



**HAL**  
open science

## Design de matériaux organiques électro-photo modulables

Jérémy Malinge

► **To cite this version:**

Jérémy Malinge. Design de matériaux organiques électro-photo modulables. Autre. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2012. Français. NNT : 2012DENS0057 . tel-00803182

**HAL Id: tel-00803182**

**<https://theses.hal.science/tel-00803182>**

Submitted on 21 Mar 2013

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

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

**ENSC-(n° d'ordre)**

**THESE DE DOCTORAT  
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur MALINGE Jérémy

**pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Domaine :  
CHIMIE

**Sujet de la thèse :**

**Design de matériaux organiques électro-photo modulables**

Thèse présentée et soutenue à Cachan le 2 Novembre 2012 devant le jury composé de :

Olivier Tillement	Professeur	Président du jury
André-Jean Attias	Professeur	Rapporteur
Albert Manfred Brouwer	Professeur	Rapporteur
Eléna Ishow	Professeure	Examinatrice
Laurent Legrand	Maître de conférence	Examinateur
Clémence Allain	Chargée de recherches	Encadrant de thèse
Pierre Audebert	Professeur	Directeur de thèse

Laboratoire de Photophysique et Photochimie  
Supramoléculaire et Macromoléculaire

ENS CACHAN/CNRS/UMR 8531  
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

*« Les utopies apparaissent comme bien plus réalisables qu'on ne le croyait autrefois. Et nous nous trouvons actuellement devant une question bien autrement angoissante : comment éviter leur réalisation définitive ? ...*

*Les utopies sont réalisables. La vie marche vers les utopies. Et peut-être un siècle nouveau commence-t-il, un siècle où les intellectuels et la classe cultivée rêveront aux moyens d'éviter les utopies et de retourner à une société non utopique moins parfaite et plus libre. »*

Nicolas BERDIAEFF

# Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au laboratoire de Photophysique Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM) de l'ENS de Cachan. Je tiens tout d'abord à remercier le *Professeur Keitaro Nakatani* pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire à l'automne 2009.

Je remercie chaleureusement M. *André-Jean Attias* (Professeur à l'université Paris VI) ainsi que M. *Fred Brouwer* (Professeur à l'université d'Amsterdam) pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ces travaux de thèse en qualité de rapporteurs.

Je tiens également à remercier M. *Olivier Tillement* (Professeur à l'université Lyon I), M. *Laurent Legrand* (Maître de Conférences à l'université Paris VI) ainsi que Mlle Eléna Ishow (Professeure à l'université de Nantes) pour avoir participé à mon jury de thèse.

Je remercie Pierre Audebert à deux titres. Tout d'abord pour m'avoir permis de prendre contact avec le PPSM, lors de notre première rencontre dans un couloir de l'université de Floride. Cette discussion informelle entre deux bureaux m'a donné l'opportunité de rejoindre l'ENS de Cachan. Ensuite, je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche en septembre 2010.

Je tiens à remercier Eléna Ishow pour notre année de collaboration lors de mes premiers pas en thèse. Même si les projets commencés gardent un goût d'inachevé, elle a su me communiquer sa passion intense pour la photophysique.

Je tiens à remercier en toute amitié Clémence Allain de m'avoir conseillé et encadré tout au long de la thèse. Sa confiance, son soutien et son enthousiasme ont permis de mener un travail riche et passionnant. Je suis reconnaissant pour ces deux années passées avec toi dans la bonne humeur sur un sujet nouveau à la fois pour toi et pour moi ! C'est en toute sincérité que je te remercie pour ton encadrement, ta patience et ton ouverture d'esprit qui ont fait de ce projet une expérience très enrichissante.

Je remercie tous les membres du PPSM. Réputé pour son excellente ambiance de travail, le PPSM est en fait une grande famille ! Les patriarches (non pas en termes d'âge mais plutôt de sagesse) de la famille, M. Jacques Delaire et Keitaro, veillent au grain sur le bon fonctionnement de la famille, en transmettant leur savoir et rigueur scientifique ainsi que leur bonne humeur. Ils sont aidés en cela par les parents administratifs que sont Andrée et Christian (avec en maman intérimaire, Amal) qui s'assurent que les ordres de mission sont correctement remplis, les commandes dûment complétés (avec la nomenclature, et tout...) et le ti-punch savamment dosé ! Sans eux, la famille ne tournerait certainement pas si rond !

Viennent ensuite les grands oncles et les grandes tantes... Johane, grande spécialiste du sucre de Cachan, elle est aussi à la tête d'un groupe protecteur de synthèse organique. Robert, photophysicien atypique, il règne en maître incontesté de la décomposition en éléments simples de ce qui se révèle bien souvent très compliqué ! Pierre, grand pourvoyeur en foie gras du laboratoire, il dirige activement depuis Limoges l'équipe spécialisée dans l'étude du meilleur fluorophore qui existe, la tétrazine ! Et

enfin, Isabelle, qui depuis son nouveau bureau de directrice de l'école doctorale, contrôle activement la qualité de l'eau que nous consommons et est partie prenante de la ligne éditoriale du journal Le Monde !

Je dois ensuite remercier une cohorte de grands cousins... Au premier rang, Jean-Pierre, grand admirateur de la culture chinoise, il m'a fait partagé pendant trois ans ses passions que son l'histoire de France, la micro fluide et les croquettes Royal Canin© ! Nicolas, pompier du PPSM à ses heures perdues, a toujours été disponible pour répondre avec brio à mes questions idiotes en synthèse organique ! Fabien, électrochimiste du laboratoire, a essayé (en vain ?) de me convertir aux joies des UME, des coefficients de diffusion et des électrolytes supports. Jeff pour sa disponibilité en phase solide. Je remercie également Valérie G., toujours souriante et disponible, Valérie A. pour sa gentillesse et son goût prononcé pour le ménage de notre laboratoire, Cécile, pour son expertise en nomenclature IUPAC et pour m'avoir aidé à nommer l'innommable... Rémi, référence de la photophysique du laboratoire, aide avec enthousiasme les petits thésards balbutiant en programmation Igor©. Ses commentaires toujours d'intérêts ont même incité le CNRS à lui couler un bronze (!). Arnaud, dit « Naunaud », grand fan de *speed métal hardcore progressif* et de la culture d'Europe de l'est, « prépare » l'instrumentation laser du sous-sol... Par « prépare », j'entends, règle, mesure, comprend et s'implique dans nos manips de photophysique. Sans lui, mes travaux de thèse ne seraient pas aussi aboutis ! Si une question sur la RMN vous tourmente (si si, ça peut arriver !...) ou dans le cas hypothétique ou vous voulez obtenir un échantillon gratuit de CCM de la part de Carlo Erba, demandez à Stéphane. Assistant Ingénieur de grand talent, il a toujours été disponible pour répondre aux questions existentielles que je me suis posées ! Si vous devez négocier avec des fournisseurs, prendre le RER un jour de grève en heure de pointe ou bien obtenir la recette du far breton (avec ou sans pruneau ?), adressez-vous à Laurent ! Je lui exprime toute mon amitié en souvenir des innombrables discussions partagées sur le trajet Bagneux -> Massy Palaiseau. Je tiens aussi à remercier Gilles pour tous ces échanges autour d'un café-clope ! Discussions pouvant porter sur la photophysique mais aussi sur les futures rencontres entre le PSG et les Girondins de Bordeaux (qui cette année n'auront aucune chance !!). Je me suis senti moins seul au cours des réunions à l'INSP, merci à son iPhone et à wikipédia ! Que serait une famille parisienne sans une vraie parisienne ? Le PPSM l'ignore et cela grâce à Carine qui excelle pour dénicher les bonnes adresses de Lutèce et voue un amour profond à la chimie organique avancée. Je remercie chaleureusement la très *furtive* Rachel qui malgré son emploi du temps de ministre, m'a aidé à comprendre la photophysique des NPs ! Elle a aussi été d'un grand secours au Portugal avec notamment son légendaire « [...] ça va bien se passer [...] ». Enfin, Jacky... Grand poète (« *un disque dur, c'est comme un camembert* »), cordon bleu et responsable du service informatique a toujours été disponible pour tous les petits problèmes informatiques que j'ai rencontrés !

