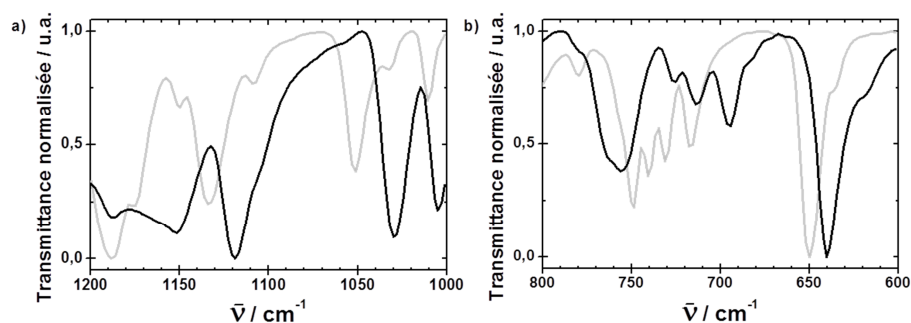


Figure II.6 : Comparaison des spectres infrarouges de **2Na** (gris) et **a2/CopoC₆H₂⁺** (noir) dans les régions : a) de l'élongation symétrique SO₂ ; b) des élongations SO⁻ et CS

Tableau II.3 : Différences de vibrations $\nu_s\text{SO}_2$ et $\nu\text{C-S}$ entre les sels sodiques et les anions synthétisés au sein de la matrice polymérique

Sel	$\bar{\nu} \nu_s\text{SO}_2 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\bar{\nu} \nu_s\text{SO}_2\text{(cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{CS (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\bar{\nu} \nu\text{CS (cm}^{-1}\text{)}$
1Na	1120	15	662	7
2Na	1134	15	650	10
3Na	1114	7	628	11
4Na	1134	15	677	8

4.2. Évolution des vibrations pour les matériaux préparés par la méthode classique

L'étude des échantillons obtenus par la méthode classique (mélange de solutions) permet d'observer une évolution en deux temps (**Figure II.7**). En effet, dans la zone d'homogénéité, les vibrations observées pour l'anion correspondent exactement aux vibrations mesurées pour l'anion préparé par la synthèse *in situ*. Dans le cas de l'insertion de **2Na** au sein de **CopoC₆H**, entre 0,05 et 0,5 éq, la vibration observée pour $\nu_s\text{SO}_2$ est de 1121 cm⁻¹ et de 641 cm⁻¹ pour $\nu\text{C-S}$. Une zone de transition est ensuite remarquée 0,5 et 1,4

éq, pour laquelle, une coexistence de deux vibrations est observée. En effet, en plus d'observer les vibrations correspondant à l'anion préparé par synthèse *in situ*, les vibrations $\nu_s\text{SO}_2$ et $\nu\text{C-S}$ correspondant à **2Na** sont observées (1134 cm^{-1} et 650 cm^{-1} respectivement). Au-delà de 1,4 éq, seuls les vibrations de **2Na** sont observées, les vibrations correspondant à $\text{a2/CopoC}_6\text{H}_2^+$ sont masquées. En effet, au-delà de 1,4 éq, la molécule **2Na** est la plus abondante (plus de 57% en masse).

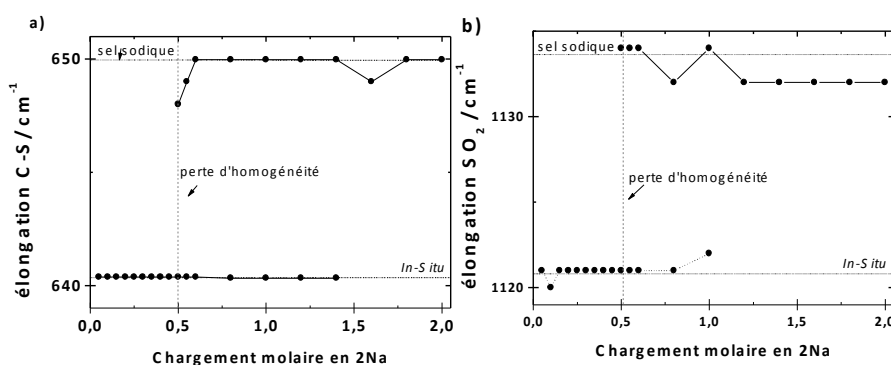


Figure II.7 : évolution de l'élongation a) $\nu\text{C-S}$ et b) $\nu_s\text{SO}_2$ symétrique avec le chargement en **2Na** au sein de **CopoC₆H**

L'évolution des vibrations $\nu\text{C-S}$ et $\nu_s\text{SO}_2$ s'observe également pour les autres séries de composés (**Tableau II.3** et **Figure II.8**). En effet, dans la zone d'homogénéité, les vibrations $\nu\text{C-S}$ et $\nu_s\text{SO}_2$ correspondent à celles de l'anion synthétisé par la méthode *in situ* et au-delà de cette limite, dès l'apparition des pics cristallins relatifs au sel sodique de l'anion inséré, seule la vibration correspondant au sel est observée. Ces observations montrent qu'indépendamment de la nature de la molécule invitée, une interaction a lieu avec la matrice polymère dans la zone d'homogénéité.

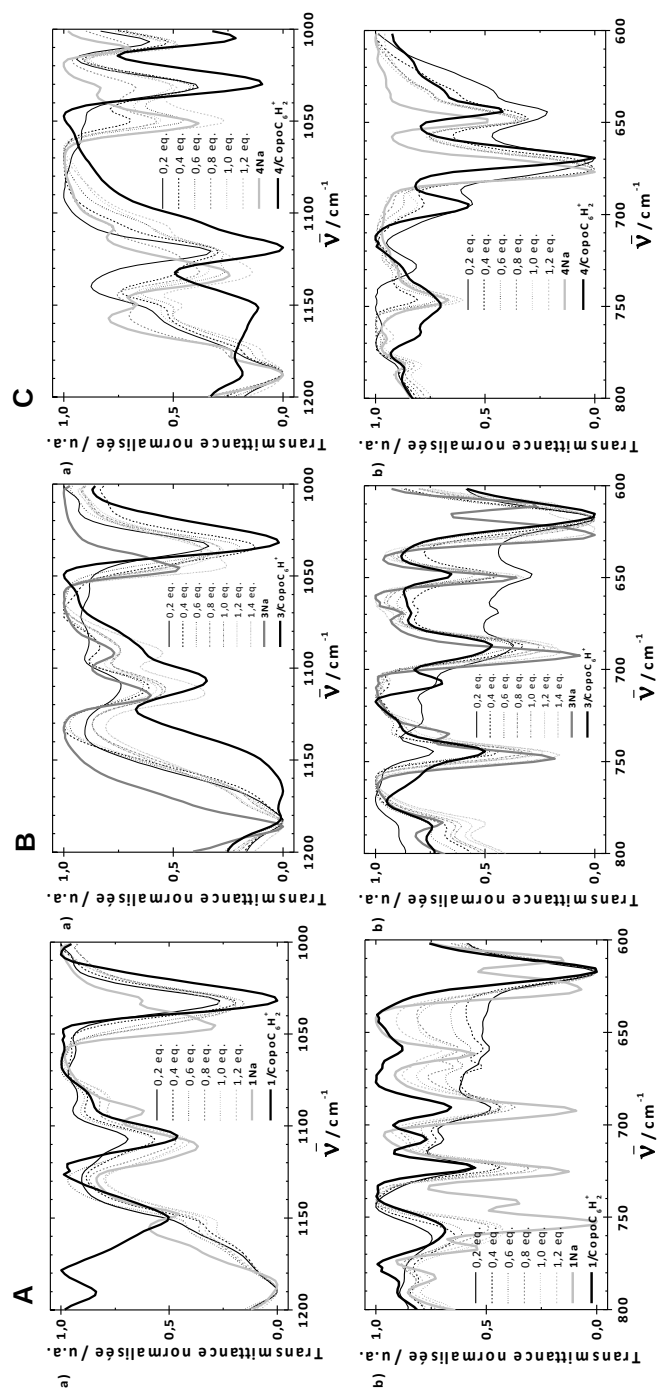


Figure 11.8 : Comparaison des spectres infrarouge dans les régions : a) élongation symétrique SO_2 ; b) des élongations SO^- et CS pour les différentes séries de matériaux basés sur l'insertion de **1Na** (A), **3Na** (B) et **4Na** (C) au sein de **C6H4SO3H**

II.5. Évolution des propriétés optiques

Tous les matériaux ont été étudiés par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS).

5.1. Matériaux hybrides préparés par mélanges de solution

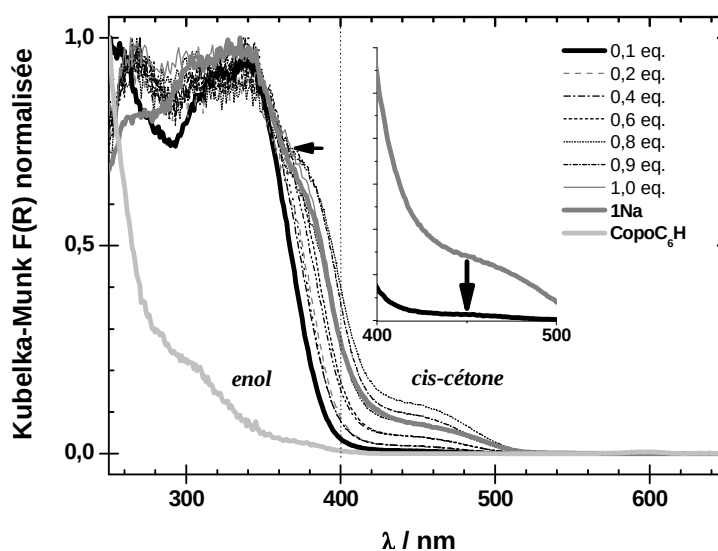


Figure II.9 : Spectres de réflectance diffuse des matériaux hybrides formés par insertion de **1Na** au sein de **CopoC₆H**

Tous les spectres DRS des sels sodiques de dérivés de la *N*-salicylidène aniline (**1Na** à **4Na**) peuvent être séparés en plusieurs régions, chaque région correspondant à une des formes possibles de la molécule. Par exemple, la molécule **1Na** (**Figure II.9**) présente une bande en dessous de 400 nm lié directement à la contribution de la forme énol, une autre contribution correspondant à la forme *cis*-cétone s'observe entre 400 et 500 nm. Le composé ne présentant pas de propriétés de photochromisme, la contribution de la forme *trans*-cétone n'est pas observée au-delà de 500 nm.

L'insertion des dérivés de la *N*-salicylidène anilinesulfonate au sein des polymères **CopoC₆H** a un effet différent sur les propriétés optiques en fonction de la position du sulfonate.

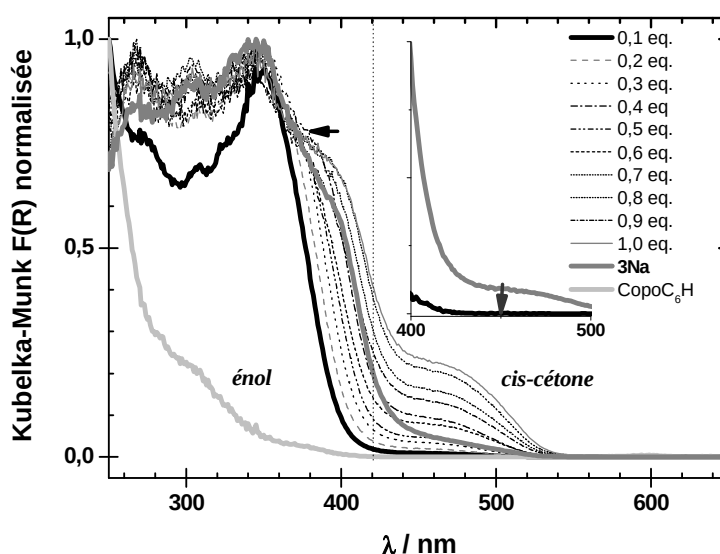


Figure II.10 : Spectres de réflectance diffuse des matériaux hybrides formés par insertion de **3Na** au sein de **CopoC₆H**

Dans le cas des composés possédant la fonction sulfonate positionnée en *méta* (**1Na** et **3Na**), l'insertion de l'anion au sein de la matrice **CopoC₆H** provoque une déstabilisation de la forme *cis*-cétone au profit d'une stabilisation de la forme émol. En effet, avec l'insertion, pour **1Na** (**Figure II.9**), la bande située entre 400 et 500 nm diminue avec l'insertion. Un déplacement hypsochrome ou une modification de l'allure de la bande sont observés pour la contribution de la forme émol. Le même effet est observé pour **3Na** (**Figure II.10**), avec une perte d'intensité de la bande liée à la forme *cis*-cétone et le déplacement hypsochrome de la forme émol.

L'effet opposé est observé pour les anions ayant le sulfonate positionné en *para*. Pour **2Na** inséré au sein de **CopoC₆H** (**Figure II.11**), la bande relative à la forme *cis*-cétone (entre 400 et 500 nm) augmente en intensité après insertion, indiquant que la forme *cis*-cétone est mieux stabilisée après insertion que dans le sel sodique. De plus, la bande relative à la forme énol subit un déplacement bathochrome.

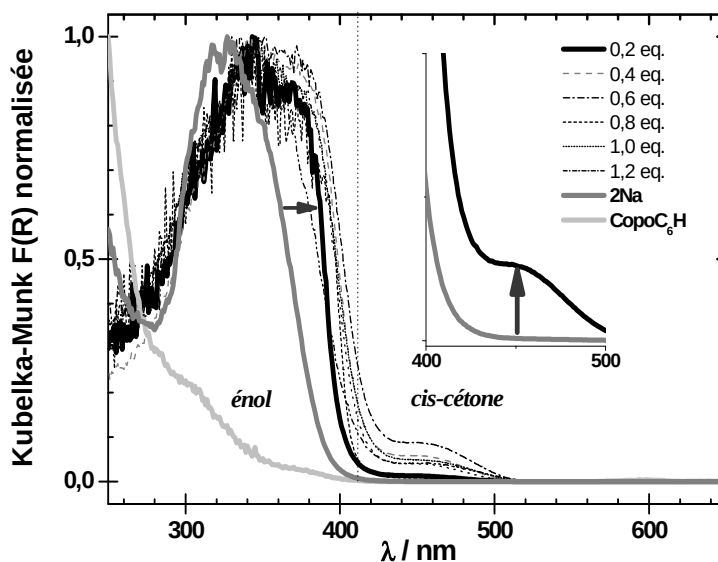


Figure II.11 : Spectres de réflectance diffuse des matériaux hybrides formés par insertion de **2Na** au sein de **CopoC₆H**

L'étude du composé **4Na** présente des modifications similaires à **2Na** après insertion dans la matrice **CopoC₆H** (**Figure II.12**). Le déplacement bathochrome de la bande de l'énol ou l'apparition d'un épaulement pour cette bande ainsi que l'augmentation d'intensité de la bande de la forme *cis*-cétone sont observés.

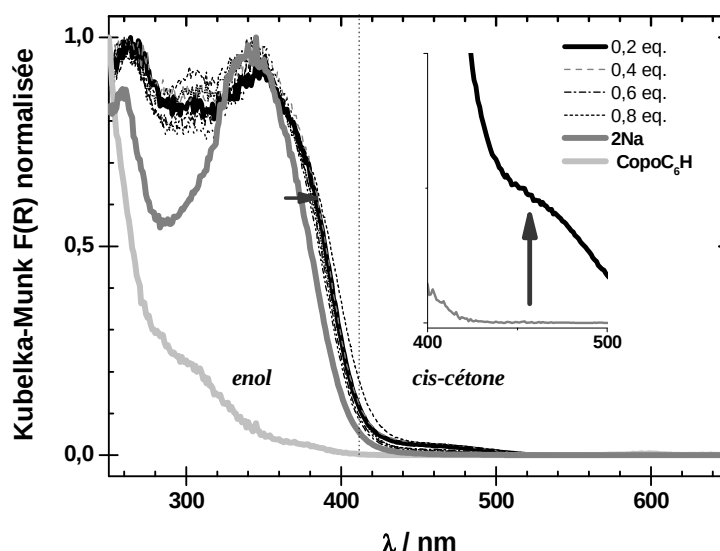


Figure II.12 : Spectres de réflectance diffuse des matériaux hybrides formés par insertion de **4Na** au sein de **CopoC₆H**

5.2. Matériaux hybrides préparés par synthèse *in-situ*

Les matériaux hybrides obtenus par synthèse *in situ* présentent des modifications similaires aux matériaux hybrides obtenus par mélange de solutions. En effet, les spectres DRS des différents anions synthétisés au sein de la matrice polymère présentent un déplacement bathochrome de la bande relative à la forme énol et une contribution de la forme *cis*-cétone plus importante que dans les sels sous leur forme sodique. De plus, une troisième contribution peut être observée correspondant à la stabilisation d'une autre forme des dérivés *N*-salicylidène.

Dans le cas de **a1/CopoC₆H₂⁺** (**Figure II.13**), la bande correspondant à la forme énol apparaît déplacée de 20 à 40 nm vers les plus grandes longueurs d'onde. La bande de la *cis*-cétone est beaucoup plus intense en comparaison

avec le sel sodique. Une troisième bande apparaît à 550 nm et correspond à une autre forme (*trans*-cétone, forme zwitterionique, tordue ou chargée).

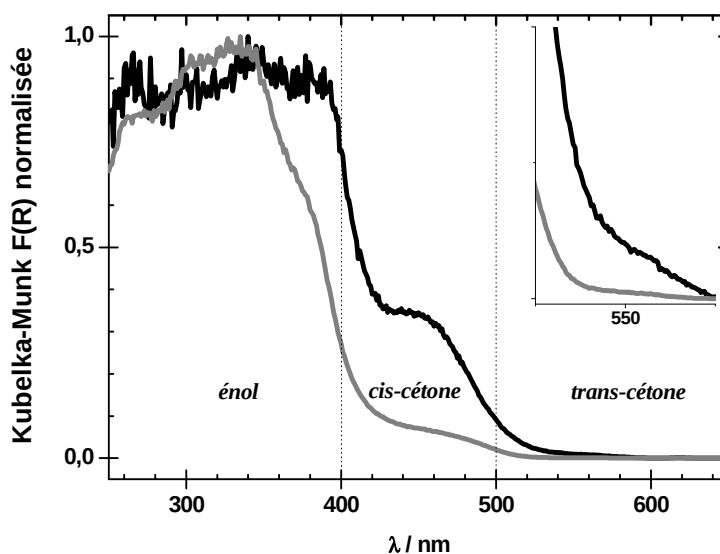


Figure II.13 : Comparaison des spectres de réflectance diffuse entre **a1/CopoC₆H₂⁺** (noir) et **1Na** (gris)

Le déplacement bathochrome de 40 nm de la forme éol, de même que la différence d'intensité de la bande relative à la forme *cis*-cétone sont observés pour **a2/CopoC₆H₂⁺** (**Figure II.14**). La différence d'intensité de la forme *cis*-cétone est d'autant plus remarquable que le sel sodique présente une forme *cis*-cétone de très faible intensité ce qui lui confère une coloration jaune pâle. La nouvelle forme, observée à 575 nm, est moins stabilisée que dans le cas de **a1/CopoC₆H₂⁺**.

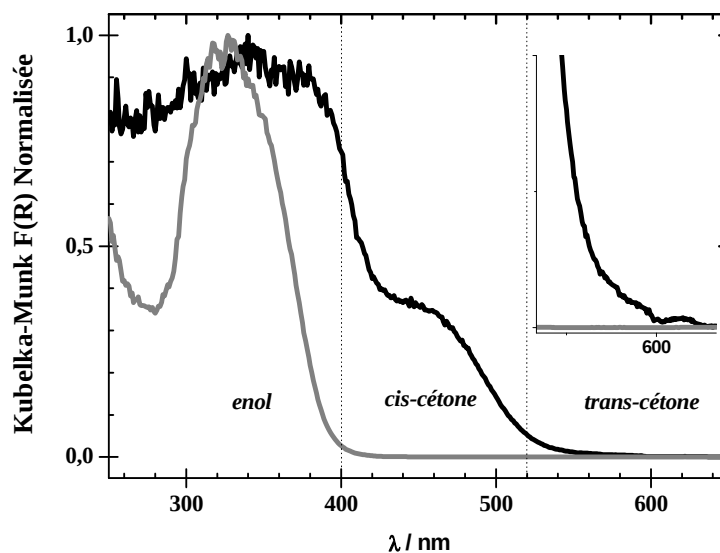


Figure II.14 : Comparaison des spectres de réflectance diffuse entre $\mathbf{a2/CopoC_6H_2^+}$ (noir) et $\mathbf{2Na}$ (gris)

Les modifications des propriétés optiques pour les composés chlorés, $\mathbf{a3/CopoC_6H_2^+}$ et $\mathbf{a4/CopoC_6H_2^+}$ (**Figure II.15**), sont semblables aux observations précédentes. Un déplacement du maximum de la bande *énol* vers les plus grandes longueurs d'onde et une augmentation importante de l'intensité de la bande relative à la forme *cis-cétone*. L'apparition de la bande de la troisième forme s'observe pour les deux cas au-delà de 520 nm.

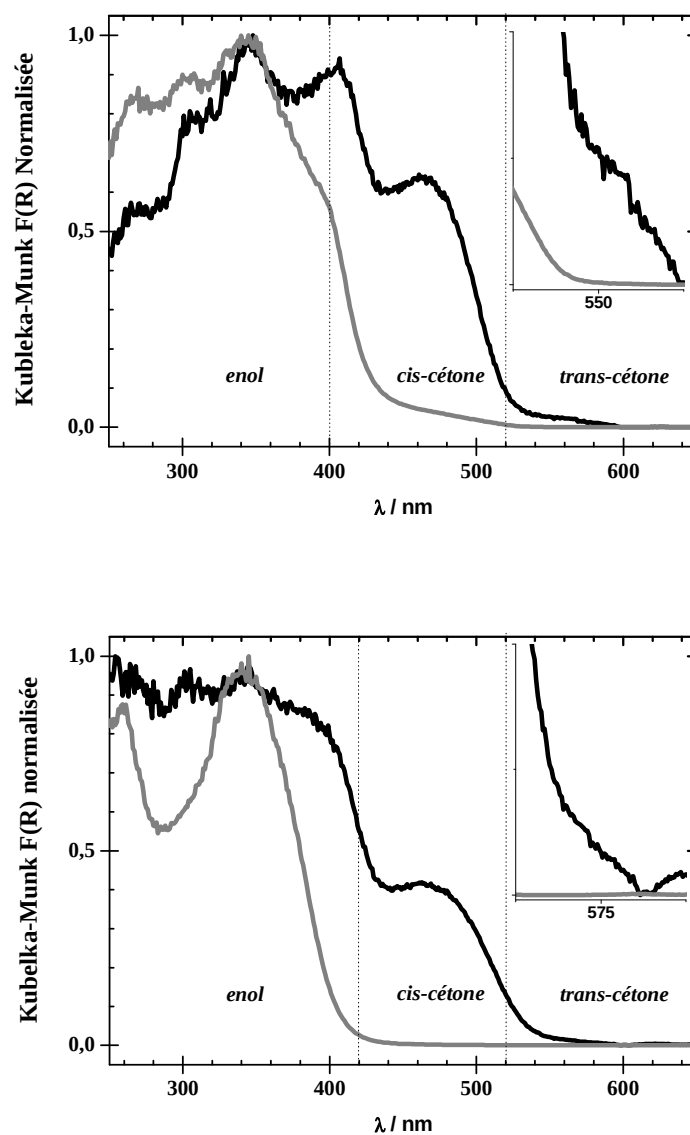


Figure II.15 : Comparaison des spectres de réflectance diffuse entre : (haut) $a3/CopoC_6H_2^+$ (noir) et $3Na$ (gris) ; (bas) $a4/CopoC_6H_2^+$ (noir) et $4Na$ (gris)

II.6. Discussion

La préparation de mélanges basés sur l'insertion de sels sodiques de dérivés de la N-salicylidène anilinesulfonate au sein du polymère acide poly(N,N-diallylhexylamine-*alt*-maléique) a été réalisée par deux méthodes : le mélange de solutions homogènes et la synthèse *in situ*. Cette nouvelle méthode de préparation de matériaux permet, au travers d'une réaction acide-base, la formation de matériaux pour lesquels la molécule invitée est liée au travers d'interactions électrostatiques fortes.

Cette nouvelle méthodologie permet la préparation de matériaux « modèles » qui permettront de mieux comprendre ceux obtenus par mélange. En effet, l'étude des différents composés par spectroscopie infrarouge permet de mettre en évidence l'interaction électrostatique entre l'anion synthétisé au sein du polymère et ce dernier. Cette interaction s'observe par la différence de vibration du sulfonate par rapport au sel sodique. Par extension, les mêmes modifications de vibrations ont été observées pour les hybrides préparés par mélanges montrant qu'une interaction électrostatique est également possible au sein de ces matériaux. Cette modification indique donc que les anions sont bien en interaction avec la matrice polymérique après insertion et que la nature de celle-ci est électrostatique.

Quelle que soit la méthode choisie pour la préparation de matériaux, une insertion d'environ 0,4 à 0,5 éq d'anion par unité répétitive de polymère est possible. La limite d'insertion a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudres pour les matériaux préparés par mélange et est liée au rendement de la première étape de la réaction pour la synthèse *in situ*. La diffraction des rayons X sur poudre montre aussi qu'il n'y a pas de modifications des propriétés structurales du polymère. Cette absence de modification

s'explique principalement par le caractère plan de la molécule invitée qui se placera entre les plans successifs du polymère. Celle-ci ne se mettra pas dans la partie hydrophile de la matrice mais se positionnera parallèlement aux chaînes latérales du polymère, ne provoquant de la sorte aucune déformation significative du polymère.

Dans le cas des matériaux obtenus par mélange, la présence d'un contre ion sodium ne change pas l'impact de l'insertion sur les propriétés structurales. Le cation sodium, de faible taille, se placera donc principalement à proximité de l'anion inséré mais sa petite taille ne provoque aucune modification de la distance interchaîne (**Schéma II.5**).

Bien qu'il n'y ait aucune modification du chromotropisme des molécules invitées (thermochromisme conservé et absence de photochromisme après insertion), l'insertion au sein du polymère provoque un changement des propriétés optiques des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate. Une modification de l'équilibre *céto-énol* est observée pour les matériaux obtenus par mélange allant jusqu'à la stabilisation d'une troisième forme pour les composés obtenus par synthèse *in situ*.

Dans le cas des matériaux obtenus par mélange, les modifications de l'équilibre *céto-énol* dépendent de la position du sulfonate au sein de la molécule invitée. Lorsque le sulfonate est placé en *para* (**2Na** et **4Na**), la forme *cis*-cétone est favorisée par rapport à la forme *énol* qui est, quant à elle, déplacée vers les plus basses énergies. À l'opposé, la forme la forme *cis*-cétone est déstabilisée au sein des composés pour lesquels l'*énol* est placé en *méta* (**1Na** et **3Na**). L'absorption forme *énol* est déplacée vers les plus grandes énergies. Il apparaît donc que la même interaction, observée par spectroscopie infrarouge, a donc un effet différent en fonction de la position

du sulfonate au sein de la molécule invitée dans le cas des hybrides obtenus par mélange.

La fonction sulfonate a un effet électro-accepteur. En fonction de sa position, son effet sera différent sur la stabilité de la forme *cis*-cétone. Lorsque le sulfonate est placé en position *para*, il déstabilise la forme *cis*-cétone au profit de la forme *énol*. Lorsque le sulfonate est en *méta*, son effet sera opposé, le sulfonate stabilisera la forme *cis*-cétone. Dans le cas des hybrides obtenus par mélange, l'interaction entre le polymère et l'anion *N*-salicylidène anilinesulfonate semble contrecarrer l'effet électro-accepteur de la fonction sulfonate. Cet effet conduit à la stabilisation de la forme *cis*-cétone pour les dérivés *para* (**2Na** et **4Na**) et à la déstabilisation de cette forme pour les dérivés *méta* (**1Na** et **3Na**).

Les modifications des propriétés optiques ont déjà été décrites pour d'autres matériaux « hôtes-invités ». Il est connu que la modification de l'environnement direct du dérivé *N*-salicylidène aniline provoque un changement des niveaux d'énergie et de la stabilité relative des différentes formes [62][70][119][120]. Il a été aussi observé que l'insertion des molécules au sein de matériaux fortement organisés (tels que les zéolithes par exemple [75][121]) mène à des modifications de géométrie de la molécule grâce à la structure de la matrice hôte. Ces modifications peuvent mener à l'apparition de photochromisme au sein de composé n'en présentant initialement pas. En effet, l'insertion et la stabilisation de formes zwitterioniques des dérivés salicylidène mène à un nouveau chemin photochimique, ce qui permet l'apparition du photochromisme ou la stabilisation de celles-ci. Dans le cas des matériaux obtenus par insertion au sein d'une matrice faiblement organisée [112][113] des modifications sont

aussi observées grâce à la spectroscopie Raman et infrarouge mais ces modifications causent la perte de photochromisme.

La nouvelle forme obtenue peut être d'origines diverses. Étant donnée la longueur d'onde liée à l'absorption de cette nouvelle forme, l'absorption peut être liée à la forme *trans*-cétone ou à une autre forme de l'énol ou de la *cis*-cétone (tordues, anioniques ou zwitterioniques) [106][127][179][180][181].

L'existence d'une forme *trans*-cétone stabilisée au sein de matériaux ne présentant pas de photochromisme peut être expliquée par l'étude du photochromisme des dérivés *N*-salicylidène aniline en solution. En effet, trois paramètres importants sont à prendre en compte pour dans le cas des dérivés *N*-salicylidène aniline : la viscosité, la polarité et le caractère protique du solvant [111][122][123][124][125][126].

La viscosité et la polarité ont une influence sur la durée de vie du photochromisme en solution [122][123]. Une polarité et une viscosité importantes permettent une plus grande stabilisation de la forme *trans*-cétone. Le caractère protique du solvant a, quant à lui, une influence négative sur la stabilité de la forme *trans*-cétone mais est connu pour faciliter l'isomérisation *cis-trans* en favorisant les intermédiaires de la photo-isomérisation. Tous les matériaux hybrides ont été préparés en utilisant du méthanol (solvant polaire et protique). La forme *trans*-cétone peut donc être obtenue en solution, dans le cas des synthèses *in situ*, et cette dernière forme est piégée après évaporation du solvant au sein de la matrice hybride. La matrice polymère va piéger la forme *trans*-cétone avant la relaxation de celle-ci en *cis*-cétone.

L'apparition d'une autre forme que l'énol ou la *cis*-cétone peut aussi être expliquée par les modifications de la stabilité de chacune des formes. En effet, la modification des niveaux d'énergie de chacun des isomères pourrait permettre l'isomérisation de manière thermique. La forme *trans*-cétone ne serait donc plus uniquement due à la photo-isomérisation mais un second thermochromisme peut être envisagé pour le passage de la forme *cis*-cétone à la forme *trans*-cétone.

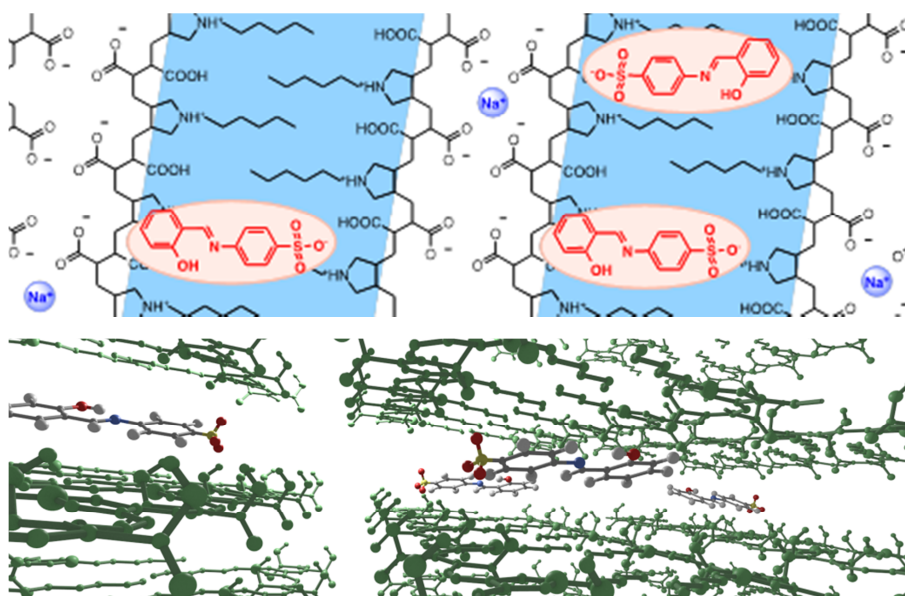


Schéma II.5 : Représentation de l'insertion de **2Na** au sein de **CopoC₆H** : la partie hydrophobe de la matrice polymère est mise en évidence par les rectangles bleus (haut). L'anion plan **2**, est inséré entre les plans de polymère tout en étant placé au-dessus de la zone hydrophobe (bas).

Sur base de tous les résultats obtenus grâce aux deux méthodologies, un modèle d'insertion peut être proposé (**Schéma II.5**), prenant en compte les interactions entre la matrice polyampholyte et les dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate. Dans le cas des hybrides obtenus par mélanges, l'anion salicylidène est séparé de son contre-ion sodium et interagit avec la matrice

zwitterionique. Au-delà de la limite d'insertion, des microcristaux se forment, provoquant de la sorte la perte d'homogénéité du matériau. Pour les matériaux obtenus par synthèse *in situ*, le salicylidène anilinesulfonate interagit avec la zone positivement chargée de la matrice. Dans les deux cas, l'anion plan se positionne entre les plans de polymère. Le caractère lipophile de la molécule invitée la positionne parallèlement aux chaînes latérales du polymère. L'insertion est donc faite entre les plans ce qui explique l'absence de réorganisation de la matrice polymère.

II.7. Conclusions

Deux méthodologies ont été employées pour la préparation de matériaux hybrides par insertion de dérivés *N*-salicylidène aniline et ont prouvé leur efficacité. Une nouvelle méthode, permettant un ancrage fort de l'anion *N*-salicylidène anilinesulfonate a été menée avec succès au travers de la synthèse *in situ*. Concernant la méthode d'insertion classique passant par la mise en contact de solutions homogènes, jusqu'à 0,55 éq de molécules invitées par unité répétitives de polymère ont pu être insérés avec succès. Grâce à la spectroscopie infrarouge, l'interaction électrostatique entre la matrice polymère et les anions *N*-salicylidène anilinesulfonate a été mise en évidence. Celle-ci apparaît entre la fonction sulfonate de la molécule invitée et les fonctions ammonium de la matrice hôte présentent pour la forme zwitterionique de la matrice et la forme protonée. Pour chaque série de matériaux, l'organisation du polymère est conservée après insertion ou synthèse, montrant une absence d'influence des molécules invitées sur les propriétés structurales de la matrice polymère. Pour les hybrides obtenus par mélange, l'étude par spectroscopie de réflectance diffuse montre une modification de l'équilibre *céto-énol* et aura donc une influence directe sur les stabilités des formes *énol* et *cis-cétone*. Pour les anions *para* (**2Na** et

4Na), l'interaction avec la matrice polymère va favoriser la forme *cis*-cétone par rapport à la forme éinol. L'effet opposé s'observe dans les cas des composés *mé*ta (**1Na** et **3Na**), la forme *cis*-cétone est défavorisée au profit de la forme éinol. Finalement, dans le cas des matériaux obtenus par synthèse *in situ*, la forme *trans*-cétone est obtenue dans son état fondamental. Cette stabilisation est d'autant plus surprenante que les composés obtenus ne sont pas photochromes. Cet effet a été expliqué en considérant un piégeage de la forme *trans*-cétone.

Au travers de tous ces résultats, un modèle d'insertion a pu être proposé, tenant en compte toutes les observations. De plus, plusieurs éléments de réponse aux questions fondamentales du projet ont été obtenus. En effet, plusieurs méthodologies ont été développées, l'origine des interactions a été sondée et l'influence de l'insertion sur les propriétés de la matrice hôte et des molécules invitée a été étudiée.

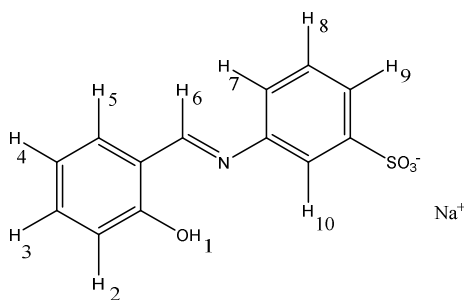
II.8. Partie expérimentale

8.1. Matériaux de départ

Les solvants (Méthanol gradient HPLC de Prolabo, DMSO d_6 99,98% D) et les réactifs (NaOH pureté analytique de Fisher Scientific, salicylaldéhyde 99%, 5-chlorosalicylaldéhyde d'Acros Organics, acide sulfanilique de Sigma-Aldrich, acide 3-aminobenzènesulfonique de Fluka) ont été obtenus commercialement et utilisés tels quel. Le acide poly(*N,N*(diallylhexyl)-alt-maléique) (**CopoC₆H**) a été synthétisé suivant la procédure reportée [30].

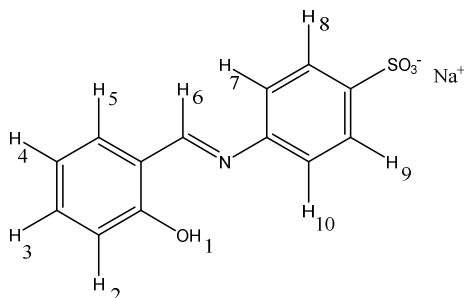
8.2. Synthèse des dérivés salicylidène aniline sulfonate

L'acide aminobenzène sulfonique (2,89 mmol) et NaOH (0,116 g, 2,89 mmol) sont dissous dans 20 mL de MeOH. Une agitation vigoureuse est appliquée jusqu'à la dissolution complète des réactifs. Le salicylaldéhyde (2,89 mmol) est ensuite ajouté goutte-à-goutte à la solution. La solution est portée au reflux (80°C) et l'agitation vigoureuse est maintenue durant une nuit. Un précipité jaune est formé puis filtré. La purification est effectuée par recristallisation dans du MeOH à chaud. Des cristaux jaunes purs sont obtenus.

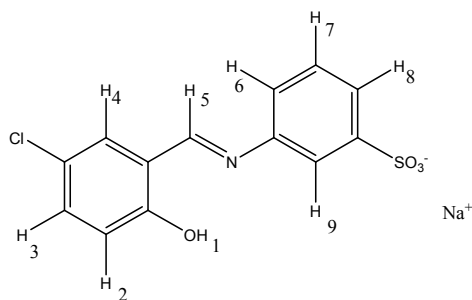


1Na: rendement: 58%. ^1H -RMN (d_6 -DMSO): 13,04 (s, 1H, **1**), 8,99 (s, 1H, **6**), 7,71 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,92$ Hz, **8**), 7,57 (m, 2H, **9**, **10**), 7,38 (m, 3H, **3**, **5**, **7**), 6,98 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,71$ Hz, **2**, **4**) ppm; FTIR (disque KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1620

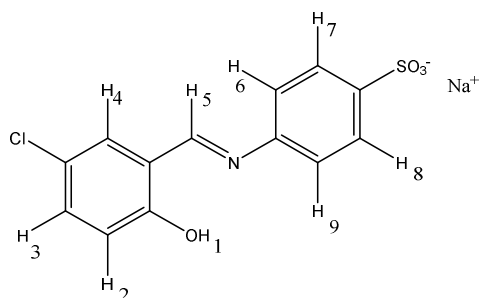
(C=N), 1120 (S=O), 725 (S-O-), 662 (C-S); *Anal. Elem. Calc.*: $C_{13}H_{10}NSO_4Na$: C 52,17, H 3,37, N 4,68, Trouvée: 52,32, H 3,33, N 4,72 %



2Na: rendement: 66%. 1H -RMN (d^6 -DMSO): 13,04 (s, 1H, **1**), 8,98 (s, 1H, **6**), 7,68 (d, 3H, $^3J_{H-H} = 8,43$ Hz, **5, 8, 9**), 7,40 (m, 3H, **3, 7, 10**), 6,98 (t, 2H, $^3J_{H-H} = 7,38$ Hz, **2, 4**) ppm, FTIR (disque KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1625 (C=N), 1134 (S=O), 730 (S-O-), 651 (C-S), *Anal. Elem. Calc.*: $C_{13}H_{10}NSO_4Na$: C 52,17, H 3,37, N 4,68, Trouvé: 51,95, H 3,50, N 4,80 %



3Na: rendement: 58%. 1H -RMN (d^6 -DMSO): 13,04 (s, 1H, **1**), 8,98 (s, 1H, **5**), 7,80 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 2,7$ Hz, **7**), 7,58 (m, 2H, **8, 9**), 7,40 (m, 3H, **3, 4, 6**), 7,01 (d, 1H, $^3J_{H-H} = 8,82$ Hz, **2**) ppm; FTIR (disque KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1618 (C=N), 1114 (S=O), 748 (S-O-), 628 (C-S); *Anal. Elem. Calc.*: $C_{13}H_9ClNSO_4Na$: C 46,19, H 2,72, N 4,20, Trouvé: 46,50, H 3,01, N 4,02 %



4Na: rendement : 66%. ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 13,04 (s, 1H, **1**), 8,96 (s, 1H, **5**), 7,76 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,73$ Hz, **4**), 7,67 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4,68$ Hz, **7, 8**), 7,44 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 11,55$ Hz, **3**), 7,35 (d, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 4,71$ Hz, **6, 9**) 6,98 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,85$ Hz, **2**) ppm; FTIR (disque KBr) ν^- (cm^{-1}): 1622 (C=N), 1134 (S=O), 746 (S-O-), 677 (C-S); *Anal. Elem.* Calc.: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNSO}_4\text{Na}$: C 46,19, H 2,72, N 4,20, Trouvé: 46,07, H 2,75, N 4,24 %

8.3. Mélanges polymère-molécule invitée

8.3.1. Méthode I : mélanges

CopoC₆H (50 mg, 0,1607 mmol d'unité répétitive) est dissous dans 250 mL de MeOH. Plusieurs quantités des dérivés salicylidène aniline sulfonate (de 0,05 à 2,0 éq. par unité répétitive de polymère) sont ajoutées à la solution et l'agitation est maintenue à 30°C durant 24h. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et une poudre jaune est récupérée.

8.3.2. Méthode II: synthèse *in situ*

Préparation de l'aminobenzène sulfonate de **CopoC₆H₂⁺**: **CopoC₆H** (2 g, 7,404 mmol d'unité répétitive) est dissout dans 200 mL de MeOH. L'acide aminobenzène sulfonique (1,28 g, 8,145 mmol) est ajouté à la solution et une agitation vigoureuse est maintenue à température ambiante (5h pour l'acide 3-aminobenzène sulfonique, 3h pour l'acide sulfanilique). La solution est

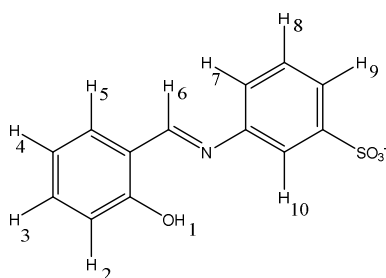
ensuite filtrée pour retirer l'excès d'acide. Le solvant est évaporé sous vide et un composé blanc est récupéré.

3-aminobenzène sulfonate de **CopoC₆H₂⁺** : rendement : 51%, ¹H-RMN (d⁶-DMSO): 6,94 (m, 1,10 H), 6,77 (d, 0,55 H, ³J_{H-H} = 7,61 Hz), 6,51 (d, 0,55 H, ³J_{H-H} = 8,20 Hz), 3,33 (s, 8H), 1,53 (s, 2H), 1,23 (6H), 0,85 (s, 3H) ppm; FTIR (disque KBr) ν^- (cm⁻¹): 3365 (NH₂), 1599 (N⁺-H), 1105 (S=O), 785 (S-O⁻), 690 (C-S)

4-aminobenzène sulfonate de **CopoC₆H₂⁺** : rendement : 60%, ¹H-RMN (d⁶-DMSO): 7,27 (d, 1,30 H, ³J_{H-H} = 8,43 Hz), 6,46 (d, 1,30 H, ³J_{H-H} = 8,46), 3,35 (s, 5H), 3,04 (s, 3H), 1,54 (s, 2H), 1,23 (6H), 0,85 (s, 3H) FTIR (disque KBr) ν^- (cm⁻¹): 3365 (NH₂), 1599 (N⁺-H), 1119 (S=O), 831 (S-O⁻), 694 (C-S)

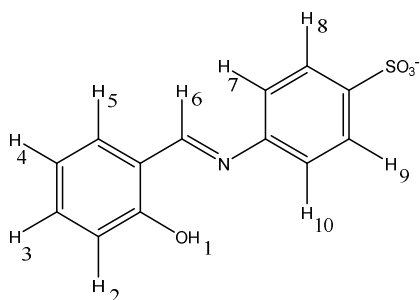
Synthèse de salicylidène anilinesulfonate de **CopoC₆H₂⁺** :

L'aminobenzène sulfonate de **CopoC₆H₂** (100 mg, 0,2 mmol) est solubilisé dans 50 mL de MeOH. Le salicylaldéhyde (0,31 mmol) est ajouté. La solution est placée sous agitation durant 6 heures à température ambiante. Le solvant est ensuite évaporé sous vide et le produit brut est lavé 3 fois avec du dichlorométhane (20 mL) pour retirer l'excès de salicylaldéhyde. Un produit jaune est récupéré.

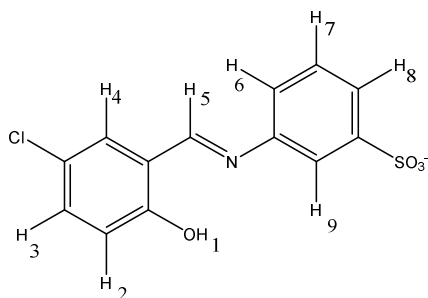


a1/CopoC₆H₂⁺ : rendement : 42%, ¹H RMN (d⁶-DMSO): 8,99 (s, 0,30 H, **6**), 7,69 (m, 0,30 H, **8**), 7,57 (m, 0,60 H, **9**, **10**), 7,41 (m, 0,90 H, **3**, **5**, **7**), 6,95

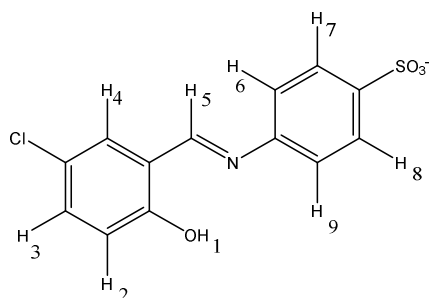
(m, 0,60 Hz, **2, 4**), 3,16 (s, 5H), 3,05 (s, 3H), 1,53 (s, 2H), 0,84 (s, 3H); FTIR (disque KBr) $\nu^{-1}(\text{cm}^{-1})$: 1620 (C=N), 1591 ($\text{N}^+\text{-H}$), 1105 (S=O), 723 (S-O $^-$), 669 (C-S)



a2/CopoC₆H₂⁺ : rendement : 38%, ^1H NMR ($\text{d}^6\text{-DMSO}$): 8,98 (s, 0,40 H, **6**), 7,67 (m, 1,20 H, **5, 8, 9**), 7,40 (m, 1,20 H, **3, 7, 10**), 6,98 (t, 0,80 H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,59$ Hz, **2, 4**), 3,17 (s, 7 H), 3,04 (s, 3 H), 1,53 (s, 2 H), 0,84 (s, 3 H) FTIR (disque KBr) $\nu^{-1}(\text{cm}^{-1})$: 1620 (C=N), 1595 ($\text{N}^+\text{-H}$), 1120 (S=O), 725 (S-O $^-$), 640 (C-S)



a3/CopoC₆H₂⁺ : rendement : 39%, ^1H RMN ($\text{d}^6\text{-DMSO}$): 8,97 (s, 0,30 H, **5**), 7,80 (d, 0,30 H, $^3J_{\text{H-H}} = 2,92$ Hz, **7**), 7,58 (m, 0,60 H, **8, 9**), 7,42 (m, 0,90 H, **3, 4, 6**), 6,95 (m, 0,30 H, **2**), 3,33 (s, 5H), 3,17 (s, 3H), 1,52 (s, 2H), 1,20 (s, 6H), 0,84 (s, 3H) FTIR (disque KBr) $\nu^{-1}(\text{cm}^{-1})$: 1620 (C=N), 1107 (S=O), 744 (S-O $^-$), 615 (C-S)



a4/CopoC₆H₂⁺ : rendement : 39 %, ¹H-RMN (d⁶-DMSO): 8,96 (s, 0,30 H, **5**), 7,76 (d, 0,30 H, ³J_{H-H} = 2,67 Hz, **4**), 7,68 (d, 0,60 H, **7**, **8**), 7,44 (dd, 0,30 H, ³J_{H-H} = 17,85, ³J_{H-H} = 2,7 Hz, **3**), 7,36 (d, 0,60 H, ³J_{H-H} = 8,37 Hz, **6**, **9**), 7,00 (d, 0,30 H, ³J_{H-H} = 8,85 Hz, **2**), 3,17 (s, 8 H), 3,04 (s, 3 H), 1,53 (s, 2 H), 1,20 (s, 6 H), 0,84 (s, 3 H); FTIR (disque KBr) ν⁻(cm⁻¹): 1620 (C=N), 1119 (S=O), 750 (S-O⁻), 669 (C-S)

*Chapitre III : Préparation de
molécules modèles sur base des
mélanges obtenus par l'insertion des
dérivés N-salicylidène aniline*

III.1. Introduction

Dans le chapitre II, nous avons décrit l'insertion des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate au sein d'une matrice polymère acide poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₆H**) par deux méthodes, la méthode classique des mélanges de solutions et la synthèse *in situ*. L'étude détaillée par diffraction des rayons X sur poudres, par spectroscopies infrarouge et UV-visible en réflectance diffuse, a permis de proposer un modèle d'insertion dans lequel, les anions invités *N*-salicylidène anilinesulfonate se superposeraient aux chaînes latérales du polymère, au-dessus de la zone lipophile et entre les plans de polymère (**Schéma II.5**).

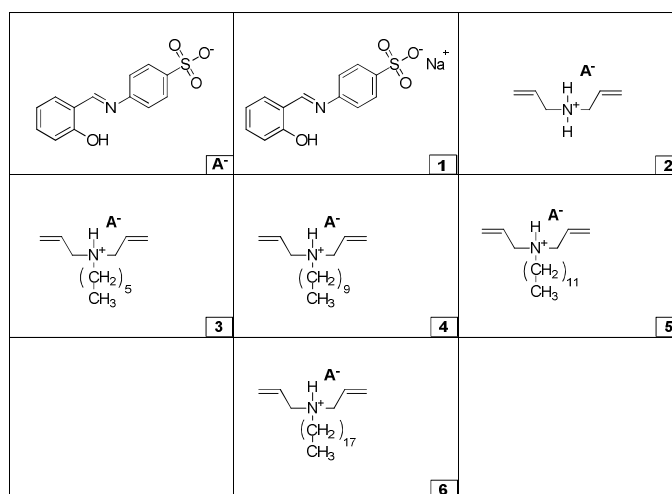


Schéma III.1 : Liste des ions étudiés

Afin de vérifier ce modèle d'insertion et de mieux comprendre l'effet local de l'insertion sur les propriétés des différents constituants, une nouvelle approche a été utilisée inspirée par la synthèse *in situ*. Tirant avantage de la basicité de la fonction amine du monomère diallylamine substitué, différents sels ont été préparés avec la *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate (**Schéma III.1**). Les propriétés des différents sels ont été étudiées et leurs

différentes structures cristallines ont été déterminées afin de mieux comprendre les effets de l'insertion. Les structures cristallines permettraient, en outre, de montrer l'organisation locale entre les dérivés *N*-salicylidène aniline et diallylammonium. Cette organisation améliorera nos connaissances sur l'arrangement au sein des mélanges polymère-*N*-salicylidène aniline et permettra de confirmer le modèle d'insertion.

III.2. Synthèse et cristallisation des sels

2.1. Synthèse

La synthèse des sels diallylammonium/*N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate est inspirée de la synthèse en deux étapes des sels sodiques de F. Robert [114][115] (Schéma III.2). Pour la première étape, l'acide sulfanilique et la diallylamine substituée sont placés dans du méthanol. La diallylamine va être protonée par l'acide sulfanilique formant ainsi le *para*-aminobenzènesulfonate de diallylammonium. Le sel obtenu peut donc réagir avec le salicylaldéhyde lors de la seconde étape et former la *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate par condensation.

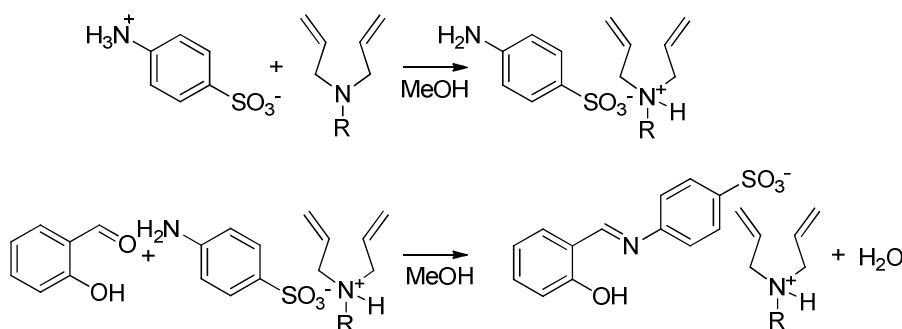


Schéma III.2 : Synthèse des sels *N*-salicylidène *p*-aminobenzène sulfonate de diallylammonium

Tous les composés ont été caractérisés par ^1H -RMN et ^{13}C -RMN après purification par recristallisation. La liste des composés se trouve au **Schéma III.2**.

2.2. Cristallisation

Le sel sodique de la *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate (**1**) a été cristallisé par évaporation lente dans une solution de méthanol. Après 6 mois, de longues aiguilles jaunes sont obtenues de qualité suffisante pour l'étude par diffraction des rayons X. Les cristaux de **2**, **4**, **5** et **6** ont été obtenus par cristallisation dans le méthanol à froid durant une nuit à 253 K. Des aiguilles jaunes ont été obtenues et utilisées pour l'étude par diffraction des rayons X. Enfin, **3** cristallise de deux façons différentes. Des aiguilles orange sont obtenues par cristallisation pendant une nuit dans une solution de méthanol à froid (253 K) (**3a**) et des aiguilles jaunes sont obtenues par évaporation lente d'une solution méthanolique conservée à l'obscurité pendant 3 jours (**3b**).

III.3. Étude des propriétés structurales

3.1. Structures cristallines des sels *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate

3.1.1. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de sodium (**1**)

1 cristallise suivant un groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. L'unité asymétrique présente un sodium coordonné à une fonction sulfonate de l'anion anilinesulfonate, et à deux molécules de solvant (MeOH et H_2O) (**Figure III.1**). Les deux molécules de solvant sont pontantes et permettent de relier plusieurs ions sodium ce qui génère un réseau de coordination en deux dimensions (**Figure III.1**).

Les longueurs de liaisons pour C18-O19 (1,348(4) Å) et C12-C13 (1,442(4) Å) correspondent à des liaisons simples et N11-C12 (1,289(4) Å) à une double liaison. Ces trois longueurs indiquent que la forme *énol* est majoritairement observée au sein du cristal. De plus, la molécule présente un angle dièdre entre les cycles aromatiques de 10° (**Tableau III.3**). D'après la littérature, lorsque l'angle dièdre est plus petit que 25°, l'anil peut être considéré comme plan [70][72]. Ce caractère plan est confirmé par les trois angles de torsion Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 (respectivement -10,6(4) °, 180,0(2) ° et -2,7(4) °).

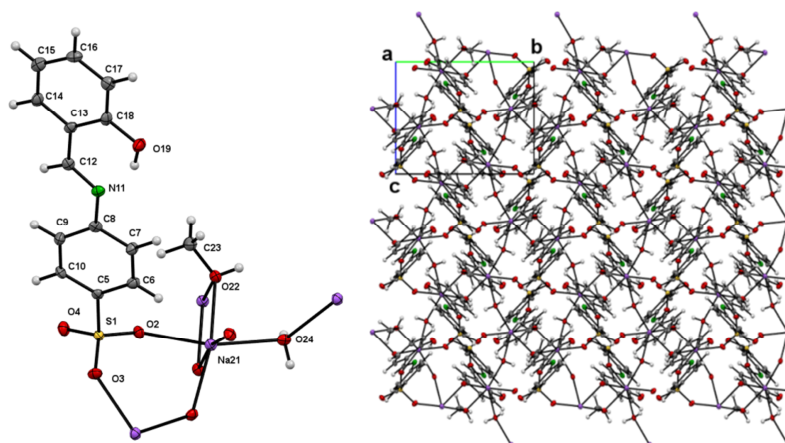


Figure III.1 : (Gauche) représentation ORTEP de **1**, les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%. (Droite) Projection de l'empilement cristallin de **1** suivant l'axe a, mettant en évidence le réseau de coordination 2D

La liaison hydrogène favorisant le thermochromisme est observée entre les fonctions imine et alcool (O18-H18...N11) avec une longueur de liaison de 1.83 Å (**Tableau III.1**). En plus de cette liaison hydrogène intramoléculaire, plusieurs interactions stabilisantes favorisent l'apparition d'un empilement cristallin dense. En effet, 2 liaisons hydrogènes intermoléculaires sont

observées (1.99 Å, et 2.12 Å) et deux interactions C-H... π (2.83 Å et 2.88 Å) (**Tableau III.2**).

Tableau III.1 : Liaisons hydrogènes présentes au sein de la structure cristalline de **1**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Intra	O20-H20...N12	0.84	1.83	2.580(3)	148
	O22-H22...O3 ^f	0.83	2.12	2.940(2)	175
	O24-H24A...O4 ^b	0.82	1.99	2.775(3)	160

Les atomes marqués par une lettre en exposant peuvent être obtenus en appliquant les opérations de symétrie suivantes : a = -x,1-y,2-z; b = x, 3/2-y,1/2+z.

Les centres sodium se trouvent au sein d'une sphère de coordination octaédrique légèrement distordue ($\Sigma = 97(1)^\circ$) [**128**]. Le *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate est lié au sodium par la fonction sulfonate indiquant que l'alcool et l'imine sont libres de participer à l'équilibre *céto-énol* provoquant le thermochromisme.

Tableau III.2 : interactions C-H... π intervenant au sein de la structure cristalline de **1**

Atomes participants	d(Å)	Angle (°)
C10-H10...C8-C7-C8-C9-C10-C1 ^f	2.88	154
C18-H18...C14-C15-C16-C17-C18-C1 ^g	2.83	151

Les atomes marqués par la lettre a sont obtenus par l'opération de symétrie : x,3/2-y,1/2+z

3.1.2. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de diallylammonium (**2**)

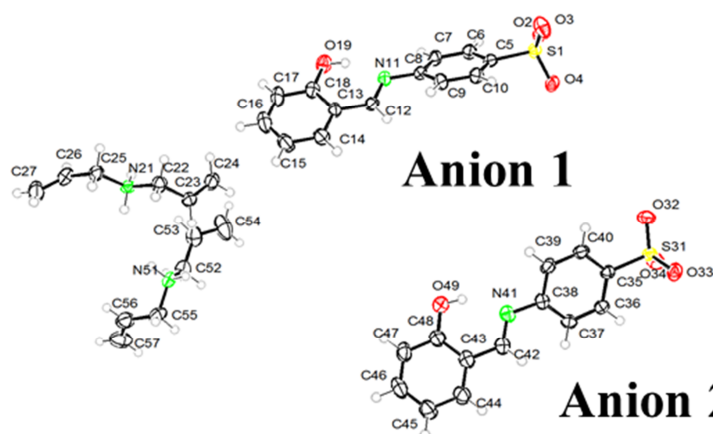


Figure III.2 : représentation ORTEP de **2**, les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

L'unité asymétrique de **2** (groupe d'espace orthorhombique *Pbcn*) présente deux anions *N*-salicylidène anilinesulfonate ainsi que deux cations diallylammonium (**Figure III.2**).

L'anion 1 présente des liaisons C18-O19 (1,348(3) Å) et C12-C13 (1,449(3) Å) possédant les caractéristiques typiques des liaisons simples. La liaison N11-C12 (1,283(3) Å) présente, quant à elle, les caractéristiques d'une liaison double. L'anion 1 est donc majoritairement présent sous sa forme *énol* au sein du cristal. Avec un angle dièdre de 26,18°, l'anion 1 apparaît tordu ($\Phi > 25^\circ$). Les angles de torsions Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 sont de respectivement -30,3(3)°, 177,4(2)°, 3,5(4)°. L'anion 2 apparaît aussi principalement sous sa forme *énol* avec des longueurs de liaison de 1,353(3) Å et de 1,452(4) Å pour C48-O49 et C42-C43 respectivement. Ces deux liaisons sont typiques de liaisons simples. La liaison N41-C42, avec une longueur de 1,285(3) Å, est typique d'une liaison double. L'anion 2 est encore plus tordu que l'anion

1 avec un angle dièdre de 34,95° (Γ_4 , Γ_5 et Γ_6 de, respectivement 35,6(3)°, -178,8(2)° et -0,3(4)°).

Tableau III.3 : Liaisons hydrogène présentes au sein de **2**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Intra	O19H19...N11	0.84	1.87	2.612(3)	146
	N21H21A...O4 [‡]	0.92	1.97	2.781(3)	145
	N21H21B...O2 [‡]	0.92	1.94	2.775(2)	150
	N21H21B...O3 [‡]	0.92	2.59	3.268(3)	131
Intra	O49H49...N41	0.84	1.85	2.595(3)	147
	N51H51A...O32 [‡]	0.92	1.86	2.759(3)	166
	N51H51B...O2 [‡]	0.92	2.25	2.862(3)	123
	N51H51B...O3 [‡]	0.92	2.03	2.884(3)	153

Les atomes marqués par une lettre en exposant sont obtenus par les opérations de symétrie suivantes: a = 3/2-x,-1/2+y,z; b = -1+x,y,z; c = -1+x,-1+y,z

Les deux anions présentent tous les deux la liaison hydrogène intramoléculaire participant à l'équilibre tautomérique entre les deux formes *cis*-cétone et *énol* (**Tableau III.3**). En plus de ces liaisons intramoléculaires, la structure cristalline de **2** est organisée grâce à 6 liaisons intermoléculaires (**Figure III.3** et **Tableau III.3**).

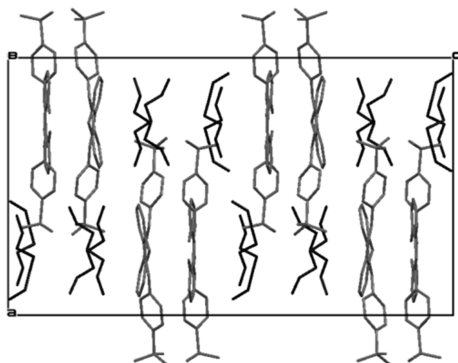


Figure III.3 : Projection de l'empilement de **2** suivant l'axe b

3.1.3. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de diallylhexylammonium (**3**)

3 présente deux polymorphes. Le polymorphe **3a** est obtenu par cristallisation de **3** dans le méthanol à froid (253 K). **3b** est obtenu par évaporation lente d'une solution de méthanol à température dans l'obscurité (298 K).

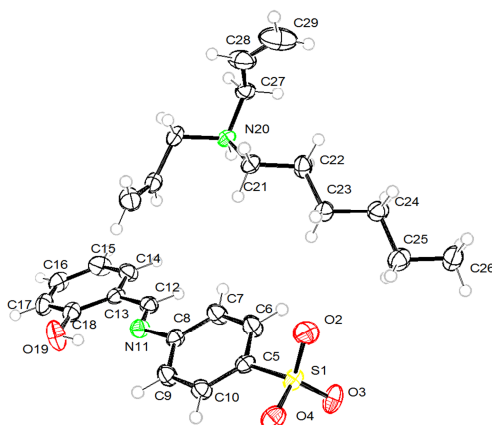


Figure III.4 : représentation ORTEP de **3a**. Les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

Le polymorphe **3a** cristallise suivant un groupe d'espace monoclinique $P2_1$ (**Figure III.4**). L'unité asymétrique présente un anion *N*-salicylidène aminobenzènesulfonate et un cation diallylhexylammonium. L'anion salicylidène apparaît majoritairement sous sa forme *énol* ce qui s'observe au travers des liaisons C18-O19 (1,347(3) Å) et C12-C13 (1,444(3) Å) correspondant à des liaisons simples et la liaison N11-C12 (1,284(3) Å) présentant les caractéristiques d'une liaison double.

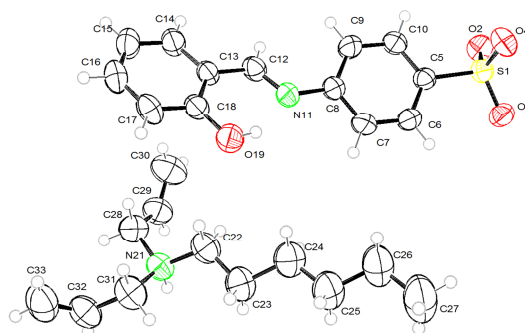


Figure III.5 : représentation ORTEP de **3b**. Les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

La structure de **3b**, qui cristallise suivant un groupe d'espace $P2_1/c$, présente un cation diallylhexylammonium et un anion *N*-salicylidène aminobenzènesulfonate au sein de son unité asymétrique (**Figure III.5**). La forme *énol* de l'anion s'observe au travers des liaisons C12-C13 et C18-O19 qui correspondent à des liaisons simples (respectivement 1,449(2) Å et 1,351(2) Å) et N11-C12 (1,283(3) Å) qui correspond à une liaison double.

La plus grande différence entre les deux polymorphes se remarque au travers de la torsion de la molécule. En effet, l'anion salicylidène de **3a** présente un angle dièdre de 17,69° et peut donc être considéré comme plan (Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 , respectivement 17,8(4)°, 178,7(2)° et -1,0(1)°). L'anion présent au sein de

3b, quant à lui, apparaît tordu d'après l'angle dièdre de $25,39^\circ$ (Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 de $21,5(3)^\circ$, $-172,1(2)^\circ$ et $-0,6(3)^\circ$ respectivement). L'interaction intramoléculaire responsable de l'équilibre tautomérique entre les formes *cis*-cétone et *énol* s'observe entre les atomes O19-H19 et N11 et semble similaire pour les deux polymorphes ($d = 1,84 \text{ \AA}$ pour **3a** et $1,89 \text{ \AA}$ pour **3b**) (**Tableau III.4**).

Le polymorphe **3a** présente deux liaisons hydrogène intermoléculaires de $1,98(1) \text{ \AA}$ et $2,51(1) \text{ \AA}$ alors que **3b** ne présente qu'une liaison de $1,83(1) \text{ \AA}$ (**Tableau III.4**). L'anion au sein de **3a** apparaît mieux ancré au sein de la structure que **3b**, ce qui s'observe par une distance minimum entre les ions de $4,64 \text{ \AA}$, déterminée sur base des centroïdes de chacun des ions, pour **3a** alors que **3b** présente une distance de minimum $5,23 \text{ \AA}$. L'empilement cristallin de **3a** est donc plus dense (**Figure III.6**).

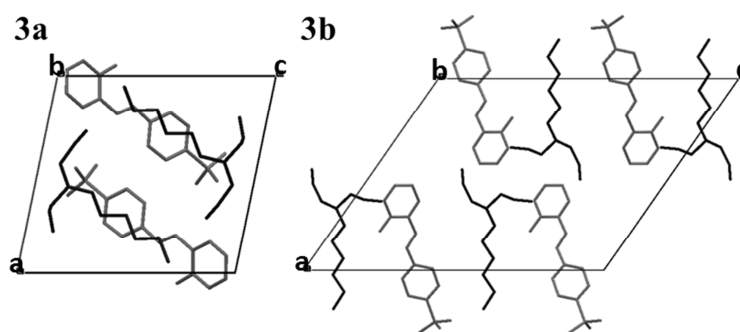


Figure III.6 : Projection de l'empilement de **3a** (gauche) et **3b** (droite) suivant l'axe b

Tableau III.4 : liaisons hydrogène présent au sein de **3a** et **3b**

		D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
3a	Intra	O19H19...N11	0.84	1.89	2.632(3)	147
		N21-H21...O2 ^g	0.93	2.51	3.226(2)	134
		N21-H21...O4 ^h	0.93	1.98	2.854(2)	156
3b	Intra	O19-H19...N11	0.82	1.84	2.569(2)	148
		N21-H21...O4 ^h	0.91	1.83	2.725(2)	134

Les atomes marqués par une lettre en exposant sont obtenus par les opérations de symétrie suivantes: a = 1-x,-1/2+y,1-z; b = -x,1/2+y,1/2-z

3.1.4. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de diallyldécylammonium (**4**)

La structure cristalline de **4**, groupe d'espace *Cc*, présente trois anions et trois cations diallyldécylammonium (**Figure III.7**).

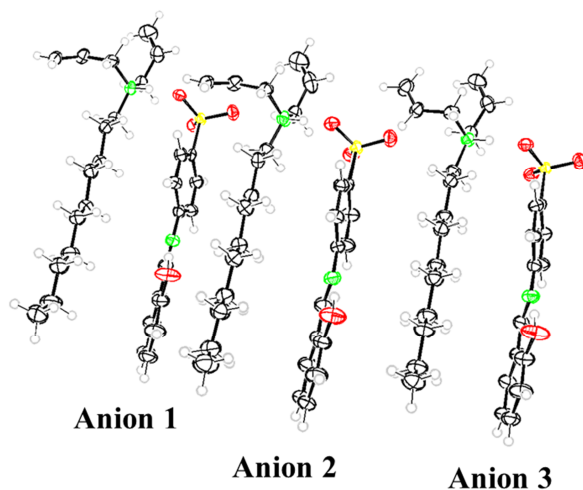


Figure III.7 : représentation ORTEP de **4**, les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

Les trois anions apparaissent sous leur forme *énol*. En effet, les liaisons C18-O19 (1,325(3) Å), C12-C13 (1,442(4) Å), C58-O59 (1,328(3) Å) C52-C53 (1,447(4) Å), C98-O99 (1,325(3) Å) et C92-C93 (1,443(4) Å) ont des distances de liaison typique des liaisons simples. Les liaisons N11-C12 (1,266(5) Å), N51-C52 (1,267(5) Å) et N91-C92 (1,265(5) Å) sont, quant à elles, typiques de doubles liaisons.

Tous les anions apparaissent aussi plus ou moins tordus, à la différence près que l'anion 1 et l'anion 2 sont plus proches de la planéité avec un angle dièdre de 23,28° et 22,85°, respectivement, alors que l'anion 3 est plus tordu car son angle dièdre est de 25,71°. (Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 -23,9(6)°, -172,1(2) ° et 0,2(6) ° respectivement pour l'anion 1, Γ_7 , Γ_8 et Γ_9 , -23,7(4)°, 178,9(3)° et 1,3(6)° respectivement pour l'anion 2 et enfin Γ_{10} , Γ_{11} et Γ_{12} (-24,3(4)°, 178,1(3)° et 1,0(5)° respectivement pour l'anion 3).

Les liaisons hydrogène intramoléculaires intervenant dans l'équilibre tautomérique responsable du thermochromisme s'observent pour chaque anion (O19-H19...N11, O59-H59...N51 et O99-H99...N9) avec des longueurs de liaisons de 1,82 Å, 1,83 Å et 1,83 Å respectivement) (**Tableau III.5**). En plus de ces 3 liaisons intramoléculaires, six liaisons hydrogènes intermoléculaires sont observées entre les différents ions (N21-H21...O2, N21-H21...O3, N61-H61...O43, N61-H61...O44, N101-H101...O83 et N101-H101...O84 de 1,83 Å, 2,48 Å, 2,42 Å, 1,87 Å, 2,60 Å et 1,79 Å, respectivement) (**Tableau III.5**) qui permettent l'obtention d'une structure bien organisée et avec une distance entre les molécules de minimum 4,81 Å (**Figure III.8**).

Tableau III.5 : Liste des liaisons hydrogène présentes au sein de la structure cristalline de **4**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Intra	O19-H19...N11	0,84	1,82	2,565(4)	147
	N21-H21...O2	0,93	1,82	2,733(4)	165
	N21-H21...O3	0,93	2,48	3,100(4)	124
Intra	O59-H59...N51	0,84	1,83	2,578(4)	148
	N61-H61...O43	0,93	2,42	3,104(4)	130
	N61-H61...O44	0,93	1,87	2,758(4)	160
Intra	O99-H99...N91	0,84	1,83	2,569(4)	146
	N101-H101...O83	0,93	2,60	3,168(4)	120
	N101-H101...O84	0,93	1,79	2,710(4)	169

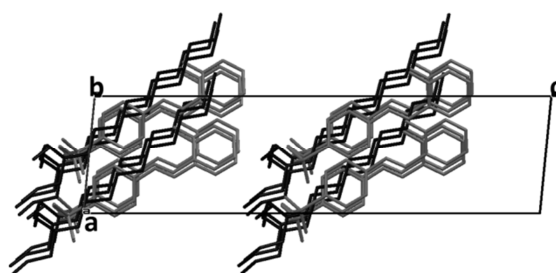


Figure III.8 : Projection de l'empilement de **4** suivant l'axe b

3.1.5. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de diallyldodécylammonium (5)

5 cristallise suivant un groupe d'espace monoclinique $P2_1/c$. Contrairement aux autres structures de la même famille de composés, l'unité asymétrique de 5 contient un anion *N*-salicylidène aminobenzènesulfonate, un cation dodécylammonium et une molécule de solvant (MeOH) non coordonnée mais qui participe à la cristallisation (**Figure III.9**).

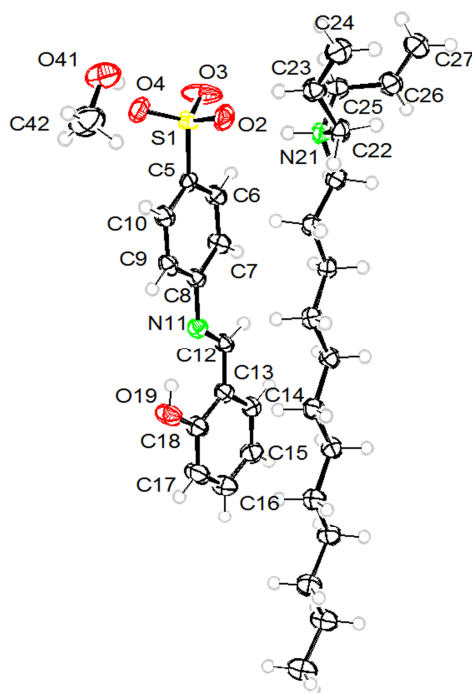


Figure III.9 : représentation ORTEP de 5. Les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

D'après les longueurs de liaisons C12-C13 et C18-O19 (1,447(4) Å et 1,357(4) Å respectivement), typiques de liaisons simples, et N11-C12 (1,288(4) Å) correspondant à une liaison double, l'anion est donc majoritairement observé sous sa forme *énol*. L'anion apparaît plan avec un

angle dièdre entre les cycles aromatiques de $4,8^\circ$ (Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 de respectivement $6,3(1)^\circ$, $-177,9(6)^\circ$ et $-2,7(1)^\circ$).

Tableau III.6 : liaisons hydrogène présentent au sein de la structure cristalline de **5**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A ($^\circ$)
Intra	O19-H19...N11	0,82	1,88	2,604(3)	147
	N21-H21...O2	0,91	1,79	2,684(3)	167
	O41-H41...O4	0,82	1,95	2,751(4)	166

La molécule de méthanol présente au sein de la structure cristalline participe à l'organisation des molécules au sein du cristal. En effet, le méthanol intervient au travers d'une liaison hydrogène intermoléculaire présente pour O41-H41...O4 (1,95 Å), une deuxième liaison intermoléculaire est présente, quant à elle, entre deux ions (N21-H21...O2, 1,79 Å) (**Tableau III.6**). L'empilement cristallin apparaît dense avec une distance inter ionique moyenne de 3,95 Å (**Figure III.10**).



Figure III.10 : Projection de l'empilement de **5** suivant l'axe b

3.1.6. Structure cristalline du *N*-salicylidène *p*-aminobenzène-sulfonate de diallyloctadécylammonium (**6**)

L'unité asymétrique de **6** (groupe d'espace triclinique $P_{\bar{1}}$) contient un cation diallyloctadécylammonium et un anion *N*-salicylidène aminobenzènesulfonate (**Figure III.11**).

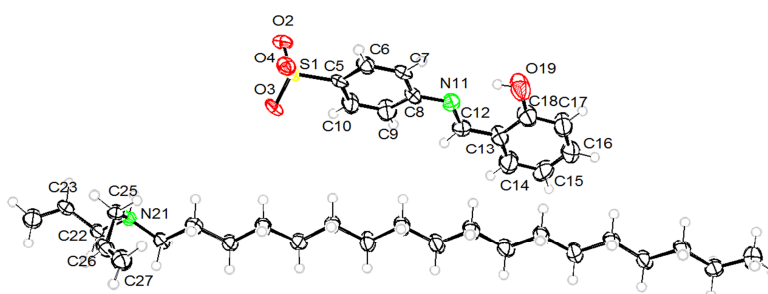


Figure III.11 : représentation ORTEP de **6**. Les sphéroïdes représentent une probabilité de présence de 50%

L'anion *N*-salicylidène aniline apparaît principalement sous sa forme *énol* d'après les longueurs C12-C13 (1,481(6) Å) et C18-O19 (1,367(6) Å) typiques de liaisons simples et de la longueur N11-C12 (1,291(8) Å) propre à une double liaison. L'anion est plan au regard de l'angle dièdre entre les cycles aromatiques de 14,66° (Γ_1 , Γ_2 et Γ_3 de -147,7(1)°, -179,6(6)° et 2,3(1)° respectivement).

Deux liaisons hydrogène sont observées au sein de la structure cristalline de **6** dont la liaison intramoléculaire responsable du thermochromisme (**Tableau III.7**). Celle-ci s'observe pour O19-H19...N11 et présente une longueur de liaison de 1,89 Å. Une autre liaison hydrogène forte apparaît pour N21-H21...O4 avec une longueur de liaison de 1,86 Å.

Toutes ces interactions génèrent un empilement cristallin relativement dense pour **6** caractérisé par une distance entre les ions de minimum 3,58 Å (Figure III.12).

Tableau III.7 : liaisons hydrogène présent au sein de la structure cristalline de **6**

	D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
Intra	O19-H19...N11	0.84	1.89	2.643(6)	147
	N21-H21...O4 ^a	0.93	1.86	2.785(4)	171

Les atomes marqués par une lettre en exposant sont obtenus par les opérations de symétrie suivantes: a = -1+x,y,z; b = -1+x,-1+y,z

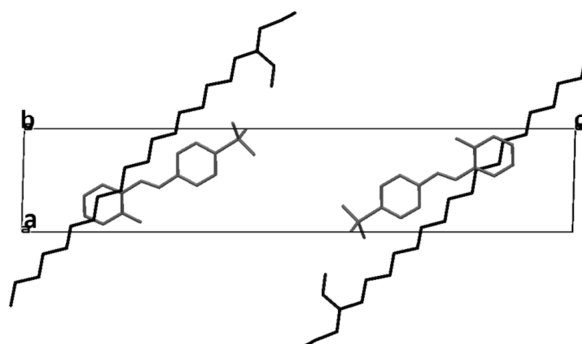


Figure III.12 : Empilement cristallin de **6** suivant l'axe b

III.4. Propriétés optiques

Une attention particulière a été portée aux propriétés optiques étant donné les précédentes considérations. En effet, en plus de mieux comprendre les modifications des propriétés optiques au sein des mélanges homogènes, nous disposons ici d'une série de molécules qui nous permettront de mieux comprendre les relations structures-propriétés au sein des dérivés de la *N*-salicylidène aniline.

4.1. Observations qualitatives

Tous les composés présentent du thermochromisme et ce phénomène s'observe par une modification de la couleur du composé en changeant la température (**Figure III.13**).



Figure III.13 : Thermochromisme des composés **1** à **6**

Ce thermochromisme s'observe par le passage de la couleur jaune à température ambiante (298 K), correspondant majoritairement à la présence de la forme *cis*-cétone, vers une coloration blanche à basse température (77 K) typique de la forme *énol*. Une exception est observée pour **3a** et **3b**. En effet, une coloration orange est observée à température ambiante (298 K) qui devient jaune-orangée après refroidissement à la température de l'azote liquide (77 K). La couleur orange est propre à la forme *trans*-cétone, signifiant donc que la forme *trans*-cétone est stabilisée au sein des composés **3a** et **3b** sans irradiation lumineuse. La rémanence de la couleur orange à basse température signifie aussi que la forme *trans*-cétone est piégée à basse température, la transition *trans*→*énol* n'est pas observée. Il est aussi à noter que la faible coloration jaune de **1** à température ambiante signifie que la forme *cis*-cétone est faiblement présente à température ambiante.

En plus du thermochromisme, les composés **3a** à **6** présentent du photochromisme (**Figure III.14**). Celui-ci s'observe par une transition de la couleur jaune avant irradiation (orange pour **3a**) vers la couleur rouge après irradiation à $\lambda = 450$ nm durant 30 minutes. La couleur rouge est principalement due à l'absorption de la forme *trans*-cétone. Le changement

de couleur est important pour **3a**, **3b**, **5** et **6** mais apparaît plus faiblement pour **4**.

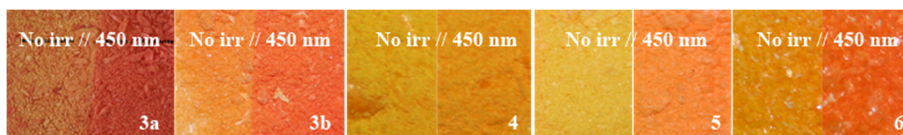


Figure III.14 : Photochromisme des composés **3a** à **6** à température ambiante

4.2. Analyse des spectres

4.2.1. Mesures en réflectance diffuse (DRS)

Toutes les mesures en DRS ont été effectuées directement sur les cristaux obtenus lors de la cristallisation des différents composés et étudiés au point III.3.

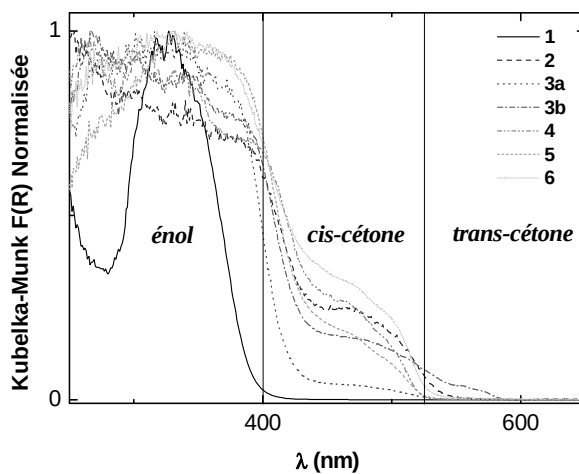


Figure III.15 : Spectres de réflectance diffuse des composés **1** à **6** à température ambiante

Tous les composés ont été analysés par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS) et le traitement de Kubelka-Munk a été appliqué afin de mettre en évidence les propriétés d'absorption.

Les spectres de chacun des composés peuvent être divisés en trois régions caractéristiques correspondant à chacune des conformations possibles des dérivés *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate (**Figure III.15**) : la forme *énol* incolore présente une contribution généralement observée en dessous de 425 nm ; la forme *cis*-cétone jaune est observée entre 400 et 550 nm ; et enfin, la forme *trans*-cétone rouge, quand elle est observée, présente une contribution au-delà de 525 nm.

4.2.1.1. Propriétés optiques de **1**

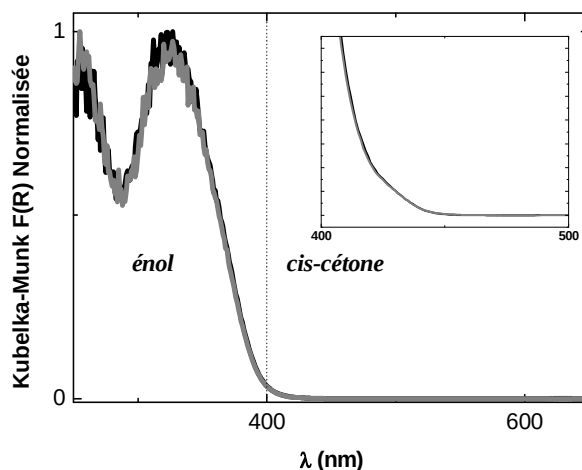


Figure III.16 : Spectres DRS de **1** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

Pour **1**, comme décrit précédemment, la forme *énol* est majoritaire et une bande de très faible intensité entre 400 et 500 nm correspondant à la forme *cis*-cétone (**Figure III.16**). La faible intensité de la contribution de la forme

cis-cétone explique donc la coloration jaune très peu prononcée à 298 K. Après irradiation à 450 nm durant 20 minutes, aucune modification n'est observée, confirmant qu'il n'y a pas de photochromisme pour **1** [114][115].

4.2.1.2. Propriétés optiques de **2**

L'absence de photochromisme est aussi mise en évidence dans le cas de **2** (**Figure III.17**). Il n'y a pas de changement de coloration après irradiation à 450 nm durant 20 minutes, ce qui est en accord avec les précédentes observations. Les contributions sont observées respectivement en dessous de 425 nm pour la forme *énol*, et entre 425 et 550 nm pour la forme *cis*-cétone. Contrairement à **1**, la contribution de la forme *cis*-cétone est importante, ce qui est en accord avec la coloration jaune foncé.

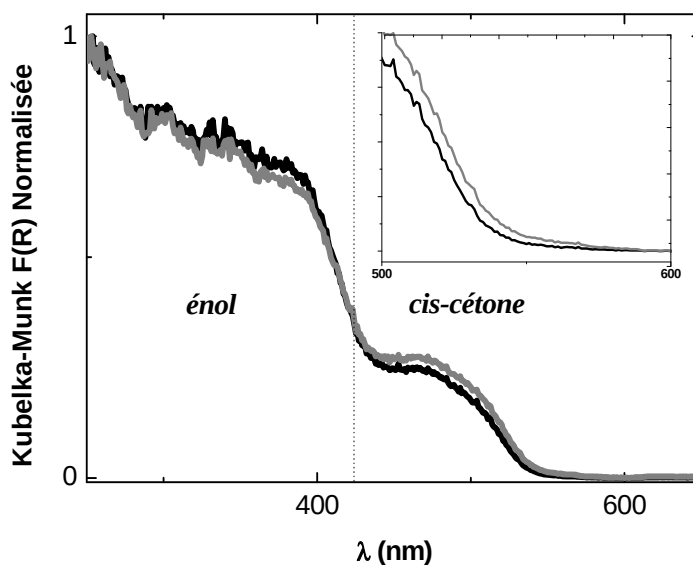


Figure III.17 : Spectres DRS de **2** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

4.2.1.3. Propriétés optiques des polymorphes de **3**

Les deux polymorphes de **3**, bien qu'étant tous les deux photochromes, présentent des propriétés optiques légèrement différentes. L'allure des spectres DRS de **3a** et de **3b** est relativement semblable (**Figures III.18 à III.19**) : La contribution de la forme *énol* est visible en dessous de 425 nm, la forme *cis*-cétone présente une bande entre 425 et 550 nm ; et enfin, tous deux présentent la forme *trans*-cétone rouge au-delà de 550 nm alors qu'aucune irradiation n'a été appliquée. Les deux composés présentent une augmentation de l'intensité de la bande relative à la contribution de la forme *trans*-cétone après irradiation, en parfait accord avec les observations faites précédemment.

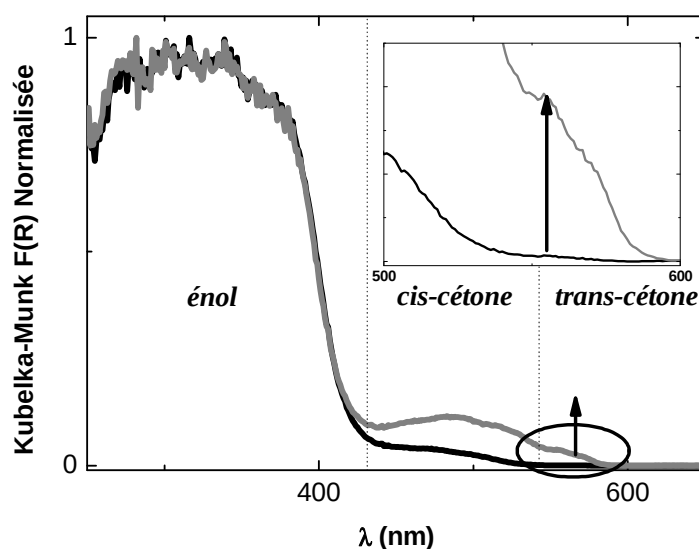


Figure II.18 : Spectres DRS de **3a** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

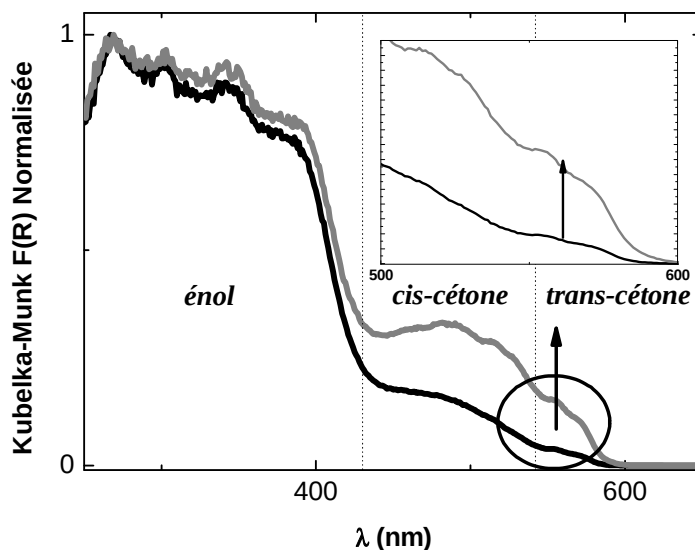


Figure III.19 : Spectres DRS de **3b** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

3a et **3b** ne présentent, par contre, pas la même stabilité pour la forme *trans*-cétone. En effet, d'après les spectres DRS pris en fonction du temps, enregistrés en bloquant la longueur d'onde mesurée au maximum de la contribution de la forme *trans*-cétone (**Figure III.20**), la relaxation thermique de la forme *trans*-cétone pour **3a** est beaucoup plus lente que celle de **3b**. Après plus de 8000 minutes, seulement 12 % de *trans*-cétone sont relaxés en forme *cis*-cétone pour **3a** ($k = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) contre 50 % pour **3b** ($k = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$), montrant donc que le polymorphe **3a** permet une plus grande stabilisation de la forme *trans*-cétone.

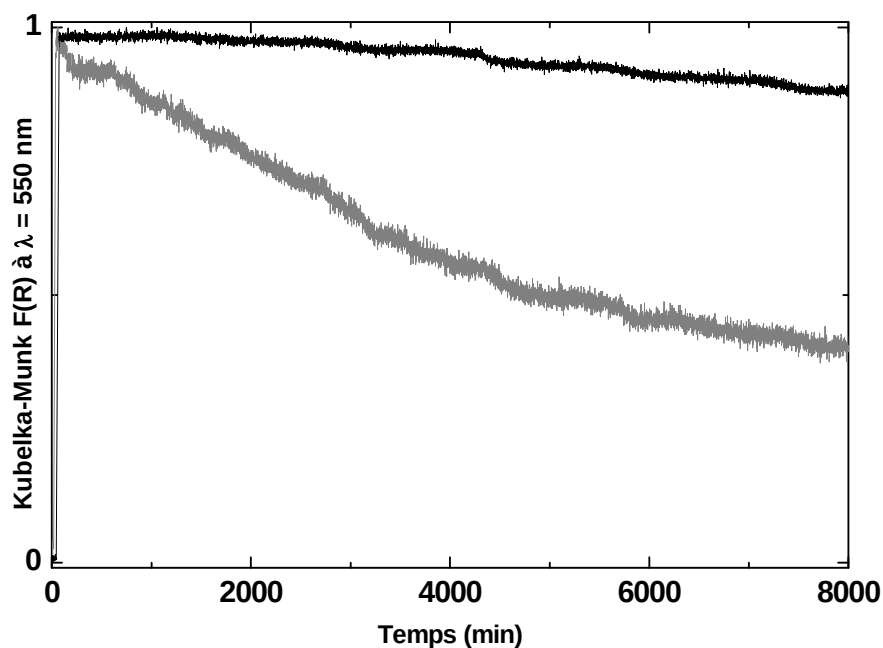


Figure III.20 : Évolution de la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ en fonction du temps pour **3a** (noir) et **3b** (gris) : la mesure de la relaxation thermique est effectuée en fixant la longueur d'onde mesurée à 550 nm après irradiation à 450 nm durant 30 minutes

Des mesures de photo-réversibilité ont été effectuées afin de prouver que la formation de la forme *trans*-cétone n'est pas due à une photo-réaction irréversible. Des cycles de mesures commençant par l'irradiation à $\lambda = 450$ nm durant 30 minutes afin de former la forme *trans*-cétone, suivie de la photo-relaxation de la forme *trans*-cétone en *cis*-cétone en irradiant à $\lambda = 545$ nm durant 30 minutes, sont effectués afin de mettre en évidence ce phénomène (**Figure III.21**).

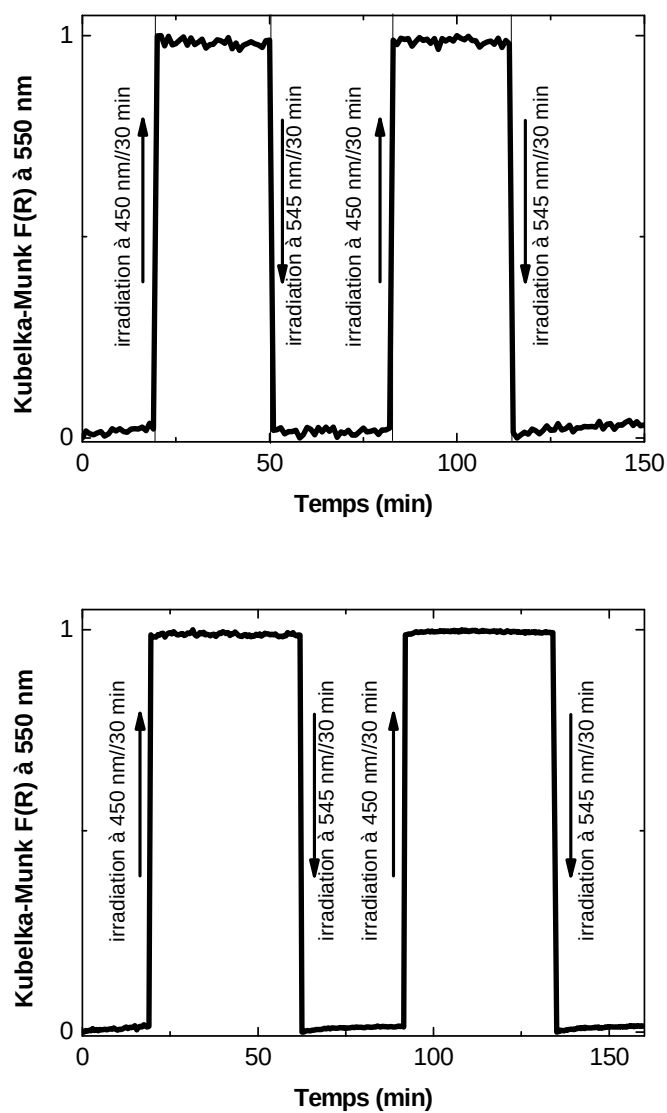


Figure III.21 : Fonction de Kubelka-Munk F(R) pour **3a** (haut) et **3b** (bas) : la photo-réversibilité est mesurée en fixant la longueur d'onde à 550 nm et en provoquant les isomérisations *cis/trans* grâce à des cycles d'irradiation à 450 nm (*cis*→*trans*) et 545 nm (*trans*→*cis*)

4.2.1.4. Propriétés optiques de **4** et **5**

4 et **5** présentent des spectres DRS relativement semblables. Ceux-ci présentent une contribution de la forme *énol* en dessous de 420 nm, celle de la *cis*-cétone se situe entre 420 nm et 520 nm. Les deux composés présentent une nouvelle bande au-delà de 520 nm après irradiation à 450 nm durant 20 minutes (**Figures III.22 à III.23**).

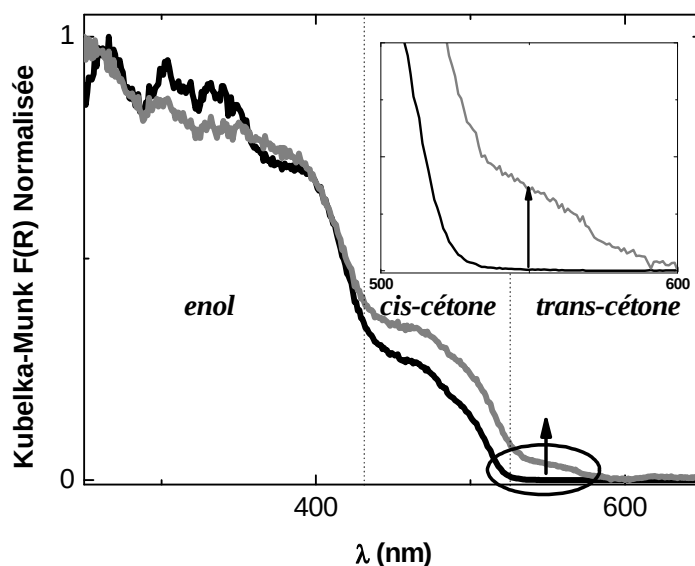


Figure III.22 : Spectres DRS de **4** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

Les mesures de cinétique montrent que les deux composés présentent une stabilité de la forme *trans*-cétone relativement faible. En effet, la forme *trans*-cétone est complètement relaxée après 100 minutes pour **4** ($k = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) et 120 minutes pour **5** ($k = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (**Figure III.24**).

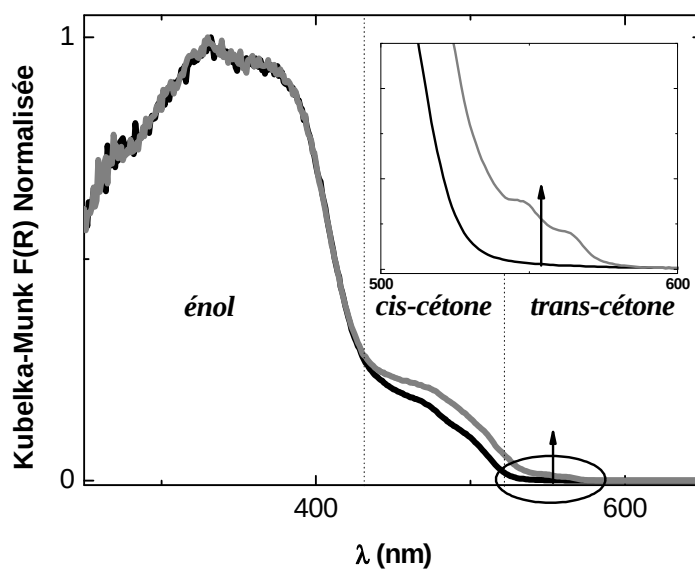


Figure III.23 : Spectres DRS de **5** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

Les deux composés présentent un effet similaire à ce qui a déjà été observé pour d'autres dérivés de la *N*-salicylidène aniline [129], une rétro-formation de la *trans*-cétone après sa photo relaxation en *cis*-cétone. Cet effet s'observe par l'augmentation de l'intensité de la bande relative à la forme *trans*-cétone après irradiation à 545 nm durant 30 minutes (**Figure III.25**), mais il est ici moins marqué. Cet effet peut être expliqué par une résistance de la structure cristalline à l'isomérisation forcée de la forme *trans*-cétone en *cis*-cétone à l'aide de l'irradiation lumineuse à 545 nm.

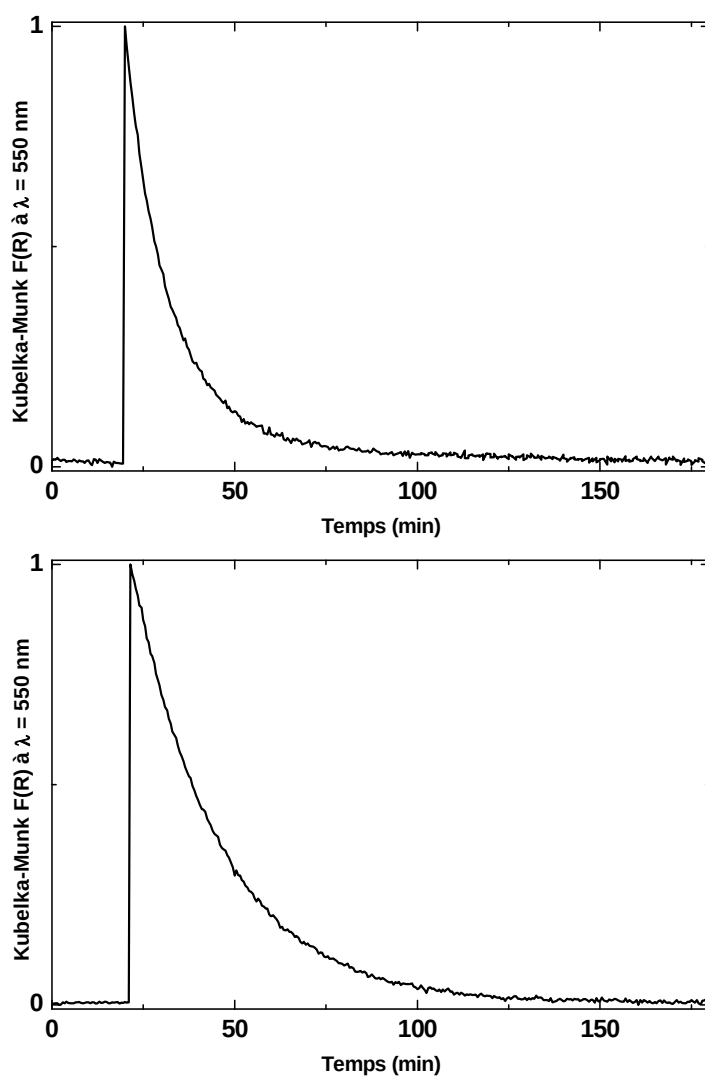


Figure III.24 : Évolution de la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ en du temps pour **4** (haut) et **5** (bas) : la mesure de la relaxation thermique est effectuée en fixant la longueur d'onde mesurée à 550 nm après irradiation à 450 nm durant 30 minutes

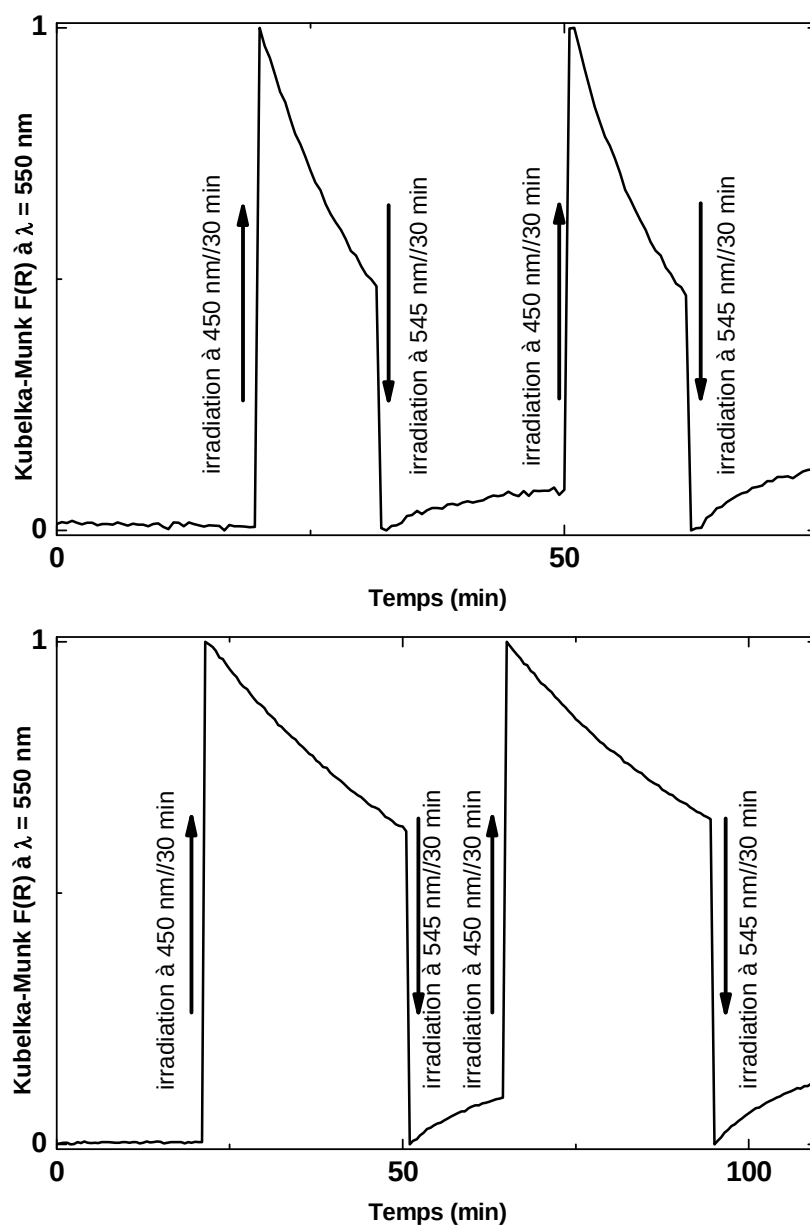


Figure III.25 : Fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ pour **4** (haut) et **5** (bas) : la photo-réversibilité est mesurée en fixant la longueur d'onde à 550 nm et en provoquant les isomérisations *cis/trans* grâce à des cycles d'irradiation à 450 nm (*cis*→*trans*) et 545 nm (*trans*→*cis*)

4.2.1.5. Propriétés optiques de **6**

Le composé **6** présente toujours le même spectre DRS (**Figure III.26**) que les autres composés de la même série avec une contribution de la forme *énol* incolore en dessous de 425 nm, la contribution de la forme *cis*-cétone jaune entre 425 et 525 nm et enfin, l'apparition de la forme *trans*-cétone rouge, après irradiation à 450 nm durant 20 minutes, au-delà de 525 nm.

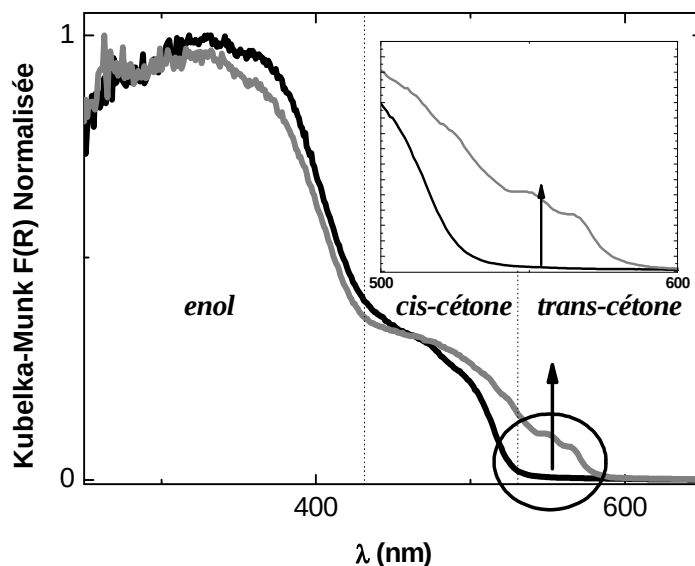


Figure III.26 : Spectres DRS de **6** avant (noir) et après (gris) irradiation à 450 nm durant 20 minutes

La stabilité thermique de la forme *trans*-cétone a été mesurée par DRS en dépendance de temps après irradiation du composé à 450 nm durant 30 minutes et en fixant la longueur d'onde mesurée à 550 nm (contribution de la forme *trans*-cétone). Il s'avère que la forme *trans*-cétone pour le cas de **6** présente une stabilité importante avec un temps de relaxation complet de plus de 7000 minutes ($k = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) (**Figure III.27**).

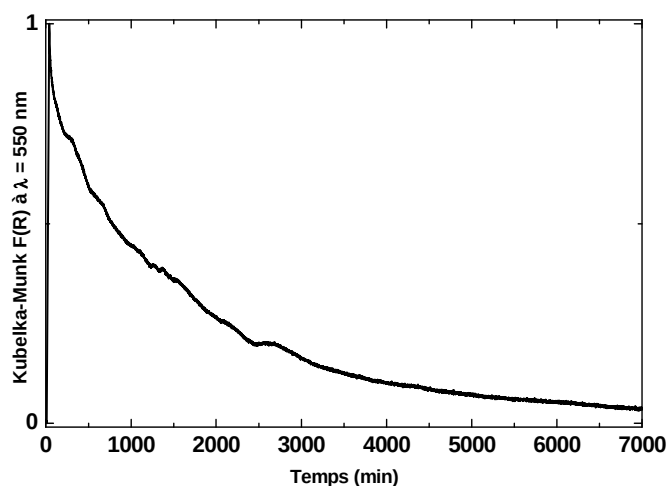


Figure III.27 : Évolution de la fonction de Kubelka-Munk $F(R)$ par rapport au temps pour **6** : la mesure de la relaxation thermique est effectuée en fixant la longueur d'onde mesurée à 550 nm après irradiation à 450 nm durant 30 minutes

Les mesures de la photo réversibilité du photochromisme de **6** présentent les mêmes caractéristiques que **4** et **5**. En effet, après irradiation à 545 nm durant 30 minutes pour la photorelaxation de la forme *trans*-cétone en *cis*-cétone, l'augmentation de l'intensité de la bande relative à la contribution de la forme *trans*-cétone est observée, signifiant que la forme *trans*-cétone est reformée après photo relaxation (**Figure III.28**).