Je remercie enfin tous mes compagnons d'infortune au cours de ces trois ans ! A commencer par les locataires du *so called* bureau des thésards, pêle-mêle les vieux docteurs Aurélie, Djibril, Jonathan sans oublier Olivier G., Sandrine et Than qui nous ont transmis leur bonne humeur et distillé de nombreux conseils ! Dire que je suis reconnaissant des membres de ma génération de thésard serait un peu exagéré... On a tout simplement formé la meilleure génération de thésards (désolé pour les

anciens) que le PPSM ait connu (sans aucune exagération ...) ! La génération BGMS<sup>©</sup> (pour Bell-Grazon-Malinge-Sabat) a fait trembler les murs du PPSM à 12h, casser les oreilles des enseignants chercheurs à l'heure de la pause café, augmenter le rendement quantique de bonne humeur du laboratoire et fait croître le classement de l'Université Paris Sud au classement de Shangai à eux seul ! Merci à Jérémy, Chloé et Johan pour ces trois années passées ensemble ! Je tiens aussi à remercier les docteur Qing et Yibin d'avoir essayé de comprendre notre humour ravageur ! Enfin merci aux thésards en cours de rédaction et/ou toujours en manips ! Faire une liste exhaustive va sans doute être difficile mais je vais essayer... Merci à Laura (et sa douce voix mélodieuse !), Olivier N.(et son humour perturbant !), Cassandre (grande fan de bakallaôche), Paul (et son agenda son failles), Jia (et sa bonne humeur légendaire), Alexis (et son penchant, un peu trop prononcé à mon goût, pour les camps naturistes), sans oublier Yang, Eva, Nia, Yanhua, Haitao et Yuan Yuan !

Je ne saurais oublier Michel Schott pour toute sa patience et son aide ! La pédagogie dont il a fait preuve pour m'expliquer des concepts de physique théorique m'a grandement aidé lors de la rédaction de ce manuscrit ! J'ai toujours eu plaisir à écouter ces anecdotes scientifiques et le remercie sincèrement de m'avoir accordé autant de temps !

Je souhaiterais enfin remercier ma famille angevine pour leur soutien indéfectible durant ces trois années. Même si je n'ai pas toujours été clair dans ma réponse à leur question « *Qu'est ce que tu cherches en fait ?* », ils ont toujours fait semblant d'avoir compris ma réponse !! Merci aussi à mes amis proches : Etienne qui a été mis à contribution pour la préparation du pot de thèse, David et Chass' qui ont laissé femme et enfants pour assister à la soutenance, Morgane et Willy pour leur ponctualité, Franscouille pour le beau nœud de cravate qu'il m'a fait et à Josh' pour son amitié sans faille qui dure déjà depuis de nombreuses années !

Enfin, merci à Laura pour sa patience et ses corrections de fautes d'ortographe. Merci pour ta présence et ton amour !!

# Table des matières

Liste des abréviations .....	12
Introduction Générale .....	14
<b>Chapitre 1 : .....</b>	<b>16</b>
<b>Spectroscopie stationnaire et résolue en temps de systèmes photoactifs : rappels théoriques</b>	
<b>1- Spectroscopie UV-visible de molécules photoactives .....</b>	<b>17</b>
1-1. Notion de transition électronique.....	17
1-2. Absorption d'un photon .....	18
1-3. Appareillage : spectrophotomètre UV-visible.....	19
1-4. Spectre d'excitation .....	20
<b>2- Spectroscopie de fluorescence stationnaire.....</b>	<b>21</b>
2-1. Phénomènes de désexcitation .....	21
2-2. Emission de fluorescence/spectre de fluorescence.....	22
2-3. Appareillage : le spectrofluorimètre .....	23
<b>3- Spectroscopie de fluorescence résolue en temps. ....</b>	<b>24</b>
3-1. Rappels théoriques.....	24
3-2. Grandeurs caractéristiques .....	25
3-3. Appareillage : le laser TiSa .....	26
<b>4- Influence de processus intermoléculaires sur l'émission de fluorescence .....</b>	<b>28</b>
4-1. Le solvatochromisme .....	28
4-2. Phénomènes d'extinction de fluorescence .....	31
4-3. Phénomène de transfert d'énergie .....	32
4-4. Formation d'excimères, d'exciplexes et d'agrégats .....	35
<b>5- Cas particulier : diffusion de la lumière.....</b>	<b>39</b>
5-1. Phénomène de diffusion de la lumière.....	39
5-2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	41
5-3. La sphère d'intégration en absorption.....	43
5-4. La sphère d'intégration en émission de fluorescence .....	44
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>45</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>47</b>
<b>Chapitre 2 : .....</b>	<b>48</b>
<b>Synthèse, étude et mise en forme de nouveaux matériaux émissifs</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>1- Les triphénylamines, des matériaux organiques aux propriétés modulables .....</b>	<b>50</b>
1-1. Introduction .....	50

1-2. Les matériaux transporteurs de trou au sein des OLED .....	50
1-3. Modulation des propriétés spectroscopiques .....	52
1-4. Préparation de nanoparticules par la méthode de re-précipitation .....	54
<b>2- Synthèse de nouveaux matériaux à base de triarylamines .....</b>	<b>58</b>
2-1. Stratégie de synthèse .....	58
2-2. Synthèse organique de la famille CF <sub>3</sub> -X .....	59
2-3. Etude en spectroscopie stationnaire dans le toluène .....	61
2-4. Etude de solvatochromisme sur CF <sub>3</sub> -H et CF <sub>3</sub> -VIN .....	63
2-5. Le cas particulier de CF <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub> .....	67
2-6. Etude de fluorescence résolue en temps des composés CF <sub>3</sub> -X .....	68
2-7. Conclusion .....	70
<b>3- Préparation de nanobâtonnets organiques fluorescents .....</b>	<b>71</b>
3-1. Introduction .....	71
3-2. Préparation de nanobâtonnets assistée par une matrice d'alumine .....	72
3-3. Préparation de nanobâtonnets de TPA .....	75
3-4. Conclusion .....	77
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>78</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>80</b>
<b>Chapitre 3 : .....</b>	<b>81</b>
<b>Les nanoparticules de silice : des nanomatériaux aux propriétés modulables</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>82</b>
<b>1- Préparation de nanoparticules de silice par la méthode de Stöber .....</b>	<b>84</b>
1-1. Introduction. ....	84
1-2. Le modèle de monomère addition. ....	85
1-3. Le modèle d'agrégation contrôlée. ....	87
1-4. Facteurs expérimentaux. ....	89
1-5. Propriétés physiques des nanoparticules de silice. ....	90
1-6. Alternative à la synthèse de Stöber. ....	92
<b>2- Fonctionnalisation des nanoparticules de silice .....</b>	<b>94</b>
2-1. Approche de Van Blaaderen. ....	94
2-2. Détermination du taux de dopage. ....	99
2-3. Les nanoparticules de silice dopées : un système fortement inhomogène. ....	101
2-4. Les nanoparticules dopées multichromophoriques .....	105
<b>3- Domaines d'applications des nanoparticules de silices fluorescentes. ....</b>	<b>107</b>
3-1. Les nanoparticules de silice comme capteurs fluorescents d'ions métalliques .....	107
3-2. Dosage de composés organiques à faible concentration. ....	110
3-3. Applications en milieu biologique. ....	112
<b>Conclusion .....</b>	<b>116</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>117</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>121</b>



**Chapitre 4 : ..... 123**

**Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des dérivés de tétrazine :  
vers de nouveaux capteurs de polluants riches en électrons**

**Introduction ..... 124**

**1- La molécule de s-tétrazine. .... 125**

- 1-1. Présentation et synthèse organique..... 125
- 1-2. Propriétés électrochimiques : la s-tétrazine, un système électro-actif réversible. .... 127
- 1-3. Propriétés photophysiques des dérivés de la s-tétrazine. .... 129
- 1-4. Applications de la s-tétrazine. .... 132

**2- Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des dérivés de tétrazine. .... 136**

- 2-1. Contexte – Stratégie..... 136
- 2-2. Préparation de nanoparticules de silice pures. .... 137
- 2-3. Synthèse des dérivés de tétrazine fonctionnalisés par un groupement silane. .... 138
- 2-4. Dopage des nanoparticules de silice par la tétrazine..... 142

**3- Caractérisations photophysiques et électrochimiques des nanoparticules de silice  
dopées par la tétrazine. .... 146**

- 3-1. Caractérisation en spectroscopie stationnaire..... 146
- 3-2. Etude de fluorescence résolue en temps en suspension. .... 147
- 3-3. Propriétés électrochimiques des nanoparticules de silice dopées par la tétrazine. .... 151
- 3-4. Etude de fluorescence résolue en temps en phase solide. .... 154

**4- Vers de nouveaux nano-senseurs fluorescents : détection de polluants riches en  
électrons..... 155**

- 4-1. Contexte..... 155
- 4-2. Etudes préliminaires sur le monomère court..... 155
- 4-3. Etudes des nanoparticules de silice fonctionnalisées..... 159
- 4-4. Conclusion..... 162

**Références Bibliographiques..... 164**

**Liste des figures..... 166**

**Chapitre 5 : ..... 168**

**Stratégie de co-fonctionnalisation des nanoparticules de silice :  
vers de nouvelles particules émissives aux propriétés originales**

**Introduction ..... 169**

**1-Le couple s-tétrazine naphthalimide..... 171**

- 1-1. Présentation de la molécule de naphthalimide ..... 171
- 1-2. Etude de la dyade naphthalimide-tétrazine ..... 173

**2-Préparation de nanoparticules fonctionnalisées cœur-coquille ..... 176**

- 2-1. Stratégie et objectifs ..... 176
- 2-2. Synthèse organique du dérivé de naphthalimide utilisé..... 176
- 2-3. Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par un dérivé de naphthalimide..... 177
- 2-4. Fonctionnalisation de surface des nanoparticules NPO ..... 182
- 2-5. Spectroscopie des nanoparticules bichromophoriques naphthalimide-tétrazine..... 185
- 2-6. Etude résolue en temps du système bichromophorique naphthalimide-tétrazine..... 189

**3-Emission de fluorescence blanche : un cas rare de nanoparticules émissives ..... 195**

- 3-1. Contexte ..... 195
- 3-2. La lumière blanche selon la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)..... 196
- 3-3. Précédents bibliographiques ..... 198

3-4. Etude colorimétrique du système bichromophorique naphthalimide-tétrazine .....	202
3-5. Conclusion et perspectives. ....	203
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>205</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>207</b>
<b>Chapitre 6 : .....</b>	<b>209</b>
<b>Architectures à base de polydiacétylène : vers de nouveaux matériaux intelligents</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>210</b>
<b>1- Préparation de matériau polydiacétylène : une polymérisation topotactique.....</b>	<b>211</b>
1-1. Le monomère diacétylène .....	211
1-2. Une polymérisation en phase solide .....	213
1-3. Les polydiacétylènes unidimensionnels.....	214
1-4. Les assemblages bidimensionnels de polydiacétylènes : les films de Langmuir .....	216
1-5. Les vésicules de polydiacétylène.....	219
1-6. Suivi de polymérisation – Rendements de polymérisation .....	220
<b>2- La couleur des matériaux à base de PDA .....</b>	<b>223</b>
2-1. Introduction.....	223
2-2. La transition bleu-rouge : une incompréhension entre physiciens et chimistes <sup>249</sup> .....	224
2-3. L'étude de la molécule unique : une contradiction du modèle existant .....	227
2-4. Emission de fluorescence des matériaux PDA .....	229
2-5. Conclusion.....	230
<b>3- Application des matériaux PDA : de nouveaux senseurs chromatiques.....</b>	<b>232</b>
3-1. Introduction.....	232
3-2. Les matériaux PDA utilisés en détection d'espèces biologiques .....	232
3-3. Les matériaux PDA utilisés en détection d'espèces organiques et métalliques .....	234
3-4. Conclusion.....	236
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>237</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>241</b>
<b>Chapitre 7 :.....</b>	<b>242</b>
<b>Synthèse et étude de dyades tétrazine-diacétylène</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>243</b>
<b>1- Stratégie de synthèse.....</b>	<b>244</b>
1-1. Etude en films de Langmuir .....	244
1-2. Structure générale des composés cibles.....	245
<b>2- La molécule de tétrazine bis-uréthane.....</b>	<b>247</b>
2-1. Synthèse d'un dérivé de tétrazine auto-organisé.....	247
2-2. Etude spectroscopique à basse température de la tétrazine bis-uréthane .....	248
2-3. Interprétation.....	250
<b>3- Synthèse organique de la famille SQ.....</b>	<b>251</b>
3-1. Introduction.....	251
3-2. Préparation des composés SQ-1 et SQ'1 : une réaction statistique .....	251
3-3. Conclusion.....	252