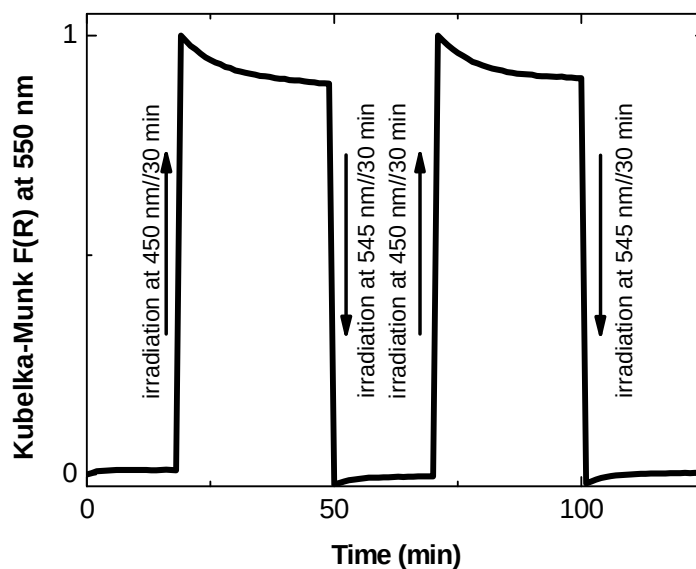


Figure III.28 : Fonction de Kubelka-Munk F(R) pour **6** : la photo-réversibilité est mesurée en fixant la longueur d'onde à 550 nm et en provoquant les isomérisations *cis/trans* grâce à des cycles d'irradiation à 450 nm (*cis*→*trans*) et 545 nm (*trans*→*cis*)

4.2.2. Fluorimétrie en phase solide

La fluorimétrie en phase solide permet d'étudier les propriétés de luminescence des composés. Les mesures sont faites en deux temps. Dans un premier temps, le spectre d'émission est enregistré en irradiant le composé à une longueur d'onde choisie, généralement la longueur d'onde correspondant à un maximum d'absorption sur le spectre DRS, et en balayant les plus grandes longueurs d'onde au niveau du détecteur. Ensuite, en fonction du spectre d'émission, une longueur d'onde à analyser est choisie, correspondant au maximum d'émission, et la mesure est faite, cette fois-ci en balayant la longueur d'onde de l'émetteur.

Les longueurs d'onde d'émission des composés **1** à **6** sont distribuées entre 540 nm (pour **1**) et 600 nm (pour **3a**) (**Figure III.29**). Bien que l'énergie de l'émission soit différente pour chacun des composés, l'allure de l'émission est semblable, avec une bande de forte intensité et deux contributions à plus haute et plus basse énergie, s'observant par la présence d'épaulements de part et d'autre.

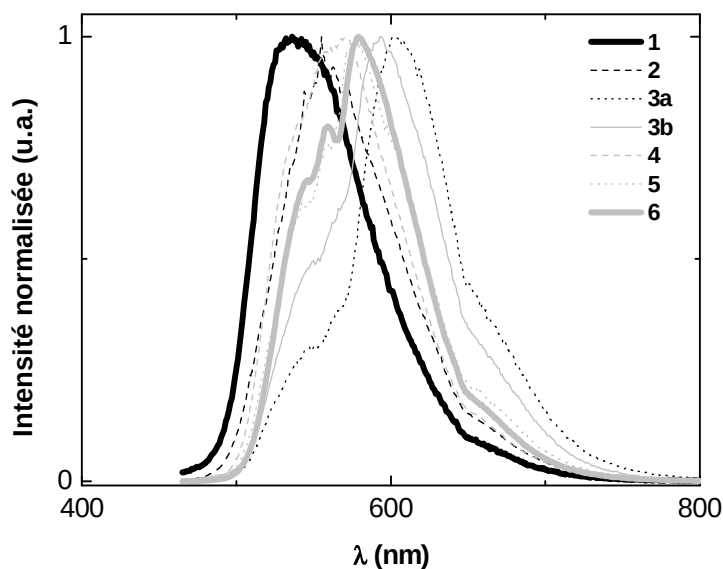


Figure III.29 : Spectres d'émission des composés **1** à **6** ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm)

D'un point de vue énergétique, l'émission de **3a** et **3b** est similaire, celles de **5** et **6** sont les mêmes et enfin, l'émission de **2** et **4** sont identiques.

4.2.2.1. Fluorimétrie de **1**

En mesurant le spectre d'excitation à $\lambda_{\text{ém}} = 540$ nm de **1** (**Figure III.30**), les différentes contributions à cette luminescence sont observées. La contribution majoritaire est une bande située à 400 nm (attribuée à la forme

énol) ainsi qu'une deuxième à 475 nm (attribuée à la forme *cis-cétone*), par comparaison avec les spectres DRS.

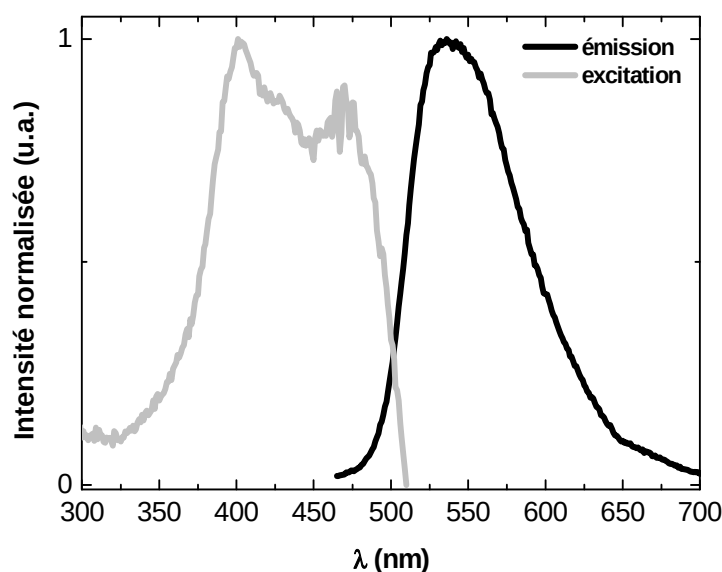


Figure III.30 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) et d'excitation de **1** ($\lambda_{\text{ém}} = 540$ nm)

Il est intéressant de remarquer que malgré que la forme *cis-cétone* soit faiblement présente à température ambiante (intensité de la contribution très faible par rapport à celle de la forme *énol*), sa contribution à la luminescence est, quant à elle, très importante.

4.2.2.2. Fluorimétrie de **2**

Contrairement à **1**, la contribution principale à la fluorescence de **2**, observée par un maximum d'émission à 550 nm, est la forme *cis-cétone* (entre 450 et 500 nm) (**Figure III.31**). Celle-ci présente deux maximums à 460 et 500 nm, l'origine de ces deux contributions étant probablement due à la présence de

deux anions de configurations différentes pour le même anion au sein de la structure cristalline (**Figure III.2**). Une très faible contribution de la forme *énol* est observée à 360 et 425 nm.

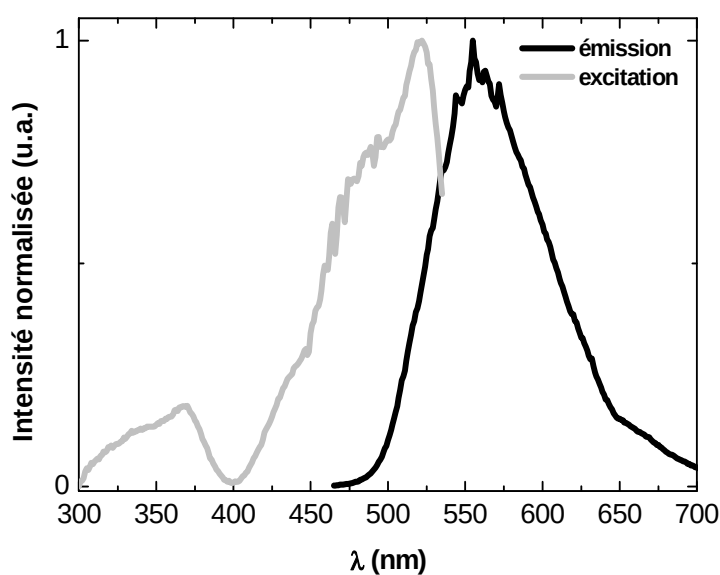


Figure III.31 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation de **2** ($\lambda_{\text{ém}} = 560 \text{ nm}$)

4.2.2.3. Fluorimétrie de **3**

En plus de présenter des allures de spectres DRS très similaires, les spectres d'émission et d'excitation des deux polymorphes de **3** (**3a** et **3b**) sont identiques (**Figure III.32**).

3a présente un maximum d'émission à 600 nm, deux contributions sont aussi observées à 550 nm et 650 nm (épaulements). Une allure semblable est observée pour **3b**, l'intensité relative des contributions est légèrement différente, la contribution à 550 nm apparaît plus importante que celle de **3a**.

Les mesures en excitations de **3a** et **3b** présentent trois contributions, la contribution de la forme *énol*, la plus importante, à 400 nm, la contribution de la forme *cis*-cétone à 475 nm, et enfin, une contribution faible mais suffisante pour être détectée en fluorimétrie, la contribution de la forme *trans*-cétone à 560 nm.

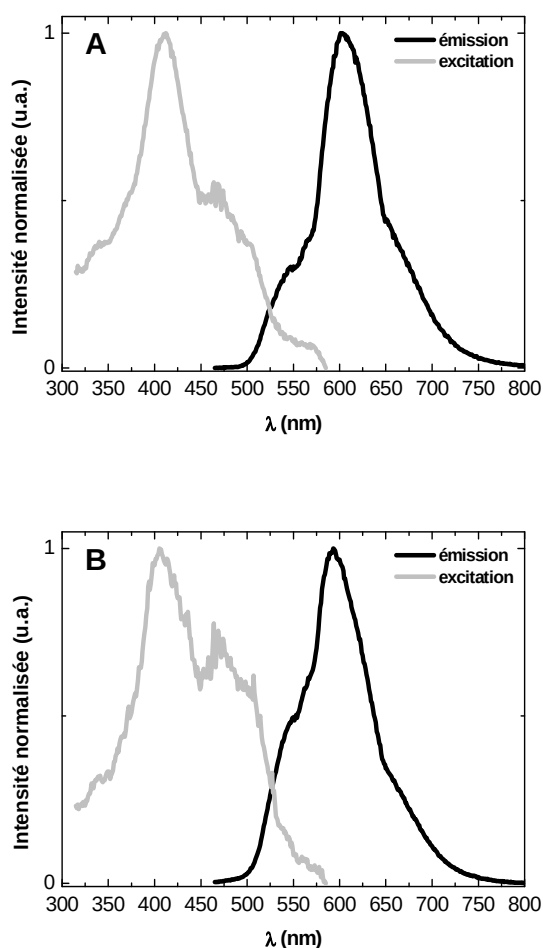


Figure III.32 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) et d'excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 600$ nm) pour : (A) **3a** et (B) **3b**

La détection de la forme *trans*-cétone par fluorimétrie a déjà été observée pour d'autres dérivés de la *N*-salicylidène aniline [77]. Bien que celle-ci ait été précédemment observée pour des composés photochromes et non-photochromes, les polymorphes de **3** présentent l'avantage de posséder une forme *trans*-cétone stabilisée sans irradiation lumineuse, expliquant donc pourquoi celle-ci est observée ici.

4.2.2.4. Fluorimétrie de **4**

Les mesures en excitation de **4**, obtenues en fixant la longueur d'émission à 600 nm (contribution majoritaire de l'émission) montrent que la luminescence du composé est majoritairement due aux formes *énol* (à 400 nm) et *cis*-cétone (à 500 nm) (**Figure III.33**). Bien que le composé soit photochrome, la contribution de la forme *trans*-cétone n'est pas observée.

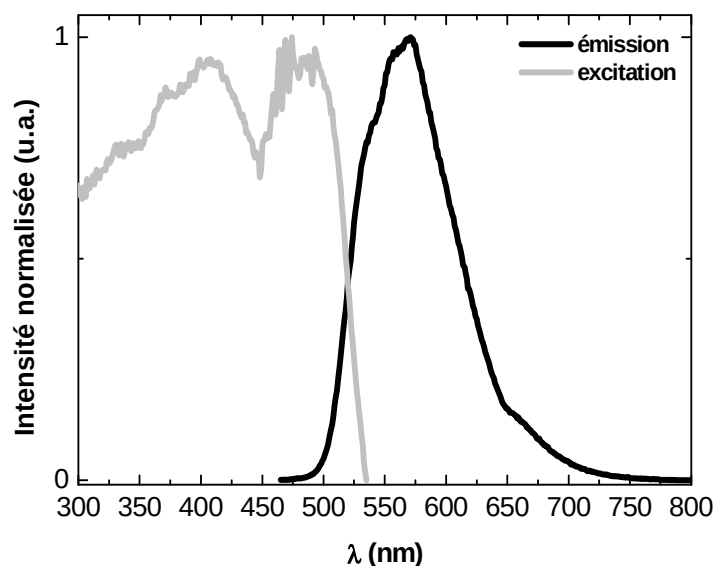


Figure III.33 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) et d'excitation de **4** ($\lambda_{\text{ém}} = 600$ nm)

4.2.2.5. Fluorimétrie de 5

Les mesures en émission et excitation de **5** présentent les mêmes caractéristiques que celles de **4**. Le spectre en excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 580$ nm) présente une contribution à la luminescence à 400 nm (*énol*) et une à 500 nm (*cis*-cétone) (**Figure III.34**). Le rapport entre les deux contributions est par contre légèrement différent. Il apparaît, dans le cas de **5** que la contribution majoritaire est celle de la forme *énol*. Similairement à **4**, la contribution de la forme *trans*-cétone n'est pas observée alors que **5** présente aussi des propriétés de photochromisme.

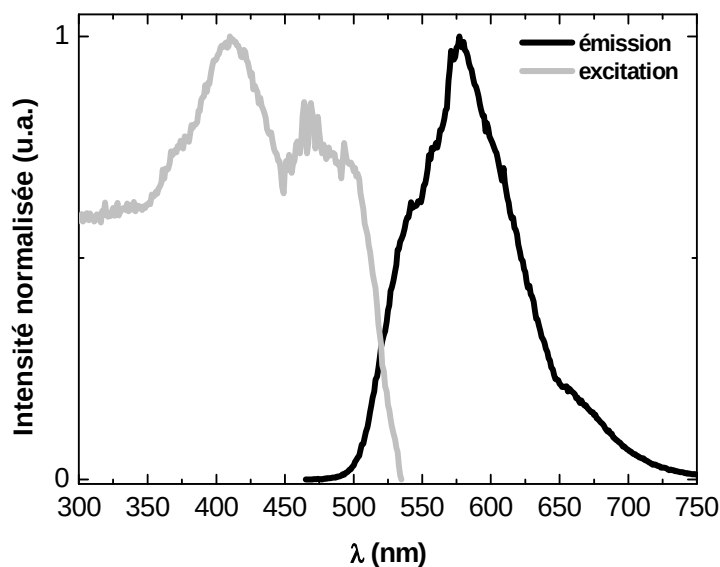


Figure III.34 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450$ nm) et d'excitation de **5** ($\lambda_{\text{ém}} = 580$ nm)

4.2.2.6. Fluorimétrie de **6**

Enfin, le spectre d'excitation de **6** ($\lambda_{\text{ém}} = 600 \text{ nm}$) présente aussi deux contributions majoritaires : la forme *énol* (400 nm) et la forme *cis*-cétone (500 nm) (**Figure III.35**). Encore une fois, la contribution de la forme *trans*-cétone n'est pas observée. En effet, il n'apparaît aucune contribution au-delà de 500 nm sur les spectres d'excitation.

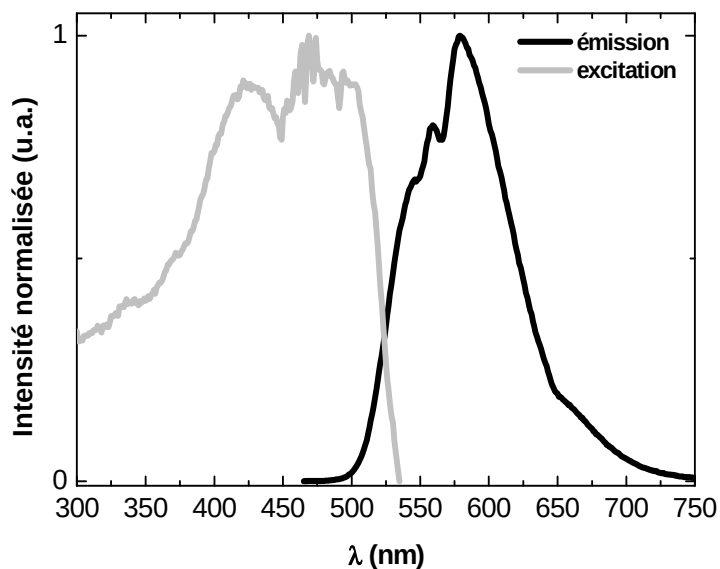


Figure III.35 : Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) et d'excitation de **6** ($\lambda_{\text{ém}} = 600 \text{ nm}$)

L'absence de la contribution de la forme *trans*-cétone à la luminescence dans le cas des composés photochromes **4**, **5** et **6** peut être due à plusieurs phénomènes : relaxation non-radiative, recouvrement par les autres bandes ou tout simplement absence de forme *trans*-cétone. Le plus communément accepté est que la forme *trans*-cétone se relaxera rapidement et de manière non-radiative en forme *cis*-cétone, empêchant ainsi sa contribution à la

luminescence du composé. Le recouvrement de la contribution de la forme *trans*-cétone par la forme *cis*-cétone, peut aussi empêcher sa mesure. L'absence de la forme *trans*-cétone n'est pas attendue dans les cas de **4**, **5** et **6**, étant donné que ces trois composés sont photochromes et donc que la moindre irradiation permettra la formation de la forme *trans*.

III.5. Discussion

5.1. Discussion sur les propriétés des sels

La comparaison entre tous les composés est permise car seul le cation change. En effet, comme il n'y a pas de fonctionnalisation de l'anion et que les niveaux d'énergie sont donc relativement proches comme l'attestent les spectres obtenus par fluorimétrie en phase solide, la discussion sur l'évolution des propriétés optiques ne se fera qu'en considérant la structure, et donc l'environnement direct de l'anion *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate, comme différence majeure entre les sels.

En comparant tous les sels dont le cation est un diallylammonium substitué (**2** à **6**), la longueur du cation évolue avec la longueur de la chaîne latérale. En déterminant les tailles des ions au sein de la structure cristalline, il apparaît que le *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate a une longueur moyenne de 12,3 Å, le diallylammonium passe, quant à lui, de 7,3 Å pour **2** à 27,2 Å pour le diallyloctadécylammonium de **6** (**Figure III.36**).

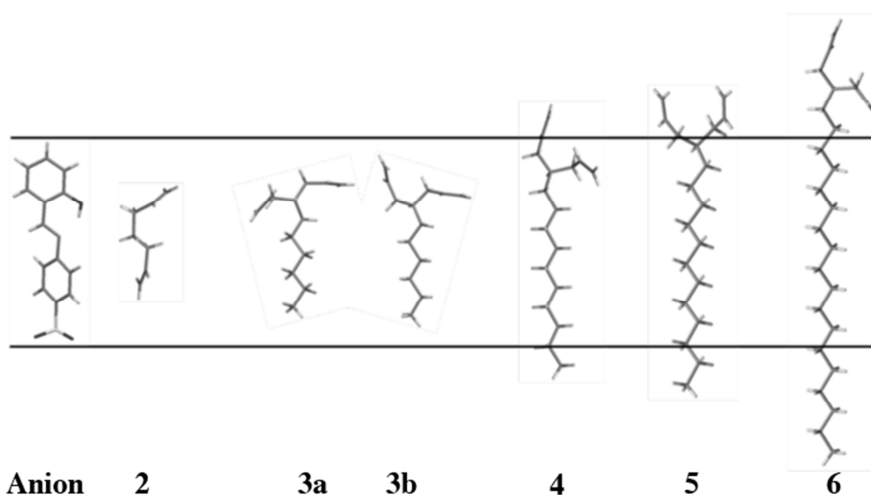


Figure III.36 : comparaison de la taille de l'anion avec celle des différents dérivés du diallylammonium

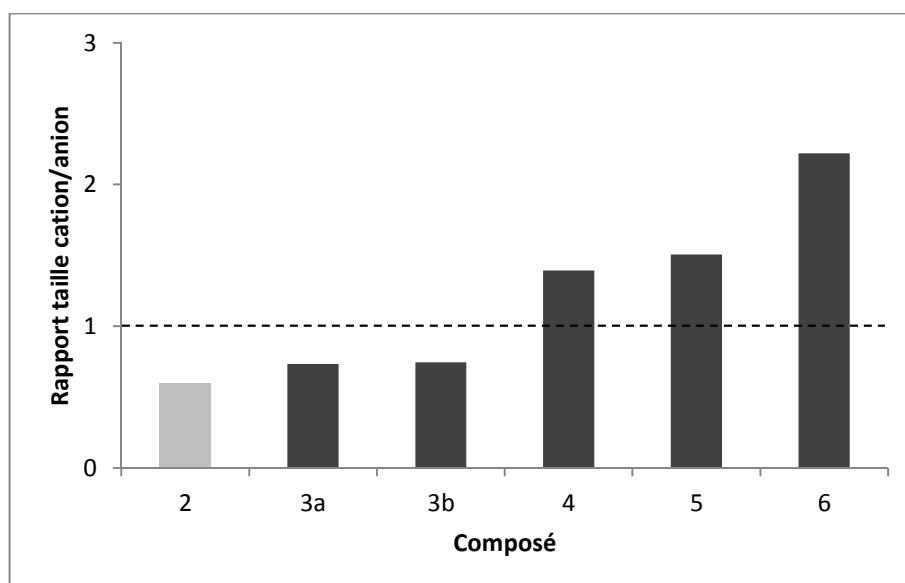


Figure III.37 : Rapport entre la longueur du cation et celle de l'anion pour les différents sels. Le gris clair correspond aux composés uniquement thermochromes et le gris foncé, aux composés présentant du photochromisme.

D'après les structures cristallines et en comparant la taille de l'anion à celle du cation (**Figure III.37**), la structure cristalline est influencée par le plus grand des deux ions. Lorsque le rapport entre la taille du cation et celle de l'anion est inférieur à 1, la structure est principalement dirigée par l'anion comme on peut l'observer pour **2**, **3a** et **3b** (**Figure III.38**). Le cation diallylammonium va s' "organiser" autour de l'anion *N*-salicylidène aniline sulfonate.

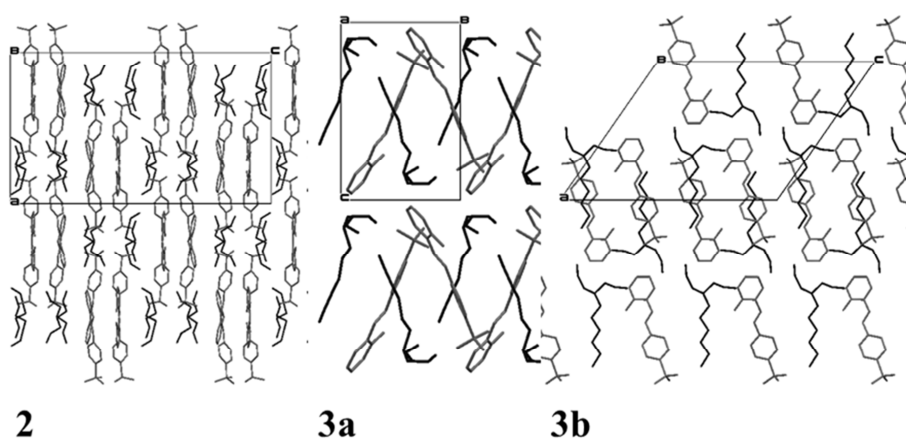


Figure III.38 : Empilements cristallins des composés **2**, **3a** et **3b**

Pour les composés ayant un cation de longueur supérieure à celle de l'anion, **4**, **5** et **6**, la structure cristalline est principalement influencée par le cation. Contrairement aux cas de **1**, **2** et **3**, la grande taille du cation fait que la structure est principalement dirigée par le diallylammonium. Cette organisation passe d'une structure lamellaire monocouche pour **4** (**Figure III.39**) à une structure bicouche pour **6** (**Figure III.40**).

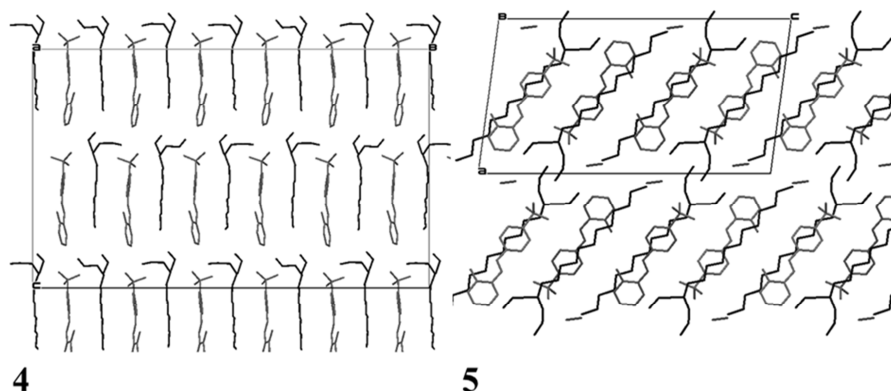


Figure III.39 : Empilements cristallins des composés **4** et **5**

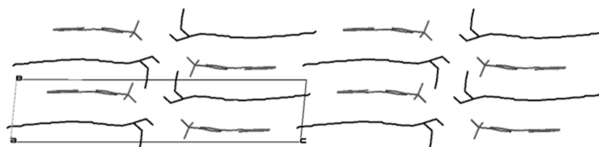


Figure III.40 : Empilement cristallin du composé **6**

En plus d'une organisation dirigée par l'anion pour **2**, **3a** et **3b** ou par le cation pour **4**, **5** et **6**, le sulfonate porté par le *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate est en interaction avec la fonction ammonium du diallylhexylammonium de chacun des sels. Lorsque ce diallylammonium est substitué, nous pouvons observer que l'anion va se mettre parallèle à la chaîne latérale, il apparaît donc compatible avec la partie lipophile du cation. Cette organisation particulière se remarque parfaitement pour **4** et **6** avec le placement de l'anion entre les plans de cations (**Figure III.39** à **III.40**).

La plupart des travaux sur les dérivés *N*-salicylidène aniline ont été dédiés au rapport entre les propriétés optiques et structurales afin de prévoir l'apparition du photochromisme [61][70][72][120][130]. D'après ces études, l'angle dièdre entre les cycles aromatiques et la densité de cet empilement cristallin, défini par la distance minimum entre les molécules, sont définis

comme des facteurs clés pour la détermination des propriétés optiques [61][70][72][120][130].

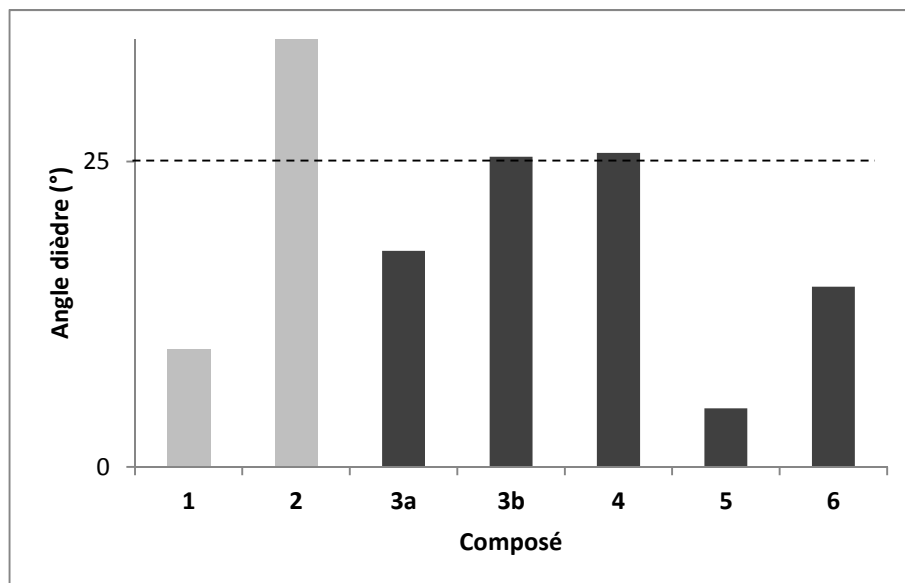


Figure III.41 : Évolution de l'angle dièdre pour les composés **1** à **6**. Le gris clair correspond aux composés uniquement thermochromes et le gris foncé, aux composés présentant du photochromisme

L'angle dièdre entre les cycles aromatiques du dérivé *N*-salicylidène aniline est représentatif de la torsion de la molécule. Si cet angle est supérieur à 25°, la molécule est considérée comme tordue. Par contre, si celui-ci est plus petit que 25°, la molécule est considérée comme plane [61][70][72][120][130]. Le caractère plan de la molécule est considéré comme un des facteurs responsables du photochromisme. En effet, si la molécule est tordue, le pont hydrogène intramoléculaire entre la fonction alcool et l'imine est affaibli et les formes cétones sont favorisées. Les molécules tordues sont donc en faveur du photochromisme. Si, à l'opposé, la molécule est plane, le pont hydrogène intramoléculaire est renforcé. Dans ce cas-ci, la forme *énol* est

favorisée par rapport aux formes cétones. Les composés possédant des anils plans présenteront donc principalement du thermochromisme.

L'étude des propriétés structurales des différents sels permet de montrer la portée limite de telles affirmations. En effet, sur les 7 structures cristallines étudiées, seuls trois composés présentent un angle dièdre supérieur à 25° (**2**, **3b** et **4**, 35(1)°, 25(1)° et 26(1)° respectivement) (**Figure III.41**). Pour ces trois composés, le dérivé anilinesulfonate de **2** apparaît le plus tordu mais celui-ci ne présente pas de propriétés de photochromisme. À l'opposé, quatre composés présentent un anion plan (**1**, **3a**, **5** et **6**, dont l'angle dièdre est de, respectivement, 9(1)°, 18(1)°, 5(1)° et 15(1)°) et possèdent donc les caractéristiques des composés thermochromes. Malgré leur caractère plan, trois de ces composés présentent du photochromisme (**3a**, **5** et **6**) bien que normalement le pont hydrogène soit considéré comme défavorable à la formation de la forme *trans*-cétone.

La distance intermoléculaire et le nombre d'interactions stabilisantes au sein de la structure cristalline sont d'une importance capitale pour définir l'empilement d'un composé [74]. Deux types de structures ont donc été définis, principalement sur base de la distance entre les molécules au sein du cristal. Lorsque la distance intermoléculaire est supérieure à 3,5 Å, l'empilement cristallin est considéré comme « ouvert ». D'après la littérature, ce type de structure est considéré comme nécessaire pour le photochromisme car une certaine distance entre les molécules est nécessaire pour l'isomérisation entre la forme *cis*-cétone et la forme *trans*-cétone. Par contre, si la structure est dite « fermée » et donc que la distance entre les molécules est faible, l'empilement est considéré comme favorable au thermochromisme car l'empilement des molécules est trop faible pour permettre l'isomérisation *cis-trans*. En plus de la distance intermoléculaire

moyenne, le nombre d'interactions peut aussi être un indice quant à la densité de l'empilement. Plus il y a d'interactions et plus celui-ci est dense.

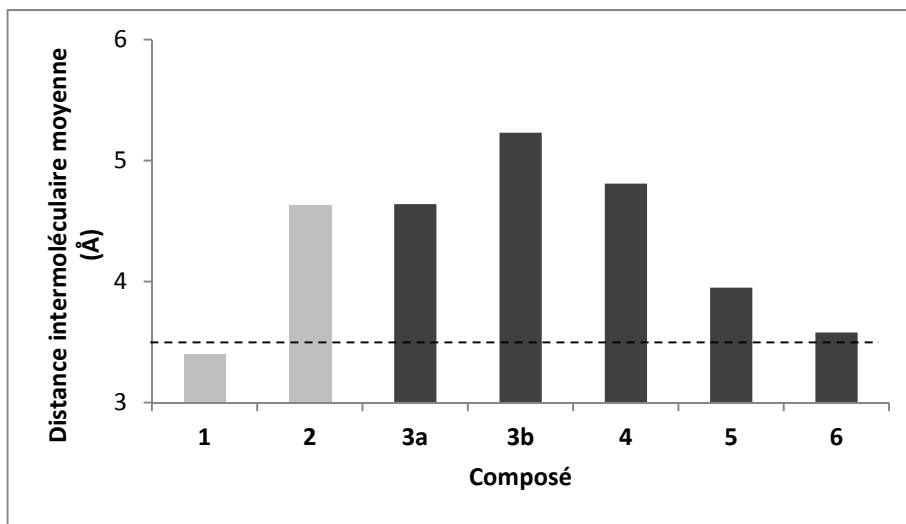


Figure III.42 : Évolution de la plus petite distance intermoléculaire au sein de la structure cristalline des composés **1** à **6**. Le gris clair correspond aux composés uniquement thermochromes et le gris foncé, aux composés présentant du photochromisme

Sur les sept structures, les composés **1** et **6** présentent une distance intermoléculaire proche 3,5 Å et sont donc à la limite d'une structure ouverte ($d = 3,4$ Å pour **1** et 3,6 Å pour **6**) (**Figure III.42**). La structure de **1** peut donc être considérée comme « fermée » alors que celle de **6** est plus « ouverte ». La structure des autres composés (**2** à **5**) sont très ouvertes avec une distance intermoléculaire moyenne supérieure à 4 Å (**Figure III.42**).

L'étude des facteurs clé, la densité de l'empilement cristallin et l'angle dièdre, montre une grande confusion dans la prédiction des propriétés après comparaison entre les structures et les propriétés optiques des différents sels.

En effet, seul le composé thermochrome **1** présente toutes les caractéristiques des composés thermochromes : une structure fermée pour un

dérivé aniline plan. Les seuls composés photochromes à présenter les caractéristiques des composés photochromes, structure ouverte et dérivé anil tordu, sont les structures **3a** et **3b**. Le composé thermochrome **2** présente uniquement du thermochromisme mais possède toutes les caractéristiques structurales des composés typiquement photochromes. De plus, les composés **4**, **5** et **6** présentent une structure cristalline qui présente les caractéristiques des composés photochromes au niveau de l'empilement et thermochromes au niveau de la planéité de l'anil. Tous ces exemples montrent que, bien que trois des composés respectent les conditions structurales pour leurs propriétés optiques (**1**, **3a** et **3b**), les facteurs clés ne suffisent pas à la détermination des propriétés optiques.

Étant donné la limitation de ces facteurs clés, un nouveau paramètre est proposé pour une meilleure compréhension des relations entre la structure et les propriétés optiques de chacun des sept composés : l'espace disponible au sein du cristal (**Figure III.43**). Cet espace disponible est calculé, pour chaque anion présent, en comparant le volume de la maille, le nombre de molécules présentent et l'évaluation du volume pour chacun des constituants du cristal (**Équation III.1**).

$$V_{disponible} = \frac{V_{Maille} - Z * (V_{anion\ évalué} + V_{cation\ évalué})}{Z}$$

Équation III.1 : calcul du volume disponible dans chacune des structures cristalline. Le volume des cations et des anions est évalué grâce à l'outil logiciel "Molinspiration Cheminformatics" [131]

Nous pouvons remarquer que pour les composés uniquement thermochromes, le volume disponible est inférieur à 156,4 Å³, volume libre dans la structure de **1** (**Tableau III.S3**), et celui-ci est supérieur à 171,9 Å³, volume disponible dans la structure de **3a** (**Tableau III.S3**), pour les composés présentant du thermochromisme et du photochromisme. Il apparaît

donc que l'espace disponible par dérivé *N*-salicylidène aniline est plus important pour l'apparition du photochromisme que ne l'est la densité de l'empilement cristallin.

L'espace libre et la flexibilité des chaînes alkyles composant l'environnement direct de l'anion sont importants pour l'isomérisation *cis-trans* de l'anion *N*-salicylidène aniline sulfonate. En effet, en considérant la flexibilité du réseau cristallin, l'espace libre permet le mouvement des molécules qui vont se réorganiser localement et amortir les effets de l'isomérisation *cis-trans*. Habituellement, l'isomérisation entre la forme *cis*-cétone et la forme *trans*-cétone implique une rotation de toute la partie aniline de la molécule, ce qui nécessite une distance suffisante entre les molécules voisines.

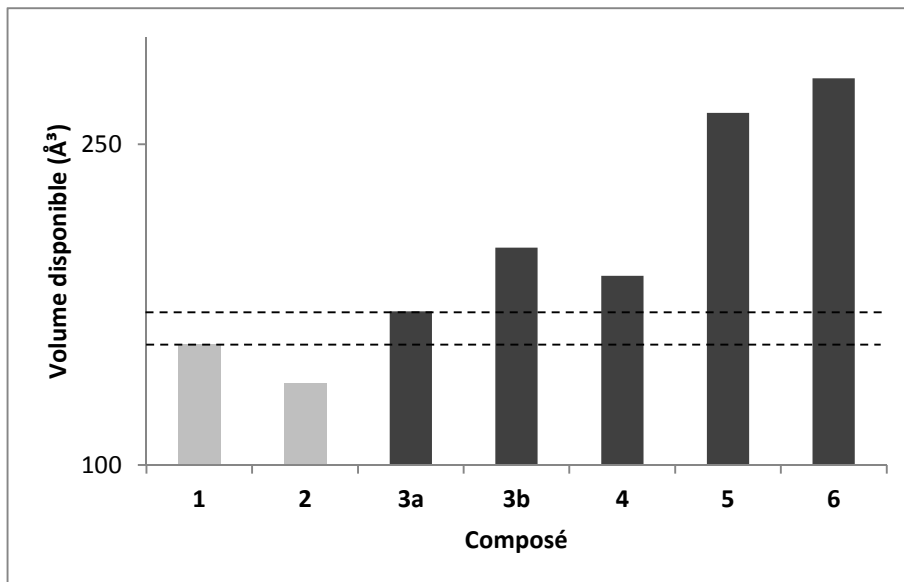


Figure III.43 : Évolution de l'espace libre au sein de la structure des composés 1 à 7. Le gris clair correspond aux composés uniquement thermochromes et le gris foncé, aux composés présentant du photochromisme

Dans le cas des sels photochromes de *N*-salicylidène *p*-anilinesulfonate (composés **3a** à **6**), la fonction sulfonate est liée électrostatiquement à la fonction ammonium du cation, la partie aniline ne peut donc pas « tourner » lors de l'isomérisation. Un autre mécanisme qui aura moins d'impact sur l'environnement direct de l'anion peut être proposé (**Schéma III.3**). Ce nouveau mécanisme propose une rotation de la partie cétone de la molécule autour de la double liaison C=C de la forme *cis*-cétone, minimisant ainsi l'impact de l'isomérisation sur l'organisation des molécules.

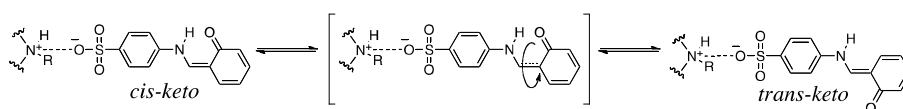


Schéma III.3 : Mécanisme proposé pour l'isomérisation *cis-trans* de *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate [132]

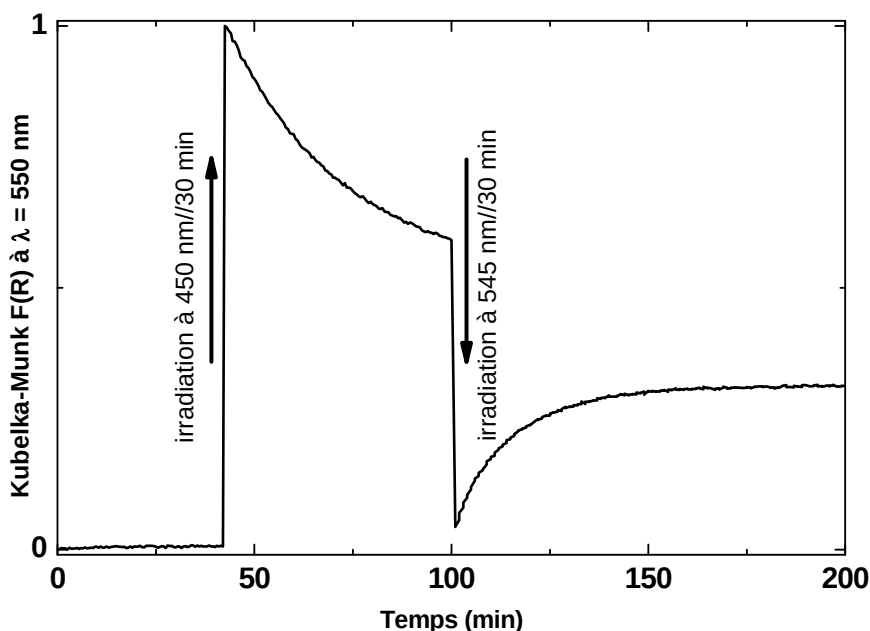


Figure III.44 : Mesures de photo réversibilité de **5** : Les mesures sont prises en fixant la longueur d'onde de mesure pour F(R) à 550 nm

La flexibilité du réseau provoque donc un réarrangement local lors de l'isomérisation. Le réseau amortit la modification de structure du dérivé *N*-salicylidène aniline et permet aussi de piéger la forme *trans*. En effet, ce piégeage s'observe au travers d'une stabilité importante de la forme *trans* pour **3a**, **3b** et **6** mais aussi au travers de la rétro-formation de la forme *trans*-cétone après irradiation du composé à 545 nm dans le cas de la photo-isomérisation de la forme *trans*-cétone en *cis*-cétone lors des tests de réversibilité photochimique des composés photochromes (**Figure III.44**).

Après irradiation à 545 nm du composé présentant la forme *trans*-cétone, celle-ci n'est plus observée dans l'immédiat mais l'intensité de la contribution mesurée à 550 nm commence à augmenter dès la fin de l'irradiation, permettant donc d'observer la reformation de la forme *trans*-cétone. Ce phénomène est un indice de la coopérativité présente au sein des structures. Cette coopérativité stabilise donc la forme *trans*-cétone pour une partie des composés et s'oppose à la relaxation stimulée de cette forme par photo-irradiation.

5.2. Comparaison avec les mélanges polymère-*N*-salicylidène anilinesulfonate

La stabilisation de la forme *trans*-cétone observée au sein des structures de **3a**, **3b** et **6** à température ambiante a été rarement identifiée pour les dérivés de la *N*-salicylidène aniline. La forme *trans*-cétone stabilisée est aussi observée dans le cas des mélanges obtenus par insertion des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate au sein d'une matrice acide poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-maléique) et plus précisément lors de leur synthèse *in situ* [133]. Il est d'ailleurs remarquable d'observer cette forme *trans*-cétone pour les composés non photochromes. La forme *trans*-cétone qui existerait en solution serait en partie piégée lors de l'évaporation du solvant. La

structure polymère organisée autour des anions empêcherait le réarrangement local des anils, les piégeant sous leur forme *trans*-cétone.

Lors de la mise au point de la synthèse des polymères, l'organisation de la matrice a été définie sur base des mesures faites par diffraction des rayons X sur poudre mais aucune preuve directe de cette arrangement n'a pu être obtenu. Dans le chapitre II, nous avons proposé un arrangement lamellaire dans lequel les anions plans s'insèrent parallèlement aux chaînes latérales portées par l'amine et entre les différents plans consécutifs de polymère.

La cristallisation des sels obtenue en utilisant le diallylammonium comme contre ion permet non seulement de vérifier le modèle mais aussi de le confirmer. En effet, dans le cas des longues chaînes latérales et plus précisément lors de l'utilisation du diallyloctadécylammonium dans **6**, une structure lamellaire en bicouche est observée (**Figure III.45**). La distance entre les couches est ici similaire à celle estimée dans le cas du polymère utilisant la diallyloctadécylamine comme monomère (34,1 Å pour **6** et 32,5 Å pour **CopoC₁₈H**). Nous observons donc que la structuration du polymère en lamelles est compatible avec les structures cristallines obtenues.

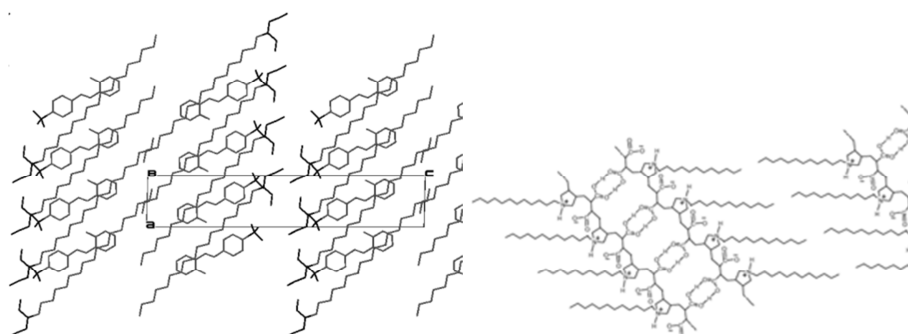


Figure III.45 : Comparaison entre la structure cristalline de **6** (gauche) et l'arrangement théorique du polymère **CopoC₁₈H** (droite)

Le modèle d'insertion de l'anion au sein du polymère propose son insertion entre les plans de polymère. Cette insertion particulière permet d'expliquer l'absence de modification de la distance interchaîne après insertion. Pour les structures cristallines des sels présentant un diallylammonium substitué (**3a** à **6**), l'anion est situé parallèlement à la chaîne alkyle portée par l'amine. Nous observons ici que l'anion est compatible avec la lipophilie de cette chaîne latérale. Cet arrangement particulier de l'anion par rapport à la chaîne carbonée permet de valider cette deuxième hypothèse concernant l'arrangement des différents constituants des mélanges polymère – dérivés *N*-salicylidène aniline (**Figure III.46**).

Le modèle d'insertion proposé dans le chapitre II est donc une bonne approximation pour les dérivés *N*-salicylidène aniline insérés au sein d'une matrice polymère.

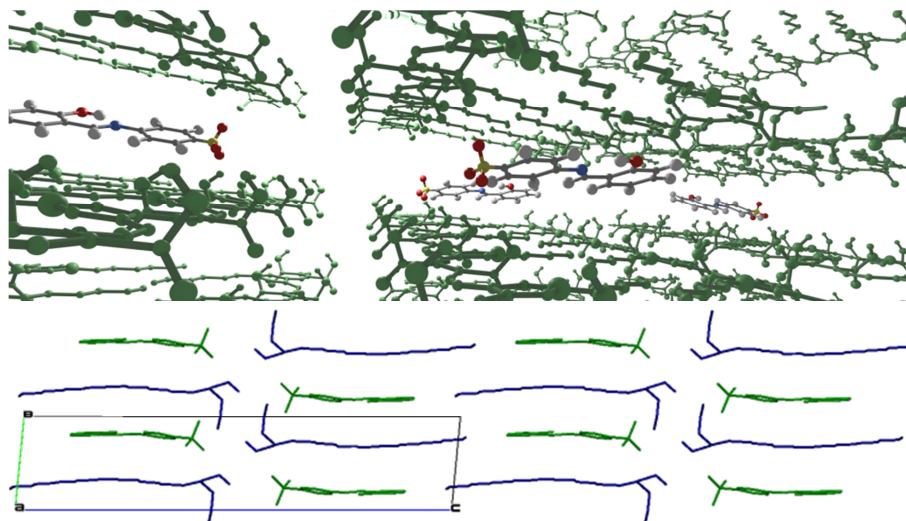


Figure III.46 : comparaison entre la représentation de l'insertion des dérivés *N*-salicylidène aniline au sein de la matrice polymère **CopoC₆H** (haut) et la structure cristalline de **6** (bas)

III.6. Conclusions

La modification de l'environnement local des anions *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate a un effet important sur leurs propriétés optiques sans que l'anion subisse de grandes modifications structurales. En augmentant la taille de la chaîne latérale portée par le contre-ion diallylammonium, le photochromisme est induit bien que le sel sodique de *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate ne présente que du thermochromisme.

L'étude de la structure cristalline des différents sels, en parallèle avec l'étude de leurs propriétés optiques, a permis de mettre en évidence l'importance de bien définir les paramètres structuraux pertinents pour l'étude de ces molécules. Il s'avère que les différents paramètres, définis comme indispensables pour l'apparition des propriétés de photochromisme des anils, ne sont plus valables pour les sels de *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate. En effet, l'angle dièdre entre les cycles aromatiques de même que la densité de l'empilement cristallin, ne permettent pas de rationaliser et de prédire les propriétés optiques des composés : certains sels exclusivement thermochromes présentent une structure typique de composés photochromes alors que des sels présentant du thermochromisme et du photochromisme à l'état solide ont les caractéristiques typiques des composés thermochromes.

Afin de proposer une approche structurale plus en phase avec la réalité, de nouveaux paramètres sont définis pour l'apparition du photochromisme : l'espace libre disponible dans la maille cristalline pour chaque anil et la flexibilité du réseau. En effet, dès que le volume disponible est supérieur à 160 Å³, la flexibilité du réseau, ici permise par la présence de longues

chaînes alkyles, permet un réarrangement local autour de l'anion lors de son isomérisation. L'environnement local, dans le cas des sels photochromes, permet une stabilisation de la forme *trans*-cétone. Cette stabilisation se remarque par une très grande durée de vie de la forme *trans* pour **3a**, **3b** et **6** ; et par la reformation de la forme *trans* après la photo relaxation de la forme photochrome vers la forme *cis*-cétone pour tous les sels **3a** à **6**.

L'évolution de la structure cristalline en fonction de la taille du cation a permis de mettre en évidence une organisation de plus en plus lamellaire (monocouche pour **4** et bicouche pour **6**). L'anion est aussi parallèle à la chaîne alkyle portée par l'amine. Par comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des mélanges polymère – dérivé salicylidène aniline, les structures cristallines montrent que le modèle proposé est valable avec, d'une part, l'arrangement lamellaire qui apparaît lorsque la longueur de la chaîne alkyle est suffisamment grande (au-delà de 10 carbones), et d'autre part, la superposition de l'anion avec les chaînes latérales explique l'absence d'impact de l'insertion sur l'arrangement des chaînes de polymère.

L'utilisation de monomères diallylamine substitués pour la préparation de sels avec *N*-salicylidène *p*-aminobenzènesulfonate a donc permis de préparer des molécules modèles qui ont significativement la compréhension des mélanges obtenus par insertion de molécules semblables au sein de matrices acide poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-maléique).

III.7. Partie expérimentale

7.1. Synthèse de *N*-salicylidène *para*-aminobenzène-sulfonate de sodium (1)

L'acide sulfanilique (0,5g, 2,89 mmol) et NaOH (0,116 g, 2,89 mmol) sont dissous dans 20 mL de MeOH et placés sous agitation. L'agitation est maintenue jusqu'à la dissolution complète des réactifs et le salicylaldéhyde (0,353g, 2,89 mmol) est ajouté goutte par goutte à la solution. Le mélange est ensuite porté à reflux (80°C) et l'agitation est maintenue pendant une nuit. Un précipité jaune apparaît et est filtré après avoir descendu la température à 25°C. La purification du produit est effectuée par recristallisation dans le méthanol à chaud. Des cristaux jaunes sont obtenus.

Rendement: 66%. ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 13,04 (s, 1H), 8,98 (s, 1H), 7,68 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,43$ Hz), 7,40 (m, 3H), 6,98 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,38$ Hz) ppm, FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1625 (C=N), 1134 (S=O), 730 (S-O $^-$), 651 (C-S), *Anal Elem.*. Calc : $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NSO}_4\text{Na}$: C 52,17, H 3,37, N 4,68, Trouvé: 51,95, H 3,50, N 4,80 %

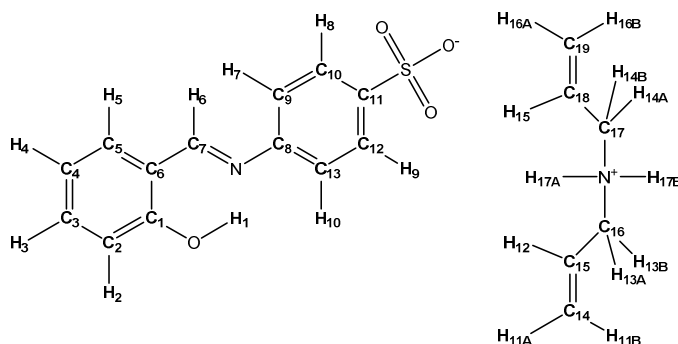
7.2. Synthèse des sels de *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate avec un contre-ion diallylammonium substitué

Dans un ballon, 5,52 mmol du dérivé diallylamine sont placés en solution dans 50 mL de MeOH. L'acide sulfanilique est ensuite ajouté (1,10 éq.) une fois le diallylamine complètement dissous. L'agitation est maintenue jusqu'à ce que l'acide ait complètement disparu, signe de la fin de la réaction. La solution est ensuite filtrée pour retirer l'acide excédentaire et le solvant est évaporé sous vide pour récupérer le sel de diallylammonium-sulfanilate.

Le sulfanilate de diallylammonium (1,41 mmol) est dissous dans 50 mL de MeOH à température ambiante. Le salicylaldéhyde (1,41 mmol) est ensuite

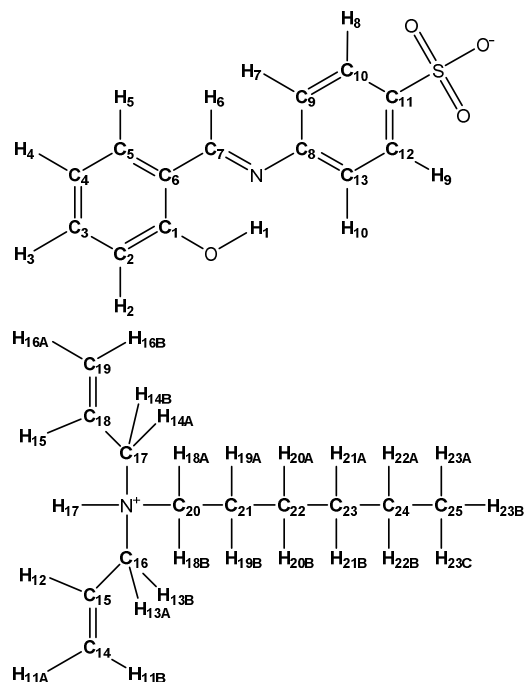
ajouté au goutte à goutte et l'agitation est maintenue. La réaction est suivie par ^1H -RMN et le solvant est évaporé sous vide une fois la réaction terminée. Le produit est ensuite purifié par recristallisation dans le méthanol à chaud.