<b>4- Synthèse organique de la famille LQ.....</b>	<b>253</b>
4-1. Introduction.....	253
4-2. Etude de la molécule LQ-1.....	254
4-3. Etude de LQ-2 .....	262
4-4. Synthèse de LQ-3 .....	265
<b>Conclusion.....</b>	<b>267</b>
<b>Références Bibliographiques.....</b>	<b>268</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>269</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>270</b>
<b>Partie expérimentale .....</b>	<b>272</b>
Organic synthesis .....	273
Photophysical properties .....	292
Electrochemical properties .....	294
Size measurements.....	294
References.....	294
<b>Publications .....</b>	<b>295</b>



## Liste des abréviations

AcOH : acide acétique  
APTS : acide *para*-toluène sulfonique  
ATG : analyse thermogravimétrique  
CIE : Commission Internationale de l'Eclairage  
DA : diacétylène  
DLS : diffusion dynamique de la lumière  
DMSO : diméthylsulfoxyde  
DNS : 4-diméthylamine-4'-nitrostilbène  
EtOH : éthanol  
FITC : isothiocyanate de fluorescéine  
FRET: transfert d'énergie de type Förster  
HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital  
ITO : oxyde d'indium-étain  
LUMO: Lowest Occupied Molecular Orbital  
MEB: microscopie électronique à balayage  
NBS : N-bromosuccinimide  
OLED : diode organique électroluminescente  
PCDA : acide pentacosadiynoïque  
PDA : polydiacétylène  
PEG : polyéthylène glycol  
PVK : polyvinylcarbazole  
RITC : rhodamine isothiocyanate  
RMN : résonance magnétique nucléaire  
SDBS : sulfonate d'octadécyle de benzène  
SDS : dodécyl sulfate de sodium  
TPA : triphénylamine  
THF : tétrahydrofurane  
TEOS : tétraéthoxysilane  
TNT : 2,4,6-trinitrotoluène

TEA : triéthylamine

TBSCl :chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle

t.a : température ambiante

TBAF : bromure de tétrabutylammonium

TRITC : isothiocyanate de tétraméthylrhodamine

Tz : tétrazine

THP : tétrahydropyrane

UME : ultra micro électrode

UV : ultra-violet

$\gamma$ -APS : 3-aminopropyltriéthoxysilane

# Introduction Générale

Ce travail de thèse se divise en trois parties distinctes avec l'étude de trois familles de fluorophores différentes. L'objectif général est de tirer partie de la corrélation entre la structure et la mise en forme de l'espèce émissive et ses propriétés photophysiques.

Le **chapitre 1** a pour but de rappeler les principaux concepts pratiques et théoriques de photophysiques utilisés tout au long de ce manuscrit.

Le **chapitre 2** traite des efforts d'ingénierie moléculaire entrepris sur une nouvelle famille de triphénylamine. Dans ce cas, la synergie entre la structure de la molécule et ses propriétés d'émission de fluorescence est mise en avant. La modification du caractère électroattracteur de la substitution d'un cœur triphénylamine permettant de modifier la couleur d'émission de fluorescence, la gamme de longueur d'onde accessible est alors gouvernée par la faisabilité de la réaction chimique. Ce travail d'ingénierie moléculaire se place dans un contexte plus large. En effet, le besoin de nouvelles molécules émissives dont la couleur peut être simplement modifiée est un intérêt majeur dans l'industrie des matériaux d'éclairage en général et pour la fabrication de nouvelles diodes luminescentes en particulier. Enfin, les essais préliminaires de mise en forme de nanomatériaux sont décrits.

Le travail de mise en forme de nanomatériaux et notamment le cas des nanoparticules de silice est largement discuté au cours du **chapitre 3**. L'incorporation de molécules émissives au sein de nanoparticules de silice peut se traduire par l'apparition de phénomènes photophysiques complexes. De nombreux exemples bibliographiques montre qu'il est possible d'améliorer les propriétés d'émission et notamment de brillance de ces nouveaux nanomatériaux. Ce sujet est d'autant plus important que des applications dans le domaine de capteurs de fluorescence sont possibles. En utilisant les nanoparticules de silice comme plateforme multimodale, il est possible d'améliorer l'efficacité de capteurs fluorescents pour la détection de cations métalliques ou de polluants organiques.

Le **chapitre 4** aborde le travail réalisé en vue du greffage covalent de molécules de tétrazine à la surface de nanoparticules de silice. Les propriétés de ces nouveaux objets sont comparées à celle du fluorophore libre en solution vis-à-vis de la détection d'espèces polluantes riches en électrons. Afin d'améliorer les propriétés photophysiques (rendement quantique et temps de vie de fluorescence notamment), une stratégie de co-fonctionnalisation de ces nanoparticules est décrite dans le **chapitre 5**. Pour ce faire, un fluorophore partenaire, un dérivé de naphthalimide, est incorporé au cœur de la nanoparticule tandis que la tétrazine reste greffée à la surface. Via des phénomènes de transfert d'énergie, le rendement quantique global du système est alors augmenté et la couleur de l'émission de fluorescence modifiée.

Au cours du **chapitre 6**, une étude bibliographique décrit les propriétés photophysiques des polydiacétylènes. Ces polymères singuliers possèdent des propriétés optiques innovantes puisqu'ils peuvent exister majoritairement sous deux phases distinctes avec des propriétés photophysiques différentes. Sous l'impulsion de stimuli extérieurs, il est possible d'induire un changement de phase qui peut alors être détecté à l'œil nu. L'origine de cette transition de phase n'est pas totalement élucidée. Les points de vue des chimistes et des physiciens sont détaillés. Des exemples d'applications en tant que capteur colorimétrique démontrent le potentiel de ces matériaux dans des domaines tels que la détection d'espèces biologique mais aussi d'espèces organiques.

Le **chapitre 7** aborde la synthèse organique de dyades tétrazine-diacétylène et l'étude du phénomène de polymérisation photo-induite. L'objectif est l'étude de l'influence des transitions de phase inhérentes aux polydiacétylènes sur l'émission de fluorescence de la tétrazine. Il est en effet possible qu'un phénomène d'extinction de fluorescence soit constaté pour une des deux phases du polymère. En parallèle, un aspect plus fondamental vise à étudier les transferts d'énergie possibles au sein d'un empilement unidimensionnel de tétrazines. Pour ce faire, les polydiacétylènes sont une plateforme idéale



**Chapitre 1 :**  
**Spectroscopie stationnaire et résolue en temps de**  
**systèmes photoactifs :**  
**rappels théoriques**

## 1- Spectroscopie UV-visible de molécules photoactives

### 1-1. Notion de transition électronique

Les phénomènes de transitions électroniques sont le point de départ de tous les phénomènes spectroscopiques. Lorsqu'une molécule à son état fondamental  $S_0$  est irradiée par un rayonnement UV-visible, il existe une probabilité non nulle qu'un photon soit absorbé et induise une transition électronique. Ce phénomène réfère à la promotion d'un électron d'une orbitale d'une molécule dans son état fondamental vers une orbitale inoccupée (**Figure 1-1.**). La molécule est alors dans son état excité.

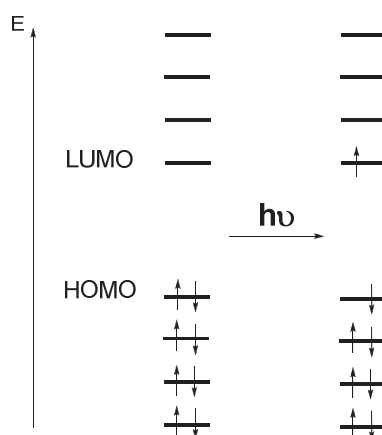


Figure 1-1. Vision simplifiée du phénomène de transition électronique et d'excitation

Il existe plusieurs types de transitions électroniques caractérisées par la nature des orbitales moléculaires mises en jeu au cours de la transition. Les orbitales  $\sigma$  sont formées du recouvrement de deux orbitales atomiques s ou d'une orbitale s et d'une orbitale p. De manière analogue, les orbitales  $\pi$  proviennent du recouvrement latéral de deux orbitales atomiques de type p. Elles sont caractéristiques des systèmes  $\pi$ -conjugués tels que l'éthylène et le benzène. Enfin, certaines molécules peuvent posséder des paires d'électrons non-liants localisées sur des hétéroatomes tels que l'atome d'oxygène ou d'azote. Elles forment les orbitales moléculaires n. L'absorption d'un photon d'énergie appropriée peut induire la transition d'un électron d'une orbitale  $\pi$  vers une orbitale  $\pi^*$ . La transition électronique est alors notée  $\pi - \pi^*$ . Généralement, les transitions électroniques mises en jeu dans les phénomènes photophysiques sont de type  $\pi - \pi^*$ ,  $n - \pi^*$  ou  $n - \sigma^*$ . En effet, la transition  $\sigma - \sigma^*$  requiert une énergie très grande et n'est généralement pas étudiée.

Pour qu'une transition électronique soit effective, il est nécessaire que les orbitales de départ et d'arrivée possèdent la même symétrie : dans le cas contraire, ces transitions sont interdites. Il est cependant possible de les observer lorsque la molécule modifie légèrement sa symétrie par l'action de vibrations par exemple.

A titre d'exemple, les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du formaldéhyde sont représentés sur la figure suivante<sup>1</sup> (**Figure 1-2.**). La transition  $n - \pi^*$  induit le transfert d'un électron de l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) vers l'orbitale vacante la plus basse en énergie (LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

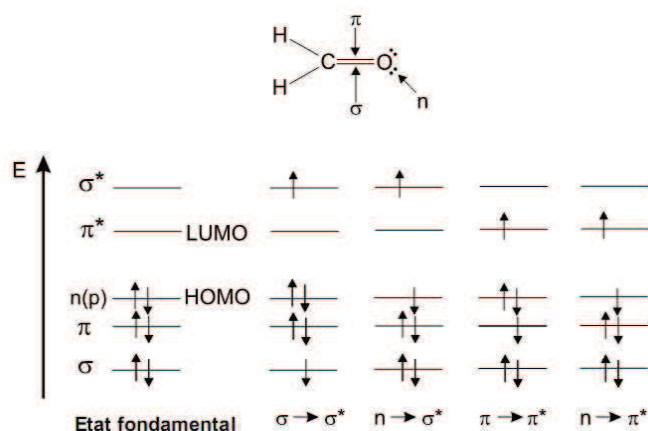


Figure 1-2. Niveaux d'énergie de la molécule de formaldéhyde<sup>1</sup>

## 1-2. Absorption d'un photon

Pour qu'une molécule puisse absorber un photon, il faut que celui-ci possède une énergie au moins aussi grande que la différence d'énergie entre l'état fondamental de la molécule (état noté  $S_0$ ) et l'état excité ( $S_1$ ). Expérimentalement, l'efficacité de l'absorption est exprimée par le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  déterminé grâce à l'équation de Beer-Lambert (Equation 1.).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon.l.c \quad (\text{Eq. 1})$$

Le terme  $\log(I_0/I)$  se réfère à l'absorbance (ou densité optique) de l'échantillon. Elle est reliée à la concentration en espèces absorbantes, à la longueur du trajet optique et au coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$ .  $I_0$  représente l'intensité de la lumière incidente et  $I$  l'intensité de la lumière transmise.

<sup>1</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 20-33

La forme et l'intensité du spectre d'absorption d'une molécule absorbante dépendent en grande partie de l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états électroniques  $S_0$  et  $S_1$ . Dans le cas où  $S_0$  et  $S_1$  conservent la même géométrie, la transition vibrationnelle la plus probable est la transition 0-0. Cette transition est nécessairement la plus faible en énergie (plus grande longueur d'onde). Dans le cas où les géométries des états  $S_0$  et  $S_1$  diffèrent, la transition ayant la plus forte probabilité sera du type 0-n, ou n est le n<sup>ième</sup> état vibrationnel présentant le meilleur recouvrement avec le niveau vibrationnel de  $S_0$  (**Figure 1-3**). Le spectre d'absorption est donc la somme de toutes les composantes de chaque transition vibrationnelle.

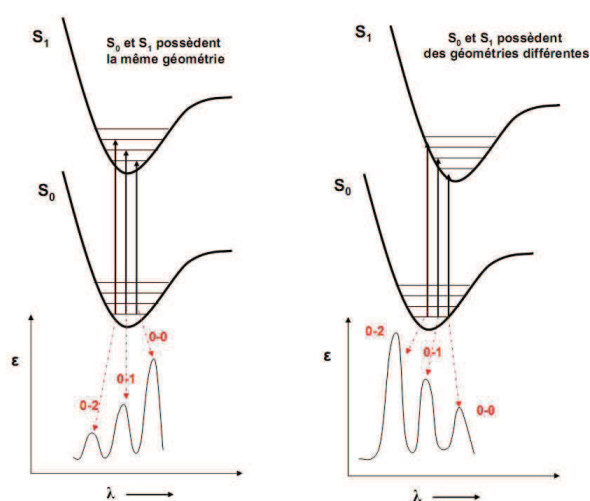


Figure 1-3. Exemple de transition vibrationnelle<sup>2</sup>

### 1-3. Appareillage : spectrophotomètre UV-visible

L'acquisition du spectre d'absorption s'effectue sur un spectrophotomètre UV-visible (**Figure 1-4**).