7.2.1. *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate de diallylammonium (2)



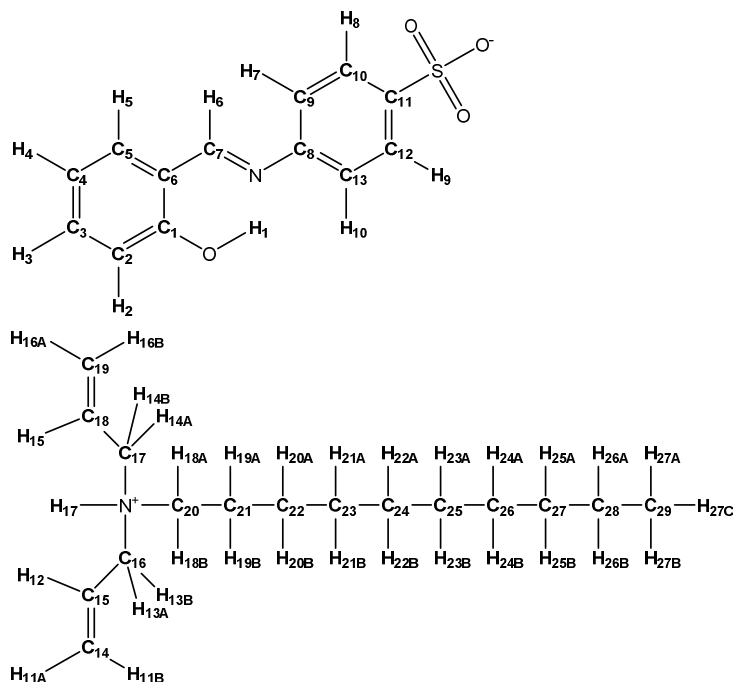
Rendement: 65 %, ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 8,97 (s, 1H, **6**), 8,74 (s, 2H, **17**), 7,66 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, **5**, **8**, **9**), 7,37 (m, 3H, **3**, **7**, **10**), 6,97 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, **2**, **4**), 5,87 (m, 2H, **12**, **15**), 5,42 (m, 4H, **11**, **16**), 3,56 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 5,9$ Hz, **13**, **14**) ppm; ^{13}C -RMN (d^6 -DMSO): 163,66 (**7**), 160,27 (**11**), 147,97 (**8**), 133,34 (**9**, **13**), 132,57 (**10**, **12**), 128,86 (**15**, **18**), 126,74 (**5**), 122,61 (**14**, **19**), 120,66 (**3**), 119,28 (**2**), 119,15 (**6**), 116,57 (**4**), 48,05 (**16**, **17**) ppm; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1620 (C=N), 1120 (S=O), 728 (S-O $^-$), 639 (C-S); *Anal Elem.*. Calc pour $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 60,94, H 5,92, N 7,48, Trouvé: 60,42, H 5,73, N 7,38 %; Point de fusion: 122(1) $^\circ\text{C}$

7.2.2. *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate de diallyl-hexyl-ammonium (3)



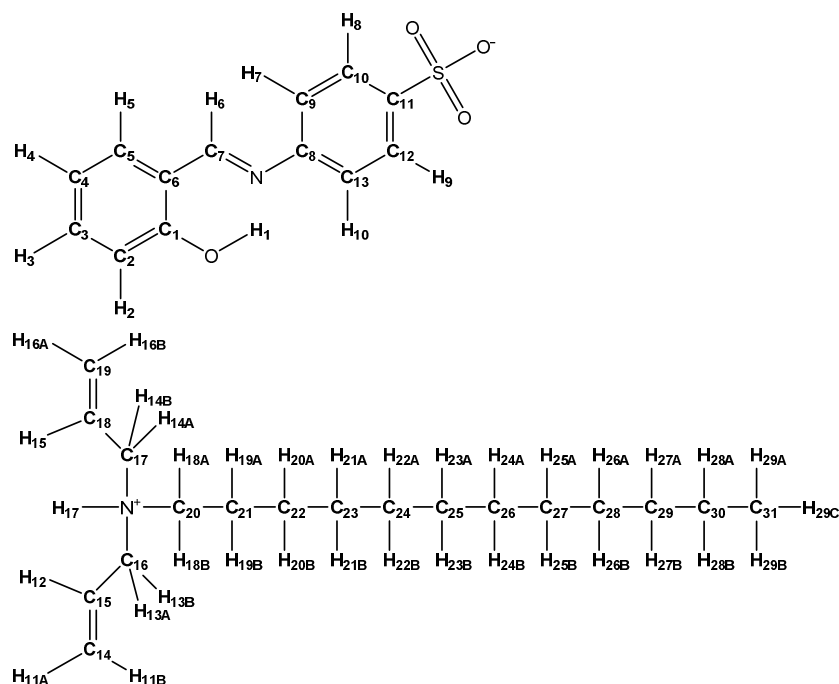
Rendement: 71 % $^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}^6\text{-DMSO}$): 8,97 (s, 1H, **6**), 7,66 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, **5**, **8**, **9**), 7,37 (m, 3H, **3**, **7**, **10**), 6,97 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 8$ Hz, **2**, **4**), 5,93 (m, 2H, **12**, **15**), 5,53 (m, 4H, **11**, **16**), 3,73 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, **13**, **14**), 2,97 (m, 2H, **18**), 1,61 (m, 2H, **19**), 1,25 (s, 6H, **20-22**), 0,85 (m, 3H, **23**) ppm; $^{13}\text{C-RMN}$: 170,68 (**1**), 163,64 (**7**), 160,27 (**11**), 147,92 (**8**), 133,34 (**9**, **13**), 132,57 (**10**, **12**), 127,00 (**15**, **18**), 126,74 (**5**), 125,31 (**14**, **19**), 120,63 (**3**), 119,28 (**2**), 119,14 (**6**), 116,55 (**4**), 54,05 (**16**, **17**), 51,44 (**20**), 30,58 (**21**), 25,58 (**22**), 22,92 (**23**), 21,81 (**24**), 13,78 (**25**) ppm; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1628 (C=N), 1167 (S=O), 727 (S-O $^-$), 667 (C-S); *Anal Elem.*. Calc pour $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 65,47, H 7,47, N 6,11, Trouvé: 65,21, H 7,37, N 5,89 %; Point de fusion: 112(1) $^\circ\text{C}$

7.2.3. *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate de diallyl-décyl-ammonium (**4**)



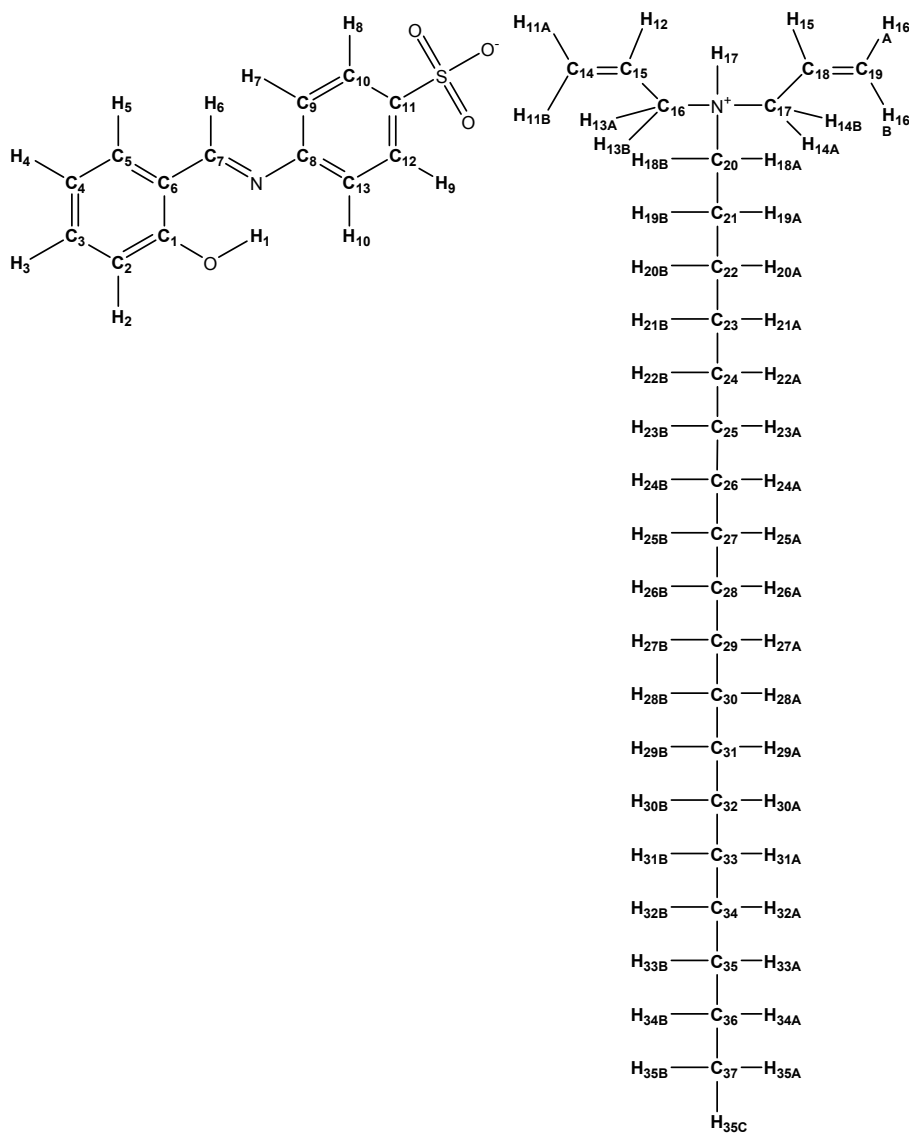
Rendement: 68 %, ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 8,97 (s, 1H, **6**), 7,66 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, **5**, **8**, **9**), 7,37 (m, 3H, **3**, **7**, **10**), 6,97 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,5$ Hz, **2**, **4**), 5,93 (m, 2H, **12**, **15**), 5,53 (m, 4H, **11**, **16**), 3,73 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, **13**, **14**), 2,96 (m, 2H, **18**), 1,61 (m, 2H, **19**), 1,23 (s, 14H, **20-26**), 0,84 (m, 3H, **27**) ppm; ^{13}C -RMN: 170,68 (**1**), 163,66 (**7**), 160,31 (**11**), 147,93 (**8**), 132,60 (**9**, **10**, **12**, **13**), 127,04 (**15**, **18**), 126,76 (**5**), 125,33 (**14**, **19**), 120,65 (**3**), 119,32 (**2**, **6**), 116,59 (**4**), 54,09 (**16**, **17**), 51,48 (**20**), 37,00 (**21**), 31,29 (**22**), 28,88 (**23**), 25,93 (**24**), 23,00 (**25**), 22,09 (**26**), 13,96 (**27**) ppm; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1617 (C=N), 1118 (S=O), 715 (S-O $^-$), 639 (C-S); *Anal. Elem.* Calc pour $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 67,67, H 8,22, N 5,44, Trouvé: 67,46, H 8,57, N 5,36 %; Point de fusion: 91(1) $^\circ\text{C}$

7.2.4. *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate de diallyl-dodécyl-ammonium (5)



Rendement: 48 %, ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 8,97 (s, 1H, **6**), 7,66 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, **5**, **8**, **9**), 7,37 (m, 3H, **3**, **7**, **10**), 6,97 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, **2**, **4**), 5,93 (m, 2H, **12**, **15**), 5,53 (m, 4H, **11**, **16**), 3,73 (d, 4H, $^3J_{\text{H-H}} = 7$ Hz, **13**, **14**), 2,96 (m, 2H, **18**), 1,60 (m, 2H, **19**), 1,22 (s, 18H, **20-28**), 0,84 (m, 3H, **29**) ppm; ^{13}C -RMN: 163,63 (**7**), 160,27 (**11**), 146,89 (**8**), 133,33 (**9**, **13**), 132,57 (**10**, **12**), 126,74 (**5**), 125,28 (**14**, **19**), 120,63 (**3**), 119,28 (**2**, **6**), 116,55 (**4**), 54,05 (**16**, **17**), 51,44 (**20**), 31,27 (**22**), 28,98 (**23**), 28,89 (**24**), 28,41 (**25**), 25,90 (**26**), 22,96 (**27**), 22,07 (**29**), 13,93 (**30**) ppm; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1617 (C=N), 1117 (S=O), 714 (S-O $^-$), 641 (C-S); *Anal. Elem.* Calc pour $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 68,60, H 8,54, N 5,16, Trouvé: 68,42, H 8,90, N 5,02 %; Point de fusion: 68(1) $^\circ\text{C}$

7.2.5. *N*-salicylidène *para*-aminobenzènesulfonate de diallyl-octadécyl-ammonium (6)



Rendement: 80 %, ^1H -RMN (d^6 -DMSO): 8,97 (s, 1H, **6**), 7,66 (d, 3H, $^3J_{\text{H-H}} = 8,5$ Hz, **5**, **8**, **9**), 7,37 (m, 3H, **3**, **7**, **10**), 6,97 (t, 2H, $^3J_{\text{H-H}} = 7,6$ Hz, **2**, **4**), 5,93

(m, 2H, **12**, **15**), 5,53 (m, 4H, **11**, **16**), 3,72 (d, 4H, $^3J_{H-H} = 6,7$ Hz, **13**, **14**), 2,95 (m, 2H, **18**), 1,60 (m, 2H, **19**), 1,22 (s, 30H, **20-34**), 0,84 (m, 3H, **35**) ppm; ^{13}C -RMN: 163,67 (**7**), 160,33 (**11**), 146,96 (**8**), 133,36 (**9**, **13**), 132,63 (**10**, **12**), 126,79 (**5**), 120,67 (**3**), 119,18 (**2**, **6**), 116,60 (**4**), 54,11 (**16**, **17**), 31,31 (**22**), 29,07 (**23**), 28,95 (**24**), 25,96 (**25**), 22,12 (**26**), 13,97 (**36**), 7,54 (**37**) ppm; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm^{-1}): 1617 (C=N), 1118 (S=O), 717 (S-O), 642 (C-S); *Anal. Elem.* Calc pour $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$: C 70,89, H 9,32, N 4,47, Trouvé: 71,00, H 9,80, N 4,21 %; Point de fusion: 76(1)°C

III.8. Informations complémentaires

Tableau III.S1 : Paramètres cristallographiques des composés 1 à 6

	1	2	3a	3b	4	5	6
Formule empirique	C ₁₄ H ₁₆ NN aO ₆ S	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ O ₄ S	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	C ₂₅ H ₃₄ N ₂ O ₄ S	C ₂₉ H ₄₂ N ₂ O ₄ S	C ₃₁ H ₄₆ N ₂ O ₄ S	C ₃₇ H ₅₈ N ₂ O ₄ S
Mr	349,33	374,46	458,6	458,6	514,71	574,8	626,91
T/K	150(2)	150(2)	150(2)	293(2)	150(2)	293(2)	150(2)
Système cristallin	Mono-clinique	Ortho-rhombique	Mono-clinique	Mono-clinique	Mono-clinique	Mono-clinique	Tri-clinique
Groupe d'espace	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbcn</i>	<i>P2₁</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Cc</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>P-1</i>
a/Å	19,1000(18)	18,3854(8)	11,7222(3)	17,351(3)	6,9862(4)	14,4007(12)	6,9968(8)
b/Å	9,9449(5)	13,0165(6)	8,40571(17)	8,1644(7)	44,609(4)	8,3845(6)	8,1235(6)
c/Å	8,0106(6)	31,7958(13)	12,7175(3)	22,213(3)	26,9763(15)	26,9787(15)	35,428(3)
Alpha/°	90	90	90	90	90	90	84,593(7)
Beta/°	93,188(7)	90	101,724(3)	125,14(2)	95,547(5)	97,628(6)	89,522(8)
Gamma/°	90	90	90	90	90	90	69,206(8)
V/	1519,2(2)	7609,2(6)	1226,96(5)	2573,1(9)	8367,7(10)	3228,7(4)	1873,4(3)
Z	4	16	2	4	12	4	2
$\rho_{\text{clé}}/\text{g cm}^{-3}$	1,527	1,307	1,241	1,184	1,226	1,183	1,111
F(000)	728	3168	492	984	3336	1248	684
μ/mm^{-1}	0,272	0,196	0,165	0,157	0,152	0,140	0,124
Taille cristal/mm	0,20 x 0,20 x 0,70	0,10 x 0,33 x 0,44	0,06 x 0,17 x 0,55	0,03 x 0,33 x 0,4	0,40 x 0,40 x 1,00		0,01 x 0,24 x 1,00
Θ max (°)	25,24	25,24	25,56	23,29	25,5	25,35	20,39
Réflexions collectées/ uniques	3315/3319 ^{a)}	48267/6966	13048/4562	18701/3697	33044/15003	2167/5851	5635/3447
R _{int}	0,000 ^(a)	0,0972	0,0371	0,0604	0,0702	0,0943	0,0486
R ₁ [I > 2sigma(I)]	0,0507	0,0535	0,0381	0,0471	0,0657	0,0647	0,0609
wR ₂	[3250]	[5538]	[4199]	[2889]	[13134]	[3928]	[2517]
Diff. pic plus large/trou	0,67 et -0,42	0,70 et -0,74	0,21 et -0,27	0,24 et -0,22	0,31 et -0,32	0,41 et -0,29	0,34 et -0,39

Chapitre III

Tableau III.S2: Angles (°) d'intérêt

Composé	1	2	3a	3b	4	5	6
Distance minimum entre ions (Å) ^a	4,20	4,63	4,64	5,23	4,81	3,95	3,58
Angle dièdre (°)							
Φ ₁ : C13-C14-C15-C16-C17-C18 et C5-C6-C7-C8-C9-C10	9,59	26,18	17,69	25,39	23,28	4,8	14,66
Φ ₂ : C43-C44-C45-C46-C47-C48 et C35-C36-C37-C38-C39-C40		34,95					
Φ ₃ : C53-C54-C55-C56-C57-C58 et C45-C46-C47-C48-C49-C50					22,85		
Φ ₄ : C93-C94-C95-C96-C97-C98 et C85-C86-C87-C88-C89-C90					25,71		
Torsion angles (°)							
Γ ₁ : C9-C8-N11-C12	-10,6(4)	-30,3(3)	17,8(4)	21,5(3)	-23,9(6)	6,3(1)	-14,7(1)
Γ ₂ : C8-N11-C12-C13	180,0(2)	177,4(2)	178,7(2)	-172,1(2)	179,0(3)	-177,9(6)	-179,6(6)
Γ ₃ : C18-C13-C12-N11	-2,7(4)	3,5(4)	-1,0(1)	-0,6(3)	0,2(6)	-2,7(1)	2,3(1)
Γ ₄ : C37-C38-N41-C42		35,6(3)					
Γ ₅ : C38-N41-C42-C43		-178,8(2)					
Γ ₆ : N41-C42-C43-C48		-0,3(4)					
Γ ₇ : C49-C48-N51-C52					-23,7(4)		
Γ ₈ : C48-N51-C52-C53					178,9(3)		
Γ ₉ : N51-C52-C53-C58					1,3(6)		
Γ ₁₀ : C89-C88-N91-C92					-24,3(4)		
Γ ₁₁ : C88-N91-C92-C93					178,1(3)		
Γ ₁₂ : N91-C92-C93-C98					1,0(5)		

^aDistance entre les centroïdes des ions les plus proches

Tableau III.S3: Distances (Å) d'intérêt

Composé	1	2	3a	3b	4	5	6
d (Å)							
C8-N11	1,422(3)	1,416(3)	1,412(3)	1,420(2)	1,402(4)	1,417(4)	1,458(5)
N11-C12	1,289(4)	1,283(3)	1,284(3)	1,284(3)	1,266(5)	1,288(4)	1,291(8)
C12-C13	1,442(4)	1,449(3)	1,444(3)	1,449(2)	1,442(6)	1,447(4)	1,481(6)
C13-C18	1,408(4)	1,412(4)	1,413(3)	1,400(3)	1,390(3)	1,405(4)	1,390(5)
C18-O19	1,348(4)	1,348(3)	1,347(3)	1,351(3)	1,325(3)	1,357(4)	1,367(6)
C38-N41		1,417(3)					
N41-C42		1,285(3)					
C42-C43		1,452(4)					
C43-C48		1,401(4)					
C48-O49		1,353(3)					
C48-N51					1,399(4)		
N51-C52					1,267(5)		
C52-C53					1,447(4)		
C53-C58					1,390(3)		
C58-O59					1,328(5)		
C88-N91					1,397(4)		
N91-C92					1,266(5)		
C92-C93					1,443(4)		
C93-C98					1,390(5)		
C98-O99					1,325(3)		
Espace libre moyen par molécule (Å ³) ^b	156,4	138,1	171,9	201,7	188,5	264,8	280,9

^b Calculé sur base de la prédiction de volume des ions et par rapport au volume de la cellule.

*Chapitre IV : Préparation et études
des matériaux hybrides obtenus par
insertion de complexes de ruthénium
et d'euporium au sein de la matrice
polymère*

IV.1. Choix des molécules

1.1. Les complexes de ruthénium

Le choix de complexes de coordination de ruthénium présentant des ligands polypyridine entre directement dans la continuité du Chapitre II. En effet, ces travaux s'inscrivent dans la compréhension des mécanismes et des effets de l'insertion de molécules au sein d'une matrice acide poly(*N,N*-diallylamine-*alt*-maléique).

Les complexes ruthénium-polypyridines [78][134][135][136][137][138] présentent des propriétés de luminescence. Leur insertion au sein des polymères donnerait accès à de nouveaux matériaux qui pourront être utilisés pour diverses applications telles que l'affichage [139], les cellules photovoltaïques [140][141][142][143] ou les senseurs [144][145][146].

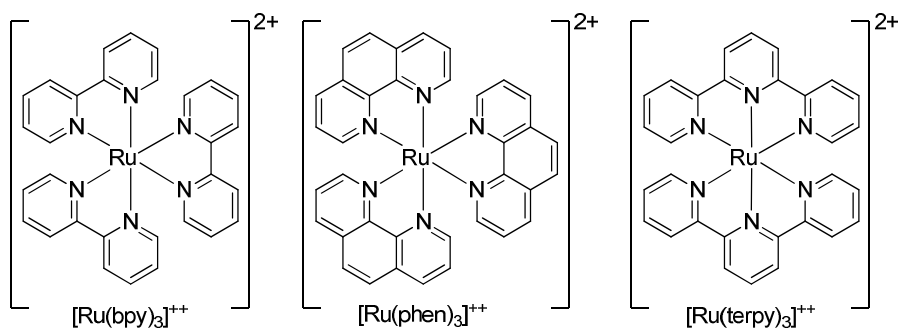


Schéma IV.1 : complexes de ruthénium sélectionnés

Trois complexes ont été choisis dans le cadre de ces travaux, le complexe tris(bipyridine) ruthénium (II) ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), tris(phénanthroline) ruthénium (II) ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) et bis(terpyridine) ruthénium (II) ($[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$) (Schéma IV.1). Des contre-ions Cl^- , $(\text{BF}_4)^-$ et $(\text{PF}_6)^-$ ont été sélectionnés pour l'étude de l'influence potentielle de leur nature et de leur taille.

Le choix des ligands est motivé par l'étude de l'influence de la flexibilité de la sphère de coordination sur les propriétés structurales de la matrice polymérique. De plus, dans les trois cas, la sphère de coordination peut être considérée comme structuralement proche d'une sphère. L'insertion des complexes de ruthénium aura donc probablement un impact différent, voire plus important que les anions organiques dérivés de la *N*-salicylidène aniline qui eux, présentent un caractère plan. En plus de leur géométrie différente, les complexes de ruthénium sont de nature inorganique et cationique. Cette différence de nature et de charge avec la famille de molécules dérivées de *N*-salicylidène aniline sulfonate permettra de mieux cerner les différences de comportements en fonction des molécules choisies.

L'étude de ces matériaux améliorera les connaissances relatives à la préparation de matériaux hybrides sur base de la matrice acide poly(*N,N*-diallylalkyl-*alt*-maléique).

1.2. Les complexes d'euporium

La deuxième famille de complexes étudiés reprend des complexes d'euporium polypyridine.

Les mêmes ligands que ceux utilisés pour former les complexes de ruthénium ont été sélectionnés. Trois complexes ont donc été sélectionnés : bis(bipyridine)trinitrato euporium(III) (**Eu(bpy)₃(NO₃)₃**), trinitrato-bis(phénanthroline) euporium(III) (**Eu(phen)₃(NO₃)₃**) et monoaqua-trinitratoterpyridine euporium(III) (**Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**). En plus de faciliter la comparaison des effets de l'insertion de ces complexes avec ceux basés sur le ruthénium (II), les ligands polypyridines permettent la luminescence de l'euporium [89][147]. Cette luminescence résulte de l'effet d'antenne [90]. L'effet d'antenne permet l'absorption de l'énergie par le

ligand puis son transfert au centre métallique. L'énergie ainsi transférée permet la population des niveaux excités centrés sur le métal (**Figure IV.1**).

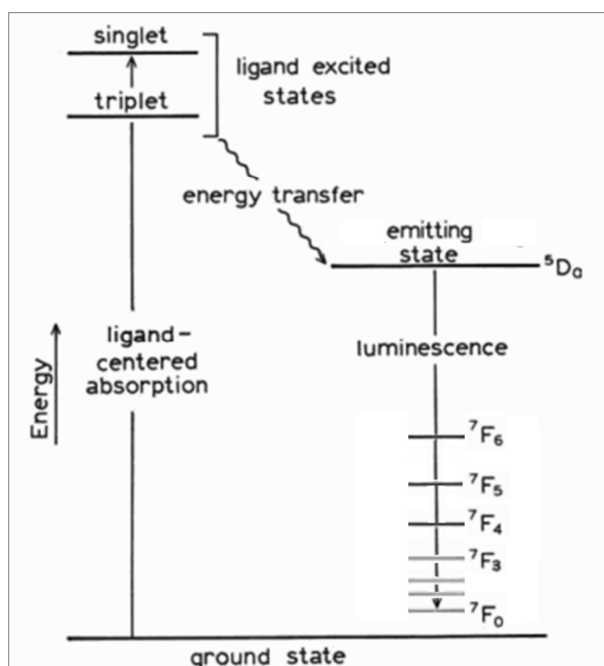


Figure IV.1 : Diagramme de Jablonski illustrant l'effet d'antenne [90]

De plus, les complexes polypyridine possèdent des contre-ions coordonnés au métal (**Schéma IV.2**). Le complexe présente donc une charge neutre, contrairement aux complexes de ruthénium polypyridines cationiques. Leur sphère de coordination contenant des ligands d'origine diverse fait que le complexe s'écarte de la géométrie sphérique.

Les complexes d'euprium-polypyridines vont donc permettre la préparation de matériaux potentiellement luminescents ayant de nombreuses applications dans divers domaines tels que l'affichage [88][148][149], les senseurs [86][150][151],...

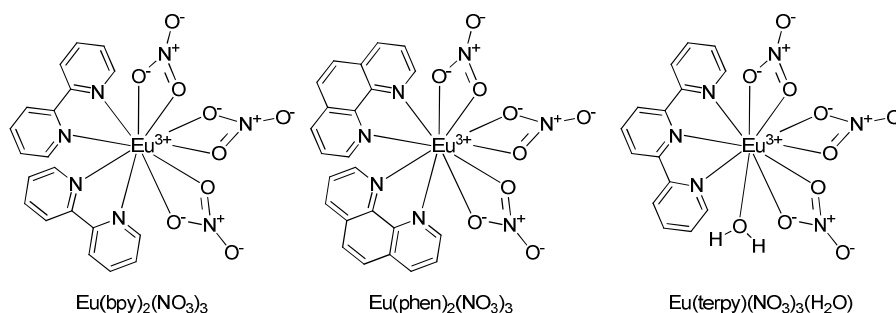


Schéma IV.2 : Complexes d'euprium-polypyridines sélectionnés

Grâce à leur nature inorganique et leur charge neutre, cette troisième famille de molécules étudiée permettra d'approfondir nos connaissances sur les matériaux formés par insertion de molécules invitées au sein des matrices acides poly(*N,N*-diallyl-*alt*-maléiques).

IV.2. Synthèse des complexes

2.1. Complexes de ruthénium

2.1.1. Complexes avec ligands bidentés

La synthèse utilisée pour la préparation au départ de RuCl_3 des complexes de ruthénium bipyridine et phénanthroline est identique (**Schéma IV.3**) [152]. Le ruthénium (III) est réduit en ruthénium (II) par de l'hypophosphite et 3 équivalents de ligands sont ajoutés afin de former le complexe désiré. Le complexe est précipité par addition d'un sel sodique contenant le contre-ion désiré dans le produit final (NaCl ou NaBF_4). Après précipitation, le produit est filtré et lavé. La pureté du composé est ensuite vérifiée par analyse élémentaire.

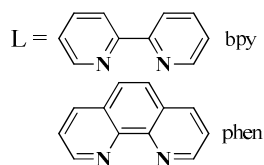
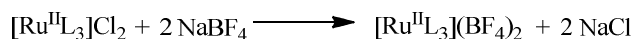
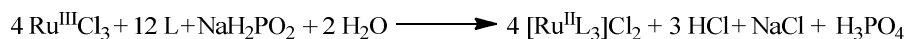


Schéma IV.3 : Synthèse des complexes de ruthénium bipyridine et phénanthroline.

2.1.2. Complexe de Ruthénium terpyridine

Étant donné la plus faible réactivité du ligand terpyridine par rapport aux ligands bipyridine et phénanthroline, la synthèse du complexe avec la terpyridine nécessite la préparation du complexe de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ (**Schéma IV.4**). Deux méthodologies sont principalement utilisées : la méthode traditionnelle qui consiste à porter à reflux une solution de RuCl_3 solubilisé dans du DMSO, puis à faire cristalliser le complexe désiré dans de l'acétone à froid [153][154] ; la seconde méthode utilisée est une modification de la méthode traditionnelle et utilise un four à micro-ondes pour diminuer le temps de réaction [155].

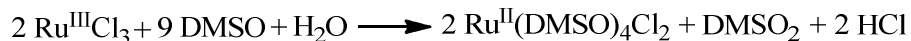


Schéma IV.4 : Synthèse du complexe $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$

Une fois le complexe obtenu, la synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ se fait en deux étapes (**Schéma IV.5**) : le complexe chloré est d'abord obtenu par solubilisation du complexe de DMSO et addition du ligand terpyridine dans une solution méthanolique portée à reflux. Une fois la coloration rouge de la solution obtenue, le solvant est évaporé et remplacé par de l'eau puis NaPF_6 est ajouté à la solution pour faire précipiter le complexe désiré. Le

complexe **[Ru(terpy)₂](PF₆)₂** est préféré au complexe chloré car celui-ci est obtenu avec une meilleure pureté. En effet, le complexe chloré est difficilement purifiable. La pureté du complexe hexafluorophosphate est vérifiée par analyse élémentaire.

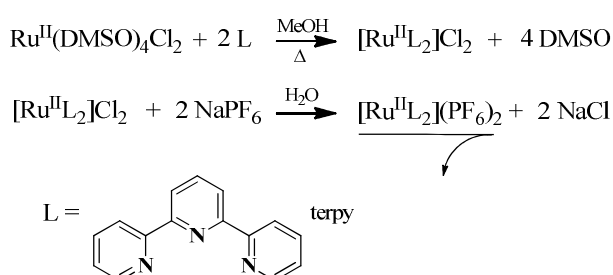


Schéma IV.5 : Synthèse du complexe **[Ru(terpy)₂](PF₆)₂**

2.2. Complexes d'euprium

Tous les complexes d'euprium ont été synthétisés de la même manière (**Schéma IV.6**). Le nitrate d'euprium hexahydrate est dissout dans quelques mL d'éthanol. Le ligand est ensuite ajouté (2 équivalents pour les complexes bidentés et 1 équivalent pour le ligand terpyridine). L'agitation est ensuite maintenue jusqu'à ce qu'un précipité blanc apparaisse. Lorsque la précipitation n'évolue plus, la solution est filtrée. Le précipité est rincé avec de l'éthanol à froid pour enlever les restes de réactifs. Le produit est ensuite mis sous vide pour être séché.

La présence d'eau au sein du complexe **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** provient du réactif de départ contenant déjà préalablement de l'eau.

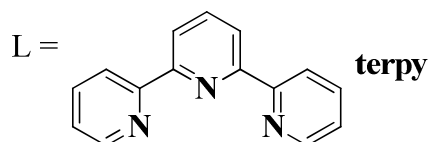
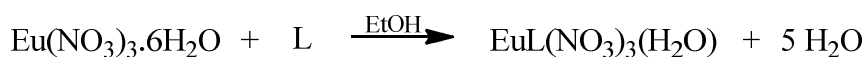
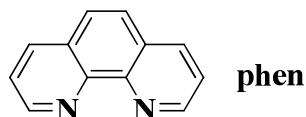
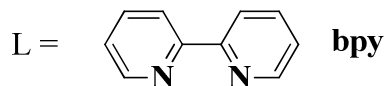


Schéma IV.6 : Synthèse des complexes d'euprium.

La pureté des différents complexes d'euprium est aussi vérifiée par analyse élémentaire et par infrarouge.

IV.3. Propriétés des complexes

3.1. Propriétés optiques

3.1.1. Complexes de ruthénium

Les spectres obtenus en réflectance diffuse permettent d'obtenir des indications importantes quant aux propriétés d'absorption des complexes (**Figure IV.2**) [79].

Tous les complexes de ruthénium présentent une allure similaire, des transitions MLCT sont observées à 255 nm et 475 nm pour les complexes de bipyridine, 230 nm et 460 nm pour les complexes de phénanthroline, et enfin, 450 nm pour le complexe de terpyridine. D'autres transitions sont observées à 215 et 300 nm pour les transitions LC et à 340 nm pour la

transition MC des complexes de bipyridine, 270 nm pour la transition LC et 215 et 300 nm pour les transitions MC des complexes de phénanthroline et un épaulement est observé aux alentours de 300 nm pour la transition MC du complexe de terpyridine.

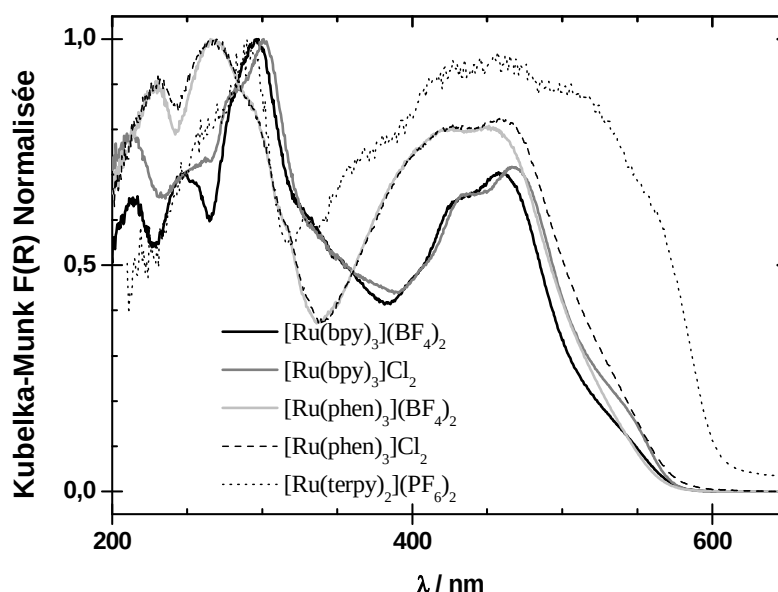


Figure IV.2 : Spectres de réflectance diffuse des complexes de ruthénium.

L'étude des composés par fluorimétrie en phase solide montre un comportement identique pour tous les complexes contenant des ligands bidentés. En effet, en excitant les composés avec une longueur d'onde correspondant à une des transitions MLCT, un pic intense d'émission est observé aux alentours de 600 nm et un épaulement aux longueurs d'ondes supérieures. Les différentes longueurs d'ondes observées sont de 620 nm pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$, 610 nm pour $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$, 600 nm pour $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ et 605 nm pour $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (A à D sur la **Figure IV.3**).

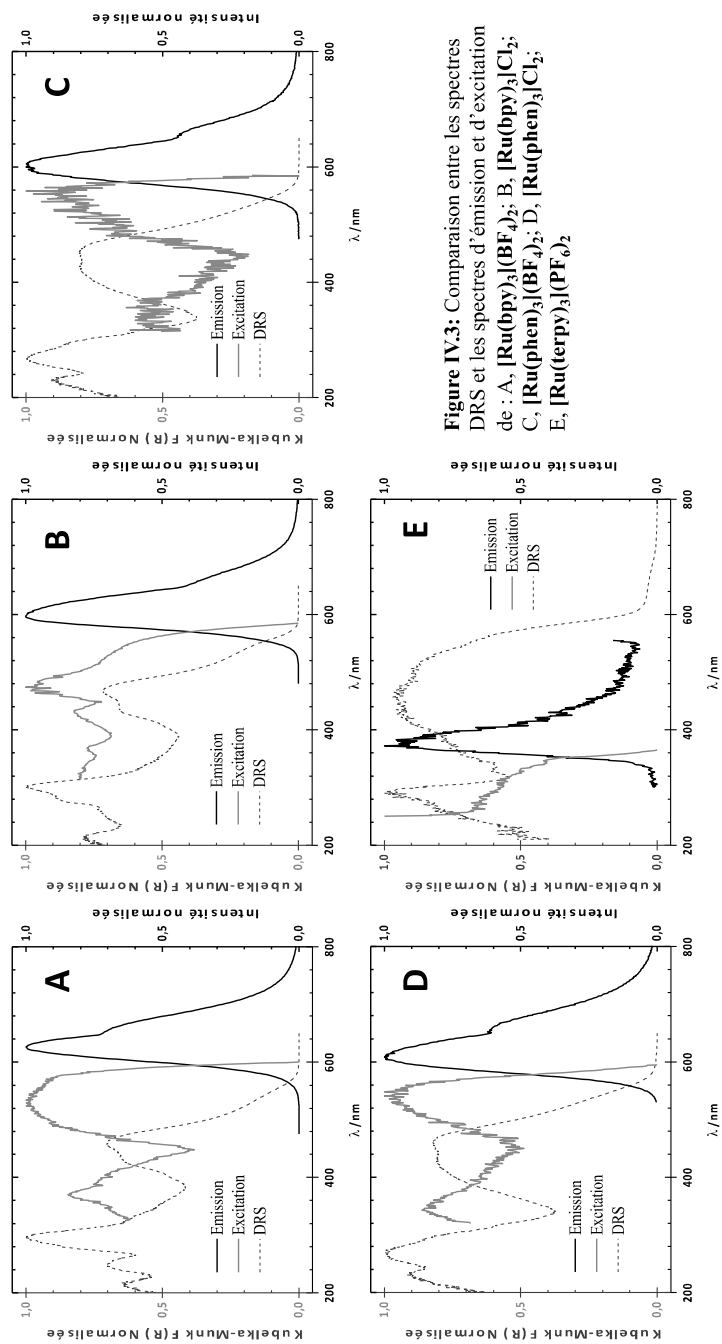


Figure IV.3: Comparaison entre les spectres DRS et les spectres d'émission et d'excitation de : A, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$; B, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$; C, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$; D, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$; E, $[\text{Ru}(\text{terpy})_3](\text{PF}_6)_2$

Contrairement aux autres composés, $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ ne présente qu'une très faible luminescence qui se remarque par un pic d'émission à 400 nm. Il s'avère donc que la relaxation thermique est favorisée par rapport à la désexcitation radiative (E sur la **Figure IV.3**).

3.1.2. Complexes d'euporium

Tous les complexes d'euporium présentent des contributions similaires quel que soit le ligand (**Figure IV.4**). Dans les trois cas, une contribution est principalement observée entre 300 et 400 nm et correspond principalement au ligand. La légère différence avec le ligand provient bien sûr de la coordination avec le métal. C'est grâce à cette absorption que l'effet d'antenne est possible, le ligand absorbant l'énergie lumineuse et la transmettant au métal grâce à des transferts de charges.

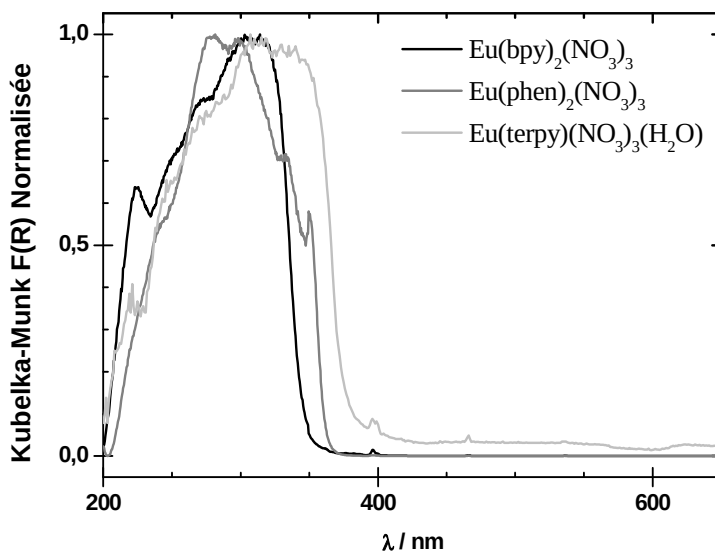


Figure IV.4 : Spectres DRS des différents complexes d'euporium

Les propriétés de luminescence donnent lieu à un spectre d'émission très intense dans les 3 cas (complexes de bipyridine, phénanthroline et terpyridine). De plus, l'étude des spectres d'excitation permet d'observer les transitions liées au métal et qui ne sont possibles que grâce à l'effet d'antenne. En effet, dans le cas de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** (A sur la **Figure IV.5**) et de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** (B sur la **Figure IV.5**), les transitions $^7F_0-^5L_6$, $^7F_0-^5D_2$ et $^7F_1-^5D_1$ s'observent très nettement [147].

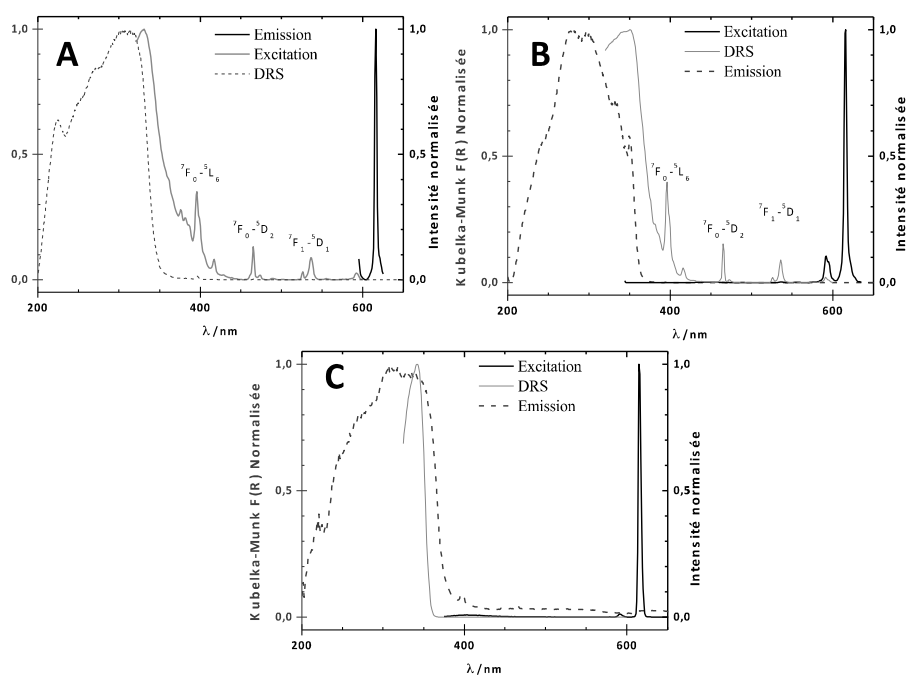


Figure IV.5 : Comparaison entre le spectre DRS et les spectres d'émission et d'excitation de : A, **Eu(bpy)₂(NO₃)₃**; B, **Eu(phen)₂(NO₃)₃**; C, **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**

Pour **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**, ces transitions sont beaucoup plus faibles et ne s'observent pas sur le spectre d'excitation. L'émission située à la même

longueur d'onde que les deux autres complexes montre que le mécanisme d'émission est identique (C sur **Figure IV.5**).

3.2. Propriétés structurales

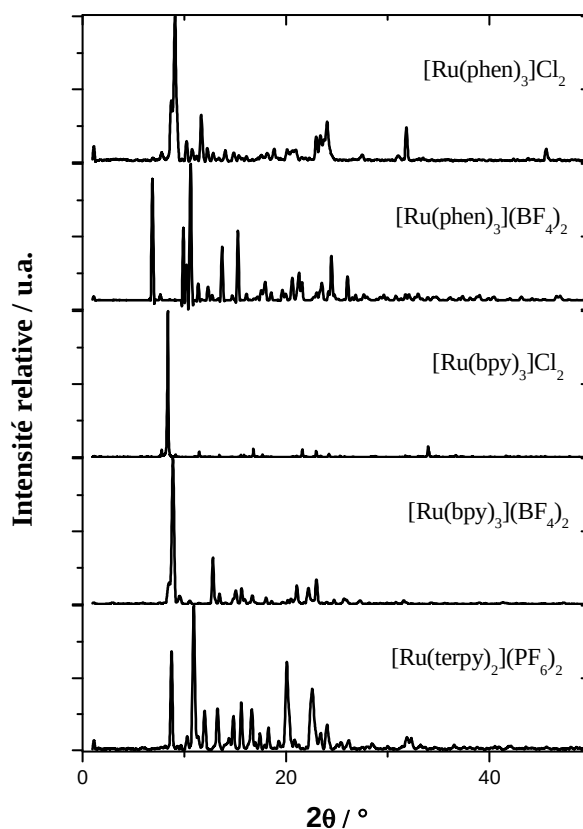


Figure IV.6 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des sels de ruthénium
Les sels de ruthénium polypyridine présentent tous une cristallinité importante (**Figure IV.6**). Quel que soit le ligand ou le contre-ion, un

nombre important de pics de diffraction s'observent sur les diffractogrammes.

Les complexes de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** et de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** présentent tous deux une structure cristalline (**Figure IV.7**) qui s'observe par des pics de diffraction sur les diffractogrammes X sur poudres (**Figure IV.8**). Bien qu'une structure cristalline ait été décrite pour **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** [89][90] (**Figure IV.7** et **Figure IV.9**), le complexe préparé, dans notre cas, s'avère amorphe.

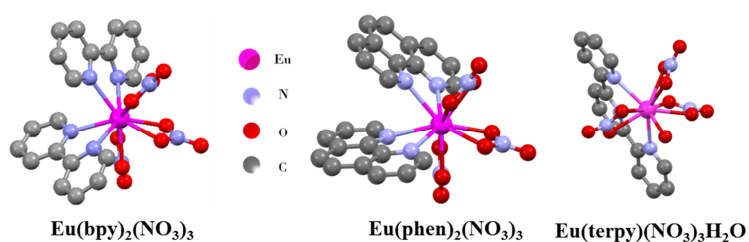


Figure IV.7 : Structures cristallines des différents complexes étudiés [89][90]

La cristallinité des composés est précieuse pour la détermination de la limite d'insertion lors de la préparation des matériaux hybrides. Dès l'apparition des pics cristallins au sein sur les diffractogrammes des mélanges, ceux-ci ne sont plus considérés comme homogènes et donc plus comme des matériaux hybrides.

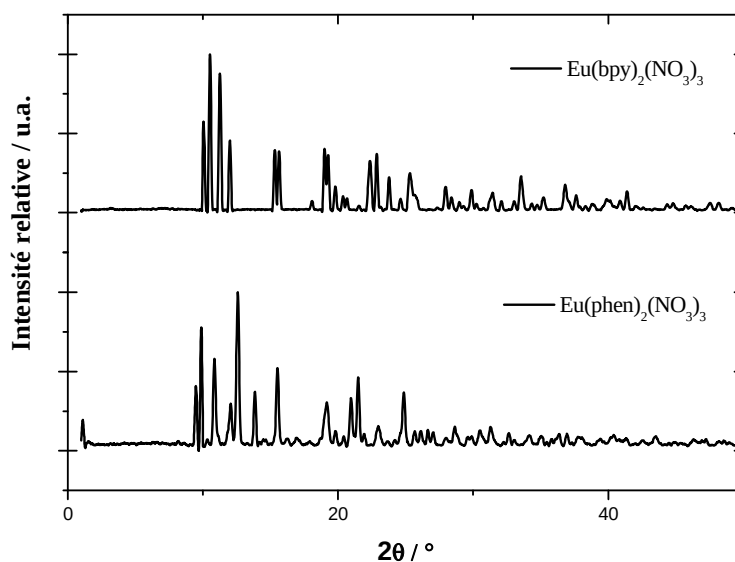


Figure IV.8 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des complexes $\text{Eu(bpy)}_2(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Eu(phen)}_2(\text{NO}_3)_3$

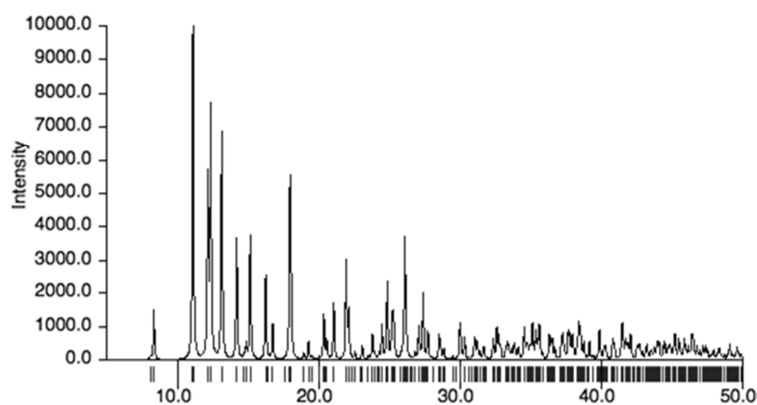


Figure IV.9 : Diffractogramme sur poudres simulé sur base de la structure cristallographique de $\text{Eu(terpy)(NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})$ [90] (simulation obtenue en utilisant la version 3.3 du logiciel Mercury)

3.3. Spectres infrarouges

Les **Tableaux IV.1** à **IV.4** rassemblent les principales données spectroscopiques IR des différents complexes étudiés.

Très peu de différences sont observées entre les différents complexes de ruthénium quelque soient les ligands ou les contre-ions (**Tableaux IV.1** à **IV.3**). En effet, les zones principales observées correspondent aux vibrations des cycles aromatiques des ligands. Les vibrations des liaisons métal-ligand et celles correspondant aux vibrations du contre-ion ne sont pas observées. Ces vibrations sont soit masquées par le bruit de fond, soit elles ne sont pas présentes dans la fenêtre d'analyse correspondant au KBr.

Tableau IV.1 : Pics principaux des spectres infrarouge des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	
Nombre d'onde (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1})	
733 ; 777	732 ; 777	Déformation des aromatiques dans le plan
902	900	Basculement C-H hors du plan
1033 ; 1084	1066	Déformation des aromatiques dans le plan
1161	1159 ; 1220	+ Basculement C-H
1263; 1312; 1421; 1445	1260 → 1310 ; 1419 ; 1442	Basculement C-H + Étirement C=C
1464	1463	Déformation des aromatiques dans le plan
1601	1600	+ Basculement C-H
		Étirement C=C
		Étirement C=C + Étirement C=N

Tableau IV.2 : Pics principaux des spectres infrarouge des complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$

$[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$	$[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$	
Nombre d'onde (cm^{-1})	Nombre d'onde (cm^{-1})	
846 ; 773 ; 721	847 ; 775 ; 721	Basculement des aromatiques
1031 ; 1062 ; 1083 ; 1167	1036 ; 1055 ; 1092 ; 1146	Basculement des aromatiques et Étirement C-H
1205 ; 1294	1203 ; 1295	Déformation C-H et des aromatiques
1338	1341	Cisaillement C-H
1432	1427	Basculement C-H
1425 ; 1508	1412 ; 1508	Étirement C=C
1579 $\rightarrow$ 1601	1526 $\rightarrow$ 1627	Étirement C=N

Tableau IV.3 : Pics principaux des spectres infrarouge du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$

Nombre d'onde (cm^{-1})	
765 ; 724	Basculement des aromatiques
817 $\rightarrow$ 923	
1014 ; 1031 ; 1052 ; 1097 ; 1161	Déformation des aromatiques et Étirement C-H
1241 ; 1287	Déformation C-H et des aromatiques
1391	Cisaillement C-H
1450	Déformation C-H

Les spectres des trois complexes $(\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ présentent les mêmes zones d'intérêt sur les spectres infrarouge qui correspondent principalement aux vibrations des ligands polypyridines et NO_3^- (Tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Pics principaux des spectres infrarouge des différents complexes d'Europium

Nombre d'onde (cm ⁻¹)			
Eu(bpy) ₂ (NO ₃) ₃	Eu(phen) ₂ (NO ₃) ₃	Eu(terpy)(NO ₃) ₃ H ₂ O	
738	730	739	Étirement NO ₃
771 ; 815	815 ; 850	777 ; 814	Déformation des aromatiques dans le plan / Basculement
1004 ; 1014	1103 ; 1143	1002 ; 1011 ; 1015	Respiration des aromatiques
1037	1027 ; 1035	1032	Étirement NO ₃
1060 ; 1153;1168		1041 ; 1164; 1173; 1194	Déformation aromatiques dans le plan
1244; 1259	1222 ; 1272	1234; 1281	Étirement C = C
1303	1313 ; 1346	1305; 1318	Respiration aromatiques
1384	1384	1384	Étirement des aromatiques
1465→1596	1473→1623	1447 → 1597	Étirement C = C et C = N

IV.4. Étude des matériaux hybrides

4.1. Préparation des matériaux hybrides

La méthode d'insertion utilisée pour tous les complexes de ruthénium est une adaptation de la méthode classique utilisée pour la préparation de mélanges au départ des dérivés *N*-salicylidène aniline. Étant donné la plus grande solubilité des différents complexes, la quantité de solvant nécessaire pour la préparation des matériaux hybrides peut être réduite.

La méthodologie employée dans le cas de l'insertion des complexes de ruthénium passe par la préparation d'une solution de polymère d'environ 17 g/L. Des quantités allant de 0,01 à 0,30 équivalent de complexe par unité répétitive de polymère sont ajoutées à la solution de polymère afin de préparer les différentes séries de matériaux. Le mélange est mis sous

agitation durant 24 heures à 27-28°C puis le solvant est évaporé sous vide afin de récupérer le matériau hybride.

Pour les complexes d'euporium, une solution aqueuse contenant 2,5 g/L de complexe a été préparée. Cette dernière a ensuite été rajoutée à une solution contenant 0,5 g de polymère dans 3 mL de MeOH. Au final, ce sont des séries contenant entre 0,02 et 1 équivalent molaire de complexe par unité répétitive de polymère qui ont été préparées.

Au total, trois matrices différentes ont été utilisées, la matrice acide poly(*N,N*-diallylhexylamine-*alt*-maléique) (**CopoC₆H**), la matrice acide poly(*N,N*-diallyldodécylamine-*alt*- maléique) (**CopoC₁₂H**) et la matrice acide poly(*N,N*-diallyloctadécylamine-*alt*- maléique) (**CopoC₁₈H**).

4.2. Manipulations de contrôle

Pour toutes les séries de matériaux hybrides, des tests de contrôle ont été effectués sur deux types d'échantillons. Des composés témoins ont été préparés en appliquant, sur le complexe seul, la méthodologie utilisée pour la préparation des matériaux hybrides. L'autre type d'échantillons est obtenu en broyant mécaniquement le polymère en présence du complexe. Ces échantillons sont obtenus en préparant des mélanges complexe-polymère sur base du plus faible rapport molaire correspondant à un mélange homogène (**Figure IV.9** et **Figure IV.S1 à S7**). Les échantillons témoins et les broyats sont ensuite analysés par diffraction des rayons X sur poudres.

Dans tous les cas étudiés, les pics de diffraction correspondant à la structure cristalline des molécules invitées s'observe par la présence de pics de diffraction. L'hétérogénéité du mélange mécanique montre qu'au plus petit mélange, en terme d'équivalents molaires par unité répétitive de polymère, il n'y a pas de formation de matériau hybride par cette voie (**Figure IV.9**).