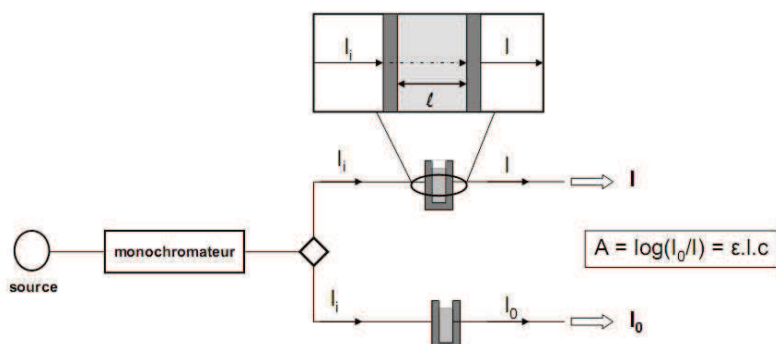


Figure 1-4. Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible

<sup>2</sup> Anslyn, E.; Dougherty, D. In *Modern Physical Organic Chemistry*; Books, U. S., Ed. 2004, p 935-999.

Le fonctionnement s'appuie sur l'équation de Beer-Lambert. A partir d'une source lumineuse polychromatique, un faisceau de lumière monochromatique est émis d'un monochromateur et divisé en deux. Le premier rayon passe au travers d'une cuvette en quartz contenant l'échantillon absorbant dilué dans un solvant. Le second passe au travers d'une seconde cuvette ne contenant que le solvant (**Figure 1-4.**). Le ratio des deux signaux permet ainsi de remonter à l'absorption de l'échantillon pour la longueur d'onde donnée. Il est alors possible de balayer la plage de longueur d'onde voulue. On obtient ainsi le spectre d'absorption de la molécule.

#### 1-4. Spectre d'excitation

Les variations de l'intensité de fluorescence à une longueur d'onde fixe ( $\lambda_F$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation ( $\lambda_E$ ) donnent accès au spectre d'excitation.

Pour un fluorophore standard, le spectre d'excitation est superposable au spectre d'absorption UV-visible. Cependant, cette affirmation est fautive dans certains cas. En effet, si plusieurs espèces coexistent à l'état fondamental ou dans le cas de formation d'agrégats ou de complexes à l'état fondamental, les spectres d'absorption et d'excitation ne seront pas identiques.

## 2- Spectroscopie de fluorescence stationnaire

### 2-1. Phénomènes de désexcitation

Après absorption d'un photon, la molécule excitée peut se relaxer de différentes manières. La façon la plus répandue de présenter ces chemins de relaxation est le diagramme de Perrin-Jablonski (Figure 1-5.).

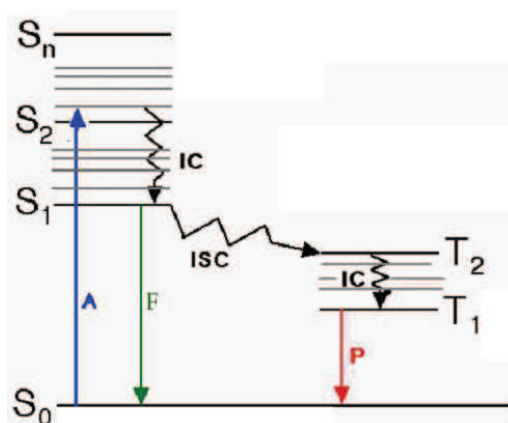


Figure 1-5. Diagramme de Perrin-Jablonski<sup>3</sup>

En fonction de l'énergie associée à l'excitation, les niveaux supérieurs en énergie à  $S_1$  peuvent être peuplés. La relaxation vibrationnelle interne met ainsi en jeu les électrons ayant atteint un niveau d'énergie vibrationnelle plus élevé que  $S_1$ . Cette première relaxation (notée IC : *Internal Conversion*) dont les temps caractéristiques s'échelonnent de  $10^{-12}$  à  $10^{-10}$  s ne s'accompagne pas de l'émission de photons.

L'émission de photons qui accompagne la relaxation de l'état  $S_1$  à l'état fondamental  $S_0$  s'appelle la fluorescence. Certains fluorophores comme les azulènes<sup>4</sup> peuvent émettre un photon à partir de l'état excité  $S_2$  mais restent des exceptions. La longueur d'onde d'émission de fluorescence est plus élevée (moins énergétique) que la longueur d'onde absorbée. Ce phénomène provient de la perte d'énergie causée par tous les phénomènes antérieurs à la fluorescence (relaxation vibrationnelle par exemple). L'émission d'un photon est aussi rapide que le phénomène d'absorption ( $10^{-15}$  s). Cependant, l'état  $S_1$  possède une durée de vie qui dépend en partie des propriétés du fluorophore mais aussi de l'environnement (solvant). Alors qu'une simple impulsion de lumière permet l'excitation d'une

<sup>3</sup> Lakowicz, J. In *Principles of Fluorescence* 2006, p 1-25.

<sup>4</sup> Binsch, G.; Heilbronner, E.; Jankow, R.; Schmidt, D. *Chemical Physics Letters* **1967**, *1*, 135-138.

population de molécules vers l'état  $S_1$ , celle-ci se relaxe avec un certain temps caractéristique de la molécule (temps de vie de fluorescence) et de manière exponentielle. L'ordre de grandeur des temps de vie de fluorescence dépend du fluorophore et peut s'échelonner de  $10^{-10}$  à  $10^{-7}$  s.

Une deuxième voie de désexcitation possible est la conversion inter-système (*Internal System Crossing*). Cette transition de  $S_1$  vers un état triplet  $T_n$  est en théorie interdite pour des raisons liées à la symétrie des spins. En effet, l'état triplet est peuplé par des électrons à spin parallèles. La transition  $S_1$ - $T_n$  met donc en jeu un phénomène de conversion de spin. Ce phénomène en théorie lent, peut être exalté en présence d'atomes lourds (brome, iode...) ou de substituants favorisant un couplage spin-orbite comme les fonctions carbonyles. De manière analogue à l'excitation de l'état singulet, si un état  $T_n$  est peuplé, il est relaxé rapidement vers l'état triplet le plus bas en énergie,  $T_1$  par relaxation vibrationnelle interne. Le temps de vie de l'état excité  $T_1$  est très long ( $10^{-6}$  à 1 s) et l'émission d'un photon résultant de sa relaxation induit la phosphorescence. A température ambiante, la relaxation non radiative compétitrice de la phosphorescence est prédominante. La durée de vie de l'état  $T_1$  favorise des collisions avec les molécules de solvant anéantissant la phosphorescence. Cependant, à des températures basses (77 K par exemple), il est possible d'enregistrer la phosphorescence. Celle-ci se caractérise par une émission à des longueurs d'ondes plus élevées (moins énergétiques) que la fluorescence. Etant donné la durée de vie longue de l'état triplet  $T_1$ , la phosphorescence peut être détectée plusieurs secondes après l'excitation. De manière générale, l'intensité de phosphorescence est plus faible que l'intensité de fluorescence.

## 2-2. Emission de fluorescence/spectre de fluorescence

Le phénomène de fluorescence est lié à la relaxation de l'état  $S_1$  vers  $S_0$ . Pour enregistrer la fluorescence, il est nécessaire d'exciter le fluorophore à une longueur d'onde où il absorbe. Ainsi, le spectre de fluorescence doit toujours être relié au spectre d'absorption UV-visible. La fluorescence est enregistrée à des longueurs d'ondes plus élevées (plus faible énergétiquement) que l'absorption. De plus, les spectres de fluorescence et d'absorption sont images miroir l'un de l'autre. Cependant, dans certains cas la symétrie entre ces deux spectres n'est pas conservée : c'est le cas des molécules subissant un changement de géométrie dans l'état excité ou une modification notable de l'organisation spatiale des molécules de solvants dans la sphère de solvation. La différence entre la longueur d'onde

maximale d'absorption et la longueur d'onde maximale d'émission, appelée déplacement de Stokes, donne une information supplémentaire sur la nature de l'état excité émissif.

Le rendement quantique de fluorescence ( $\Phi_F$ ) permet de quantifier l'efficacité d'un fluorophore. Il représente la fraction de molécules excitées qui retournent à l'état fondamental  $S_0$  en émettant un photon. Une expression simple du rendement quantique de fluorescence est le rapport de la quantité de photons émis par un fluorophore sur la quantité de photons absorbés (Equation 2.).

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photon absorbés}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Cette notion de rendement quantique est aussi valable pour les autres phénomènes décrits dans le diagramme de Perrin-Jablonski. Ainsi, il est possible de calculer un rendement quantique de phosphorescence ou de croisement inter-système.

### 2-3. Appareillage : le spectrofluorimètre

L'acquisition du spectre de fluorescence s'effectue sur un spectrofluorimètre. La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un monochromateur. L'émission de fluorescence est détectée à  $90^\circ$  du faisceau d'excitation. Il est alors possible de déterminer la contribution de la fluorescence en fonction de la longueur d'onde par un second monochromateur (**Figure 1-6.**)

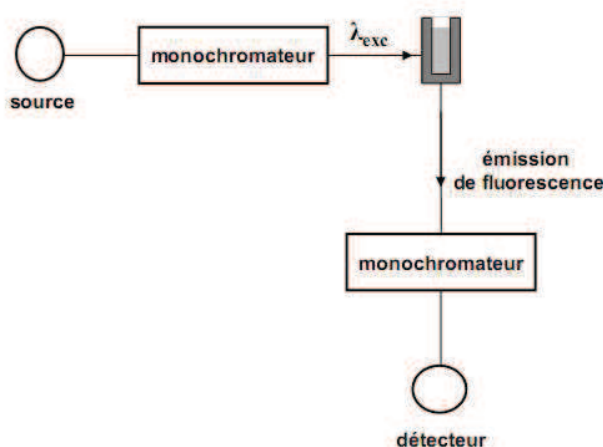


Figure 1-6. Schéma de principe d'un spectrofluorimètre



### 3- Spectroscopie de fluorescence résolue en temps.

#### 3-1. Rappels théoriques

Le phénomène de fluorescence résulte de la relaxation de l'état S1 excité vers l'état S0 fondamental. Bien que le phénomène d'absorption soit quasi-instantané, la relaxation de l'état S1 ne l'est pas : l'état excité possède un temps de vie et se relaxe en suivant un profil exponentiel. En effet, en considérant une solution diluée de molécules M, après une impulsion lumineuse, une partie des molécules peuplent le niveau excité S1. Ces molécules excitées sont alors notées M\*. Les différents chemins de désexcitation proposés à M\* possèdent des constantes de vitesse différentes et sont précisés sur la **figure 1-7**.

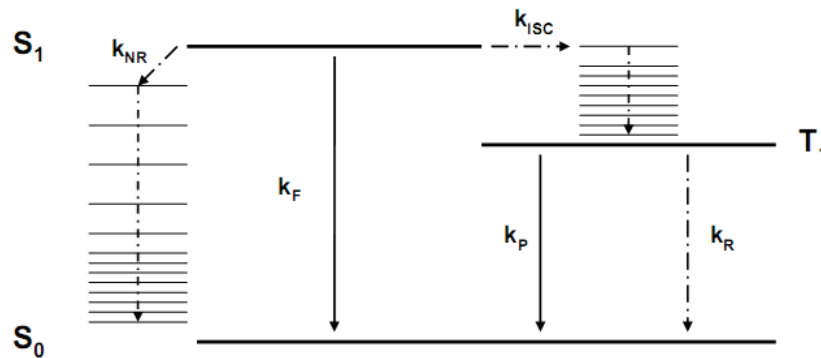


Figure 1-7. Inventaire des processus de relaxation de l'état S1 et constantes de vitesses associées

$k_{ISC}$  : constante de vitesse de la conversion inter-système

$k_{NR}$  : constante de vitesse de la relaxation non radiative de l'état singulet

$k_R$  : constante de vitesse de relaxation de l'état triplet

$k_F$  : constante de vitesse de fluorescence

$k_P$  : constante de vitesse de phosphorescence

La cinétique de désexcitation correspond à la disparition de l'état excité, soit :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = (k_F + k_{NR} + k_{ISC})[M^*] \quad (\text{Eq. 3})$$

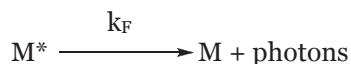
L'intégration de l'équation différentielle aboutit à une solution de la forme :

$$[M^*](t) = [M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

Avec l'expression de la durée de vie de l'état S1

$$\tau_S = \frac{1}{k_F + k_{NR} + k_{ISC}} \quad (\text{Eq. 5})$$

L'intensité de fluorescence peut être définie comme la quantité de photons émise lors de la réaction



Ainsi, l'intensité de fluorescence est proportionnelle à tout instant au nombre de molécules dans l'état excité S1. On obtient alors l'expression de l'intensité de fluorescence en fonction du temps :

$$I_F(t) = k_F[M^*] = k_F[M^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_S}\right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Il est possible de relier le rendement quantique de fluorescence  $\Phi_F$  et la durée de vie de fluorescence  $\tau_F$  par l'équation 7

$$\Phi_F = \tau_S k_F \quad (\text{Eq. 7})$$

### 3-2. Grandeurs caractéristiques

La durée de vie de fluorescence d'un fluorophore est une information déterminante pour la caractérisation spectroscopique d'une espèce émissive. En effet, elle renseigne sur la durée des phénomènes dynamiques intrinsèques à la molécule. L'expression de l'intensité de fluorescence donnée précédemment est valable dans le cas où une seule population émet de la lumière. En effet, dans le cas de systèmes plus complexes tels que des polymères ou des nanoparticules dopées par des fluorophores, plusieurs états émissifs peuvent coexister. C'est le cas notamment dans des milieux non homogènes ou lorsque l'état émissif peut prendre des géométries radicalement différentes. Dans ce cas, on peut observer des déclin de fluorescence multi-exponentiels. L'expression de l'intensité de fluorescence devient alors :

$$I_F = \sum_i a_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

Avec  $a_i$  : constante pré-exponentielle relatif à l'état émissif  $i$

$\tau_i$  : le temps de vie correspondant à l'état émissif  $i$

Dans le cas de déclin multi-exponentiels, il peut être utile de calculer le pourcentage des facteurs pré-exponentiels ( $A_i$ ) ainsi que les fractions d'intensité ( $f_i$ ) tels que :

$$A_i = \frac{a_i}{\sum_i a_i}$$

$$f_i = \frac{a_i \tau_i}{\sum_i a_i \tau_i}$$

Ainsi, une fraction  $A_i$  (en pourcentage) d'une population donnée émet une fraction  $f_i$  (en pourcentage) de la fluorescence totale.