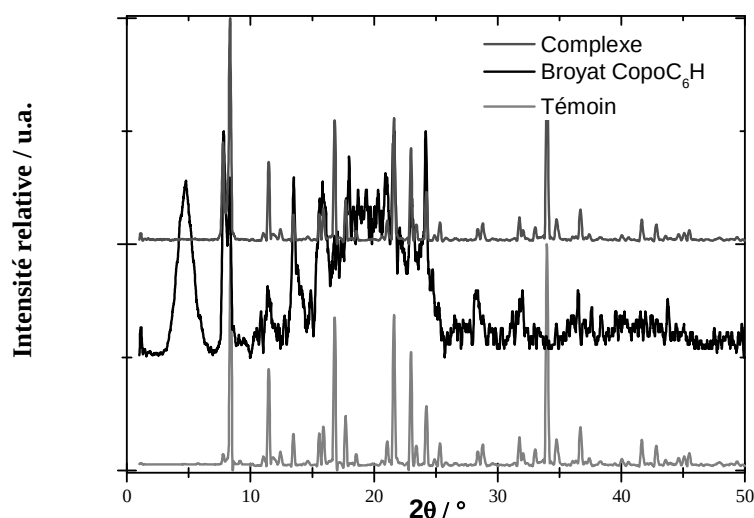


Figure IV.9 : comparaison entre les diffractogrammes sur poudres du broyat et de l'échantillon témoin de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Les échantillons témoins présentent aussi des pics cristallins relatifs à la structure cristalline du complexe avant traitement. Les propriétés structurales des complexes se retrouvent inchangées après évaporation sous vide du solvant organique (**Figure IV.9**).

4.3. Propriétés structurales et limite d'insertion

4.3.1. Insertion des complexes au sein de la matrice **CopoC₆H**

Huit séries de matériaux hybrides ont été préparées par l'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₆H**. Cinq séries concernent l'insertion des complexes ruthénium polypyridine et trois pour les complexes d'euporium. La limite d'insertion au sein de la matrice a été déterminée par l'étude des diffractogrammes de poudres.

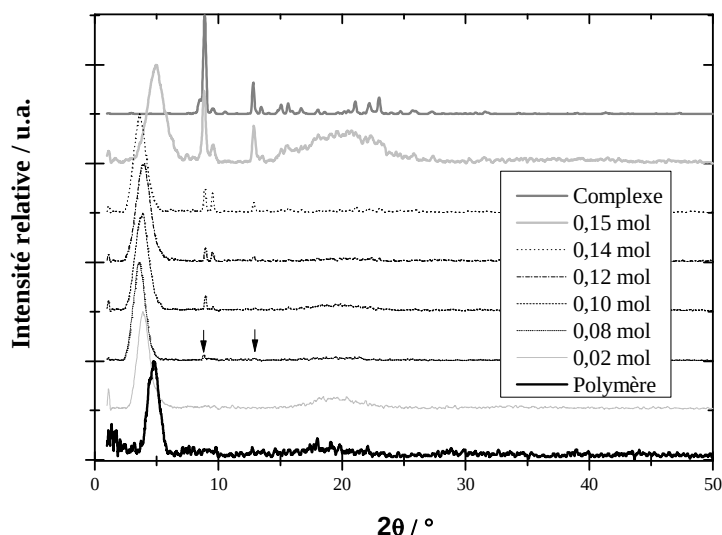


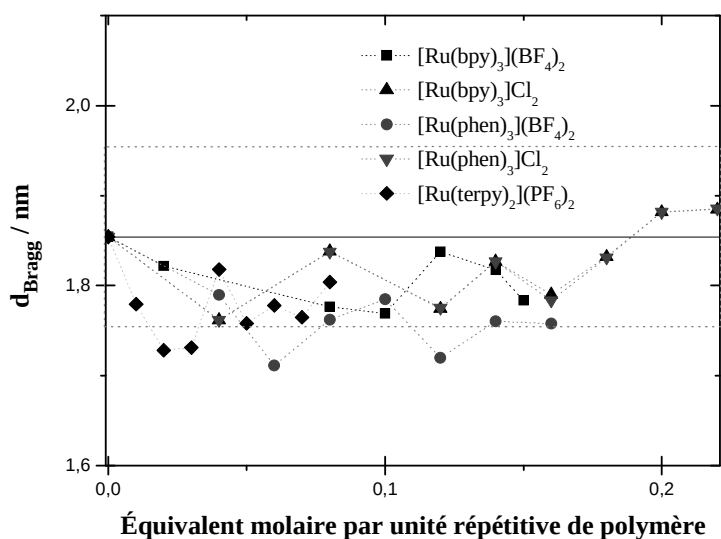
Figure IV.10 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de CopoC_6H

Pour les complexes de ruthénium (**Figure IV.10** et **IV.S7** à **IV.S10**), entre 0,03 mol de complexe ($[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$) et 0,12 ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) sont insérées par unité répétitive de polymère. Ce qui correspond à entre 9% et 33% en masse de complexe au sein des matériaux hybrides (**Tableau IV.5**). Plusieurs tendances, liées au ligand porté par le ruthénium, peuvent être observées et sont indépendantes du contre-ion : jusqu'à 0,12 mol de complexe tris(bipyridine) ruthénium et tris(phénanthroline) ruthénium sont insérés par unité répétitive de polymère et 0,04 mol de complexe bis(terpyridine) ruthénium. Le complexe contenant le ligand tridenté terpyridine s'insère donc plus difficilement que les complexes portant des ligands bidentés.

Tableau IV.5 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₆H**

Complexe	Limite d'insertion (mol)	Limite d'insertion (%masse) ^a
[Ru(bpy) ₃](BF ₄) ₂	< 0,08	< 20
[Ru(bpy) ₃]Cl ₂	0,12	26
[Ru(phen) ₃](BF ₄) ₂	0,12	33
[Ru(phen) ₃]Cl ₂	< 0,12	< 29
[Ru(terpy) ₂](PF ₆) ₂	0,03	9

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

**Figure IV.11 :** Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes de ruthénium dans le polymère **CopoC₆H**

La limite d'insertion du complexe **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** est supérieure à 0,25 mol de complexe inséré par unité répétitive de polymère (**Figure IV.12** et **Tableau IV.6**).

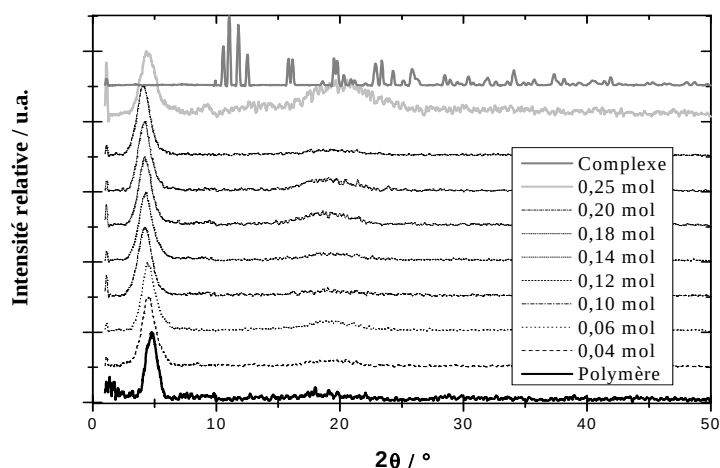


Figure IV.12 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**

Tableau IV.6 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₆H**

Complexe	Limite d'insertion (moles par unité répétitive)	Limite d'insertion (% masse) ^a
Eu(bpy)₂(NO₃)₃	> 0,25	> 50
Eu(phen)₂(NO₃)₃	0,14	30
Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O	> 0,60	> 55

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

Le complexe **Eu(phen)₂(NO₃)₃** présente quant à lui une limite d'insertion à 0,18 mol de complexe inséré par unité répétitive (A sur la **Figure IV.13** et **Tableau IV.6**). Les pics cristallins apparaissant après la perte d'homogénéité du matériau ne correspondent pas à celui du complexe à l'état pur, un polymorphe est donc cristallisé au sein de la matrice polymère. Des tests de contrôle passant par le simple broyage mécanique du polymère et du

complexe et par la récupération du complexe dans les mêmes conditions que les matériaux hybrides montrent que cette forme cristalline est bien obtenue au sein des matériaux hybrides.

Comme énoncé lors de l'étude des propriétés des complexes à l'état pur, le complexe **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** est amorphe. Néanmoins, l'organisation de la matrice polymère disparaît progressivement avec l'augmentation du chargement en complexe (B sur la **Figure V.13**). Au-delà de 0,20 équivalent de complexe inséré, aucune organisation n'est détectée sur les diffractogrammes. La limite d'insertion n'est donc pas identifiable dans le cas de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** inséré au sein de **CopoC₆H**.

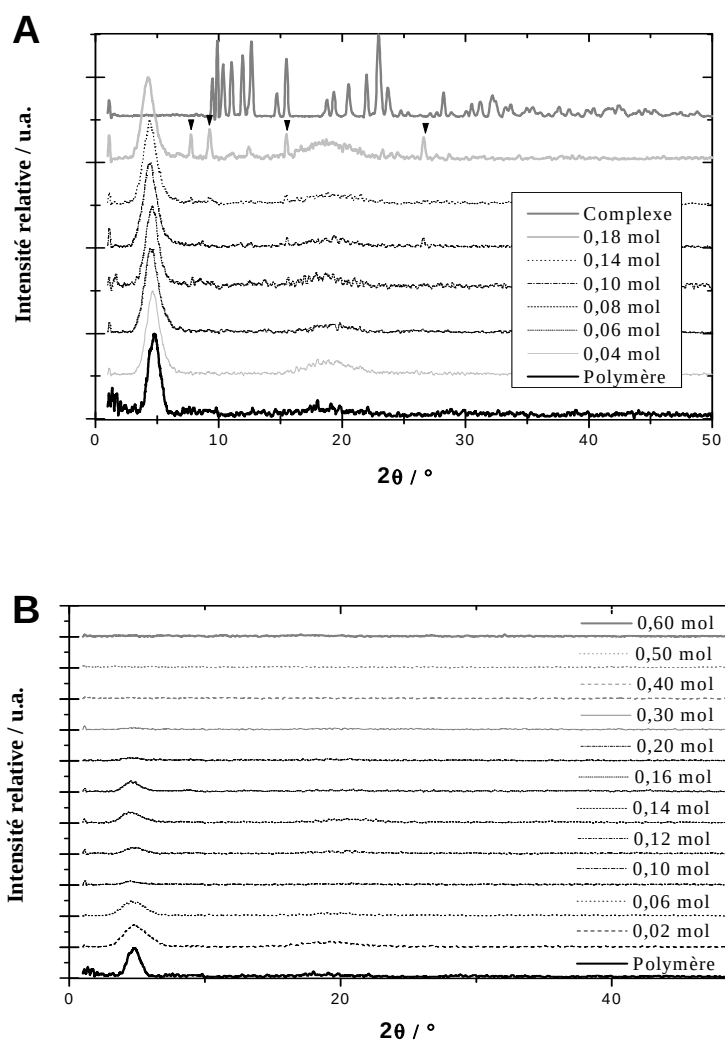


Figure IV.13 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de : A, $\text{Eu(phen)}_2(\text{NO}_3)_3$ et B, $\text{Eu(terpy)(NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ au sein de CopoC_6H

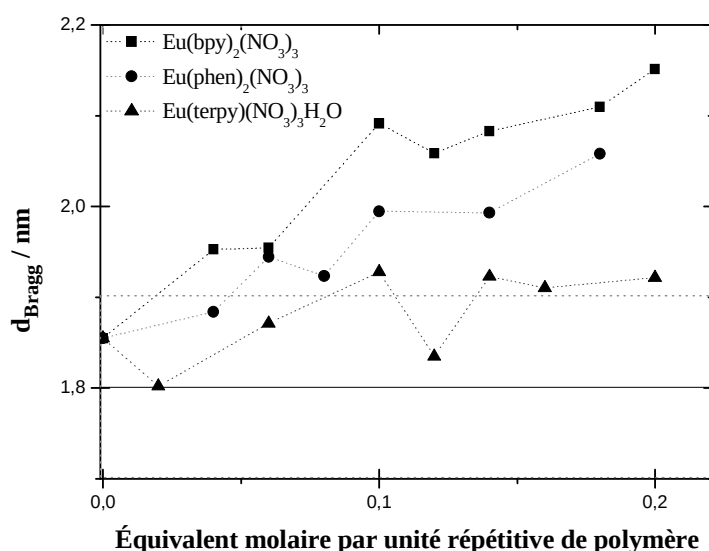


Figure IV.14 : Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes d'euprium dans le polymère **CopoC₆H**

Malgré l'impact d'un chargement élevé de complexe de ruthénium au sein de la matrice polymère, la distance interchaîne liée au pic de diffraction du polymère ne subit, quant à elle, aucune variation (**Figure IV.11**). Le complexe est donc inséré au sein de la matrice mais ne va pas se placer dans une zone pouvant modifier l'organisation locale des chaînes de polymère. Nous en déduisons que le complexe ira, comme observé pour les dérivés de la *N*-salicylidène aniline, se placer entre les plans de polymère.

Du point de vue des modifications de la distance interchaîne, l'insertion des complexes **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** et **Eu(phen)₂(NO₃)₃** provoque, quant à eux, une dilatation de la matrice polymère (**Figure V.9**). En effet, dans la zone d'homogénéité, lorsque le chargement en complexe augmente, le pic de

diffraction se déplace vers les plus petits angles. Le complexe **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** ne présente, quant à lui, pas ou peu de modification de cette distance de Bragg. La distance interchaîne est proche de celle du polymère après insertion, dans la zone définie d'homogénéité (**Figure V.9**).

4.3.2. Insertion des complexes au sein de la matrice **CopoC₁₂H**

Les matériaux hybrides préparés par insertion des complexes dans la matrice **CopoC₁₂H** ne concernent que les complexes de phénanthroline et de terpyridine. 5 séries sont donc présentées ici, 3 pour les complexes de ruthénium (**Figure IV.S12 à IV.S14**) et 2 pour les complexes d'euprium.

Aucun impact de la longueur de la chaîne latérale portée par le monomère diallylamine n'est observé lors de l'insertion des complexes de ruthénium. En effet, la limite d'insertion pour les matériaux hybrides semble identique à celle observée pour les matériaux obtenus par l'insertion des complexes au sein de la matrice **CopoC₆H** (**Tableau IV.7**). La limite d'insertion est de l'ordre de 0,12 mol par unité répétitive de polymère pour les complexes portant les ligands phénanthroline et 0,04 mol pour le complexe portant le ligand terpyridine.

Tableau IV.7 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₁₂H**

Complexe	Limite d'insertion (mol)	Limite d'insertion (%masse) ^a
[Ru(phen) ₃](BF ₄) ₂	0,12	26
[Ru(phen) ₃]Cl ₂	0,12	22
[Ru(terpy) ₂](PF ₆) ₂	0,03	9

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

L'organisation plus importante de la matrice polymère **CopoC₁₂H** par rapport à celle de **CopoC₆H** fait que l'impact de l'insertion sur les propriétés

de la matrice polymère se remarque plus faiblement. En effet, seule une faible désorganisation de la matrice est observée et le pic de diffraction correspondant à l'organisation lamellaire est toujours observé, peu importe le chargement en complexe.

La distance interchaîne n'est pas non plus influencée dans le cas de **CopoC₁₂H**, quel que soit le chargement en complexe. En effet, la distance de Bragg relative au pic de diffraction observé aux petits angles se répartit dans un intervalle de 0,1 nm autour de la celle mesurée pour le polymère pur, ce qui n'est pas significatif (**Figure IV.15**).

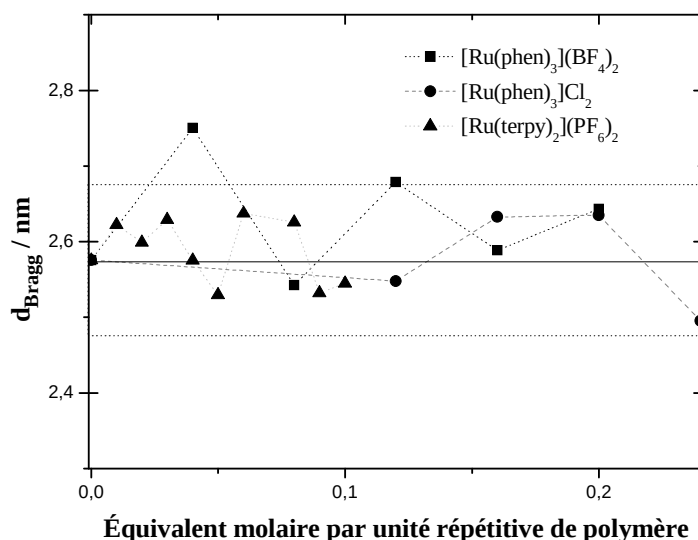


Figure IV.15 : Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes de ruthénium dans le polymère **CopoC₁₂H**

L'insertion des complexes **Eu(phen)₂(NO₃)₃** et **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** au sein de **CopoC₁₂H**, présente à peu près les mêmes caractéristiques que leur

insertion au sein de **CopoC₆H**. La limite d'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** dans **CopoC₁₂H** est située à environ 0,20 mol de complexe inséré par unité répétitive de polymère (A sur la **Figure IV.16**).

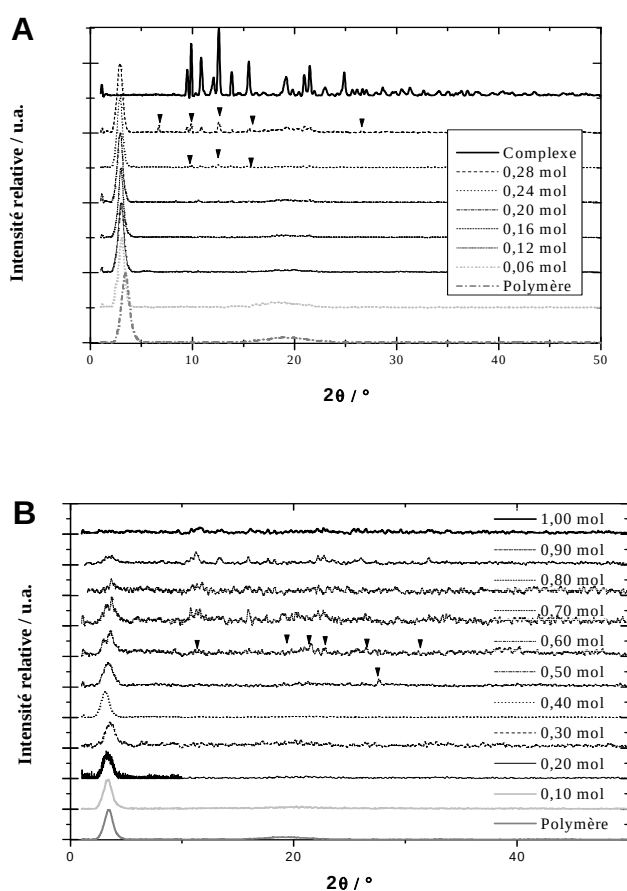


Figure IV.16 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de : A, **Eu(phen)₂(NO₃)₃** et B, **Eu(terpy)(NO₃)₃.H₂O** au sein de **CopoC₁₂H**

L'insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃.H₂O** présente des modifications légèrement différentes des matériaux formés au départ de **CopoC₆H** (B sur la **Figure**

IV.16). En effet, étant donné la plus grande organisation de la matrice polymère, la déstructuration liée à l'insertion du complexe est plus modérée. Le pic de diffraction liée à la structure du polymère ne disparaît qu'au-delà d'un chargement de 0,7 équivalent de complexe par unité répétitive. Néanmoins, des pics cristallins apparaissent à partir de 0,5 mol insérées. La limite d'insertion peut donc être placée à environ 0,4 mol de complexe inséré par unité répétitive. Ces pics ne correspondent pas à ceux de la structure déjà décrite dans la littérature [90] (**Figure IV.17**).

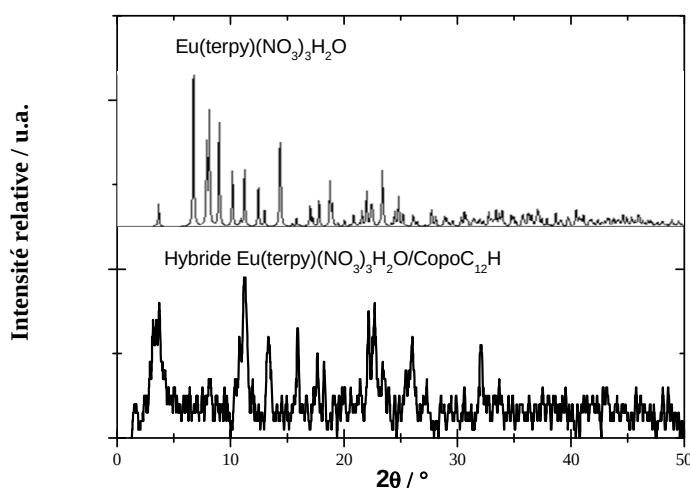


Figure IV.17 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** récupéré de [90] et après insertion de 0,09 mol au sein de **CopoC₁₂H**

Cette différence est peut être due à la présence d'un autre polymorphe de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** ou à un autre complexe europium-terpyridine sans présence d'eau dans la sphère de coordination. Les spectres infrarouges du mélange montrent que les nitrates et le ligand terpyridine sont toujours liés

au centre europium mais la présence d'eau au sein du matériau empêche de voir si l'eau de la sphère de coordination est toujours présente.

La limite d'insertion est plus élevée pour **Eu(phen)₃(NO₃)₃** inséré au sein de **CopoC₁₂H** qu'au sein de **CopoC₆H**. Le maximum d'insertion semble donc lié à la taille de la zone hydrophobe du polymère (**Tableau IV.8**).

Tableau IV.8 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₁₂H**

Complexe	Limite (mol)	d'insertion	Limite d'insertion (% masse) ^a
Eu(phen)₂(NO₃)₃		0,20	27
Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O		0,40	38

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

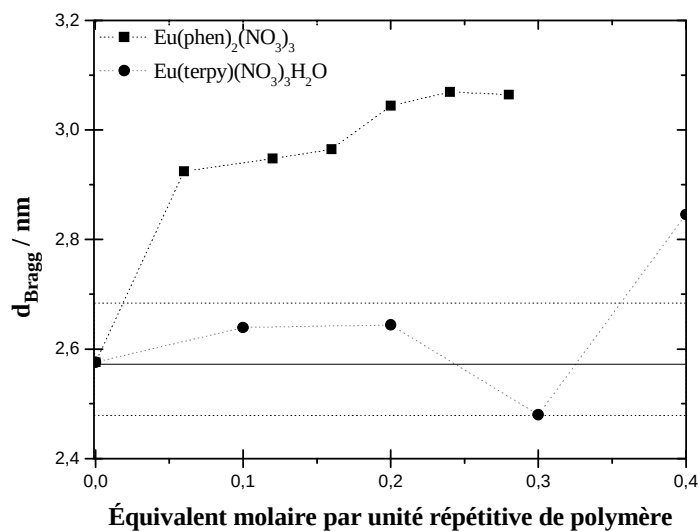


Figure V.18 : Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes d'euprium dans le polymère **CopoC₁₂H**

La variation de la distance interchaîne avec l'insertion suit la même tendance que celle observée pour l'insertion des complexes au sein de **CopoC₆H** (**Figure IV.18**). En effet, une augmentation de cette distance est observée pour l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** mais aucune n'est observée dans le cas de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**.

4.3.3. Insertion des complexes au sein de la matrice **CopoC₁₈H**

Les dernières séries de matériaux hybrides préparés par insertion de complexes au sein du polymère **CopoC₁₈H** ont été obtenues sur base des mêmes complexes que ceux utilisés pour le polymère **CopoC₁₂H**.

Tableau IV.9 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₁₈H**

Complexe	Limite d'insertion (mol)	Limite d'insertion (%masse) ^a
[Ru(phen) ₃](BF ₄) ₂	0,16	28
[Ru(phen) ₃]Cl ₂	0,08	12
[Ru(terpy) ₂](PF ₆) ₂	0,05	9

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

La limite d'insertion pour les trois complexes de ruthénium reste similaire à celle observée pour les matériaux préparés au départ des deux autres matrices polymère (**Figure IV.S14 à IV.S17** et **Tableau IV.9**). Comme observé pour la matrice **CopoC₁₂H**, l'effet désorganisant de l'insertion des complexes de ruthénium n'est plus observé. En effet, la très grande organisation de la matrice **CopoC₁₈H** est observée par un pic de diffraction intense aux petits angles qui ne subit pas de changements à un haut chargement en complexe. La distance interchaîne ne subit pas non plus l'influence de l'insertion de complexe au sein de la matrice polymère (**Figure IV.19**).

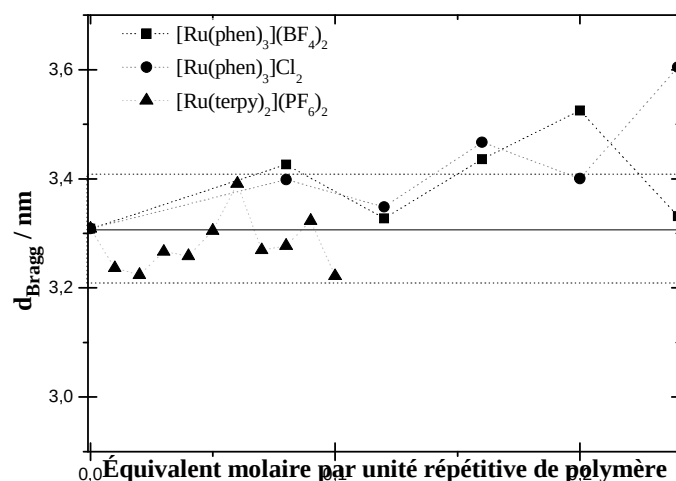


Figure IV.19 : Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes de ruthénium dans le polymère **CopoC₁₈H**

L'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₁₈H** se traduit par des pics cristallins apparaissent à partir d'un chargement de 0,28 équivalent molaire de complexe par unité répétitive de polymère (A sur la **Figure IV.20**). Ces pics cristallins, bien visibles pour un mélange 0,4 équivalent par unité répétitives, sont différents du complexe à l'état pur comme c'est le cas lors de l'insertion au sein de **CopoC₆H** et **CopoC₁₂H**.

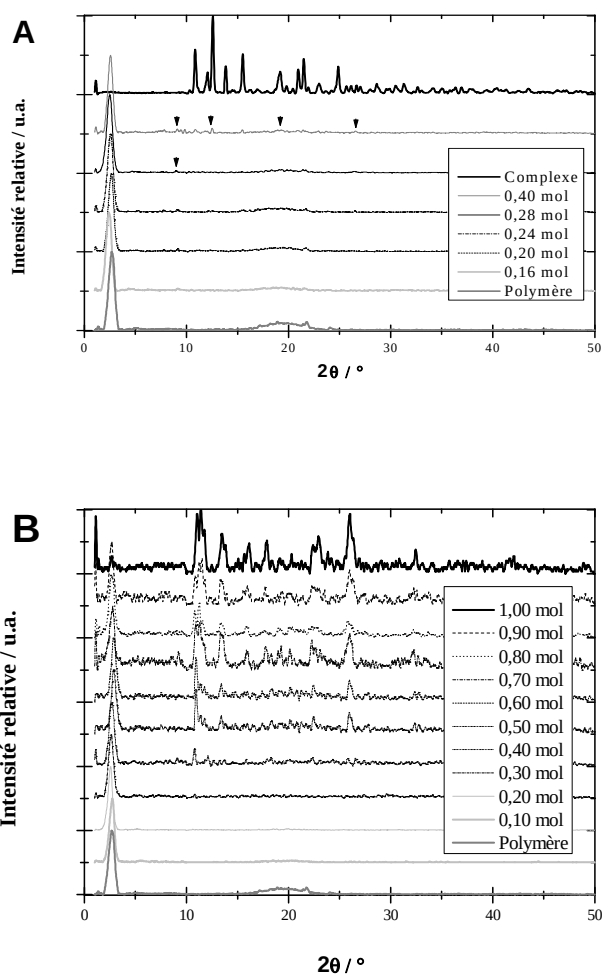


Figure IV.20 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de : A, $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ et B, $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

Quelle que soit la matrice polymérique, une autre structure cristalline est donc observée, différente de celle du complexe à l'état pur. L'observation d'une nouvelle structure est encore plus marquée pour $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B sur la **Figure IV.20**). En effet, à partir de 0,4 équivalent, des pics

cristallins apparaissent sur les diffractogrammes et deviennent rapidement de plus grande intensité que celui correspondant à la matrice **CopoC₁₈H**. La limite d'insertion apparaît aussi un peu plus basse pour l'insertion dans **CopoC₁₈H** par rapport à **CopoC₁₂H**. La même structure que celle observée lors de l'insertion dans **CopoC₁₂H** est observée avec des pics cristallins ne correspondant pas à ceux de la structure précédemment étudiée dans la littérature [90].

Tableau IV.10 : Limites d'insertion des différents complexes au sein de la matrice **CopoC₁₈H**

Complexe	Limite (mol)	d'insertion	Limite d'insertion (% masse) ^a
Eu(phen)₂(NO₃)₃		0,24	26
Eu(terpy)(NO₃)₃(H₂O)		0,30	27

a: par rapport à la masse totale polymère + complexe

La distance interchaîne subit de moins grandes modifications dans le cas de **CopoC₁₈H** par rapport à l'insertion dans les deux autres matrices (**Figure IV.21**). En effet, bien qu'une tendance à la dilatation de la structure du polymère soit observée pour l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃**, l'effet n'est pas directement proportionnel au taux de chargement. Cet effet proviendrait de la très grande organisation de la matrice de départ minimisant l'influence du complexe sur les propriétés structurales. L'insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** n'a, quant à lui, toujours aucun effet sur l'organisation de la matrice hôte.

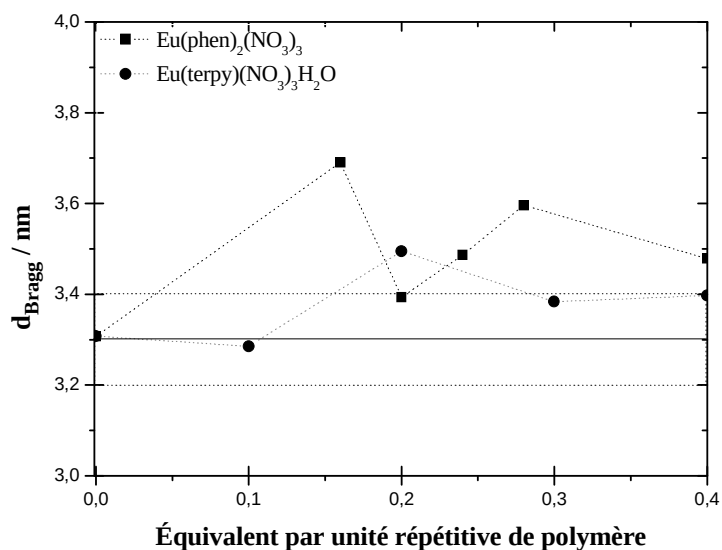


Figure IV.21 : Variation de la distance de Bragg relative au pic de diffraction aux petits angles pour les différentes séries préparées par l'insertion des complexes d'euprium dans le polymère **CopoC₁₈H**

4.4. Influence sur les spectres infrarouge

Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'insertion de dérivés *N*-salicylidène aniline sulfonate, aucune modification des propriétés de vibration n'est observée dans le cas des complexes de ruthénium. En effet, quel que soit le complexe inséré ou la matrice utilisée, le spectre infrarouge n'est pas modifié par rapport au complexe de référence à l'état pur.

Alors que cela fut une surprise dans le cas des complexes de ruthénium car ceux-ci sont de nature cationique, l'absence d'interaction forte avec la matrice polymérique est plus compréhensible dans le cas des complexes d'euprium neutres.

Il n'y a donc pas de modification de la sphère de coordination de l'euporium ni du ruthénium après insertion et aucune interaction avec la matrice hôte n'est observée.

4.5. Modification des propriétés optiques

4.5.1. Spectroscopie en réflectance diffuse (DRS)

4.5.1.1. Matériaux hybrides formés par l'insertion des complexes au sein de **CopoC₆H**

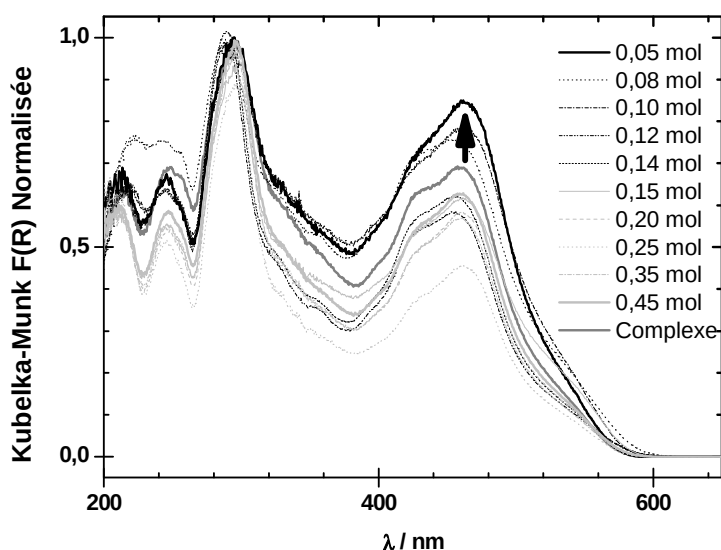


Figure IV.22 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$ au sein de **CopoC₆H**

La comparaison des spectres de réflectance diffuse du complexe $[Ru(bpy)_3](BF_4)_2$ pur avec les spectres des différents matériaux obtenus par l'insertion de ce même complexe au sein du polymère **CopoC₆H** permet de

mettre en évidence des modifications des propriétés optiques avec l'insertion (**Figure IV.22**).

Le rapport des intensités entre les différentes bandes participant aux propriétés d'absorption change avec l'insertion. Une nette augmentation de l'intensité de la bande relative à la transition MLCT à 475 nm est observée après insertion de 0,05 mol de complexe par unité répétitive de polymère. L'intensité de la bande diminue ensuite avec l'augmentation du chargement en molécules invitées jusqu'à ce que le spectre corresponde à celui du complexe pur.

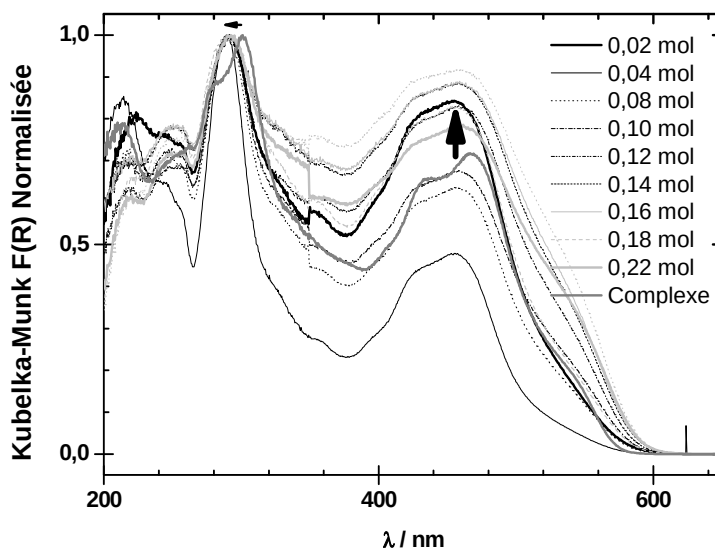


Figure IV.23 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ au sein de CopoC_6H

L'insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ au sein de CopoC_6H présente des modifications similaires à celles observées dans le cas de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$.

Le rapport des intensités des différentes bandes montre que la contribution de la transition MLCT (475 nm) est plus importante après insertion dans la matrice. Un léger déplacement de la transition LC à 300 nm est aussi observé vers les plus basses longueurs d'ondes (**Figure IV.23**).

Les complexes contenant des ligands phénanthroline présentent des modifications similaires à celles observées pour les complexes de bipyridine (A et B sur la **Figure IV.24**). L'impact principal de l'insertion sur les différentes contributions s'observe par une augmentation de l'intensité relative à la bande de la transition MLCT (à 460 nm) pour **[Ru(phen)₃](BF₄)₂** et **[Ru(phen)₃]Cl₂**. Dans le cas de **[Ru(phen)₃](BF₄)₂**, le déplacement de la bande relative à la transition LC (300 nm) vers les plus grandes longueurs d'onde est observé.

Contrairement aux quatre cas précédents, l'insertion du complexe de terpyridine au sein de **CopoC₆H** a un effet négatif sur les différentes contributions ce qui s'observe notamment par la diminution de l'intensité des contributions relatives aux transitions MLCT (450 nm) et aux transitions MC (300 nm) (C sur la **Figure IV.24**).

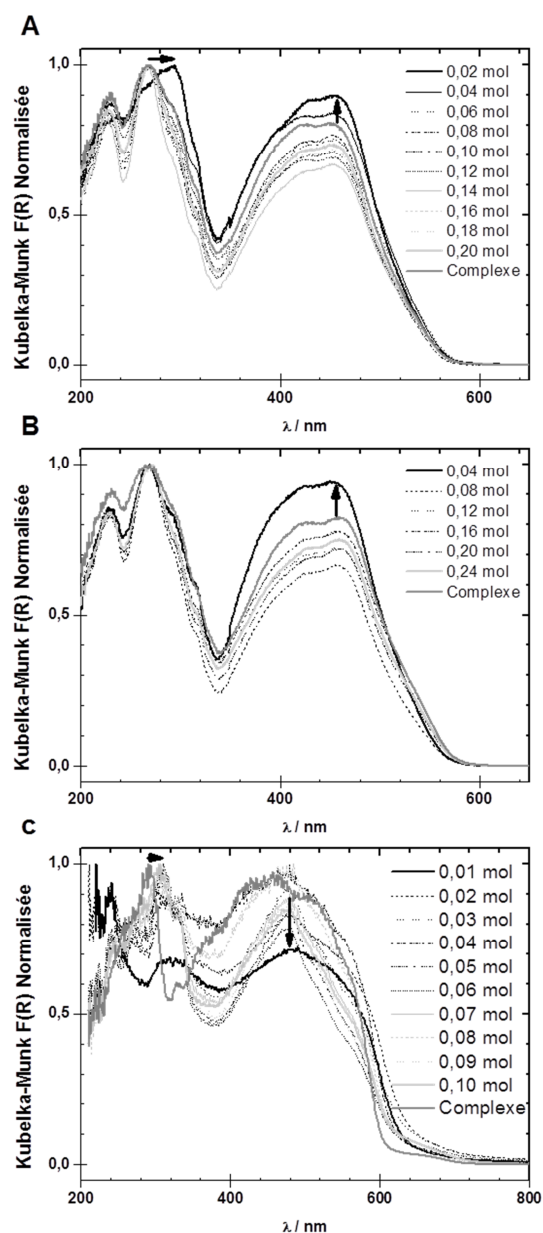


Figure IV.24 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de : A, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$; B, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ et C, $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de CopoC_6H

Après insertion au sein de **CopoC₆H**, les spectres de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** présentent aussi des modifications majeures : la bande située à 310 nm subit un déplacement vers les plus basses longueurs d'onde et la bande située à 210 nm voit son intensité augmenter (**Figure IV.25**).

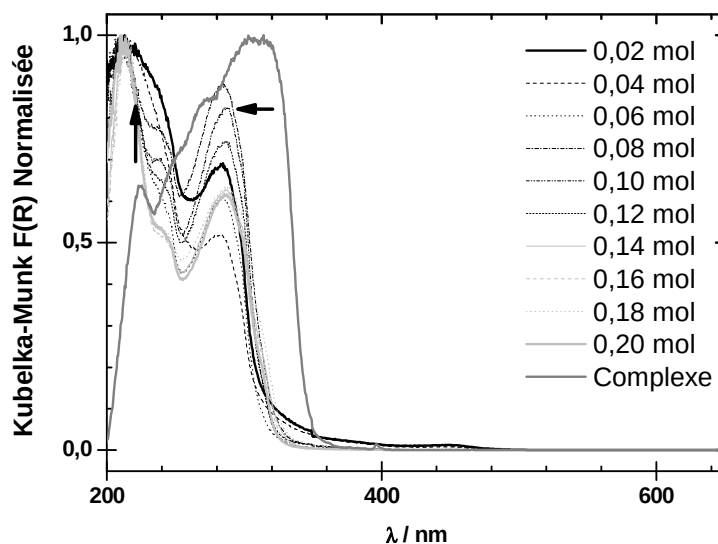


Figure IV.25 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**

Des modifications similaires sont observées lors de l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**. La bande située à 300 nm est déplacée vers les plus basses longueurs d'onde et la bande située à 340 nm voit son intensité diminuer après insertion (**Figure IV.26**).

L'allure générale du spectre est aussi légèrement modifiée. Le spectre de la molécule avant son insertion présente une bande de forte intensité à 300 nm

et plusieurs épaulements vers les plus basses énergies. Après insertion, le spectre du complexe présente deux bandes bien résolues à 220 et 260 nm.

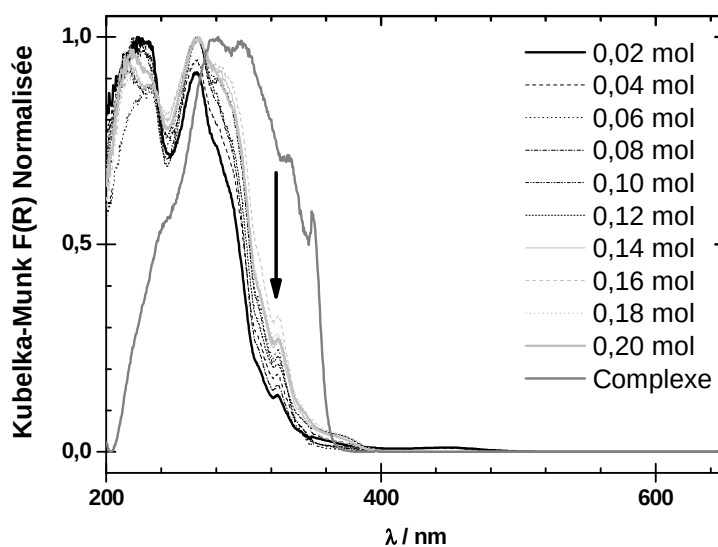


Figure IV.26 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**

La dernière série de matériaux préparés au départ de **CopoC₆H** présente des modifications différentes des deux premières. En effet, après insertion, le spectre de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** est complètement modifié (**Figure IV.27**). La bande située à 320 nm semble déplacée vers les plus petites longueurs d'onde et une nouvelle bande apparaît vers 380 nm.

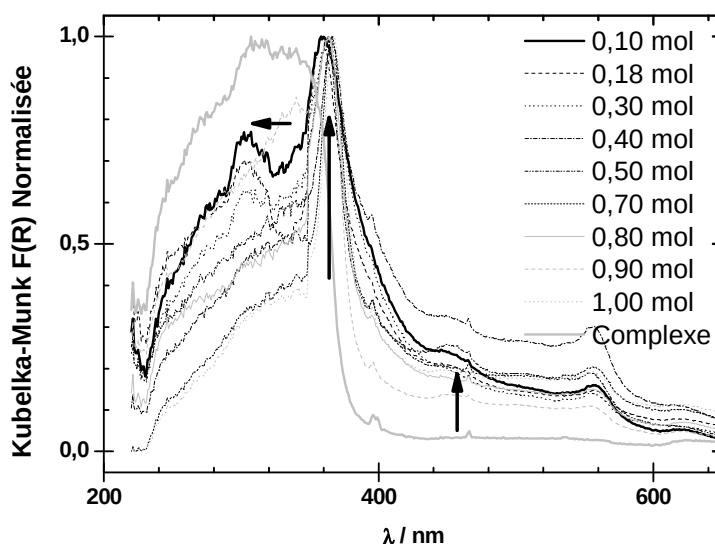


Figure IV.27 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de $\text{Eu(terpy)(NO}_3)_3$ au sein de **CopoC₆H**

Bien qu'il n'y ait pas d'interactions fortes entre la matrice et la molécule invitée, les modifications de l'environnement sont suffisantes pour provoquer des changements dans l'allure des spectres de réflectance diffuse.

4.5.1.2. Matériaux hybrides formés par l'insertion des complexes au sein de **CopoC₁₂H** et de **CopoC₁₈H**

Contrairement à l'insertion dans la matrice **CopoC₆H**, l'insertion des complexes de $[\text{Ru(phen)}_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru(phen)}_3]\text{Cl}_2$ et $[\text{Ru(terpy)}_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de **CopoC₁₂H** diminue la contribution de la transition MLCT (460 nm pour les ligands phénanthroline et 450 nm pour les ligands terpyridine) (**Figure IV.28** et **IV.29**).

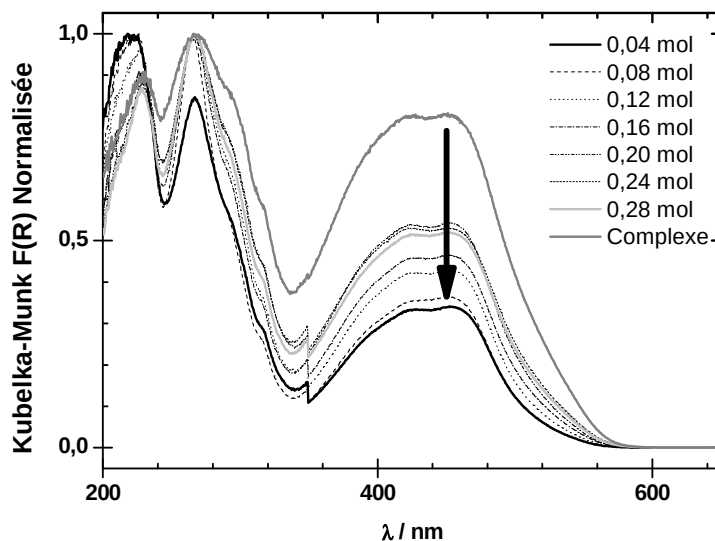


Figure IV.28 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de **CopoC₁₂H**

La diminution d'intensité des contributions des transitions MLCT est encore plus visible dans le cas des complexes de phénanthroline et de terpyridine insérés au sein de la matrice **CopoC₁₈H**. Pour les trois complexes testés, la transition métal vers ligand est défavorisée comme observé sur les spectres DRS (**Figure IV.30**).

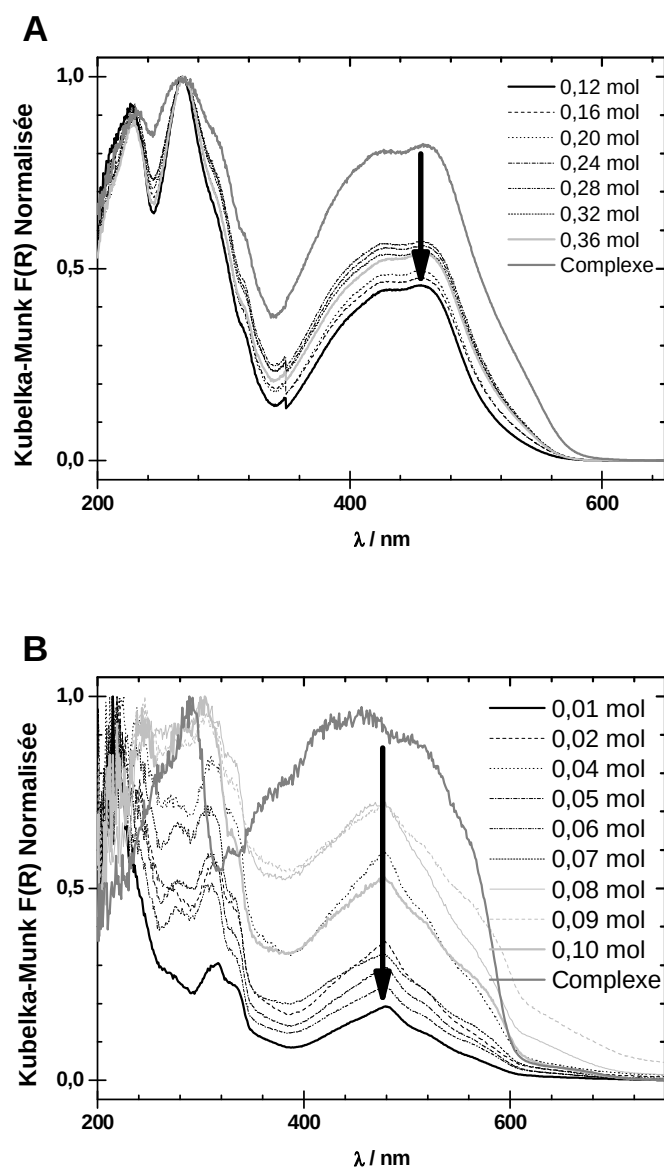


Figure IV.29 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de : A, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ et B, $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

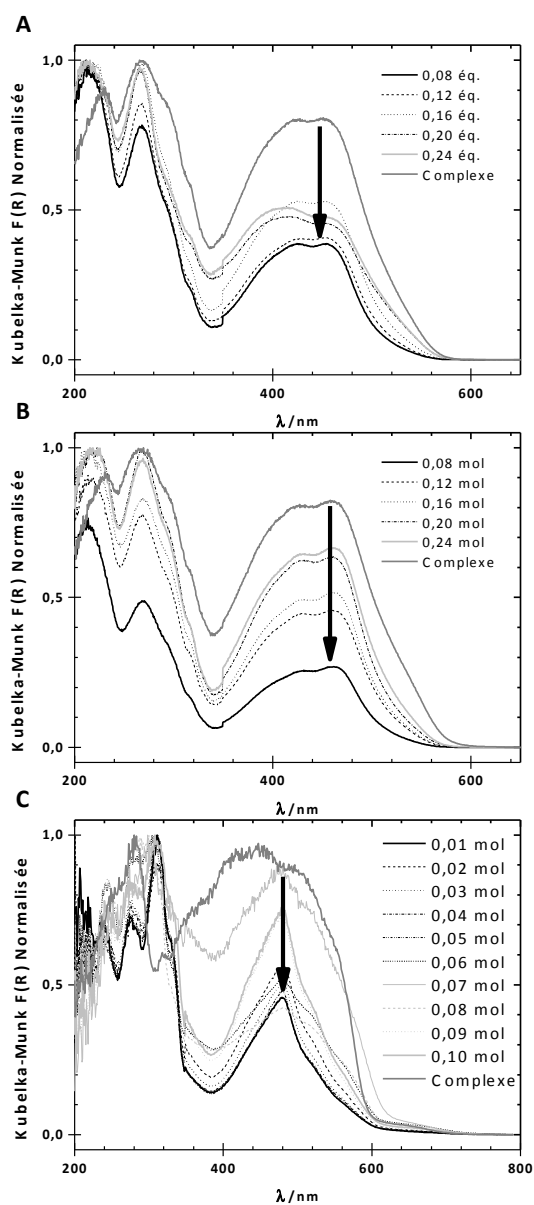


Figure IV.30 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion d :e A, $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$; B, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ et C, $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

L'insertion de $\text{Eu(phen)}_2(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Eu(terpy)}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au sein de la matrice $\text{CopoC}_{12}\text{H}$ provoque des modifications des propriétés optiques identiques à celles observées lors de leur insertion au sein de CopoC_6H .

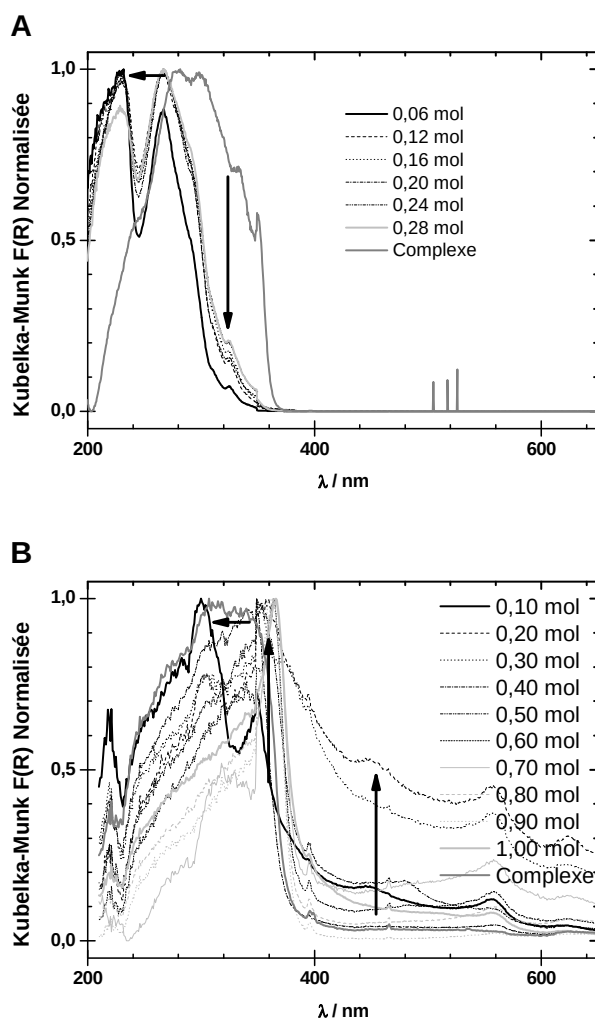


Figure IV.31 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de : A, $\text{Eu(phen)}_2(\text{NO}_3)_3$ et B, $\text{Eu(terpy)}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

Les matériaux hybrides formés par l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** présentent les mêmes bandes résolues déplacées vers les plus petites longueurs d'ondes (à 220 et 260 nm) (A sur la **Figure IV.31**). Le complexe **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** présente, quant à lui, le déplacement de la bande située à 320 nm vers les plus hautes énergies et l'apparition d'une nouvelle bande à 380 nm de même qu'une modification globale du spectre au-delà de 400 nm (B sur la **Figure IV.31**).

La série de matériaux préparés par l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₁₈H** présente les mêmes modifications que les deux autres séries : deux bandes bien résolues à 210 et 260 nm (**Figure V.32**).

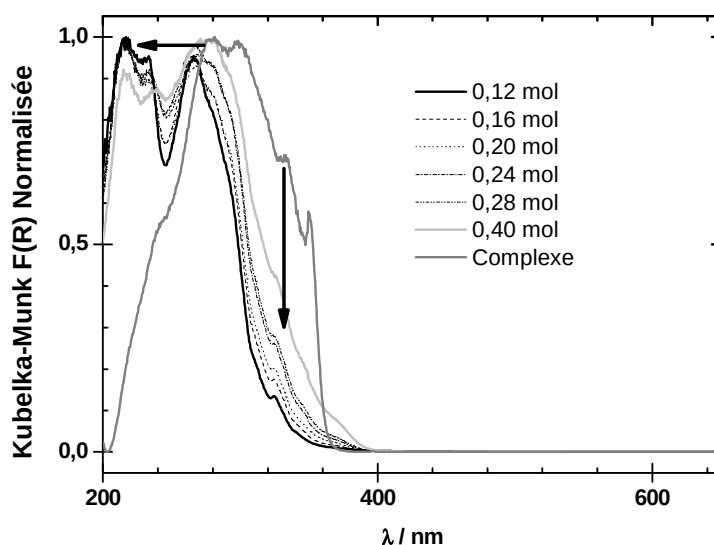


Figure V.32 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₁₈H**

La série de matériaux contenant **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** présente des modifications différentes des séries préparées sur base des matrices plus légères. En effet, seul un déplacement de la bande située à 320 nm est observé (**Figure IV.33**). Sur les faibles chargements en complexes, la bande observée est située à 300 nm. Mais pour des chargements plus élevés, notamment au-delà de la limite d'insertion, les spectres des matériaux hybrides sont similaires à ceux du complexe avant insertion.

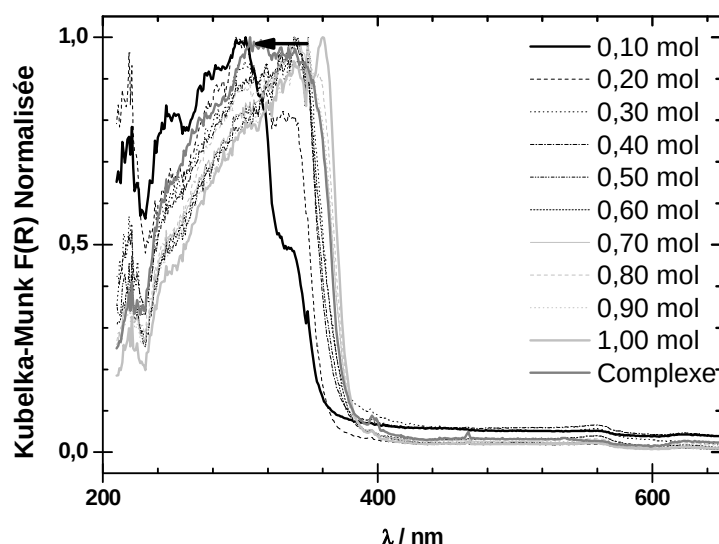


Figure IV.33 : Comparaison des spectres mesurés en réflectance diffuse de la série de matériaux formés par insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** au sein de **CopoC₁₈H**

4.5.2. Fluorimétrie en phase solide

L'étude des différentes séries de matériaux hybrides par fluorimétrie en phase solide permet de mettre en évidence d'autres influences de l'insertion sur les propriétés optiques des molécules invitées.

En effet, comme la plupart des complexes possèdent des propriétés de luminescence et que leur insertion a un effet sur les propriétés d'absorption, il est probable que cette insertion aura aussi un impact sur les propriétés de luminescence.

4.5.2.1. Complexes de ruthénium

Pour toutes les séries de matériaux obtenus par insertion des complexes de ruthénium au sein de **CopoC₆H**, une nette augmentation de la luminescence est observée. L'insertion du complexe de **[Ru(bpy)₃](BF₄)₂** au sein de **CopoC₆H** provoque une augmentation de l'intensité de l'émission pour les faibles chargements. En effet, pour les faibles chargements (0,05 mol de complexe inséré par unité répétitive), l'émission apparaît plus de 10 fois plus efficace (**Figure IV.34**).

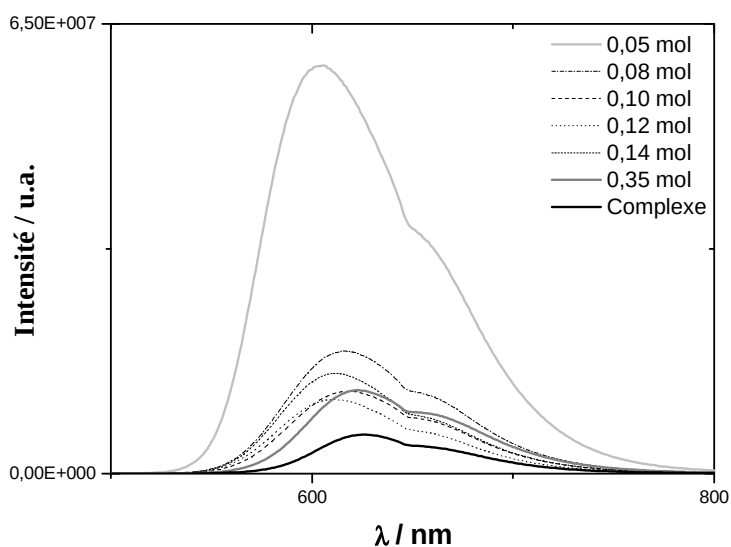


Figure IV.34 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de **[Ru(bpy)₃](BF₄)₂** au sein de **CopoC₆H**

En plus de favoriser la désexcitation radiative, l'insertion provoque un déplacement de la longueur d'émission vers les plus grandes énergies. Le maximum d'émission est observé 606 nm pour le matériau formé par l'insertion de 0,05 mol de complexe par unité répétitive et ce maximum se déplace progressivement vers la longueur d'onde de l'émission du complexe à l'état pur (620 nm) (**Figure IV.35**).

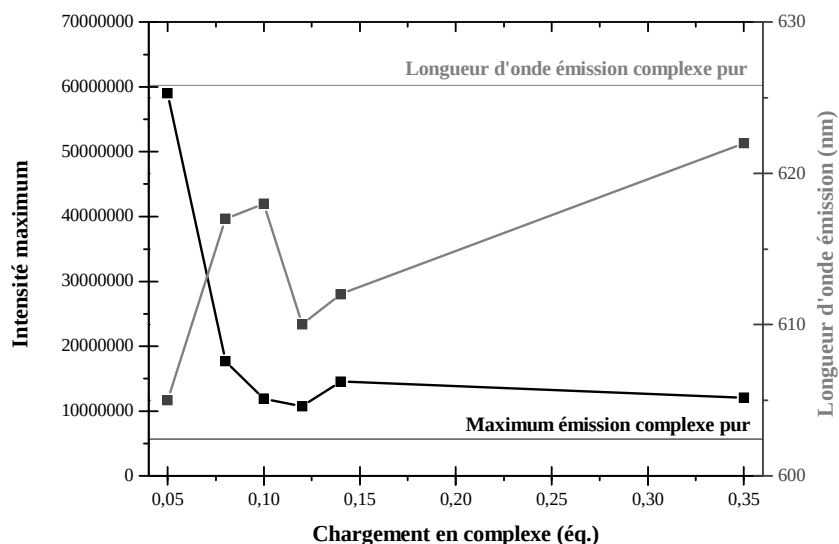


Figure IV.35 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de CopoC_6H

Le même effet est observé lors de l'insertion du complexe de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (**Figure IV.36**). Mais cette fois-ci, le maximum d'émission n'est pas atteint pour les faibles insertions et s'observe pour 0,14 mol de complexe inséré au sein de la matrice et donc aux alentours de la limite d'insertion.

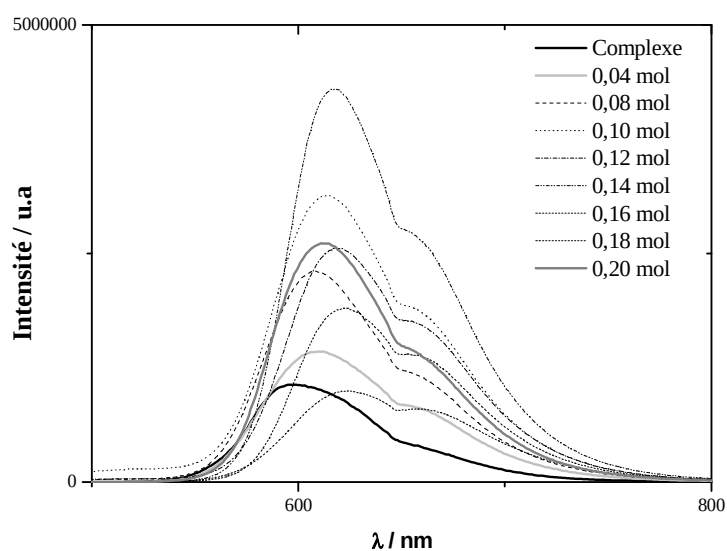


Figure IV.36 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ au sein de CopoC_6H

La longueur d'onde correspondant au maximum d'émission des différents matériaux de la série présente aussi un déplacement. Contrairement au même complexe de bipyridine avec le contre-ion BF_4^- , le complexe contenant le contre-ion Cl^- montre un déplacement de la longueur d'onde d'émission vers les plus basses énergies avec un maximum à 623 nm pour un mélange de 0,16 mol de complexe par unité répétitive de CopoC_6H (Figure IV.37).

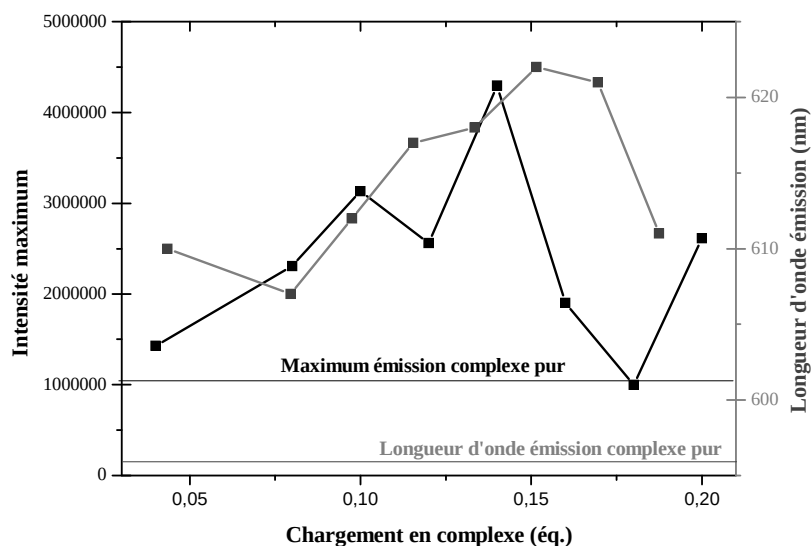


Figure IV.37 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de **[Ru(bpy)₃]Cl₂** au sein de **CopoC₆H**

Les deux complexes de phénanthroline, **[Ru(phen)₃](BF₄)₂** et **[Ru(phen)₃]Cl₂**, présentent un maximum d'émission pour les plus petites insertions (0,02 équivalent molaire de complexe par unité répétitive de polymère) (**Figure IV.38**).

Le maximum d'émission subit aussi un déplacement vers les plus basses longueurs d'ondes. En augmentant le chargement en complexe au sein de la matrice polymérique, la longueur d'onde du maximum d'émission devient rapidement identique à celle du complexe pur (600 nm pour **[Ru(phen)₃](BF₄)₂** et 606 nm pour **[Ru(phen)₃]Cl₂**) (**Figure IV.39**).

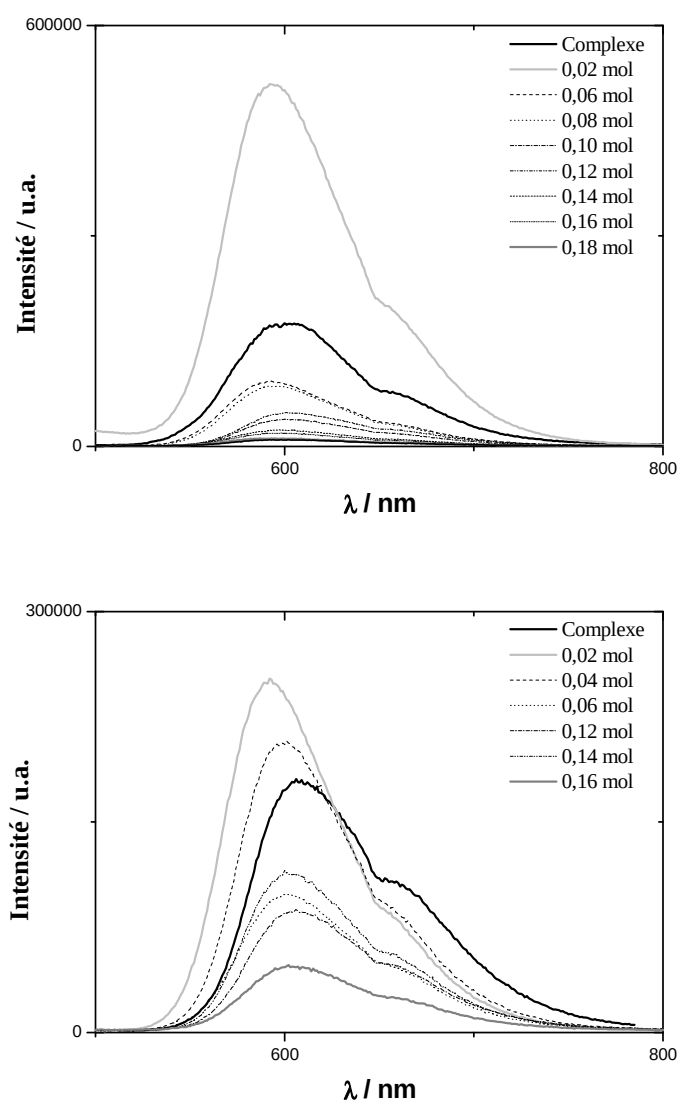


Figure IV.38 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de CopoC_6H

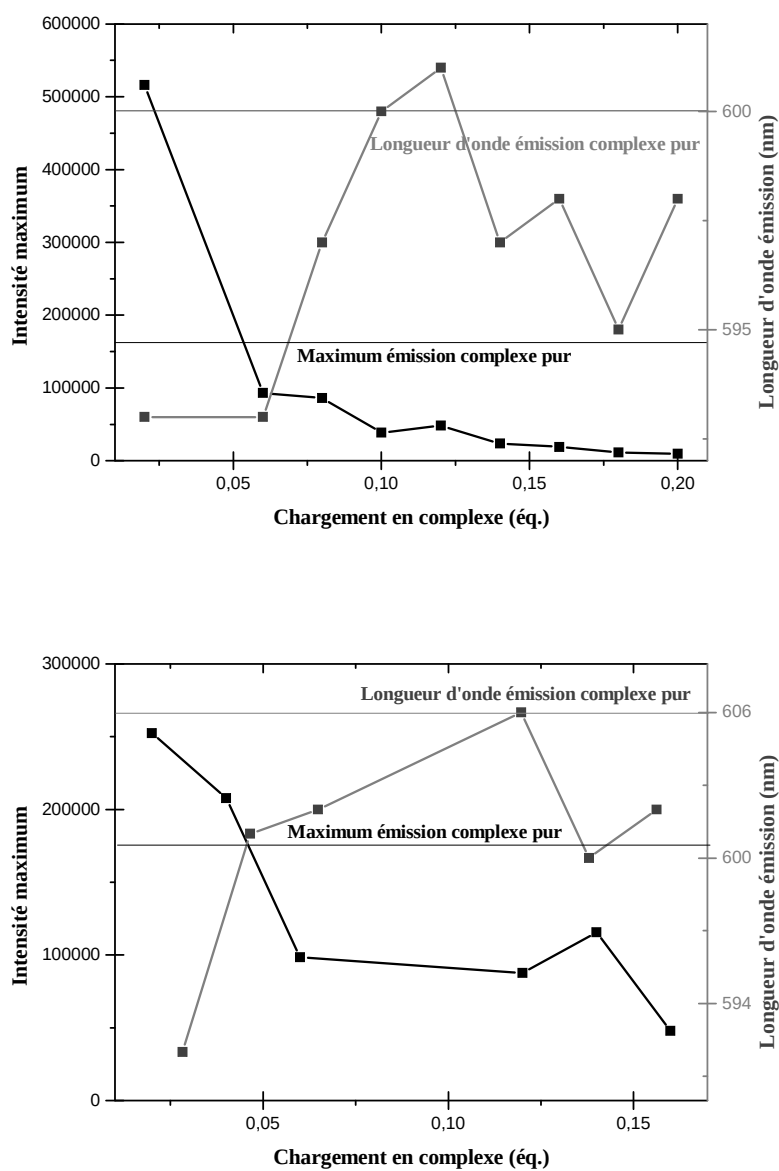


Figure IV.39 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de CopoC_6H

La dernière série de matériaux, obtenue par insertion du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de CopoC_6H , montre l'apparition de la luminescence au sein des matériaux alors que celle-ci n'est pas présente pour le complexe pur (**Figure IV.40**). Le maximum d'émission est atteint pour 0,04 mol de complexe inséré par unité répétitive, ce qui correspond à la limite d'insertion (**Figure IV.41**).

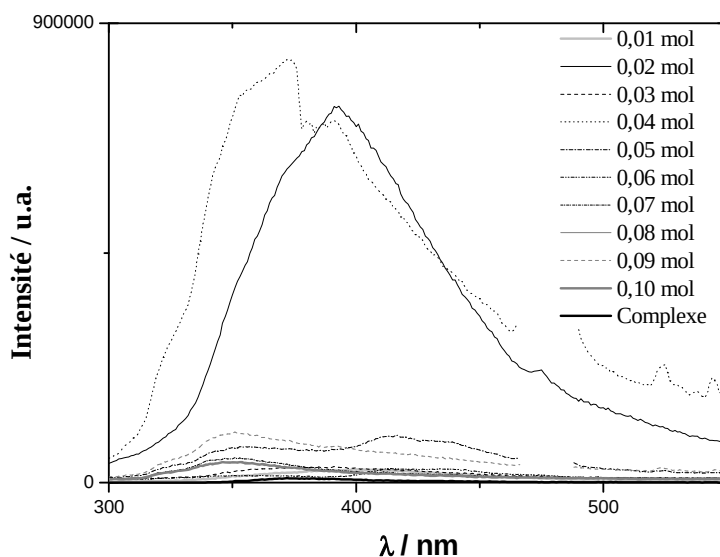


Figure IV.40 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de CopoC_6H

La longueur d'onde correspondant au maximum d'émission paraît fortement déplacée après insertion. Ce déplacement peut être lié à la difficulté de déterminer la position du maximum d'insertion lorsque l'intensité de l'émission est très faible (pour le complexe pur et au-delà de la limite d'insertion).

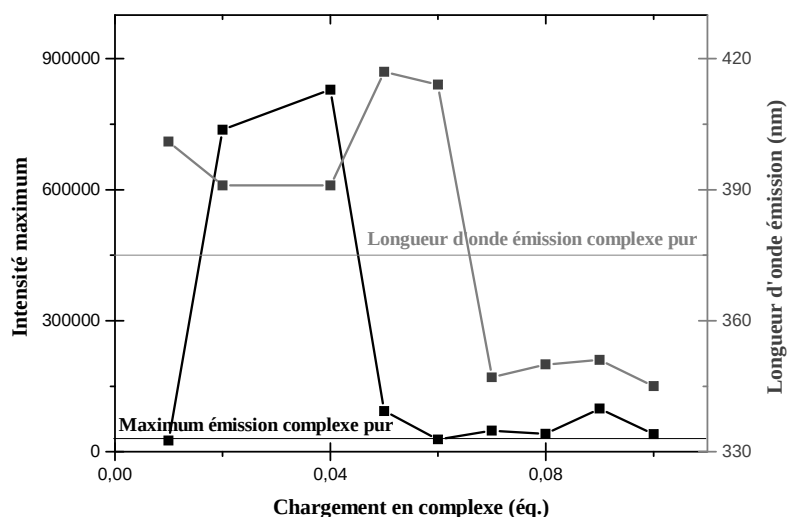


Figure IV.41 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de **CopoC₆H**

D'un point de vue général, les mêmes effets sont observés lors de l'insertion des complexes de ruthénium phénanthroline et de ruthénium terpyridine au sein de la matrice **CopoC₁₂H**. En effet, comme précédemment lors de l'insertion des complexes de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ au sein de **CopoC₆H**, leur insertion au sein du polymère possédant des chaînes latérales à 12 atomes de carbone provoque une nette augmentation de la luminescence (**Figure IV.42**).

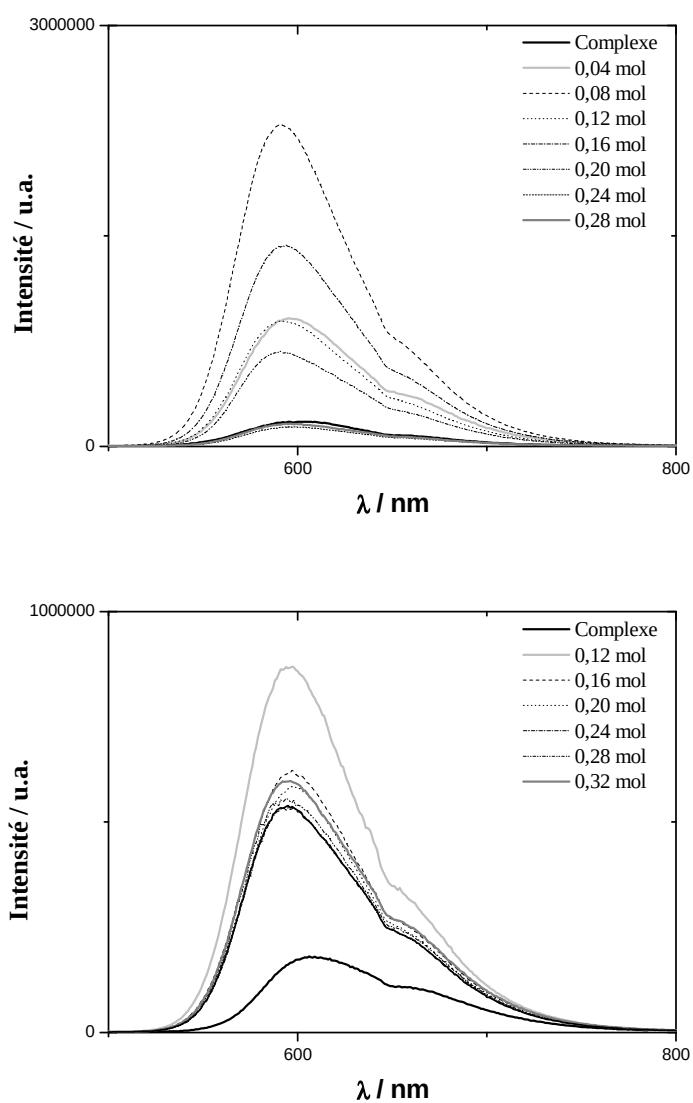


Figure IV.42 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

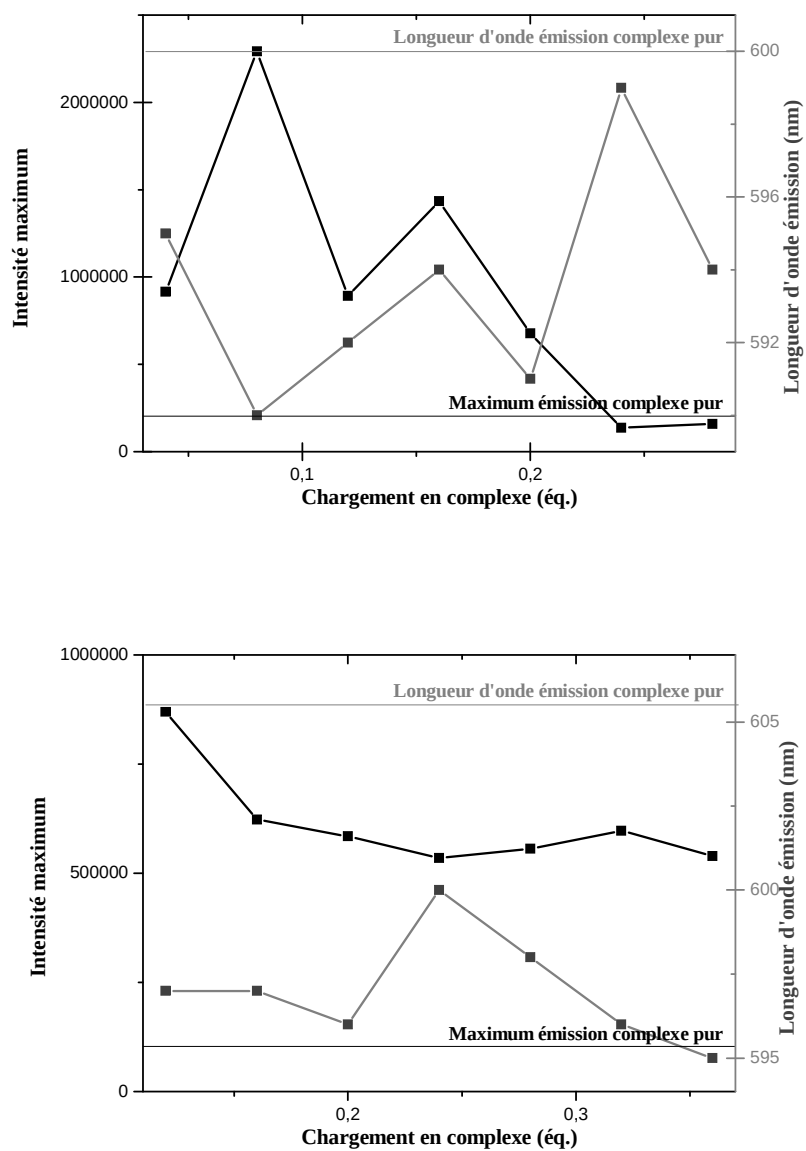


Figure IV.43 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

Dans les deux cas, l'insertion aux faibles chargements provoque une luminescence plus intense qui retombe progressivement au-delà de la limite d'insertion. La longueur d'onde liée au maximum d'émission subit un léger déplacement vers les plus petites longueurs d'onde. La luminescence après insertion apparaît donc de plus haute énergie (**Figure IV.43**).

L'apparition de la luminescence pour $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ a déjà été observée pour l'insertion de ce complexe au sein de **CopoC₆H**. Celle-ci est aussi observée pour l'insertion du complexe au sein de **CopoC₁₂H** et présente une intensité d'émission importante (**Figure IV.44**).

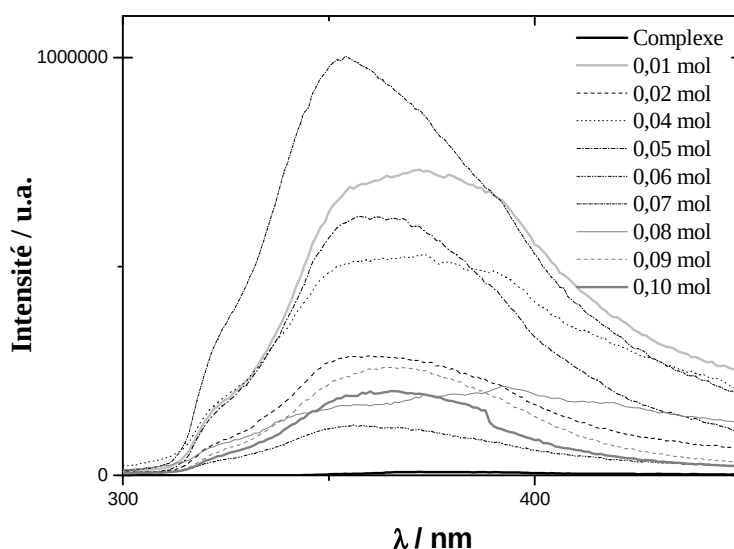


Figure IV.44 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de **CopoC₁₂H**

Un déplacement de la longueur d'onde liée au maximum d'émission est aussi observé (**Figure IV.45**).

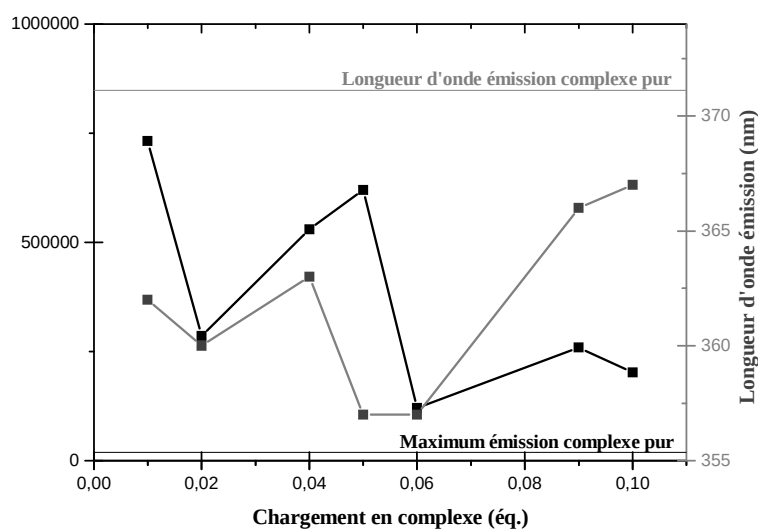


Figure IV.45 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{BF}_4)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

Les dernières séries de matériaux étudiés, obtenus par l'insertion des complexes de phénanthroline et de terpyridine au sein de la matrice $\text{CopoC}_{18}\text{H}$, présentent les mêmes caractéristiques que les autres séries.

Dans le cas des complexes de phénanthroline, une augmentation de l'intensité d'émission est observée de même que le déplacement de la longueur d'onde liée au maximum d'intensité. Étonnamment, bien que l'insertion au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$ donne lieu à une intensité d'émission plus élevée que dans le cas de CopoC_6H , l'intensité maximum est plus basse que les deux autres séries (Figure IV.46 et IV.47). Il apparaît donc que les désexcitations radiatives sont favorisées par rapport aux désexcitations thermiques.

Pour les deux complexes, l'intensité maximum est atteinte aux faibles chargements et diminue avec l'augmentation du chargement.

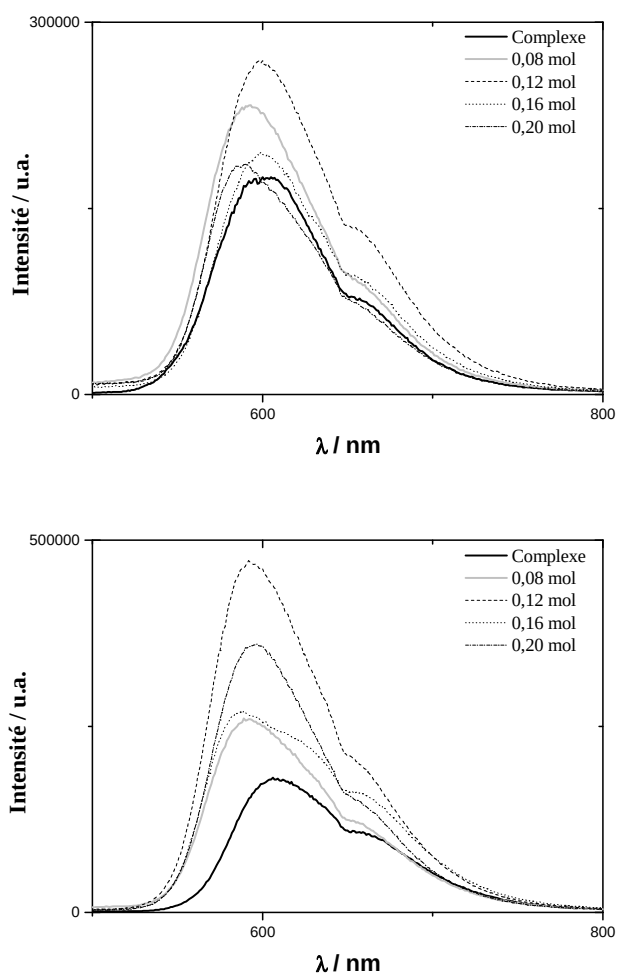


Figure IV.46 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de $\text{C}_{60}\text{H}_{18}$

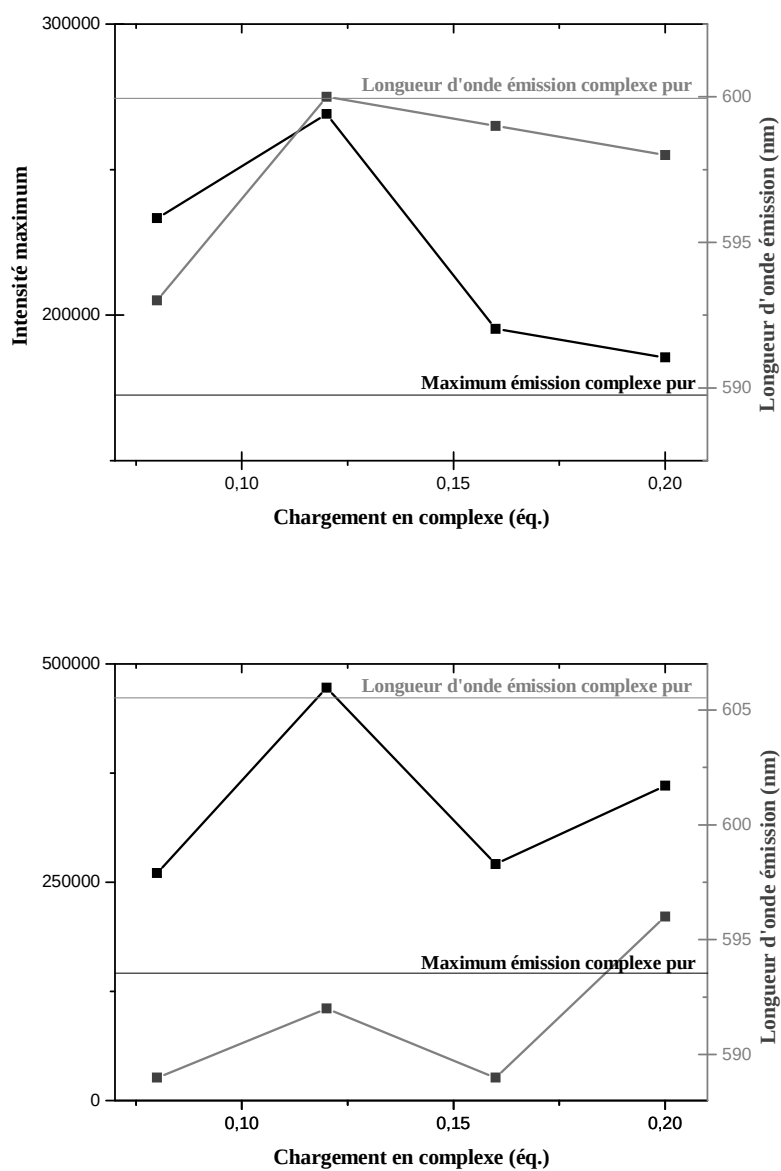


Figure IV.47 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ (haut) et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (bas) au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

L'effet le plus important est observé pour le complexe de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ inséré au sein de **CopoC₁₈H** (Figure IV.48). Comme pour les séries préparées au départ de complexes insérés au sein des **CopoC₆H** et **CopoC₁₂H**, l'insertion au sein du polymère provoque une forte augmentation de l'intensité d'émission par rapport au complexe de départ faiblement luminescent (Figure IV.49). En effet, l'intensité de l'émission est du même ordre pour les séries obtenues au départ de complexes déjà fortement luminescent.

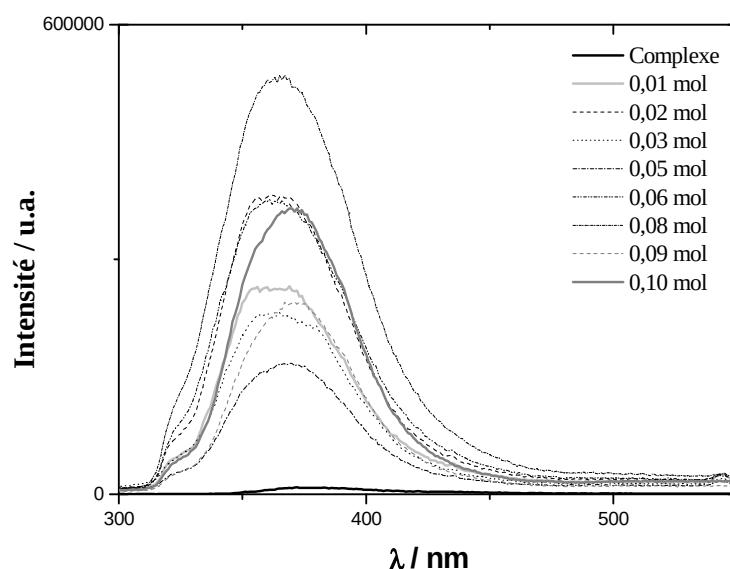


Figure IV.48 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de **CopoC₁₈H**

Comme dans le cas des complexes de phénanthroline insérés au sein de **CopoC₁₈H**, après insertion du complexe de terpyridine inséré dans le polymère, le composé est moins luminescent que ce même complexe inséré au sein de **CopoC₆H** et **CopoC₁₂H**.

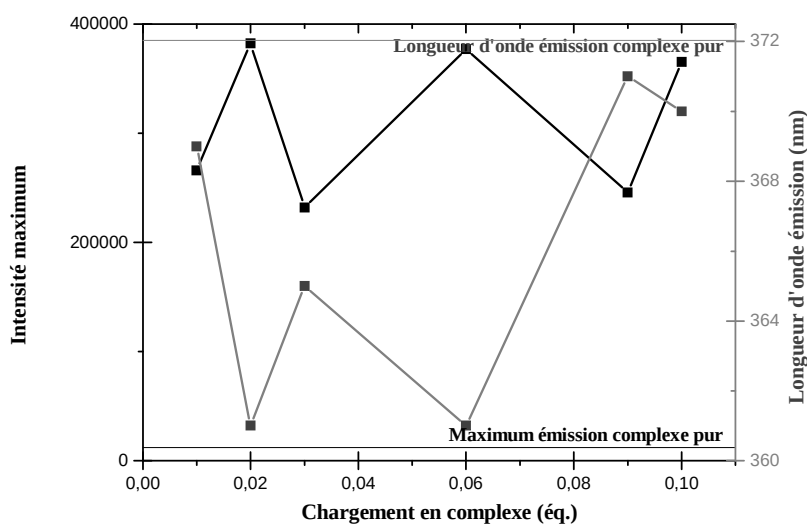


Figure IV.49 : Évolution de l'intensité de l'émission et de la longueur d'onde du maximum d'émission pour la série de matériaux formés par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de **CopoC₁₈H**

4.5.2.2. Complexes d'euprium

Contrairement aux complexes de ruthénium qui montrent une modification de la longueur d'onde du maximum d'émission ainsi qu'une augmentation de l'intensité de celle-ci, l'insertion des complexes d'euprium au sein de la matrice **CopoC₆H** diminue drastiquement les propriétés de luminescence des différents composés et n'a pas d'influence sur l'énergie de cette émission (**Figure IV.50**).

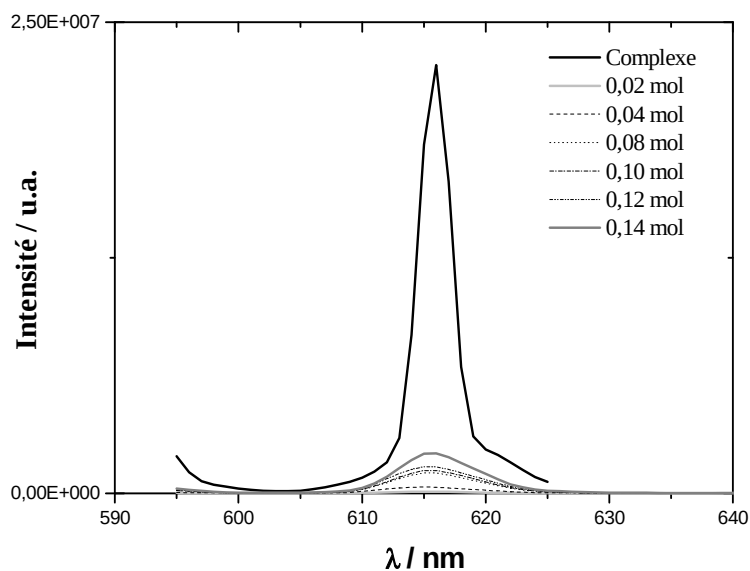


Figure IV.50 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**

En effet, la série de matériaux formés par l'insertion de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** présente une chute de l'intensité remarquable entre 0 et 0,14 mol de complexe inséré (**Figure IV.51**). Dès les plus basses insertions, l'émission n'est pas observée par comparaison au complexe pur.

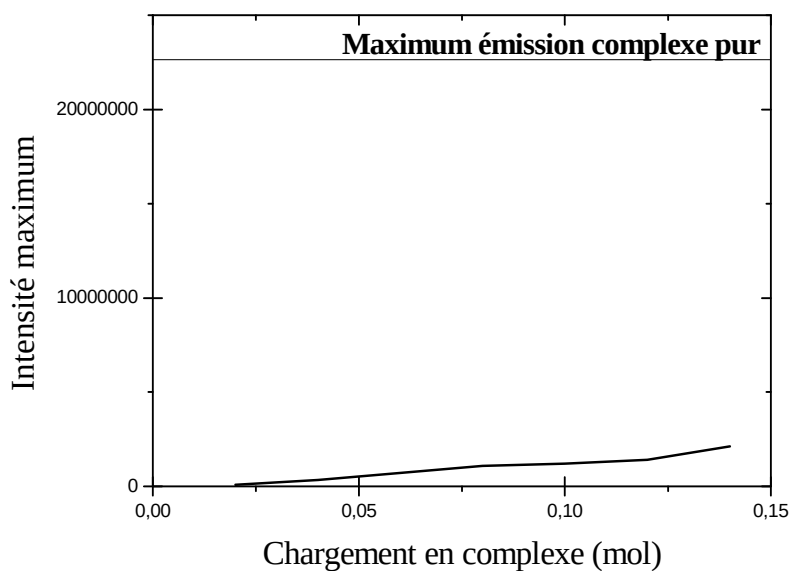


Figure IV.51 : Évolution de l'intensité de l'émission pour la série de matériaux formés par insertion de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃** au sein de **CopoC₆H**

La même influence négative est observée pour les complexes de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** et **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** (A et D sur la **Figure IV.52**). La bande relative à l'émission du complexe est de très faible intensité après insertion. Quelle que soit la matrice choisie, il semble que l'effet négatif sur les propriétés d'émission soit le même. Lors de l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** et de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** au sein des matrices **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**, la même perte d'intensité lumineuse est observée (B et C sur la **Figure IV.52**).

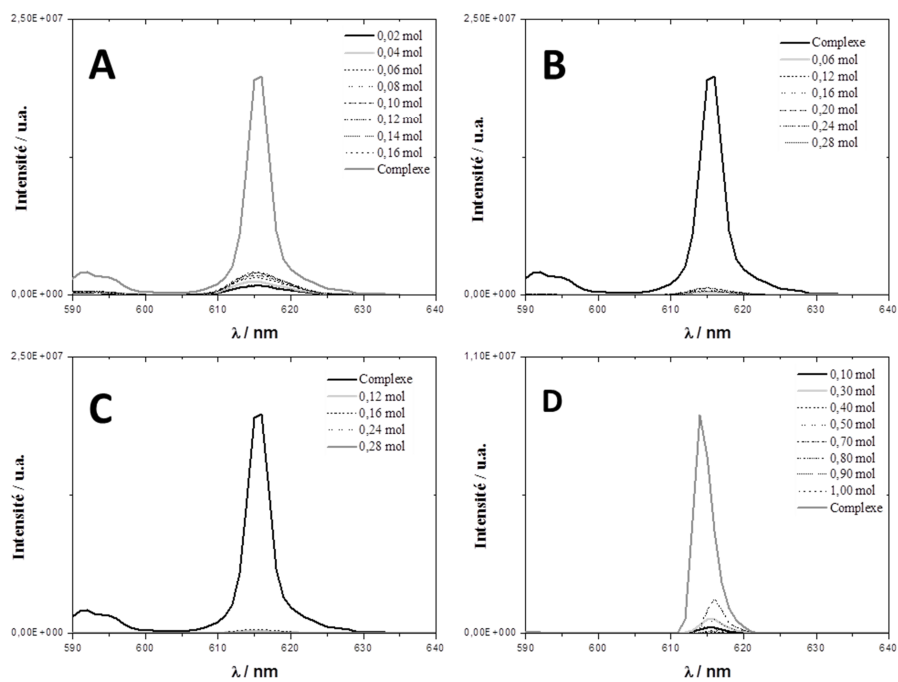


Figure IV.52 : Comparaison des spectres d'émission de la série de matériaux formés par insertion **Eu(phen)₂(NO₃)₃** au sein de : A, **CopoC₆H** ; B, **CopoC₁₂H** ; et C, **CopoC₁₈H**. D, spectres d'émission de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** inséré au sein de **CopoC₆H**

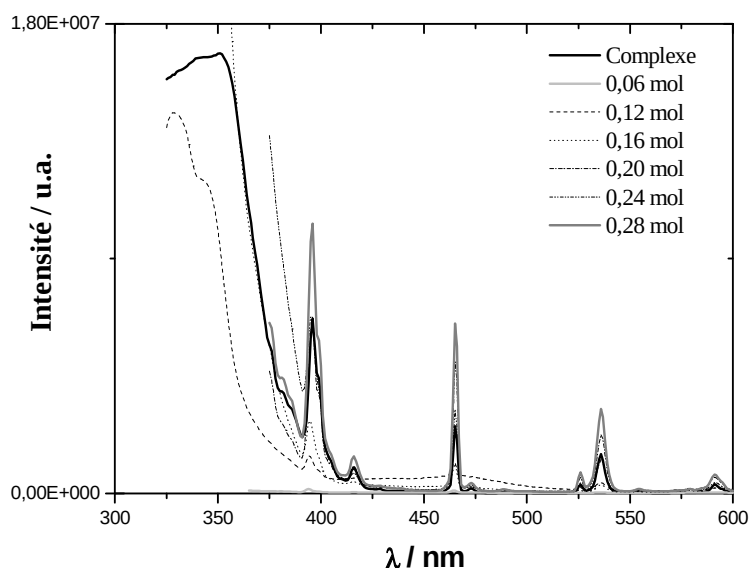


Figure IV.53 : spectres d'excitation de $\text{Eu(phen)}_2(\text{NO}_3)_3$ insérés au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

Les spectres d'excitation prouvent qu'il n'y a pas de modifications des transitions participant à l'émission des complexes d'euprium (**Figure IV.53**). L'insertion ne va pas modifier le mécanisme d'émission mais provoquera une chute de l'intensité d'émission.

IV.5. Discussion

5.1. Influence de la nature du complexe sur l'insertion sur les propriétés structurales

Deux grandes tendances sont remarquées et sont dépendantes uniquement de la nature du ligand. En effet, l'insertion des complexes de ruthénium contenant des ligands bidentés au sein de CopoC_6H est similaire quel que soit le contre ion (**Figure IV.54**). La limite d'insertion est aux alentours de

0,12 mol de complexe inséré par unité répétitive de polymère. Dans le cas du ligand terpyridine, cette limite d'insertion est beaucoup plus basse, elle est de l'ordre de 0,03 mol par unité répétitive.

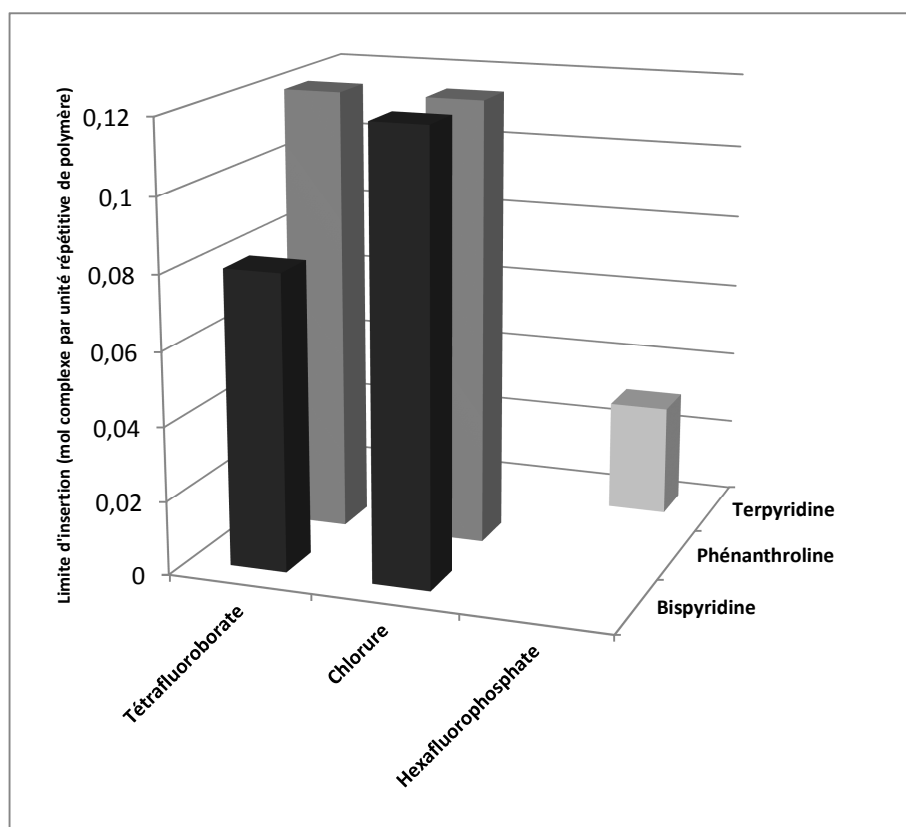


Figure IV.54 : Comparaison entre les limites d'insertion au sein de **CopoC₆H** pour les différents complexes en fonction du ligand et du contre-ion

Dans le cas des complexes d'euprium insérés au sein de **CopoC₆H**, la limite d'insertion de **Eu(phen)₃(NO₃)₃** est de l'ordre 0,14 mol de complexe inséré au sein de **CopoC₆H** alors que cette limite est supérieure à 0,25 mol pour **Eu(bpy)₃(NO₃)₃** et difficilement identifiable dans le cas de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** (probablement supérieure à 0,60 mol) (**Figure IV.55**).

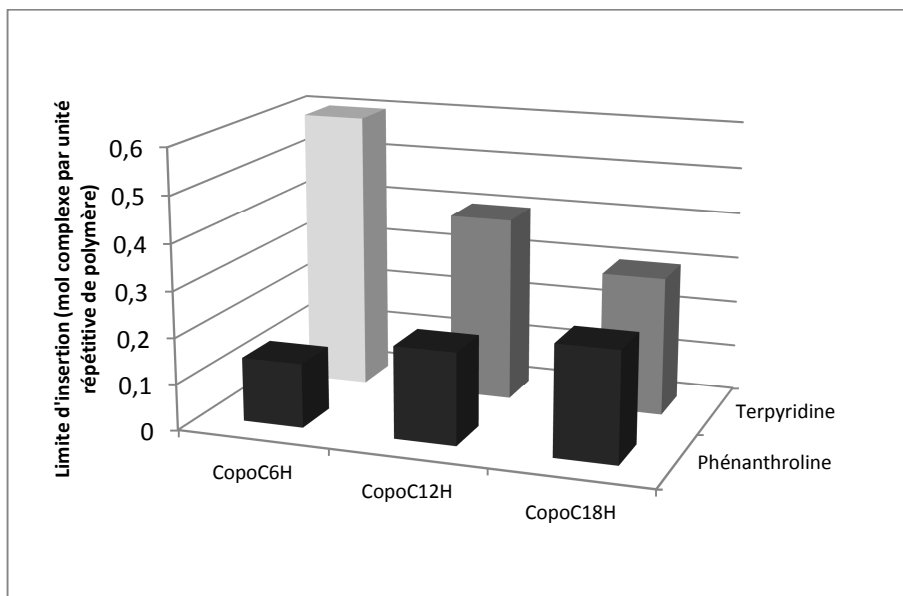


Figure IV.55 : Évolution de la limite d'insertion en fonction du polymère et du ligand

L'influence de la sphère de coordination voit son effet ici. Plus celle-ci devient rigide et moins il est possible d'insérer de complexe au sein de la matrice polymérique.

Aucune influence de l'insertion des complexes de ruthénium n'est remarquée sur la distance interchaîne de la matrice polymère. Bien que cette absence d'influence fût facilement explicable dans le cas des dérivés anioniques de la *N*-salicylidène à cause de leur caractère plan (Chapitre II), le cas des complexes de ruthénium insérés est moins évident. Ces complexes peuvent être considérés comme des sphères volumineuses de plus de 11 Å de diamètre.

Les complexes peuvent donc s'insérer de deux manières différentes :

- Les complexes peuvent se placer dans la partie lipophile du polymère, où la flexibilité des chaînes va permettre au polymère de s'adapter à la sphère volumineuse lors de son insertion
- Les complexes peuvent aussi s'insérer à proximité de la zone hydrophile mais entre les plans de polymère.

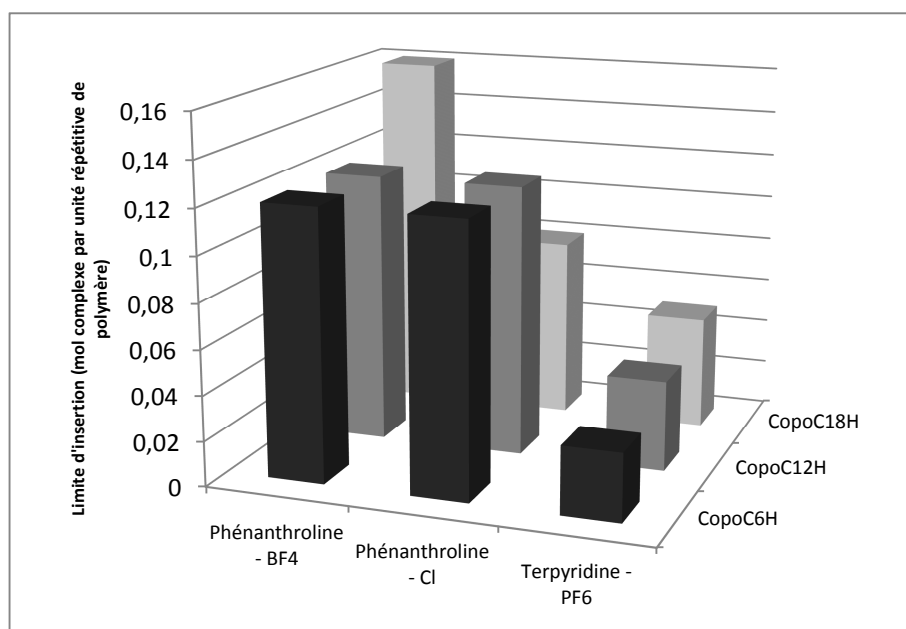


Figure IV.56 : Évolution de la limite d'insertion des complexes de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ et $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ en fonction du polymère. Le chargement maximum n'est pas dépendant de la taille de la chaîne latérale de polymère. La limite d'insertion mesurée est identique dans **CopoC₆H**, **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H** dans le cas des complexes de phénanthroline et de terpyridine (**Figure IV.56**).

Bien qu'elle n'ait aucun effet sur la distance interchaîne, l'insertion provoque une perturbation de l'organisation du polymère. Au plus le chargement est élevé, au moins la matrice sera organisée. Cette désorganisation s'observe par une perte d'intensité du pic de diffraction aux petits angles qui va même jusqu'à la disparition complète dans les diffractogrammes des hybrides formés au départ de **CopoC₆H**. L'impact diminue au fur et à mesure de l'utilisation d'une matrice plus organisée, et disparaît pour **CopoC₁₈H**.

L'absence d'influence de la taille de la chaîne latérale du polymère sur le chargement maximum en complexe, de même que la perte d'organisation à longue distance au sein des hybrides formés au départ de **CopoC₆H** montrent que les complexes de ruthénium sont susceptibles de se placer à proximité de la zone hydrophile du polymère.

Dans le cas des complexes d'euporium, la matrice polymère a une influence importante sur l'insertion (**Figure IV.55**). En effet, en augmentant la longueur de la chaîne latérale du polymère, une quantité différente de complexe peut être insérée. Lors de l'insertion de **Eu(phen)₂(NO₃)₃**, la limite d'insertion est directement dépendante de la taille de la zone hydrophobe, plus celle-ci est grande et plus le chargement est élevé : 0,14 mol sont insérés par unité répétitive de **CopoC₆H**, 0,20 mol dans **CopoC₁₂H** et enfin, 0,24 mol dans **CopoC₁₈H**. De plus, au-delà de la limite d'insertion, la cristallisation d'un polymorphe est observée. Des pics cristallins ne correspondant pas au complexe de départ dans le cas de **Eu(phen)₂(NO₃)₃** sont observés après insertion.

Pour l'insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**, l'évolution du chargement en complexe n'est pas aussi nette que celle de **Eu(phen)₂(NO₃)₃**. Cette

différence peut être due à plusieurs facteurs. D'une part, il est difficile de déterminer la limite d'insertion pour son insertion dans **CopoC₆H** à cause du caractère amorphe du complexe. Et d'autre part, une structure apparaît pour l'insertion dans **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**. Cette structure correspond pas à celle du cristal précédemment observé dans la littérature, nous sommes donc en présence soit d'un polymorphe du complexe, soit d'un complexe de composition similaire. Nous sommes bien en présence de deux effets, une insertion qui va déstabiliser la matrice polymère **CopoC₆H**, un polymère qui favorise la cristallisation du complexe pour **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**. Ces deux effets ne permettent pas d'observer une évolution du chargement avec la taille de la matrice polymère.

En plus de permettre un chargement dépendant de la taille de la zone hydrophobe, la matrice polymère répond à l'insertion par une dilatation de sa structure. Les matériaux hybrides préparés par l'insertion de complexes volumineux d'euprimum (**Eu(bpy)₂(NO₃)₃** et **Eu(phen)₂(NO₃)₃**) présentent une évolution de la distance interchaîne alors que ceux préparés par l'insertion de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** ne présentent qu'une faible modification voire pas du tout.

La modification de cette distance interchaîne montre que le complexe va perturber l'organisation à longue distance du polymère. Comme nous l'avons vu avec **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O**, cette perturbation peut conduire à une désorganisation complète du polymère.

L'augmentation du chargement avec la taille de la région hydrophobe du polymère en plus de la modification de la distance interchaîne montre deux choses, le complexe est principalement attiré par la zone hydrophobe et ce même complexe aura une interaction, même faible au vu des spectres

infrarouge, qui provoquera localement une réorganisation de la matrice (augmentation de la distance interchaîne ou désorganisation).

Contrairement aux complexes de ruthénium et aux anions dérivés de la *N*-salicylidène aniline (Chapitre II), les complexes neutres d'euporium vont se placer directement au sein des chaînes latérales du polymère et dans la zone lipophile.

5.2. Influence de l'insertion sur les propriétés optiques

Les modifications des propriétés optiques ont été étudiées par deux méthodes différentes : la spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS) qui donne des informations relatives aux propriétés d'absorption des composés à l'état solide et la fluorimétrie en phase solide qui permet d'étudier les propriétés de luminescence.

Les modifications des propriétés optiques ont lieu sur les deux plans. Après insertion, les spectres DRS des complexes sont modifiés de même que les propriétés de luminescence.

Pour les complexes de ruthénium, deux tendances majeures sont observées pour les spectres DRS, toutes deux liées à l'équilibre entre les différentes contributions des transitions LC, MC et MLCT. Pour les complexes de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ insérés au sein de **CopoC₆H**, il apparaît que les transitions MLCT sont favorisées par rapport aux autres. La bande relative à la transition MLCT à 460 nm environ apparaît plus intense que les autres bandes observées. Dans le cas de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ inséré au sein de **CopoC₆H**, **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**, ainsi que les complexes de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ insérés au sein de **CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**, l'effet inverse est observé, la bande relative à la transition MLCT à 460 nm est défavorisée par

rapport aux autres transitions. Cet effet se remarque par une intensité de la bande beaucoup plus basse que les autres.

Aucune modification des vibrations n'est observée en spectroscopie infrarouge. Contrairement aux dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate, pour lesquels une interaction électrostatique apparaît entre la molécule invitée et le polymère (Chapitre II), l'influence de la matrice sur les complexes dans le cas des hybrides de ruthénium semble être uniquement structurale. Les transitions MLCT seront les plus influencées par cette insertion qui va soit les renforcer dans le cas des complexes de bipyridine et de phénanthroline dans la matrice la moins organisée soit aura l'effet contraire pour le complexe de terpyridine ou les complexes de phénanthroline insérés dans les matrices plus organisées.

Mais l'effet le plus intéressant observé concerne les propriétés de luminescence. Dans tous les cas, quel que soient les complexes insérés ou la matrice choisie, la luminescence du composé est grandement améliorée après insertion. En effet, l'intensité de l'émission est toujours fortement plus élevée pour les matériaux hybrides dont le chargement en molécules invitées est inférieur à la limite d'insertion par rapport au complexe à l'état pur. Dans la plupart des cas, l'émission est plus énergétique. Cet effet se remarque principalement par une diminution de la longueur d'onde liée au maximum d'émission. Seuls deux complexes insérés au sein de **CopoC₆H** (**[Ru(bpy)₃]Cl₂** et **[Ru(terpy)₂](PF₆)₂**) présentent une longueur d'onde liée au maximum d'émission plus grande que celle du complexe pur. Dans le cas du complexe de terpyridine reconnu comme non-luminescent [80], cette différence peut s'expliquer par la faible résolution des bandes. L'interaction entre la matrice polymère et le complexe inséré favorise donc la relaxation radiative dans tous les cas et rend celle-ci plus énergétique pour la majorité.

La matrice polymère empêcherait, d'une certaine manière, la conversion de $^3\text{MLCT}$ vers ^3MC , soit en déstabilisant ^3MC ou en stabilisant $^3\text{MLCT}$. Ce changement de stabilisation pourra se faire au travers de l'interaction entre la matrice et les ligands ou en provoquant une distorsion au sein du complexe, qui sera en faveur de la désexcitation radiative [174].

Cet effet peut s'expliquer par la dispersion de l'échantillon au sein de la matrice polymère. Pour le complexe à l'état pur, la lumière est envoyée vers les molécules mais n'est absorbée qu'en surface. Plus les particules seront volumineuses et moins cette absorption sera efficace. Dans le cas des molécules dispersées de manière homogène au sein d'une matrice, la surface efficace d'absorption sera plus grande et la lumière atteindra plus facilement chaque molécule de complexe. Cet effet augmentera efficacement l'absorption. Cet effet a déjà été étudié pour de nombreux matériaux et notamment dans la préparation de sensibilisateurs pour les cellules solaires (DSC). En effet, la dispersion de complexes ruthénium-polypyridine, adsorbés sur la surface de nanostructures, améliore l'efficacité et la collecte d'énergie lumineuse [140][141][142]. De plus, un effet direct sur la durée de vie des états excités est aussi remarqué lors de l'immobilisation de complexes de ruthénium polypyridine au sein de polymère et de verres ou lors de la mise en solution du complexe dans l'eau ou l'éthanol. La durée de vie plus grande peut provoquer une amélioration des propriétés de luminescence dans le cas des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [156][157][158][159]. En effet, dans la mesure où la désexcitation non-radiative serait favorisée par la présence d'oxygène moléculaire, la dissolution ou l'immobilisation dans une matrice permettrait s'isoler les complexes de ruthénium de l'oxygène ambiant lors de la préparation de matériaux hybrides.

Les propriétés optiques des complexes d'euporium ne sont, quant à elles, pas positivement influencées par la préparation des matériaux hybrides. Dans tous les cas, bien que les complexes subissent des modifications des propriétés d'absorption assez conséquentes, celles-ci n'améliorent pas les propriétés de luminescence. L'émission est fortement affaiblie après insertion. La perte d'émission lumineuse peut être liée à l'interaction entre la matrice polymère et les ligands. Les ligands, responsables de l'effet d'antenne permettant l'émission de lumière, vont transférer une partie de l'énergie absorbée au polymère et non au centre métallique, ne permettant plus à ce dernier d'émettre. La désexcitation non-radiative avec l'environnement du complexe sera probablement favorisée par rapport au transfert d'énergie et à la relaxation radiative. L'euporium est aussi sensible aux fonctions O-H, N-H et C-H qui peuvent provoquer une extinction de sa luminescence [160][161]. Les fonctions O-H sont d'ailleurs reconnues pour provoquer l'extinction la plus efficace. Lorsque de l'eau est présente dans la sphère de solvation, l'euporium n'émet plus de lumière. Bien que l'eau ne soit pas dans la sphère de coordination de nos complexes, celle-ci peut provoquer une extinction de la luminescence comme cela a déjà été observé dans plusieurs matériaux hybrides dont notamment des verres de silicates contenant des complexes euporium – acide picolinique [162][163] et lors de l'encapsulation de complexes d'euporium au sein d'une matrice polymère [164][165]. En effet, lors de l'insertion de complexes de Tb^{3+} et de Eu^{3+} au sein d'une matrice poly(vinylpyrrolidone), l'extinction de la luminescence est observée, probablement due à l'interaction avec des molécules d'eau [164]. Bien que la désactivation de la luminescence soit observée dans plusieurs cas [164][165], la préparation d'hybride par mélange entre une matrice polymère et un complexe de lanthanide ne provoque pas nécessairement ce genre

d'extinction. La préparation de matériaux hôte-invité permet aussi d'améliorer les propriétés de luminescence [166] ou permet juste leur conservation [167]

Dans notre cas, l'eau et le méthanol encore présents au sein des matériaux hybrides, de même que les fonctions C-H entourant les complexes d'euporium polypyridine insérés dans la zone hydrophobes du polymère sont responsables de l'extinction de la luminescence.

IV.6. Conclusions

Des complexes de ruthénium cationiques ont été préparés. De par leur nature ionique, et leur caractère polaire, l'insertion au sein de la partie hydrophile est la plus attendue, d'autant plus que la présence d'interactions électrostatiques entre le complexe et les carboxylates portés par les chaînes de polymère favoriserait ce type d'insertion. Trois complexes d'euporium à base de ligands de type polypyridines ont aussi été synthétisés et insérés au sein des trois différentes matrices. Ces complexes d'euporium neutres, quant à eux, ne seront pas sensibles à de potentielles interactions électrostatiques.

D'après l'étude des diffractogrammes des différentes séries de matériaux préparés, il ne semble pas y avoir de modification de la limite d'insertion en fonction de la longueur de la chaîne alkyle latérale dans le cas des complexes de ruthénium. Cette limite n'est donc pas dépendante de la taille de la partie lipophile du polymère. Nous en déduisons que le complexe va se placer dans la zone dont la taille n'est pas influencée par la longueur des chaînes latérales, c'est-à-dire, dans la partie hydrophile. Cette insertion est principalement régie par la polarité de la molécule invitée car aucune modification des spectres infrarouge n'est observée. Le complexe sera donc inséré avec son contre-ion à proximité. De plus, la matrice hôte ne subit pas

de dilatation avec l'insertion. La distance interchaîne n'est pas influencée par la présence de complexe mais son organisation s'avère perturbée lorsque les chaînes latérales sont courtes (**CopoC₆H**). Dans le cas des polymères possédant de plus longues chaînes latérales, l'insertion ne perturbe pas leur organisation de même que la distance interchaîne n'est pas modifiée. Un effet de la rigidité de la sphère de coordination du complexe inséré est aussi observé. En effet, plus la sphère est rigide et moins il est possible d'insérer le complexe.

Les complexes d'euprium vont, quant à eux, s'insérer dans la partie hydrophobe du polymère et vont perturber l'organisation de ce dernier. L'impact de l'insertion sur les propriétés structurales sera dépendant de deux facteurs : la nature du complexe et la matrice polymère. En effet, plus la sphère de coordination sera rigide et moins il sera possible d'insérer de complexe. Le choix de la matrice polymère est important du point de vue du chargement en complexe. Comme le complexe va s'insérer dans la zone hydrophobe du polymère, une plus grande quantité pourra être insérée au sein des matrices possédant de longues chaînes latérales.

La modification des propriétés optiques de la molécule invitée est aussi observée. Lors de l'insertion des complexes de ruthénium, les différentes transitions d'énergie qui ont lieu au sein du complexe sont modifiées. Ces modifications mènent à des changements d'allures des spectres de réflectance diffuse. De plus, la dispersion de manière homogène du complexe au sein de la matrice polymérique provoque une amélioration des propriétés de luminescence allant même jusqu'à les induire dans le cas du complexe ruthénium-terpyridine décrit comme non luminescent. Par contre, l'insertion aura un effet négatif sur les propriétés de luminescence des

complexes d'euporium, perturbant leurs propriétés d'absorption et favorisant la désexcitation non-radiative.

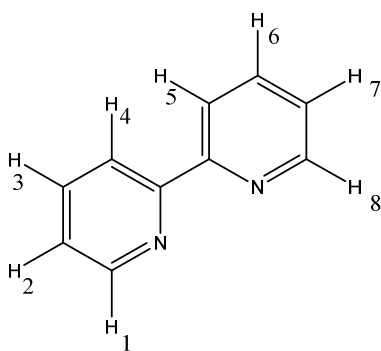
Nous avons donc réussi à obtenir des hybrides parfaitement homogènes répondant bien à l'insertion du complexe. Ces matériaux améliorent les propriétés de luminescence dans le cas des complexes de ruthénium mais défavorisent la relaxation radiative dans le cas des complexes d'euporium.

IV.7. Partie expérimentale

7.1. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Dans un ballon de 100 mL contenant 40 mL de H_2O , 0,5g (1,91 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution avec 1,13 g (7,26 mmol) de 2,2-bipyridine. La solution vert foncé est ensuite agitée et 2,5 mL (50 mmol) d'une solution de NaH_2PO_2 6 mol.L⁻¹ sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à reflux et la température est maintenue pendant 45 minutes, jusqu'à ce que la solution prenne une coloration rouge foncé.

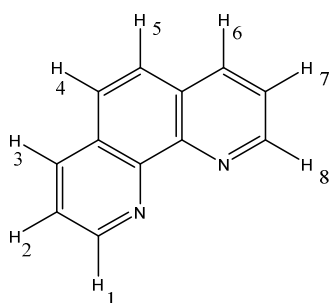
La température est ensuite redescendue à TA. 15 mL de saumure sont ensuite ajoutés afin de faire précipiter le complexe désiré. La solution est ensuite filtrée et le précipité est recristallisé à chaud dans l'eau. Les cristaux rouges sont ensuite lavés trois fois avec 3 mL d'une solution acétone/ H_2O (6:4) et une fois avec 8 mL d'acétone glacial.



Rendement : 95% ; ^1H -RMN (300 Mhz, CD_3OD) : 8,72 (d, 2H, **1**, **8**), 8,14 (dd, 2H, **4**, **5**), 7,83 (dd, 2H, **3**, **6**), 7,50 (dd, 2H, **2**, **7**) ppm ; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) : 1600 (C=N, C=C), 1463 (C=C), 1442, 1419, 1310, 1260 (C-H), 1220, 1159 (C-H, C=C), 1066 (C-H), 900 (C-H), 777, 732 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: C 45,92, H 4,41, N 10,46 ; Trouvé : C 44,95, H 4,12, N 10,22.

7.2. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$

La synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ est identique à celle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ mais avec la masse du ligand phénanthroline adaptée pour conserver le nombre d'équivalent.



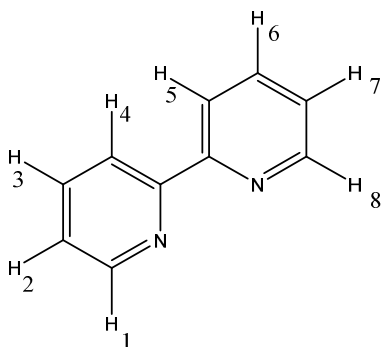
Rendement : 95% ; ^1H -RMN (300 Mhz, CD_3OD) : 8,70 (dd, 2H, **1**, **8**), 8,33 (d, 2H, **3**, **6**), 8,13 (s, 2H, **4**, **5**), 7,74 (dd, 2H, **2**, **7**) ppm ; FTIR (KBr) ν^- (cm $^{-1}$) : 1627 à 1536 (C=N), 1508, 1412 (C=C), 1427 (C-H), 1341 (C-H), 1295, 1203 (C-H), 1146, 1092, 1055, 1036 (C-H), 847, 775, 721 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{RuC}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: C 60,69, H 3,43, N 11,73 ; Trouvé : C 52,59, H 4,19, N 10,00.

7.3. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$

Dans un ballon de 100 mL contenant 40 mL de H_2O , 0,5g (1,91 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont mis en solution avec 1,13 g (7,26 mmol) de 2,2-bipyridine. La solution verte foncée est ensuite agitée et 2,5 mL (50 mmol) d'une solution de NaH_2PO_2 6 mol.L $^{-1}$ sont ajoutés. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 45 minutes jusqu'à ce que la solution prenne une coloration rouge foncé. 1,75 g de NaBF_4 sont ensuite ajoutés à la fin des 45 minutes.

Un précipité rouge apparaît et la température est maintenue jusqu'à la redissolution de celui-ci. La température est ensuite baissée à TA pour

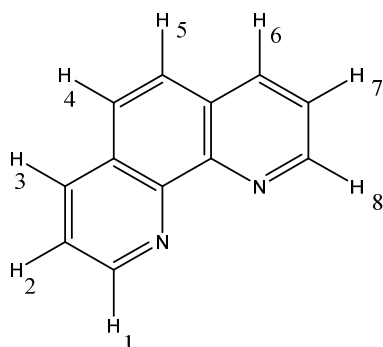
permettre la cristallisation du complexe désiré. Les cristaux rouge-orange sont ensuite filtrés et lavés deux fois avec de l'éthanol froid.



Rendement : 79% ; ^1H -RMN (300 Mhz, CD_3OD) : 8,72 (d, 2H, **1**, **8**), 8,14 (dd, 2H, **4**, **5**), 7,83 (dd, 2H, **3**, **6**), 7,50 (dd, 2H, **2**, **7**) ppm ; FTIR (KBr) ν^- (cm^{-1}) : 1601 (C=N, C=C), 1464 (C=C), 1445, 1421, 1312, 1263 (C-H), 1161 (C-H, C=C), 1084, 1033 (C-H), 902 (C-H), 777, 733 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{RuC}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{B}_2\text{F}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: C 48,48, H 3,25, N 11,31 ; Trouvé : C 45,03, H 2,46, N 10,32

7.4. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$

La synthèse de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ est identique à celle de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$ mais avec la masse du ligand phénanthroline adaptée pour conserver le nombre d'équivalent.



Rendement : 82% ; ^1H -RMN (300 Mhz, CD_3OD) : 8,70 (dd, 2H, **1**, **8**), 8,33 (d, 2H, **3**, **6**), 8,13 (s, 2H, **4**, **5**), 7,74 (dd, 2H, **2**, **7**) ppm ; FTIR (KBr) ν^- (cm $^{-1}$) : 1601 à 1579 (C=N), 1508, 1425 (C=C), 1432 (C-H), 1338 (C-H), 1294, 1205 (C-H), 1167, 1083, 1062, 1031 (C-H), 846, 773, 721 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{RuC}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6 \cdot \text{B}_2\text{F}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C 53,04, H 2,97, N 10,31 ; Trouvé : C 51,60, H 2,32, N 9,65.

7.5. Synthèse de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$

7.5.1. Étape 1 : synthèse de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$

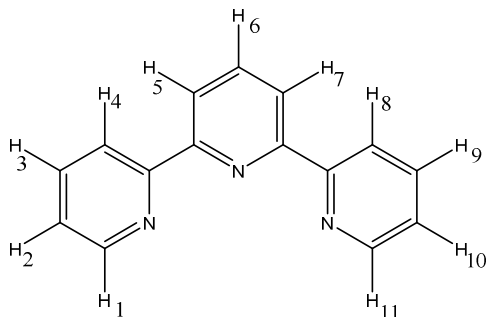
Dans un ballon de 500 mL, 2 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 50 mL de DMSO. La solution est dégazée durant 30 minutes grâce au passage d'un flux d'azote puis la température de la solution est montée à 165°C. La température est maintenue jusqu'à ce que la moitié du solvant soit évaporée.

Une fois que la coloration de la solution est passée d'orange à jaune, 200 mL d'acétone froid sont ajoutés et la solution est mise au congélateur durant 24 heures pour permettre la cristallisation de $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$. Les cristaux sont ensuite récupérés et lavés trois fois avec de l'acétone à froid. Le produit est ensuite utilisé tel quel.

Rendement : 82% ; ppm ; FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) : 1601 à 1579 (C=N), 1508, 1425 (C=C), 1432 (C-H), 1338 (C-H), 1294, 1205 (C-H), 1167, 1083, 1062, 1031 (C-H), 846, 773, 721 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour RuC₃₀H₂₂F₁₂N₆P₂ : C 53,04, H 2,97, N 10,31 ; Trouvé : C 51,60, H 2,32, N 9,65.

7.5.2. Étape 2 : synthèse de [Ru(terpy)₂](PF₆)₂

Dans un ballon de 250 mL, 1 g (2,064 mmol) de Ru(DMSO)₄Cl₂ est dissout dans 100 mL de MeOH. 0,963 g (4,128 mmol) de terpyridine sont ensuite ajoutés à la solution et le mélange est porté à reflux. Le reflux est maintenu jusqu'à ce que la solution devienne rouge puis le solvant est évaporé sous vide. Le produit est ensuite dissout dans 20 mL de H₂O et NaPF₆ est ajouté à la solution jusqu'à ce que la précipitation n'évolue plus. Le mélange est ensuite centrifugé et le précipité est lavé trois fois avec 5 mL d'eau froide.



Rendement: 94% ; ¹H-RMN (300 Mhz, CD₃OD) : 8,73 (dd, 2H, **5**, **7**), 8,64 (d, 2H, **1**, **11**), 8,45 (d, 2H, **4**, **8**), 8,12 (m, 1H, **6**), 8,02 (m, 2H, **3**, **9**), 7,51 (m, 2H, **2**, **10**) ppm FTIR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) : 1450 (C-H), 1391 (C-H), 1287, 1241 (C-H, Ar), 1161, 1097, 1052, 1031, 1014 (C-H, Ar), 765, 724 (Ar) ; *Anal. Elem.* Calc. pour RuC₃₀H₂₂F₁₂N₆P₂ : C 42,02, H 2,59, N 9,80 ; Trouvé : C 41,94, H 2,90, N 9,61

7.6. Synthèse de $\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$

Une solution de 0,350 g (2,24 mmol) de 2,2-bipyridine dans 10 mL d'EtOH est préparée dans un ballon de 25 mL. La solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à une solution de 0,5 g (1,12 mmol) de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ préparée dans un ballon de 50 mL. Un précipité blanc apparaît directement. La solution est agitée jusqu'à ce que la précipitation d'un produit blanc n'évolue plus. Le produit est filtré et lavé deux fois avec EtOH froid. Le produit est séché sous vide.

Rendement : 82% ; FTIR (KBr)(cm^{-1}) : 1596 à 1465 (C=C, C=N), 1384 (C-H), 1303 (Ar), 1259, 1244 (C-H, C=C), 1168, 1153, 1060 (Ar), 1037 (NO_3), 1014, 1004 (Ar), 815, 771 (C-H), 738 (NO_3) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{EuC}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_9$: C 36,94, H 2,48, N 15,07 ; Trouvé : C 36,13, H 2,43, N 14,81

7.7. Synthèse de $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$

La synthèse de **$\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$** est identique à celle de **$\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$** en adaptant la masse de ligand pour qu'elle corresponde à 2 équivalents.

Rendement : 84% ; FTIR (KBr)(cm^{-1}) : 1623 à 1473 (C=C, C=N), 1384 (C-H), 1346, 1315 (Ar), 1272, 1222 (C=C), 1035, 1027 (NO_3), 850, 815 (Ar), 730 (NO_3) ; *Anal. Elem.* Calc. pour $\text{EuC}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_9$: C 41,27, H 2,31, N 14,04 ; Trouvé : C 40,16, H 2,34, N 13,64

7.8. Synthèse de $\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$

La synthèse de **$\text{Eu}(\text{terpy})(\text{NO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$** est identique à celle de **$\text{Eu}(\text{bpy})_2(\text{NO}_3)_3$** en adaptant la masse de ligand pour qu'elle corresponde à 1 équivalent.

Rendement : 90% ; FTIR (KBr)(cm⁻¹) : 1597 à 1447 (C=N, C=C), 1384 (C-H), 1318, 1305 (Ar), 1281, 1234 (C=C), 1194, 1173, 1164, 1041 (Ar), 1032 (NO₃), 1015, 1011, 1002 (Ar), 814, 777 (Ar), 739 (NO₃) ; *Anal. Elem.* Calc. pour EuC₁₅H₁₃N₆O₁₀ : C 30,57, H 2,22, N 14,26 ; Trouvé : C 31,05, H 2,50, N 14,47

7.9. Préparation des matériaux hybrides

La méthode utilisée est la même pour tous les complexes.

Dans un berlin de 10 mL, 0,5 g de polymère (**CopoC₆H**, **CopoC₁₂H** ou **CopoC₁₈H**) sont placés dans 3 mL de MeOH. Différentes quantités de complexes sont ajoutées afin d'obtenir des séries de 0,01 à 0,45 mole de complexe inséré par unité répétitive de polymère. Le mélange est ensuite placé sous agitation pendant 24 heures à 27°C. À la fin des 24 heures, le solvant est évaporé afin de récupérer le matériau hybride.

IV.8. Figures supplémentaires

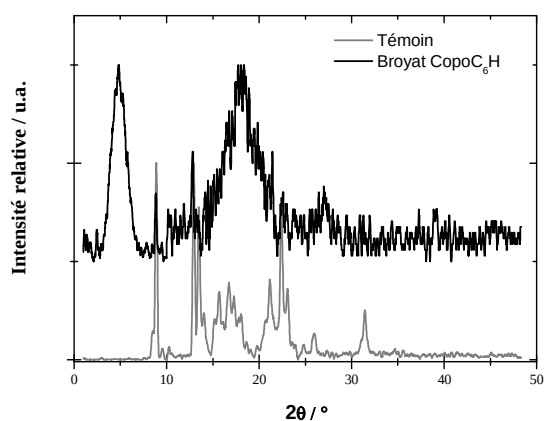


Figure IV.S1 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{BF}_4)_2$

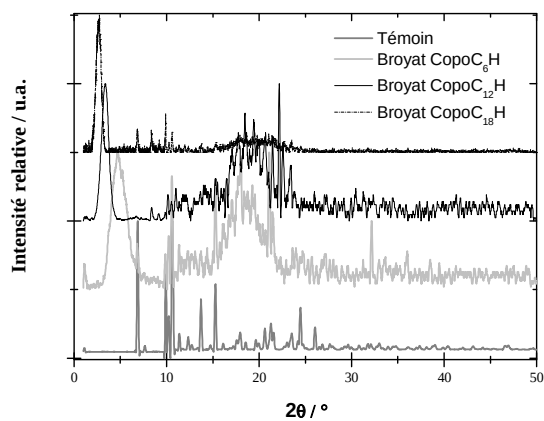


Figure IV.S2 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$

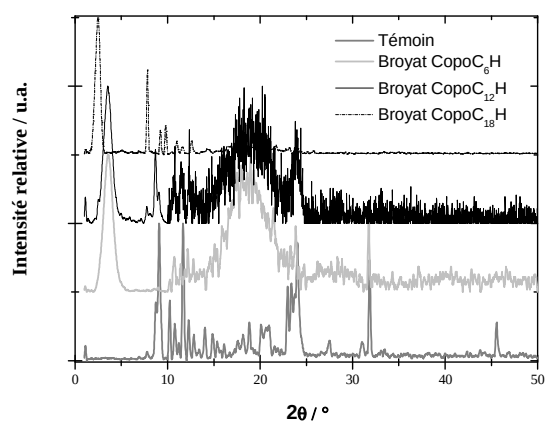


Figure IV.S3 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$

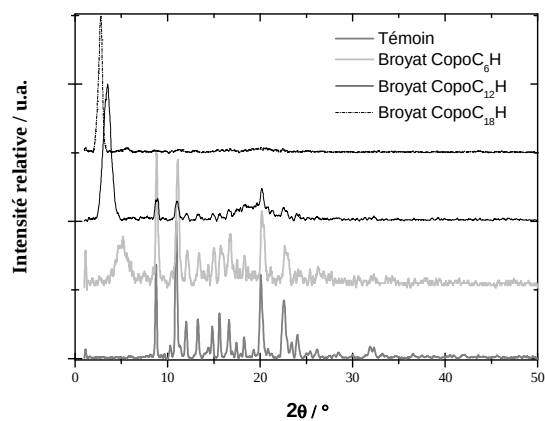


Figure IV.S4 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$

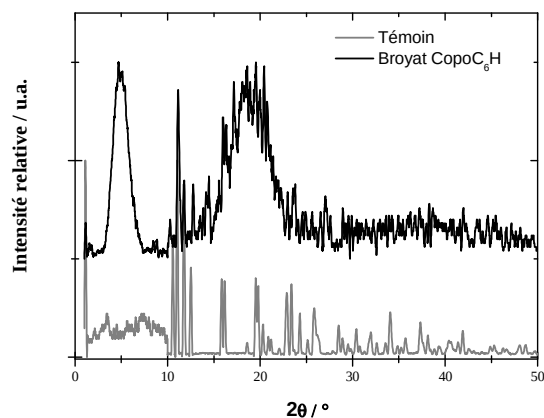


Figure IV.S5 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de **Eu(bpy)₂(NO₃)₃**

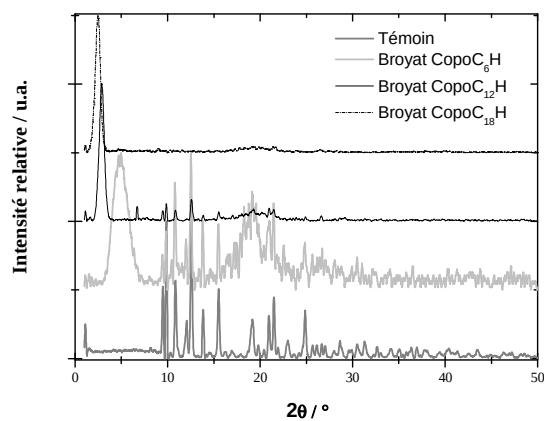


Figure IV.S6 : Comparaison entre les diffractogrammes sur poudres des broyats et de l'échantillon témoin de **Eu(phen)₂(NO₃)₃**

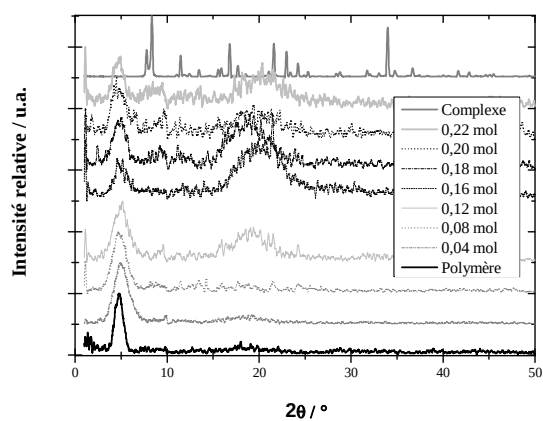


Figure IV.S7 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ au sein de CopoC_6H

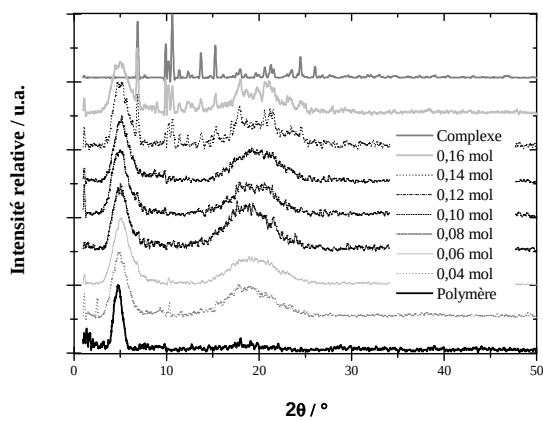


Figure IV.S8 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de CopoC_6H

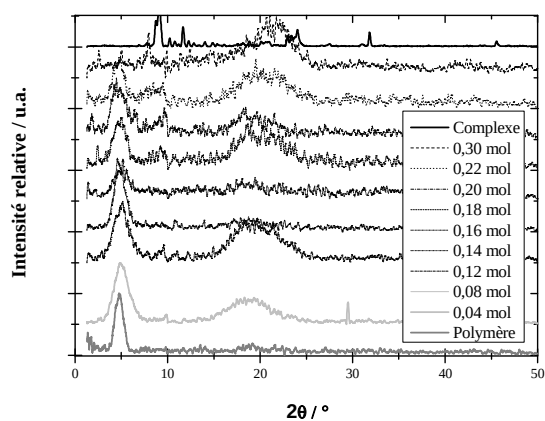


Figure IV.S9 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ au sein de CopoC_6H

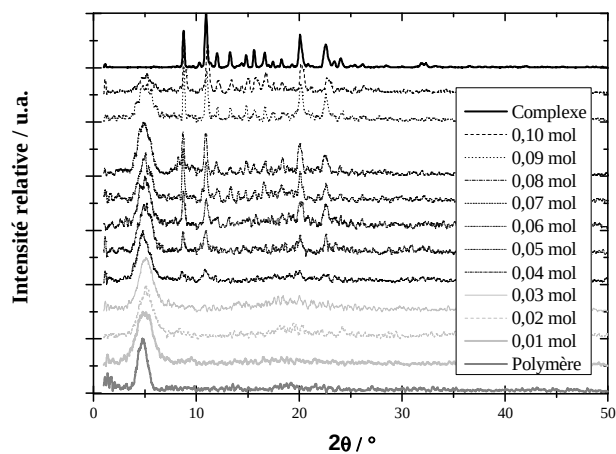


Figure IV.S10 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de CopoC_6H

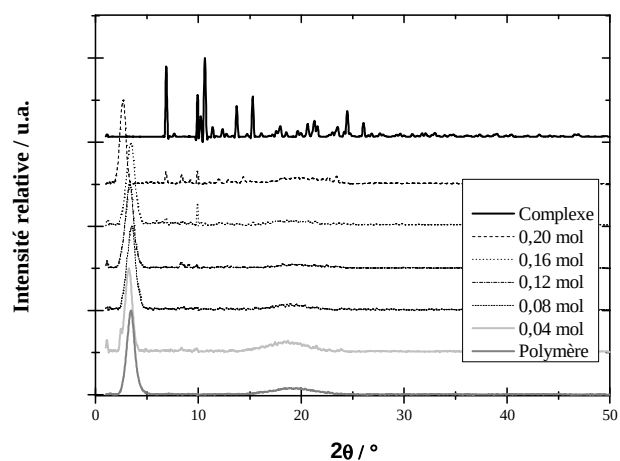


Figure IV.S11 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

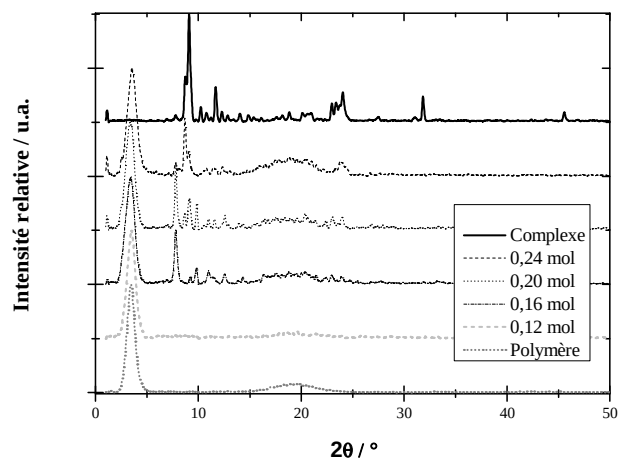


Figure IV.S12 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

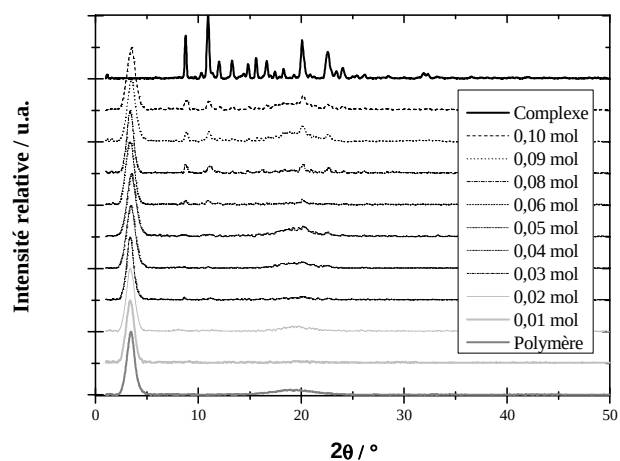


Figure IV.S13 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{12}\text{H}$

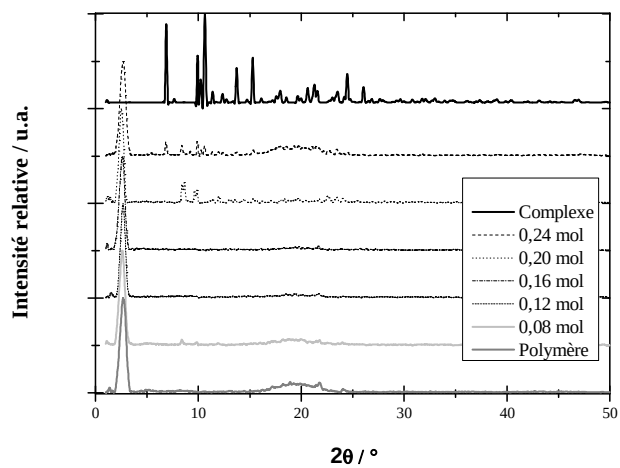


Figure IV.S14 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{BF}_4)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

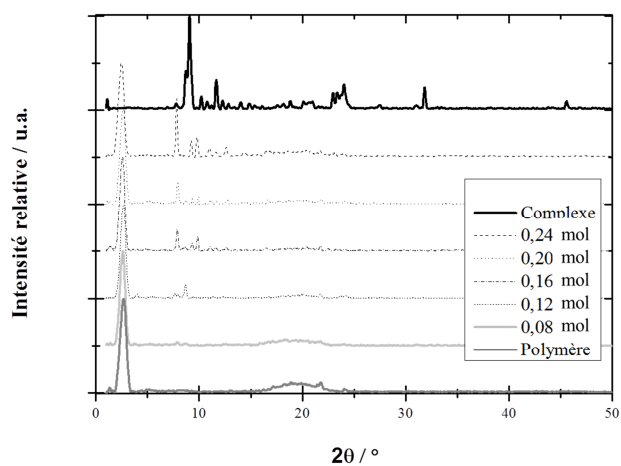


Figure IV.S15 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

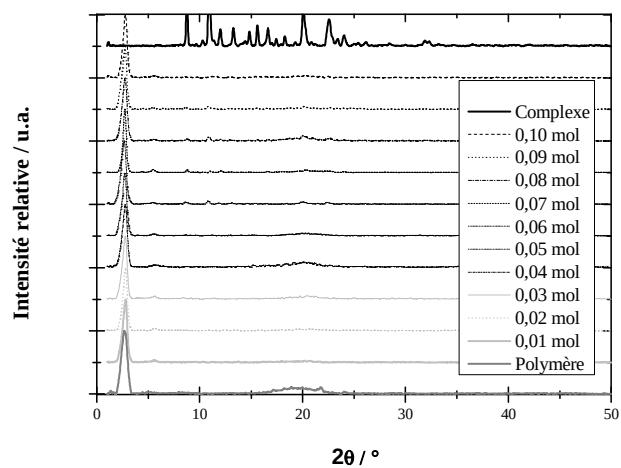


Figure IV.S16 : Comparaison des diffractogrammes sur poudres des matériaux hybrides obtenus par insertion de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$ au sein de $\text{CopoC}_{18}\text{H}$

*Chapitre V : Discussion générale,
conclusions et perspectives*

V.1. Discussion générale

Dans le cadre de la discussion générale, et afin de répondre aux grandes questions fondamentales définies dans l'introduction, il est intéressant de reprendre, pour chacune des molécules invitées, les résultats importants obtenus. En effet, plus grands sont l'échantillon, la diversité de molécules et le nombre de matériaux étudiés, plus la généralité relative à ces matériaux est une bonne approximation de la réalité. Bien que la distinction soit faite entre les mélanges homogènes classiques et les matériaux hybrides, les différentes familles de molécules invitées seront discutées ensemble, indépendamment de la nature, organique ou inorganique, de celles-ci.

1.1. Définition des voies possibles de production et des conditions optimales d'obtention des matériaux hybrides

Pour les trois familles de molécules (sels sodiques d'anions dérivés de *N*-salicylidène anilinesulfonate, complexes polypyridine de ruthénium cationiques, et complexes polypyridine d'euporium neutres), une méthode similaire a été utilisée et a démontré son potentiel dans la préparation des matériaux hybrides. Cette méthode passe par la préparation de solutions homogènes (**Schéma V.1 A**), d'une part de la matrice polymère hôte et d'autre part de la molécule invitée. Les deux solutions sont mises en commun et une agitation soutenue de 24 heures est appliquée, à des températures de 25 à 30°C.

Le temps d'agitation est lié à deux facteurs : d'une part, les interactions potentielles avec la matrice polymère étant relativement faibles (interactions électrostatiques, ponts hydrogènes, interactions de van der Waals,...), le temps de « réaction » nécessaire est long pour favoriser les interactions hôte-invitées ; d'autre part, l'entropie de la réaction est défavorable, le système

final étant plus organisé que les réactifs de départ. Il est intéressant de remarquer que la préparation des matériaux est indépendante de la charge de la molécule invitée. Que celle-ci soit cationique, anionique ou neutre, il est possible d'obtenir un matériau homogène.

Bien que la méthode soit similaire dans les trois cas, il y a quelques variations concernant la quantité de solvant utilisée. En effet, une plus grande quantité de solvant est nécessaire pour les sels sodiques de *N*-salicylidène anilinesulfonate par rapport au solvant nécessaire pour les complexes inorganiques. Cette différence importante (250 mL de solvant pour les molécules organiques contre 10 mL pour les complexes inorganiques), est liée à la solubilité de la molécule invitée. Pour les trois familles de molécules, du méthanol a été utilisé. Ce choix de solvant est lié majoritairement à la solubilité de la matrice polymère qui est la plus grande dans ce solvant. Le facteur limitant devient ainsi la solubilité de la molécule invitée dans ce solvant. Dans notre cas, toutes les molécules sont solubles dans des quantités plus ou moins grandes de méthanol.

Un dernier point important lié à cette méthode est le contrôle de la température. Il s'est avéré, durant les premiers tests que la température pouvait avoir un effet important sur la préparation des matériaux. Si la température est trop basse, l'insertion est rendue difficile. Les matériaux obtenus ne présentent pas d'homogénéité. Par contre, au-delà de 30°C, la température n'influence plus que très peu la préparation des matériaux. Pour la méthode de préparation par l'utilisation de solutions homogènes, tous les mélanges ont été conservés à 25 ou 30°C durant les 24 heures d'agitation pour l'obtention de matériaux homogènes. Des manipulations de contrôle ont aussi été mises en place pour prouver que l'obtention d'un matériau homogène était bien due au mélange des molécules invitées et de la matrice

hôte au sein du même solvant. D'un côté, un traitement identique à celui des matériaux hybrides est appliqué aux molécules seules et montre que les propriétés structurales des molécules invitées sont conservées. D'un autre côté, le simple mélange mécanique (broyat) de la matrice hôte avec les molécules invitées ne permet pas d'obtenir un matériau présentant la même homogénéité que les matériaux préparés par mélange de solutions.

La méthode passant par la préparation de solutions homogènes permet donc, peu importe l'origine de la molécule et sa charge, de former des matériaux hybrides et homogènes (**Schéma VI.1 A**).

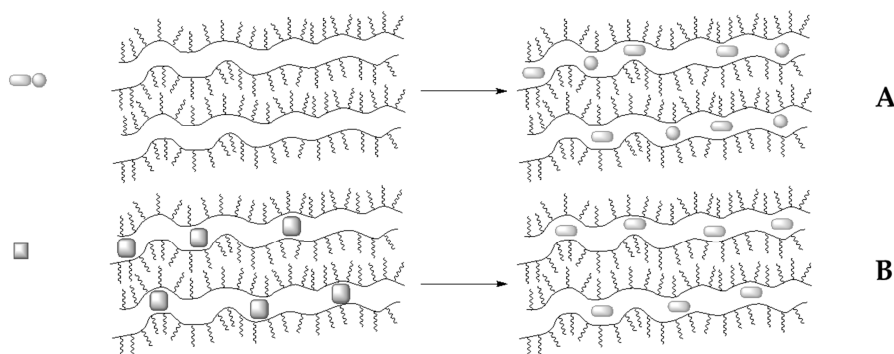


Schéma V.1 : Représentation des deux méthodes utilisées : A, Mélange de solutions homogènes et B, Synthèse *in situ*

Néanmoins, une autre méthode de préparation des matériaux homogènes « polymère - *N*-salicylidène anilinesulfonate » a été mise au point et présente un grand intérêt par rapport à la méthode des solutions homogènes (**Schéma V.1 B**). Cette méthode, appelée dans notre travail « *in situ* » permet l'insertion de l'anion au travers d'une réaction acide-base entre la matrice polymère et le réactif acide sulfonique utilisé pour la préparation des dérivés *N*-salicylidène aniline. Les matériaux formés présentent donc principalement des interactions ioniques entre la matrice hôte et les molécules invitées, ce qui permet une forme d'ancrage de la molécule invitée. Cette méthode

facilite la préparation des matériaux homogènes : grâce à elle, les temps de réactions sont beaucoup plus courts (7 à 8 heures) et le matériau final est beaucoup plus facile à manipuler. En effet, dans le cas des matériaux homogènes « *in situ* », la réaction est tirée vers la formation des produits. Le produit obtenu est aussi beaucoup plus soluble que les matériaux formés par la méthode des solutions homogènes, ce qui facilite sa potentielle utilisation pour la préparation de films minces.

La méthode « *in situ* » peut donc être utilisée pour la préparation de matériaux basés sur l'insertion d'une molécule chargée si la préparation de la molécule invitée passe par l'utilisation d'un acide ou d'une base. L'utilisation d'une base forte va permettre la formation d'une matrice polymère anionique chargée avec une molécule invitée cationique et l'utilisation d'un acide fort permettra l'inverse, un anion inséré dans une matrice cationique, comme c'est le cas pour les dérivés *N*-salicylidène aniline. Dans le cadre de cette thèse, uniquement les dérivés de la *N*-salicylidène étaient adaptés pour cette méthode mais l'utilisation d'autres molécules acides ou basiques peut être envisagée dans des travaux futurs.

1.2. Compréhension des mécanismes d'insertion

L'utilisation de plusieurs techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X sur poudres (DRXP), a permis de mieux comprendre les mécanismes d'insertion.

En effet, la DRXP met en évidence un possible effet de l'insertion sur les propriétés structurales de la matrice polymère et des molécules invitées. Cette technique permet aussi de déterminer la quantité de molécules invitées qui peut être insérée avant la perte d'homogénéité du matériau. La spectroscopie infrarouge permet de déterminer l'importance et l'origine des

interactions entre la molécule invitée et la matrice polymère. Ces deux informations seront utiles pour déterminer la façon dont la matrice va entrer en interaction avec la molécule invitée et localisation de celle-ci au sein du réseau-hôte (**Figure V.1**).

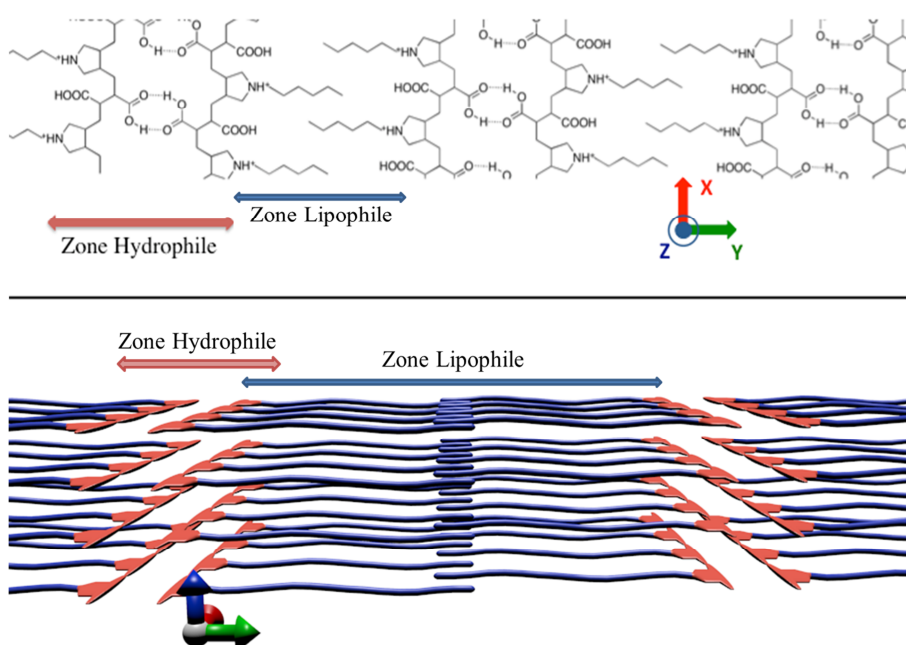


Figure V.1 : Représentation de l'organisation du polymère : Projection en deux dimensions d'un plan de polymère (haut) et représentation 3D de l'organisation des plans de polymère (bas)

Dans le cas des dérivés de la *N*-salicylidène anilinesulfonate, la comparaison des matériaux formés par la méthode des solutions homogènes et les matériaux formés par la méthode *in situ* au départ de la matrice **CopoC₆H** a permis de mieux comprendre les mécanismes d'insertion. Pour les deux familles de matériaux, il s'avère que les propriétés structurales de la matrice polymère ne sont pas modifiées. Les anions s'insèrent au sein du polymère sans perturber l'organisation de celui-ci. La limite d'insertion, déterminée

par le chargement maximum en molécules invitées avant la perte d'homogénéité du matériau, est relativement identique, quel que soit l'anion inséré (autour de 0,5 mol d'anion par unité répétitive de polymère), dans le cas du mélange de solutions homogènes.

Les études par spectroscopie infrarouge sur la famille des matériaux préparés par synthèse *in situ* et la comparaison avec les sels sodiques correspondants ont mis en évidence des variations sur les bandes relatives à la fonction sulfonate, ce qui traduit la différence d'interaction ionique entre, d'une part, l'anion et le polymère cationique, et d'autre part, l'anion et le sodium. La comparaison entre cet effet et les spectres infrarouge des matériaux préparés par mélange de solutions homogènes a montré que ces mélanges présentent aussi des interactions ioniques. En effet, dans la zone d'homogénéité des matériaux, les spectres infrarouges montrent que les interactions ioniques sont majoritaires. Au-delà de cette limite d'insertion, l'allure des spectres correspond à celle du sel de départ, présentant donc la présence de sel non insérés.

Les anions *N*-salicylidène anilinesulfonate s'insèrent sans modifier l'organisation du réseau-hôte et leur fonction sulfonate se place à proximité de la fonction amine de la matrice (**Figure V.2**). L'insertion ne se fait pas entre deux chaînes de polymère mais principalement entre les plans de polymère.

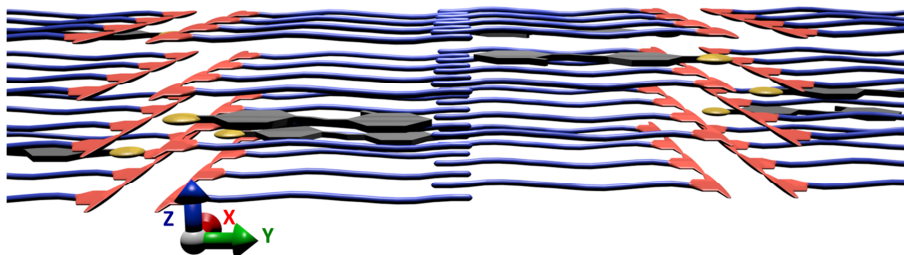


Figure V.2 : Représentation de l'insertion pour les matériaux homogènes formés par l'insertion de dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate (en gris et jaune) entre les plans de polymères

La préparation de molécules modèle a permis de mieux comprendre les mécanismes d'insertion. En effet, l'utilisation des monomères diallylamine substituée comme contre-ion de l'anion *N*-salicylidène 4-anilinesulfonate permet d'obtenir des structures cristallines qui ont donné une meilleure image de ce qui se passe localement lors de l'interaction entre l'anion et l'ammonium au sein du polymère. Grâce à ces structures cristallines, plusieurs hypothèses ont été vérifiées. Dans un premier temps, l'organisation assumée de la matrice polymère a pu être vérifiée. En effet, l'organisation lamellaire de la matrice polymère a toujours été assumée sur base des diffractogrammes X sur poudres mais aucune vue directe de cette organisation lamellaire n'a pu être obtenue. La faible structuration de la matrice, même lorsque la longueur de la chaîne latérale est de 18 atomes de carbone (**CopoC₁₈H**), ne permet pas d'obtenir une structure cristalline. Le sel obtenu sur base des molécules modèles, contenant l'anion organique et le monomère correspondant (**MonoC₁₈H⁺**) présente un arrangement des chaînes latérales et des monomères intéressant. Celui-ci consiste en une structure en bicouche avec des interactions lipophiles entre les chaînes latérales qui correspond à l'organisation assumée de la matrice polymère. De plus, la distance interchaîne de la matrice polymère et la distance entre deux

cations ammonium opposés dans le cristal correspondant sont presque identiques. La cristallisation des molécules modèles a permis indirectement de démontrer la validité du modèle d'organisation des matrices polymères.

L'étude des molécules modèles permet aussi de mieux comprendre l'arrangement local entre l'ammonium et l'anion. Dans toutes les structures cristallines, le sulfonate est en interaction avec l'ammonium et se situe proche de ce dernier. Le reste de l'anion plan, les deux cycles aromatiques, se positionnent parallèlement aux chaînes latérales du contre-ion diallylammonium. Ces constatations permettent d'affiner le modèle d'insertion pour les mélanges homogènes ; dans ces derniers, le sulfonate de l'anion inséré, soit par mélange de solutions homogènes ou soit par la synthèse *in situ*, interagit avec l'ammonium du polymère et l'anion se place entre les plans de polymère, au dessus de la zone hydrophobe définie par les chaînes latérales.

Pour les complexes inorganiques (ruthénium ou europium), l'étude par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge permet aussi de mieux comprendre l'origine des interactions et l'insertion des complexes au sein de la matrice polymère.

L'étude par spectroscopie infrarouge montre, dans le cas des deux complexes, l'absence d'interactions fortes ou ioniques entre la matrice polymère et le complexe inséré. En effet, dans aucun des deux cas, il n'y a de modifications de l'allure du spectre après insertion.

L'étude par diffraction des rayons X sur poudres montre un comportement différent en fonction de l'origine du complexe.

Dans le cas des complexes de ruthénium cationiques, la limite d'insertion est dépendante de la rigidité du complexe inséré (de 0,12 mol pour les

complexes possédant des ligands bidentés et 0,04 mol pour ceux possédant des ligands tridentés) et est indépendante de la longueur de la chaîne latérale du polymère. Le complexe perturbe par contre les matrices polymère faiblement organisées (**CopoC₆H**), probablement à cause de la grande taille du complexe qui déstabilisera l'organisation du polymère lors de son insertion entre les plans de ce dernier. Le complexe se positionne probablement par rapport à la zone hydrophile et non lipophile étant donné que la limite d'insertion n'est pas dépendante de cette dernière (**Figure V.3**).

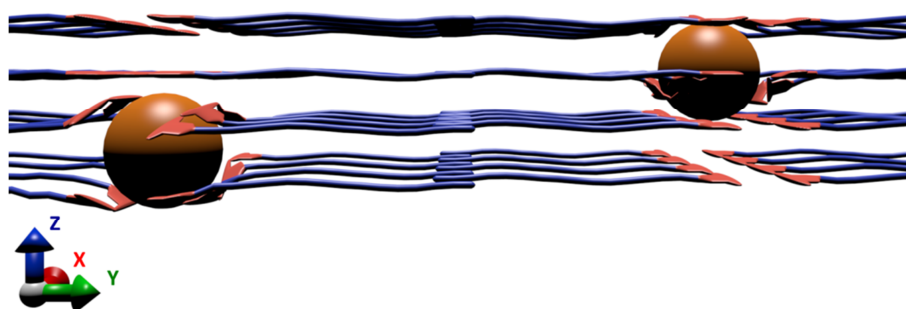


Figure V.3 : Représentation de l'insertion pour les matériaux hybrides formés par l'insertion de dérivés polypyridines de ruthénium (brun) dans la zone hydrophile du polymère

Dans le cas des complexes d'euprium neutres, un effet différent est observé. Bien que la limite d'insertion soit aussi dépendante de la nature du ligand (de 0,15 mol pour **Eu(phen)₂(NO₃)₃** et au-delà de 0,6 mol pour **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** inséré au sein de **CopoC₆H**), celle-ci est aussi dépendante de la longueur de la chaîne latérale portée par le polymère. En effet, dans le cas du complexe **Eu(phen)₂(NO₃)₃** la limite d'insertion augmente avec la taille de la chaîne latérale (0,15 mol au sein de **CopoC₆H** à 0,2 mol pour **CopoC₁₈H**). L'insertion est donc dépendante de la taille de la zone hydrophobe. D'une certaine manière, cette limite augmente aussi dans le cas de **Eu(terpy)(NO₃)₃H₂O** mais un second effet est observé : la

cristallisation du complexe. Cette cristallisation est probablement due au rapprochement des différents complexes au sein de la matrice organisée.

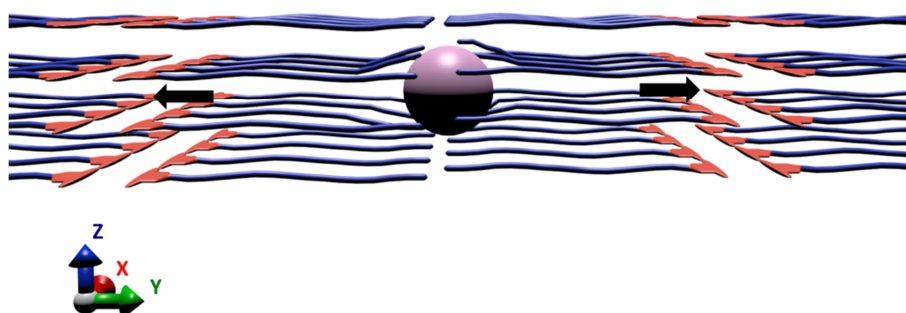


Figure V.4 : Représentation de l'insertion pour les matériaux hybrides formés par l'insertion de dérivés polypyridines d'euprasiu (rose) dans la zone lipophile du polymère. Les flèches noires représentent l'extension de la matrice polymère

Une influence sur la structure du polymère est observée pour les complexes de bipyridine et de phénanthroline. La distance interchaîne augmente avec l'insertion dans la zone d'homogénéité. Cette influence est probablement due à une insertion qui n'est plus faite entre les plans de polymère (comme pour les anions *N*-salicylidène ou les cations ruthénium-polypyridine). Le complexe s'insère donc dans la zone lipophile de la matrice polymère et modifie son organisation (**Figure V.4**).

Trois tendances sont donc observées en fonction de la nature de la molécule utilisée. L'anion organique entrera en interaction avec les fonctions ammonium du polymère et se placera parallèlement aux chaînes latérales du polymère, le cation inorganique se placera au dessus de la zone hydrophile de la matrice polymère et enfin, le complexe inorganique neutre se logera directement dans la zone lipophile du polymère et en perturbera l'organisation.

1.3. Effet de l'insertion sur les propriétés des molécules invitées

La préparation des matériaux homogènes et hybrides modifie, dans tous les cas, les propriétés optiques des molécules invitées (**Tableau V.1**). La modification des propriétés optiques est directement liée à la modification de l'environnement direct des molécules et aux interactions hôte-invité.

Tableau V.1 : Variation des propriétés optiques lors de l'insertion des différentes familles de molécules invitées au sein de la matrice polymère

<i>N</i> -salicylidène aniline	Complexes de ruthénium	Complexes d'euporium
- Modification des intensités des bandes <i>cis</i>-cétone et <i>énol</i> (<u>mélanges</u>) en DRS - Stabilisation de la forme <i>trans</i>-cétone (<u>in situ</u>) ➔ Modification de la stabilité relative de chacune des formes	- Modifications des transitions LC, MC et MLCT - Amélioration de la luminescence des complexes de bipyridine et de phénanthroline et apparition de la luminescence dans le cas de la terpyridine	- Déplacement des bandes et variations des intensités en DRS - Désexcitation non-radiative. Perte de la luminescence après insertion quel que soit le ligand

Dans le cas des anions dérivés de la *N*-salicylidène aniline, cet effet s'observe de manière différente en fonction de la méthode de préparation utilisée. Lors de la préparation des matériaux homogènes par la méthode des solutions homogènes, l'équilibre tautomérique entre les formes *énol* et *cis*-cétone est modifié lors de l'insertion. La synthèse *in situ* présente, quant à elle, la stabilisation d'une troisième forme. Ces deux modifications sont le

résultat de l'interaction ionique entre la matrice polymère et l'anion inséré. La modification observée dans le cas des matériaux obtenus par mélange de solutions homogènes est différente de celle observée pour les matériaux obtenus par la synthèse *in situ* car, bien que l'interaction soit similaire, elle n'est pas identique. En effet, dans le cas des mélanges de solutions homogènes, la matrice est sous forme zwitterionique et non acide, le sodium est aussi inséré et reste sûrement en interaction avec l'anion ; la modification des propriétés optiques est donc moins radicale que la différence entre le sel sodique et son équivalent synthétisé *in situ*.

Par comparaison, les interactions présentes au sein des sels obtenus sur base des molécules modèles sont relativement similaires aux matériaux obtenus par synthèse *in situ*. La présence de photochromisme au sein de ces sels montre, pour la première fois, qu'il est possible d'obtenir du photochromisme au sein de dérivés anioniques *N*-salicylidène aniline. Cette observation permet de comprendre pourquoi la modification de l'équilibre *cis-trans* est observée au sein des matériaux homogènes. La présence de la forme *trans*- cétone serait probablement due au photochromisme en solution. Cette forme est par la suite piégée lors de l'évaporation du solvant, rendant cette forme visible sans que le matériau final ne présente de photochromisme.

Dans le cas des complexes inorganiques, les modifications des propriétés optiques sont aussi importantes et s'étendent aux propriétés de luminescence.

Dans le cas des complexes ruthénium-polypyridine, les modifications sur les spectres de réflectance diffuse (DRS) sont dues à des modifications des transitions électroniques (MC, LC, MLCT) au sein du complexe. Ces

modifications peuvent être expliquées par une modification de l'environnement direct du complexe. Ce changement d'environnement est aussi responsable de modifications très importantes de l'intensité de la luminescence après insertion. Après insertion, quel que soit le ligand utilisé, le complexe émet plus intensément que le complexe avant insertion. Cet effet est principalement lié à la dispersion du complexe au sein de la matrice polymère. En effet, chaque complexe inséré capte plus facilement la lumière que dans le complexe de ruthénium à l'état pur, ce qui provoque une plus grande luminescence.

Dans le cas du complexe $[\text{Ru}(\text{terpy})_2](\text{PF}_6)_2$, une luminescence importante apparaît alors que le complexe de départ n'est presque pas fluorescent. Cette amélioration de la luminescence est certainement due à la modification des transitions au sein du complexe. Dans le cas du complexe de terpyridine, la transition ^3MC , non radiative, est défavorisée après insertion, au profit de $^3\text{MLCT}$ qui est, quant à elle, radiative.

L'effet inverse est observé dans le cas des complexes europium-polypyridine. Des modifications des spectres DRS sont aussi observées, liées au rapport entre les différentes transitions mais la luminescence des complexes insérés est influencée de manière négative. Les complexes insérés perdent leur luminescence. Cet effet peut être expliqué par la proximité entre les ligands et le polymère. Ces derniers, au lieu de transférer l'énergie absorbée au centre métallique, transfèrent l'énergie au polymère, ce qui provoque une extinction de la luminescence. La présence de solvant résiduel au sein de la matrice peut aussi provoquer l'extinction de la luminescence des complexes, la présence de fonctions O-H portées par de l'eau ou du méthanol résiduel participerait à la désexcitation non radiative.

La modulation des propriétés optiques de la molécule invitée est principalement liée à la nature de l'interaction avec la matrice polymère et à la modification de l'environnement direct de la molécule invitée. Les conséquences de ces modifications sont, par contre, uniquement liées à la nature de la molécule invitée. Il est donc, par conséquent, difficile de prévoir l'influence de l'insertion sur les propriétés des molécules invitées.

V.2. Conclusions générales

Lors de ce travail, l'objectif principal était de comprendre, d'un point de vue fondamental, les matériaux formés par l'insertion de molécules invitées au sein d'une matrice acide poly(*N,N*-diallylamine-*alt*-maléique), étudiée lors de travaux antérieurs.

Le choix des molécules invitées avait pour but de différencier un maximum les systèmes pour en retirer plus précisément des généralités. L'utilisation d'une batterie de techniques analytiques, telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X sur poudres, la spectroscopie UV-vis en réflectance diffuse et la fluorimétrie en phase solide, nous ont permis de déterminer les modifications subies par les différents composés (matrice hôte et molécules invitées).

La nature des interactions entre la matrice polymère et les molécules invitées, la position de la molécule invitée au sein de la matrice polymère, et l'effet de l'insertion sur les propriétés des molécules invitées ont été déterminés. Toutes ces observations, et les déterminations qui en découlent, nous ont permis de répondre aux grandes questions fondamentales concernant cette famille de matériaux hybrides. Les travaux nous ont même permis de développer une nouvelle méthode de préparation des matériaux homogènes sur base de l'insertion de la *N*-salicylidène aniline appelée pour

l'occasion « synthèse *in situ* » car elle permet la préparation de la molécule invitée directement au sein de la matrice hôte.

De plus, afin de mieux comprendre l'arrangement local au sein des matériaux hybrides, une technique de « modélisation » basée sur la cristallisation de molécules moins rigides nous a permis de comprendre l'arrangement des chaînes de polymère et l'organisation des différents composants, les uns par rapport aux autres dans le cas des matériaux formés au départ de la *N*-salicylidène aniline.

Dans un autre registre, la cristallisation des monomères diallylamine substituées avec des anions *N*-salicylidène aniline sulfonate nous a permis d'observer du photochromisme, pour la première fois, au sein de dérivés ioniques de la *N*-salicylidène aniline. L'étude des différentes structures cristallines, en parallèle avec l'étude des propriétés optiques, nous a permis de mieux comprendre les relations structures-propriétés.

Nous avons donc développé une voie intéressante pour la modélisation des matériaux homogènes obtenus par insertion de diverses molécules invitées au sein de la matrice polymère.

V.3. Perspectives

Notre travail a principalement porté sur l'étude fondamentale des matériaux hybrides et homogènes. Afin de permettre de potentielles applications, des études poussées des effets de la mise en solution des matériaux hybrides sont à envisager. En effet, pour prévoir les modifications de propriétés et l'évolution de celles-ci lors de la mise en œuvre des échantillons, il est important de savoir comment réagissent les matériaux en solution.

Dans les méthodes qui seront utilisées pour la mise en œuvre, nous pouvons notamment penser à la préparation de films, technique souvent utilisée pour la mise en œuvre des échantillons polymériques et la préparation de revêtements. Ces revêtements pourraient être utilisés pour la préparation de dispositifs d'affichage, de sonde ou comme revêtement intelligent dont la couleur et l'intensité de celle-ci seraient dépendante de la température ou de l'exposition de la surface à la lumière. Les matériaux hybrides pourront servir de sondes ou de revêtement photoluminescents alors que les matériaux homogènes permettront la préparation de surfaces thermochromes et/ou photochromes.

Dans le cas des composés photochromes, en complément aux changements et à l'origine des modifications de spectres d'absorption sous l'effet de la lumière ou de l'insertion, d'autres paramètres importants doivent être considérés, tels que la fatigue des cycles photochimiques, l'étude quantitative du changement de coloration, l'étude de la vitesse de transition entre les formes,... D'autres études, notamment l'utilisation de calculs DFT (« Density Functional Theory ») ou la spectroscopie Raman permettront aussi d'identifier les différentes formes entrant en action lors des processus photochimiques, et à terme, d'identifier la forme impliquée dans les modifications des spectres d'absorption dans le cas des matériaux homogènes obtenus par synthèse *in situ*.

Pour les matériaux potentiellement luminescents, des études de rendements quantiques sont nécessaires. La connaissance du rendement quantique donnera une idée de l'efficacité du matériau et de ses applications potentielles. Un matériau présentant un grand rendement quantique sera un signe d'efficacité et un tel composé pourra être utilisé comme sonde. La stabilité des matériaux hybrides, l'évolution de la luminescence avec

l'exposition prolongée du matériau hybride à la température, l'oxygène ou l'humidité sera aussi nécessaire pour déterminer le champ d'application.

En effet, bien que les familles de matériaux hybrides sont déjà diverses et variées, il serait intéressant de travailler avec des molécules différentes mais ayant une charge ou une polarité différente. Nous pouvons notamment penser à utiliser la *N*-salicylidène aniline sans aucune fonctionnalisation. Cette molécule, plane et non-chargée, permettra de valider les constatations et hypothèses faites sur l'origine des interactions et leur impact sur les propriétés de la molécule invitée. La *N*-salicylidène n'entrera pas en interaction ionique avec la matrice polymère et les équilibres *céto-énol* et *cis-trans* seront moins influencés que lors de l'insertion de sulfonate. Par ailleurs, seules les propriétés optiques liées au changement de l'environnement direct de la molécule seront modifiées. Il est fort probable qu'une perte du photochromisme de la *N*-salicylidène aniline soit observée. L'utilisation de cations dérivés de la *N*-salicylidène permettrait d'étudier l'insertion des dérivés salicylidène suivant un autre point de vue. Les cations n'interagiront pas avec la partie ammonium mais avec un des carboxylates porté par la matrice polymère. Avoir un spectre complet de charges différentes possibles au départ d'une même molécule permettra donc de définir l'impact complet de la charge sur l'insertion et les propriétés d'une famille restreinte de molécules.

L'utilisation de complexes inorganiques différents, tels que des complexes de fer à transition de spin, des complexes de ruthénium ou d'euporium portant d'autres ligands (polypyridines fonctionnalisées,...) , voire des complexes inorganiques utilisés en catalyse homogène, permettra de travailler sur d'autres matériaux hybrides possibles et de promouvoir l'une ou l'autre propriétés intéressante (magnétisme, catalyse,...).

La préparation de différents sels, dont notamment l'utilisation des dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate comme contre-ion des complexes de ruthénium afin d'insérer plusieurs propriétés au départ d'une seule molécule invitée. Il serait donc envisageable de préparer un potentiel matériau photochrome ayant des propriétés de luminescence améliorées.

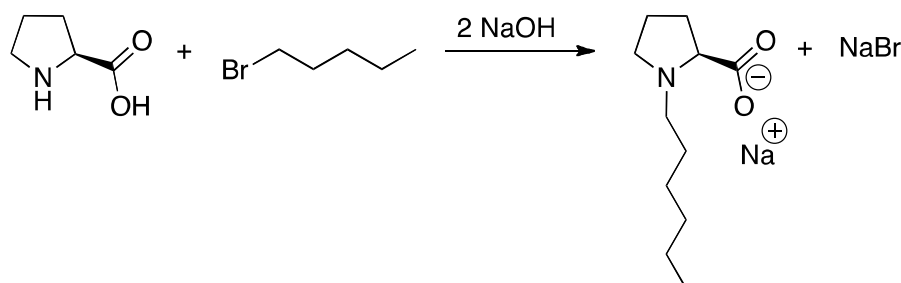


Schéma V.2 : fonctionnalisation de L-proline en 1-hexylproline

Toujours dans un souci de modélisation, de nouvelles molécules modèles peuvent être synthétisées. Ces molécules, basées sur la fonctionnalisation de la proline (**Schéma V.2**), permettraient de simuler, avec plus d'exactitude, l'environnement de la molécule invitée au sein de la matrice polymère. En effet, celles-ci, en plus de posséder une fonction amine, portent une fonction acide carboxylique. La présence de ces deux fonctions s'approche, d'un point de vue physico-chimique, de l'unité monomérique du polymère. Des tests préliminaires ont déjà été entrepris et des signes encourageants prouvent que la synthèse est possible. Ces molécules pourront ensuite être utilisées comme contre-ion de dérivés *N*-salicylidène anilinesulfonate comme ce fut le cas pour les dérivés diallylamine substituées (**Schéma V.3**).

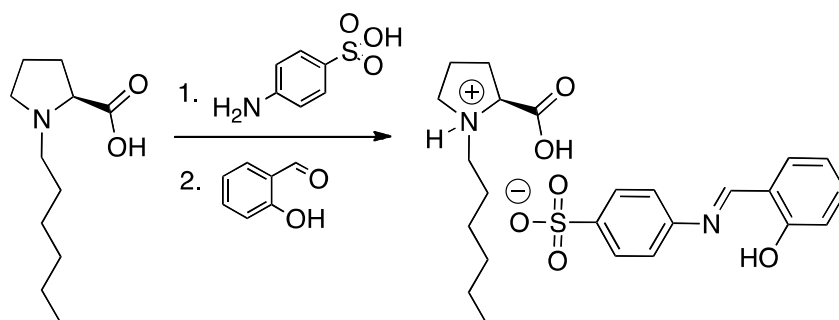


Schéma V.3 : Préparation de sels au départ des dérivés proline

Au départ des monomères diallylamine ou des molécules de proline substituée, la co-cristallisation avec les complexes de ruthénium et d'euprium peut être envisagée afin d'observer l'organisation des chaînes latérales et du complexe par rapport à la chaîne de polymère.

Cette technique de « modélisation » des matériaux hybrides basés sur l'insertion au sein d'un polymère peut aussi être étendue à des polymères différents afin de mieux comprendre les mécanismes d'insertion, l'arrangement des molécules et les interactions mutuelles dans le cas de matériaux non cristallins.

Annexes

A.1. Bibliographie

- 1** P. Gómez-Romero, *Adv. Mater.*, 13, **2010**, 1-12
- 2** P. Gómez-Romero, O. Ayyad, J. Suárez-Guevara, D. Muñoz-Rojas, *J. Solid. State Electrochem.*, 14, **2010**, 1939-1945
- 3** D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 88, **1984**, 5956-5959
- 4** C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing*, Gulf Professional Publishing, **1990**
- 5** J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.*, 18, **1988**, 259-341
- 6** C. Sanchez, F. Ribot, B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 9, **1999**, 35-44
- 7** G. Schottner, W. Grond, L. Kümmerl, D. Haarer, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2, **1994**, 657-660
- 8** E. Zelazowska, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Borczuch-Laczka, K. Cholewa-Kowalska, *Opt. Mater.*, 33, **2011**, 1931-1937
- 9** F. Mammeri, E. Me Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15, **2005**, 3787-3811
- 10** C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 15, **2005**, 3559-3592
- 11** L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 15, **2005**, 3598-3627
- 12** D. Muñoz-Rojas, J. Oró-Solé, O. Ayyad, P. Gómez-Romero, *Small*, 4, **2008**, 1301-1306

- 13 O. Ayyad, D. Muñoz-Rojas, J. Oró-Solé, P. Gómez-Romero, *J. Nanopart. Res.*, 12, **2010**, 337-345
- 14 M. Lira-Cantú, P. Gómez-Romero, *J. Solid State Chem.*, 147, **1999**, 601-608
- 15 P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantú, *Adv. Mater.*, 9, **1997**, 144-147
- 16 M. Clemente-León, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, P. Delhaes, *Langmuir*, 13, **1997**, 2340-2347
- 17 K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3306-3319
- 18 A. B. Descalzo, R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, **2006**, 5924-5948
- 19 E. Delahaye, S. Eylele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *J. Mater. Chem.*, 19, **2009**, 6106-6115
- 20 F. Ribot, D. Veautier, S. Guillaudeu, T. Lalot, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 32, **2004**, 37-41
- 21 L. Nicole, L. Rozes, C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 22, **2010**, 3208-3214
- 22 Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.*, 3, **2011**, 349-358
- 23 C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer, V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 13, **2001**, 3061-3083
- 24 F. Ribot, C. Sanchez, *Comments in Inorganic Chemistry*, 20, **1999**, 327-371
- 25 G. J. de A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Palarin, *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 4096-4138

- 26 K. J. C. van Bommel, A. Friggeri, S. Shinkai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, **2003**, 980-999
- 27 Z. Z. Denchev, N. V. Dencheva, *Polym. Int.*, 57, **2008**, 11-22
- 28 K. E. Lee, I. Khan, N. Morad, T. T. Teng, B. T. Poh, *Polym. Compos.*, 32, **2011**, 1515-1522
- 29 P. Ji, Y. Cao, X. Jie, Q. Yuan, *J. Nat. Gas Chem.*, 19, **2010**, 560-566
- 30 J. A. Asensio, P. Gómez-Romero, *Fuel Cells*, 5, **2005**, 336-343
- 31 N. Bonte, A. Laschewsky, B. Mayer, V. Vermylen, *Macromol. Symp.*, 102, **1996**, 273-280
- 32 N. Bonte, A. Laschewsky, V. Vermylen, *Macromol. Symp.*, 117, **1997**, 195-206
- 33 D. R. Vernon, F. Meng, S. F. Dec, D. L. Williamson, J. A. Turner, A. M. Herring, *J. Power Sources*, 139, **2005**, 141-151
- 34 P. Gómez-Romero, K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantú, N. Casañ-Pastor, *J. Mater. Sci.*, 40, **2005**, 1423-1428
- 35 W. Qi, L. Wu, *Polym. Int.*, 58, **2009**, 1217-1225
- 36 U. Thanganathan, D. Dixon, S. L. Ghatty, B. Rambabu, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 37, **2012**, 17180-17190
- 37 S. Günes, N. S. Sariciftci, *Inorg. Chim. Acta*, 361, **2008**, 581-588
- 38 T. He, J. Yao, *Prog. Mater. Sci.*, 51, **2006**, 810-879
- 39 Y. Xia, H. Zhang, J. Ouyang, *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 9740-9747
- 40 P. Bollini, S. A. Didas, C. W. Jones, *J. Mater. Chem.*, 21, **2011**, 15100-15120

- 41 R. Eguchi, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C*, 116, **2012**, 16105-16110
- 42 Z. Lin, R. Zou, J. Liang, W. Xia, D. Xia, Y. Wang, J. Lin, T. Hu, Q. Chen, X. Wang, Y. Zhao, A. K. Burrell, *J. Mater. Chem.*, 22, **2012**, 7813-7818
- 43 L. Guo, B. Yan, Y. Li, *Photochem. Photobiol.*, 86, **2010**, 813-820
- 44 K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 2277-2289
- 45 K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 109, **2009**, 4283-4374
- 46 A. O’Riordan, E. O’Connor, S. Moynihan, X. Llinares, R. Van Deun, P. Fias, P. Nockemann, K. Binnemans, G. Redmond, *Thin Solid Films*, 491, **2005**, 264-269
- 47 G. Tamulaitis, P. Duchovskis, Z. Bliznikas, K. Breivė, R. Ulinskaitė, A. Brazaitytė, A. Novičkovas, A. Žukauskas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38, **2005**, 3182-3187
- 48 S. K. Singh, A. K. Singh, S. B. Rai¹, *Nanotechnology*, 22, **2011**, 275703
- 49 S. Marchionna, F. Meinardi, M. Acciarri, S. Binetti, A. Papagni, S. Pizzini, V. Malatesta, R. Tubino, *J. Lumin.*, 118, **2006**, 325-329
- 50 R. Reisfeld, J. M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, M. Zelner, *Mater. Lett.*, 45, **2000**, 154-156
- 51 B. Farin, C. Swalus, M. Devillers, E. M. Gaigneaux, *Catal. Today*, 203, **2013**, 24-31
- 52 C. Swalus, B. Farin, F. Gillard, M. Devillers, E. M. Gaigneaux, *Catal. Commun.*, 37, **2013**, 80-84

- 53 F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky, *Macromol. J. Mater. Chem.*, 14, **2004**, 3421-3426
- 54 T. Hamaide, M. Gnambodoe, A. Guyot, *Polymer*, 31, **1990**, 286-294
- 55 Y.-L. Zheng, M. Galin, J.-C. Galin, *Polymer*, 29, **1988**, 724-730
- 56 P. Köberle, A. Laschewsky, *Macromol. Symp.*, 88, **1994**, 165-175
- 57 S.-W. Hu, S.-B. Fang, *Macromol. Rapid. Commun.*, 19, **1998**, 539-542
- 58 P. Köberle, A. Laschewsky, B. Mayer, V. Vermeylen, *Macromolecules*, 27, **1994**, 2165-2173
- 59 N. Deligne, D. Bayot, M. Degand, M. Devillers, *J. Solid State Chem.*, 180, **2007**, 2026-2033
- 60 F. Rullens, M. Devillers, A. Laschewsky, *Macromol. Chem. Phys.*, 205, **2004**, 1155-1166
- 61 E. Hadjoudis, *Molecular Engineering*, 5, **1995**, 301-337
- 62 T. Fujiwara, J. Harada, K. Ogawa, *J. Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 4035-4038
- 63 J. A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1817-1846
- 64 C. Baleizão, H. Garcia, *Chem. Rev.*, 106, **2006**, 3987-4043
- 65 R. K. Parashar, R. C. Sharma, *Inorg. Chim. Acta*, 151, **1988**, 201-208
- 66 Z. Cimmerman, R. C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, *Anal Chim. Acta*, 343, **1997**, 145-153
- 67 S. Kawata, Y. Kawata, *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1777-1788
- 68 C. Bechinger, S. Ferrere, A. Zaban, J. Sprague, B. A. Gregg, *Nature*, 383, **1996**, 608-610

- 69** F. D. Jochum, P. Theato, *Macromolecules*, **42**, **2009**, 5941-5945
- 70** E. Hadjoudis, I. M. Mavridis, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, **2004**, 579-588
- 71** E. Hadjoudis, J. Argyroglou, E. Lambi, I. Moustakali-Mavridis, *Molecular Engineering*, **1**, **1991**, 67-74
- 72** K. Johmoto, T. Ishida, A. Sekine, H. Uekusa, Y. Ohashi, *Acta Crystallogr. B*, **68**, **2012**, 297-304
- 73** E. Hadjoudis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, **246**, **1994**, 127-134
- 74** F. Arod, P. Pattison, K. J. Schenk, G. Chapuis, *Cryst. Growth. Des.*, **7**, **2007**, 1679-1685
- 75** I. Casades, M. Àlvaro, H. Garcìa, M. N. Pillai, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2074-2079
- 76** F. Robert, A. D. Naik, B. Tinant, R. Robiette, Y. Garcia, *Chem. Eur. J.*, **15**, **2009**, 4327-4342
- 77** F. Robert, P.-L. Jacquemin, B. Tinant, Y. Garcia, *CrystEngComm*, **14**, **2012**, 4396-4406
- 78** D. P. Rillema, D. S. Jones, H. A. Levy, *Chem. Comm.*, **19**, **1979**, 849-851
- 79** C. Daul, E. J. Baerends, P. Vernoijs, *Inorg. Chem.* **33**, **1994**, 3538-3543
- 80** M.L. Stone, G.A. Crosby, *Chem. Phys. Lett.*, **79**, **1981**, 169-173
- 81** S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top Curr. Chem.*, **280**, **2007**, 117-214
- 82** V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, *Chem. Rev.*, **96**, **1996**, 759-833
- 83** F. G. Bao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, **2000**, 7426-4727
- 84** V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, **211**, **2001**, 97-115

- 85** H. L. Handl, R. J. Gillies, *Life Sci.*, 77, **2005**, 361-371
- 86** M. Montalti, L. Prodi, N. Zaccheroni, L. Charbonnière, L. Douce, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 12694-12695
- 87** J. P. Cross, A. Dadabhoy, P. G. Sammes, *J. Lumin*, 110, **2004**, 113-124
- 88** C. R. De Silva, F. Li, C. Huang, Z. Zheng, *Thin Solid Films*, 517, **2008**, 957-962
- 89** S. A. Cotton, O. E. Noy, F. Liesener, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta*, 344, **2003**, 37-42
- 90** J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, **2006**, Springer
- 91** K. Nassau, "The physics and chemistry of color", 2nd ed., Wiley, New York, **2001**
- 92** G. H. Brown, "Photochromism", Wiley, New York, **1971**
- 93** H. Bouas-Laurent, H. Durr, *Pure appl. Chem.*, 73, **2001**, 639-665
- 94** H. Durr, H. Bouas-Laurent, "Photochromism: Molecules and systems", Elsevier, Amsterdam, **2003**
- 95** J. C. Crano, R. J. Guglielmetti, "Organic photochromic and thermochromic compounds", Plenum, **1998**
- 96** S. Samanta, J. Locklin, *Langmuir*, 24, **2008**, 9558-9565
- 97** E.-M. Lee, S.-Y. Y.-A Son, S.-H. Kim, *Spectrochim. Acta A*, 86, **2012**, 600-604
- 98** V. I. Minkin, *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 2751-2776
- 99** T. Nakanishi, Y. Hirai, M. Kojima, H. Yabu, M. Shimomura, *J. Mater. Chem.*, 20, **2010**, 6741-6745

- 100** L. Zhu, M.-Q. Zhu, J. K. Hurst, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, **2005**, 8968-8970
- 101** Y. Garcia, F. Robert, A. D. Naik, G. Zhou, B. Tinant, K. Robeyns, S. Michotte, L. Piraux, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, **2011**, 15850-15853
- 102** D. Safin, K. Robeyns, Y. Garcia, *RSC Adv.*, **2**, **2012**, 11379-11388
- 103** D. Safin, K. Robeyns, Y. Garcia, *CrystEngComm*, **14**, **2012**, 5523-5529
- 104** D. Safin, Y. Garcia, *RSC Adv.*, **3**, **2013**, 6466-6471
- 105** K. Amimoto, T. Kawato, *J. Photochem. Photobiol. C*, **6**, **2005**, 207-226
- 106** M. Sliwa, P. Naumov, H.-J. Choi, Q.-T. Nguyen, B. Debus, S. Delbaere, C. Ruckebush, *ChemPhysChem*, **12**, **2011**, 1669-1672
- 107** T. Haneda, M. Kawano, T. Kojima, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, **2007**, 6643-6645
- 108** E. Hadjoudis, A. B. Bourlinos, D. Petridis, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **42**, **2002**, 275-279
- 109** E. Hadjoudis, V. Verganelakis, C. Trapalis, G. Kordas, *Mol. Eng.*, **8**, **1999**, 459-469
- 110** M. Gil, M. Ziòlek, J. A. Organero, A. Douhal, *J. Phys. Chem. C*, **114**, **2010**, 9554-9562
- 111** M. Ziòlek, I. Sobczak, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **63**, **2008**, 211-218
- 112** E. N. Hockert, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem.*, **67**, **1977**, 5189-5192
- 113** Z. A. Dreger, H. G. Drickamer, *Chem. Phys. Lett.*, **179**, **1991**, 199-203

- 114** F. Robert, A. D. Naik, Y. Garcia, *J. Phys. : Conf. Ser.*, 217, **2010**, 012031
- 115** F. Robert, A. D. Naik, B. Tinant, Y. Garcia, *Inorg. Chim. Acta*, 380, **2012**, 104-113
- 116** Y. Sahin, K. Pekmez, A. Yildiz, *Synthetic Met.*, 129, **2002**, 107-115
- 117** Y. Sahin, K. Pekmez, A. Yildiz, *Synthetic Met.*, 131, **2002**, 7-14
- 118** M. Trchová, I. Sedenková, E. Tobolková, J. Stejskal, *Polym. Degrad. Stabil.*, 86, **2004**, 179-185
- 119** F. Mili, E. Hadjoudis, J. Seliger, *J. Mol. Struct.*, 177, **1988**, 191-197
- 120** E. Hadjoudis, J. Argyroglou, E. Lambi, I. Moustakali-Mavridis, *Molecular Engineering*, 1, **1991**, 67-74
- 121** L. Z. Zhang, Y. Xiong, P. Cheng, G.-Q. Tang, D.-Z. Liao, *Chem. Phys. Lett.*, 358, **2002**, 278-283
- 122** M. Ziólek, G. Burdzinski, A. Douhal, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 11, **2012**, 1389-1400
- 123** X.R. Wang, J. Lu, D. Yan, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Phys. Lett.*, 493, **2010**, 333-339
- 124** A. Ohshima, A. Momotake, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. A*, 162, **2004**, 473-479
- 125** V. Vargas, *J. Phys. Chem. A*, 108, **2004**, 281-288
- 126** V. Vargas, L. Amigo, *J. Chem. Soc.*, 2, **2001**, 1124-1129

- 127** M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, L. Poisson , A. Idrissi, S. Aloïse, L. Potier, J. Dubois, O. Poizat, G. Buntinx, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **9**, **2010**, 661-669
- 128** P. Guionneau, C. Brigouleix, Y. Barrans, A. E. Goeta, J.-F. Létard, J. A. K. Howard, J. Gaultier, D. Chasseau, *C.R. Acad. Sci. Paris Chimie*, **4**, **2001**, 161-171
- 129** F. Robert, A. D. Naik, F. Hidarani B. Tinant, R. Robiette, J. Wouters, Y. Garcia, *Eur. J. Org. Chem*, **4**, **2010**, 621-637
- 130** E. Hadjoudis, S. D. Chatziefthimiou, I. M. Mavridis, *Curr. Org. Chem.*, **13**, **2009**, 269-286
- 131** <http://www.molinspiration.com/>
- 132** P.-L. Jacquemin, K. Robeyns, M. Devillers, Y. Garcia, *Chem. Commun.*, **50**, **2014**, 649-651
- 133** P.-L. Jacquemin, Y. Garcia, M. Devillers, *J. Mater. Chem. C*, **2**, **2014**, 1815-1822
- 134** K. A. McGee, D. J. Velkamp, B. J. Marquardt, K. R. Mann, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, **2007**, 15092-15093
- 135** J. Breu, A. J. Stoll, *Acta Cryst. C.*, **52**, **1996**, 1174-1177
- 136** K. Lashargi, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, *Acta Cryst. C*, **55**, **1999**, 64-67
- 137** I. M. Dixon, E. Lebon, P. Sutra. A. Igau, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, **2009**, 1621-1634
- 138** G. K. Anderson, R. J. Cross, D. S. Rycroft, *J. Chem. Res. (S)*, **1979**, 120

- 139** F. G. Gao, J. B. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 7426-7427
- 140** M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 6841-6851
- 141** M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 42, **2009**, 1788-1798
- 142** S. Fantacci, F. De Angelis, *Coord. Chem. Rev.*, 255, **2011**, 2704-2726
- 143** R. C. Yeates, S. M. Kuznicki, L. B. Lloyd, E. M. Eyring, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1981, 2355-2358
- 144** H. Chao, L.-N. Ji, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 3, **2005**, 15-28
- 145** B. Sun, Y.-C. Wang, C. Qian, J. Chu, S.-M. Liang, H. Chao, L.-N. Ji, *J. Mol. Struct.*, 963, **2010**, 153-159
- 146** J. Bai, H. Wei, B. Li, L. Song, L. Fang, Z. Lv, W. Zhou, E. Wang, *Chem. Asian J.*, 3, 2008, 1935-1941
- 147** V. Tsaryuk, V. Zolini, J. Legendziewicz, R. Szotask, P. Gawryszewska, *J. Alloys Compd.* 380, **2004**, 418-425
- 148** N. J. Xiang, L. M. Leung, S. K. So, J. Wang, Q. Su, M. L. Gong, *Mat. Lett.*, 60, **2006**, 2909-2913
- 149** R. Moleski, E. Stathatos, V. Bekiari, P. Lianos, *Thin Solid Films*, 416, **2002**, 279-283
- 150** B. Li, Q.-Y. Chen, Y.-C. Wang, J. Huang, Y. Li, *J. Lumin.*, 130, **2010**, 2413-2417
- 151** Z. Xiao, *J. Lumin.*, 130, **2010**, 1060-1066
- 152** J. A. Broomhead, C. G. Young, *Inorg. Syn.*, 28, **1990**, 338-340

- 153** I. P. Evans, A. Spencer, G. Wilkinson, *Dalton Trans.*, **1973**, 204-209
- 154** E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *Inorg. Chem.* **27**, 1988, 4099-4106
- 155** X. Xiao, J. Sakamoto, M. Tanabe, S. Yamazaki, S. Yamabe, T. Matsumura-Inoue, *J. Electroanal. Chem.*, **527**, **2002**, 33-40
- 156** R. Reisfeld, C. K. Jørgensen, *Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses*, **1992**, Springer Berlin Heidelberg
- 157** J. Van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, **1976**, 4853-4858
- 158** E. Krausz, *J. Lumin.*, **42**, **1988**, 283-293
- 159** J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, **1971**, 2841-2847
- 160** Y. Hass, G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **75**, **1971**, 3677-3681
- 161** Y. Hass, G. Stein, *J. Phys. Chem.*, **75**, **1971**, 3668-3677
- 162** D. C. Lai, B. Dunn, J. Zink, *Inorg. Chem.* **35**, **1996**, 2152-2154
- 163** K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 2009, 4283-4374
- 164** C. Daiguebonne, N. Kerbellec, O. Guillou, J. C. Bünzli, F. Gummy, L. Catala, T. Mallah, N. Audrebrand, Y. Gerault, K. Bernot, G. Clavez, *Inorg. Chem.*, **47**, **2008**, 3700-3708
- 165** D. Zhao, W. P. Qin, C. F. Wu, G. S. Qin, J. S. Zhang, S. Z. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, **403**, **2005**, 129-134
- 166** D. Zhao, W. P. Qin, C. F. Wu, G. S. Qin, J. S. Zhang, S. Z. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, **2004**, 400-405

- 167** D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B*, **108**, **2004**, 19109-19113
- 168** P. Kubelka, F. Munk, *Zeits. F. Techn. Physik.*, **12**, **1931**, 593-601
- 169** A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Dalton Trans.*, **2008**, 2136-2143
- 170** W. Cao, J. P. Ferrance, J. Demas, J. P. Landers, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, **2006**, 7572-7578
- 171** L. Bijere, B. Elias, J.-P. Souchard, E. Gicquel, C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, P. Vicendo, *Biochemistry*, **45**, **2006**, 6160-6169
- 172** R. Q. Albuquerque, Z. Popovic, L. De Cola, G. Calzaferri, *ChemPhysChem*, **7**, **2006**, 1050-1053
- 173** B. König, H. Zieg, M. Nirntzb, L. De Cola, V. Balzani, *Chem. Ber./Recueil*, **130**, **1997**, 529-533
- 174** P. J. Vallett, N. H. Damrauer, *J. Phys. Chem. A.*, **117**, **2013**, 6489-6507
- 175** M. Duati, S. Tasca, F. C. Lynch, H. Bolner, J. G. Vos, S. Stagni, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **42**, **2003**, 8377-8384
- 176** F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage, J.-P. Collin, *Chem. Commun.*, **1998**, 2333-2334
- 177** M. Heller, U. S. Schubert, *J. Org. Chem.*, **67**, **2002**, 8269-8272
- 178** H. Hofmeier, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, **2004**, 373-399
- 179** M. Sliwa, N. Mouton, C. Ruckebusch, S. Aloïse, O. Poizat, G. Buntix, R. Métivier, K. Nakatani, H. Masuhara, T. Asahi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, **2009**, 11959-11968

180 S. Mitra, N. Tamai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, **2003**, 4647-4652

181 T. Asahi, H. Masuhara, K. Nakatani, M. Sliwa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 431, **2005**, 241-248

182 J. Harada, K. Ogawa, *Cryst Growth Des.*, 14, **2014**, 5182-5188

A.2. Techniques d'analyses

2.1. Analyse élémentaire

Toutes les analyses élémentaires ont été effectuées par Medac LTP. Cette technique a été utilisée principalement pour la caractérisation des différentes molécules invitées et la vérification de leur pureté.

2.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées pour déterminer la quantité de solvant au sein des molécules invitées préparées et des polymères. La détermination de cette quantité de solvant a permis de calculer avec précision les rapports de masses lors de la préparation de mélanges homogènes et des matériaux hybrides. Cette technique a aussi été utilisée pour déterminer la température de dégradation des sels formés au départ de *N*-salicylidène anilinesulfonate et des diallylamine substituées. Les mesures ont été faites sur un instrument « SDT 2960 simultaneous DSC+TGA ». Les mesures d'hydratation ont été faites grâce à des gradients de température allant de 20 à 150°C sous air. Les dégradations ont été mesurées en augmentant progressivement la température jusqu'à la dégradation complète du produit.

2.3. Analyses RMN

L'étude par RMN du proton (^1H RMN) et du carbone (^{13}C RMN) a été effectuée en utilisant un appareil Bruker 300 Ultrashield. La spectroscopie RMN a été utilisée dans la caractérisation des différents sels dérivés de la *N*-salicylidène anilinesulfonate.

2.4. Diffraction des rayons X sur poudres (DRXP)

Tous les composés ont été étudiés par diffraction des rayons X sur poudre au sein d'un diffractomètre Siemens D5000 avec cathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} =$

1,5418 Å) par la géométrie de Bragg-Brentano. Deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour les mesures : la première a permis l'étude des diffractogrammes aux petits angles ($2\theta = 1^\circ$ à 10°) et a été effectuée en fixant la fenêtre de l'irradiation, permettant ainsi des signaux de plus grande intensité ; la deuxième méthode permet l'étude aux plus grands angles ($2\theta = 10^\circ$ à 50°) avec fenêtre d'irradiation variable.

La diffraction des rayons X sur poudres a été utilisée pour déterminer la limite d'insertion au sein des polymères. Cette technique, grâce à la loi de Bragg, permet aussi de déterminer les distances relatives aux différents pics de diffraction et notamment permet de calculer la distance interchaîne du polymère.

La loi de Bragg correspond à $n\lambda = 2d\sin(\theta)$ où $\lambda = 1,5418 \text{ Å}$ et n correspond à l'ordre de réflexion

2.5. Diffraction des rayons X sur monocristaux

Les différentes structures cristallographiques du chapitre III ont été obtenues en collectant les données « rayons X » sur une plaque MAR345 avec des radiations Mo-K α (miroirs Xenocs fox3D) obtenus par une cathode tournante Rigaku UltraX. Les réflexions des images ont été indexées et intégrées grâce à CrysalisPro (Agilent Technologies). Les données ont été mises à l'échelle et corrigées pour l'absorption par la procédure « Scale3 abspack ». Les structures ont été résolues par les méthodes directes par SHELXS-97 et raffinées en utilisant SHELXL-97. Les hydrogènes ont été placés aux positions calculées et raffinées en tenant compte de l'atome parent.

2.6. Calcul des volumes des différentes molécules

Les volumes moléculaires ont été calculés grâce à l'outil de calcul de volumes de Molinspiration Cheminformatics. Les volumes sont déduits grâce à une base de données contenant les volumes réels d'une bibliothèque de 12000 fragments. Les volumes sont ensuite déduits par une méthode semi-empirique (AM1) et exprimés en Å³.

2.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Toutes les mesures en spectroscopie infrarouge ont été réalisées à l'état solide grâce à des pastilles de KBr. Les mesures ont été faites en transmittance sur un spectrophotomètre Shimadzu FT-IR-8400S et sur un spectrophotomètre Equinox 55 de Bruker. La fenêtre de nombre d'onde étudiée est située entre 400 à 4000 cm⁻¹.

2.8. Spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (DRS)

Les mesures en réflectance diffuse ont été réalisées grâce à un spectrophotomètre Varian Cary 5E UV-Vis-NIR entre 200 et 800 nm avec une vitesse de balayage de 0,5 nm/s. Les résultats sont présentés suivant la fonction de Kubelka-Munk F(R). La référence pour les mesures est une surface de PTFE. Les échantillons ont été placés dans le porte-échantillon sous forme de poudres.

La formule de l'équation de Kubelka-Munk est donnée comme suit :

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{k}{s}$$

Équation A.1 : équation de Kubelka-Munk [168]

Où R est la réflectance absolue, k est le coefficient d'absorption molaire et s le coefficient de réflexion.

2.9. Irradiation lumineuse

Une lampe LOT-ORIEL de 200W au mercure à arc sous haute pression (LSN261) a été utilisée pour l'irradiation lumineuse des échantillons. Des filtres de 365 ± 5 ($T_{\text{Max}} = 26\%$), 450 ± 10 ($T_{\text{Max}} = 58\%$) et 546 ± 5 ($T_{\text{Max}} = 64\%$) nm ont été utilisés pour les différents tests (Références des filtres : 365FS10-50, 450FS10-50, 546FS10-50 respectivement).

L'irradiation lumineuse a été effectuée dans une pièce où la pollution lumineuse est minimisée au maximum et à proximité des appareils de spectroscopie pour réduire le temps écoulé entre l'irradiation et la mesure.

2.10. Détermination de la constante de relaxation pour les relaxations thermiques des composés photochromes

Toutes les équations de relaxation ont été obtenues sur base d'une exponentielle décroissante de premier ordre :

$$F(R)_t = F(R)_0 * \exp\left(\frac{-k}{t}\right)$$

Équation A.2 : formule utilisée pour la relaxation thermique des composés photochromes

Origin Pro 8 a été utilisé pour la manipulation des données et l'obtention des différentes constantes k .

2.11. Fluorimétrie en phase solide

La fluorimétrie en phase solide a pu être étudiée grâce à un spectrophotomètre Fluorolog de chez Horiba Jobin Yvon.

Les mesures d'émission ont d'abord été prises sur les molécules invitées en fonction de l'allure des spectres DRS. Les spectres d'excitation ont ensuite été mesurés sur base des spectres d'émissions. Les différentes séries de

matériaux ont ensuite été analysées en respectant les mêmes longueurs d'onde d'émission et d'excitation utilisés pour les molécules invitées correspondantes. Le voltage du détecteur est le même pour toutes les mesures afin de faciliter la comparaison directe des résultats.

A.3. Synthèse du polymère CopoC₆H

Tous les polymères et monomères ont été préparé par Ronald Lasselin.

3.1. Synthèse du monomère diallylhexylamine (**MonoC₆H**)

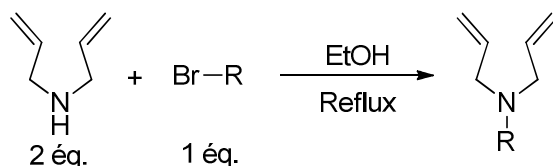


Schéma A.1 : synthèse générale des monomères diallylamine

100 g (1,3 mol) de diallylamine et 84,95 g (0,515 mol) de 1-bromohexane sont dissous dans 50 mL d'EtOH. Le mélange est chauffé à reflux durant 12 heures sous atmosphère inerte. Le solvant est ensuite évaporé et le produit brut est repris dans 200 mL d'AcOEt pour faire précipiter l'excès de diallylamine. Le filtrat est ensuite récolté et le solvant est évaporé sous vide. L'huile brune résultante est ensuite purifiée par distillation sous basse pression à 70°C. Une huile incolore est ensuite récupérée.

Rendement : 97% ; ¹H RMN (300 Mhz, CDCl₃, ppm) : 5,83 (m, 2H), 5,18-5,09 (m, 4H), 3,07 (d, 4H), 2,41 (t, 2H), 1,44 à 1,27 (m, 8H), 0,88 (t, 3H) ; ¹³C RMN (75 Mhz, CDCl₃, ppm) : 135,9, 117,2, 56,8, 53,4, 31,8, 27,2, 26,9, 22,6, 14,0.

La synthèse des autres monomères a été effectuée en utilisant les bromoalcanes correspondant et en adaptant les masses pour respecter la stoechiométrie de la réaction.

3.2. Synthèse du polymère **CopoC₆H**

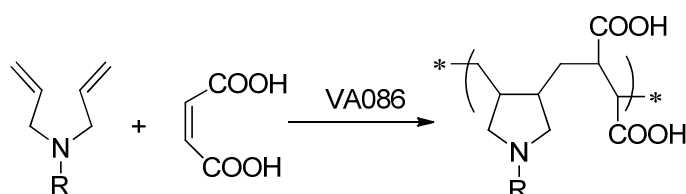


Schéma A.2 : synthèse générale des copolymères

50g (0,28 mol) de **MonoC₆** sont dissous dans une solution contenant 50% en masse d'acide maléique (32g, 0,28 mol). 3,18g (0,01 mol) d'initiateur radicalaire VA086 sont rajouté au mélange et la solution est dégazée par passage d'azote durant 4 heures. Le mélange est ensuite porté à 75°C et l'agitation est maintenue 48 heures.

3.2.1. Purification

3.2.1.1. Préparation du polymère sous forme sodique

La solution est refroidie à température ambiante et le produit brut est précipité par addition de 1L acétone. Le solvant est ensuite évaporé à sec et le produit brut est dissout dans une solution de NaOH à pH = 12. La solution est ensuite passée en dialyse dans une membrane cellulose-ester (2000 Daltons) pendant 10 jours. Le produit est ensuite dialysé, à nouveau pendant 10 jours, dans de l'eau filtrée par un dispositif Milli-Q à pH = 5. La solution est ensuite lyophilisée et le polymère sous forme sodique est récupéré.

3.2.1.2. Préparation du polymère sous forme acide

10g de la forme sodique sont solubilisés dans 100 mL d'eau (Milli-Q). De la résine échangeuse d'ion de type Amberlite IR120H⁺ est ajoutée provoquant la précipitation du polymère. Le mélange est ensuite agité pendant 4 heures et la suspension de polymère est récoltée par décantation. Tout le polymère

est récolté par des lavages successifs à l'eau (Milli-Q). La suspension est ensuite lyophilisée et le polymère est obtenu sous forme de poudre blanche.

Les autres polymères (**CopoC₁₂H** et **CopoC₁₈H**) ont été synthétisés suivant un mode opératoire similaire en ajustant la polarité du solvant.

A.4. Liste des publications (2009-2014) :

« Self assembly of asymmetrical tetranuclear Cu(II) [2x2] grid-like complexes and of a dinuclear Ni(II) complex from pyridyl-phenol Schiff base ligands »

François Robert, Bernard Tinant, Rodolphe Clérac, Pierre-Loïc Jacquemin, Yann Garcia, *Polyhedron*, 29, **2010**, 2739-2746

« Trans-keto* form detection in non photochromic N-salicylidene aminomethylpyridines »

François Robert, Pierre-Loïc Jacquemin, Bernard Tinant, Yann Garcia, *CrystEngComm*, 14, **2012**, 4396-4406

« Reversible photochromism of an N-salicylidene aniline anion »

Pierre-Loïc Jacquemin, Koen Robeyns, Michel Devillers, Yann Garcia, *Chemical Communications*, 50, **2014**, 649-651 + Back Cover Page

« Blends made from N-salicylidene anilinesulfonate derivatives and a polyampholyte matrix : in situ synthesis vs. solution mixing »

Pierre-Loïc Jacquemin, Yann Garcia, Michel Devillers, *Journal of Material Chemistry C*, 2, **2014**, 1815-1822

« Photochromism emergence in *N*-salicylidene *para*-aminobenzenesulfonate diallylammonium salts »

Pierre-Loïc Jacquemin, Koen Robeyns, Michel Devillers, Yann Garcia, **2014** *Soumise*

A.5. Liste des présentations (2009-2014)

« Unexpected *trans*-keto* form emission in non-photochromic *N*-salicylidene aniline derivatives : towards a better understanding of chromotropism »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Robert, Bernard Tinant, Anil Naik, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre de Molmat 2010 (Montpellier, France)

« Unexpected *trans*-keto* form emission in *N*-salicylidene aminomethylpyridine derivatives »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Robert, Anil Naik, Bernard Tinant, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre du 6th Belgian Crystallography Symposium (2010) (Bruxelles, Belgique)

« New hybrid materials obtained by insertion of anionic *N*-salicylidene aniline derivatives inside a polyampholytic matrix »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Arseneault-Hubert, Yann Garcia, Michel Devillers

Présentation de poster dans le cadre de Hybrid Materials 2011 (Strasbourg, France)

« Hybrid materials obtained by the insertion of anionic *N*-salicylidene aniline derivatives inside a polyampholytic matrix »

Pierre-Loïc Jacquemin, Yann Garcia, Michel Devillers

Présentation de poster dans le cadre du PhD Student Day 2011 (Louvain-la-Neuve, Belgique)

« Hybrid materials obtained by the insertion of an Iron (II) switchable complex inside an organic polyampholytic matrix »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Arsenault-Hubert, Yann Garcia, Michel Devillers

Présentation de poster dans le cadre de l'International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN) 2011 (Namur, Belgique)

« Functionalization of *N*-salicylidene aniline derivatives: towards photoswitchable coordination compounds »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Robert, Anil D. Naik, Bernard Tinant, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre de l'International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN) 2011 (Namur, Belgique)

« Understanding hybrid polymeric materials with *n*-salicylidene derivatives: a model approach »

Pierre-Loïc Jacquemin, Michel Devillers, Yann, Garcia

Présentation orale dans le cadre du PhD Student Day 2012 (Louvain-la-Neuve, Belgique)

« A model approach for the understanding of hybrid materials with *N*-salicylidene aniline derivatives »

Pierre-Loïc Jacquemin, Michel Devillers, Yann Garcia

Présentation orale dans le cadre de l'EDT-Chim 2012 (Louvain-la-Neuve, Belgique)

« Trans-keto* form emission in non photochromic *N*-salicylidene aniline derivatives »

Pierre-Loïc Jacquemin, François Robert, Bernard Tinant, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre du 27th European Crystallography Meeting (2012) (Bergen, Norvège)

« Understanding hybrid polymeric materials with *N*-salicylidene aniline derivatives: a structural approach »

Pierre-Loïc Jacquemin, Koen Robeyns, Yann Garcia, Michel Devillers

Présentation de poster dans le cadre du 27th European Crystallography Meeting (2012) (Bergen, Norvège)

« Structure-optical properties relationship in *N*-salicylidene 4-anilinesulfonate salts: inducing photochromism by changing the cation »

Pierre-Loïc Jacquemin, Michel Devillers, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre du PhD Student Day 2013 (Louvain-la-Neuve, Belgique)

« Modulation of structural-optical properties relationships: a way to induce photochromism in *N*-salicylidene 4 anilinesulfonate salts »

Pierre-Loïc Jacquemin^{*}, Koen Robeyns, Michel Devillers, Yann Garcia

Présentation de poster dans le cadre de l'International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials (ACIN) 2013 (Namur, Belgique)