### 3-3. Appareillage : le laser TiSa

Les déclins de fluorescence sont enregistrés grâce au montage de fluorimétrie résolue en temps à impulsions picoseconde (**Figure 1-8**).

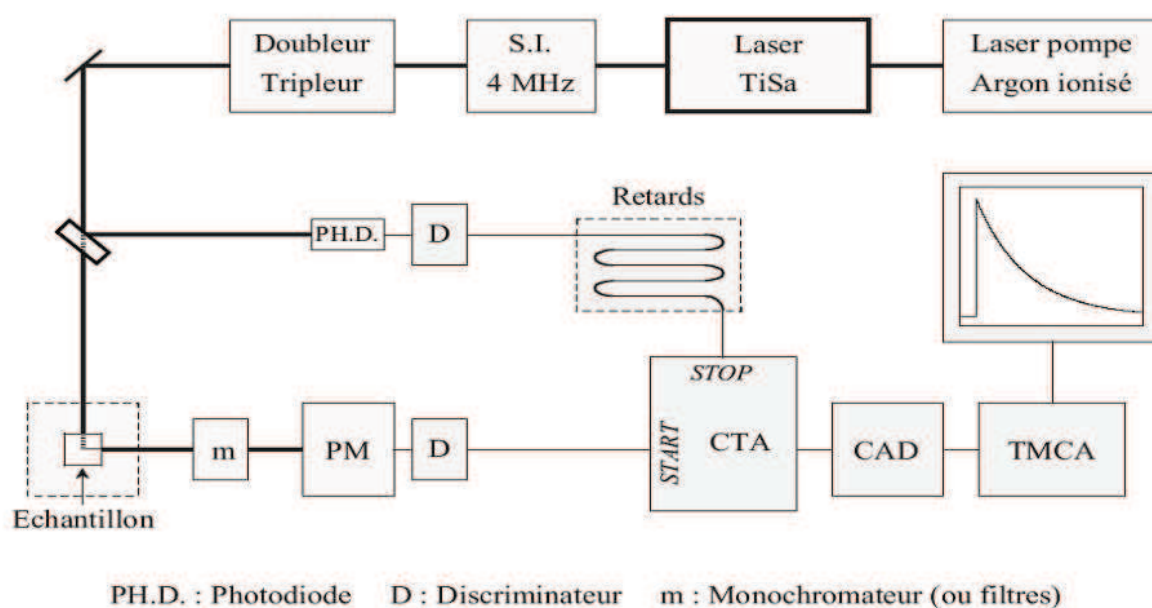


Figure 1-8. Montage expérimental du laser TiSa

La source est un laser accordable à modes bloqués comportant un barreau de  $\text{Sa}:\text{Ti}$  et pompé par un laser  $\text{Nd}^{3+}:\text{Yag}$  continu doublé à 532 nm. L'ensemble délivre des impulsions de 300 fs de largeur à mi-hauteur avec une fréquence de 80 MHz dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 690 et 1000 nm. A 365 nm, le taux de répétition du train d'impulsions du laser est ramené à 4 MHz à l'aide d'un sélecteur d'impulsions (SI). Le faisceau traverse ensuite un module comprenant des cristaux non-linéaires qui, par doublage ou triplage de fréquences, permettent de travailler à des longueurs d'onde d'excitation comprises respectivement entre 420 et 500 nm, et 280 et 330 nm.

Le faisceau laser est envoyé sur l'échantillon par un jeu de miroirs. Le signal de fluorescence est ensuite intégré sur tout le spectre. Les photons émis sont détecté par un photomultiplicateur (PM) et

les signaux dont l'amplitude est convenable sont sélectionnés par un discriminateur (D) : le signal est alors dépouillé de toutes les émissions parasites ainsi que d'une partie du bruit de fond. Le signal obtenu est alors envoyé à la chaîne de comptage et déclenche le convertisseur temps-amplitude (module CTA).

Les déclin de fluorescence sont alors ajustés numériquement comme somme d'exponentielles discrètes (Equation 8.). La méthode utilisée est celle des moindres carrés linéaire. Le critère déterminant est la quantité  $\chi^2$  qui mesure l'erreur entre les données expérimentales et l'ajustement numérique. Il est défini par :

$$\chi^2 = \frac{\sum_i R_i^2}{N - n} \quad \text{avec } R_i = \frac{I^{\text{exp}} - I^{\text{calc}}}{\sqrt{I^{\text{exp}}}}$$

où  $R_i$  sont les résidus pondérés,  $N$  le nombre de points expérimentaux et  $n$  le nombre de facteurs à ajuster. De manière générale, un ajustement numérique acceptable doit posséder un  $\chi^2$  proche de 1. Cependant, dans le cas des nanoparticules fluorescentes, un  $\chi^2$  inférieur ou égal à 1.33 sera acceptable.

Dans le cas de la molécule de tétrazine, qui présente un temps de vie long ( $\tau > 120$  ns), le laser nanoseconde NdYag peut être utilisé. Cet appareillage permet de réduire le temps d'analyse et ses caractéristiques techniques sont décrites en partie expérimentale.

## 4- Influence de processus intermoléculaires sur l'émission de fluorescence

Les caractéristiques de l'émission de fluorescence sont étroitement liées à l'environnement direct du fluorophore. En effet, de nombreux processus intermoléculaires peuvent avoir des effets sur le rendement quantique de fluorescence, le temps de vie ou les longueurs d'ondes d'émission.

### 4-1. Le solvatochromisme

Le solvatochromisme étudie l'influence des molécules de solvant entourant le fluorophore sur les caractéristiques de l'émission de fluorescence. L'effet de solvant le plus intuitif est l'influence de la polarité. En effet, l'état excité radiatif  $S_1$  possède généralement un moment dipolaire ( $\mu_e$ ) plus important que le moment dipolaire de l'état fondamental ( $\mu_g$ ). Ainsi, suivant l'excitation, les moments dipolaires des molécules de solvant présentes dans la sphère de solvation du fluorophore peuvent se réorienter afin de stabiliser ou non l'état émissif  $S_1$ . Plus l'état émissif du fluorophore est stabilisé, plus la longueur d'onde d'émission de fluorescence sera grande. Le récapitulatif de ce phénomène est précisé à l'aide d'un diagramme de Perrin-Jablonski incorporant les phénomènes de relaxation du solvant (**Figure 1-9**).

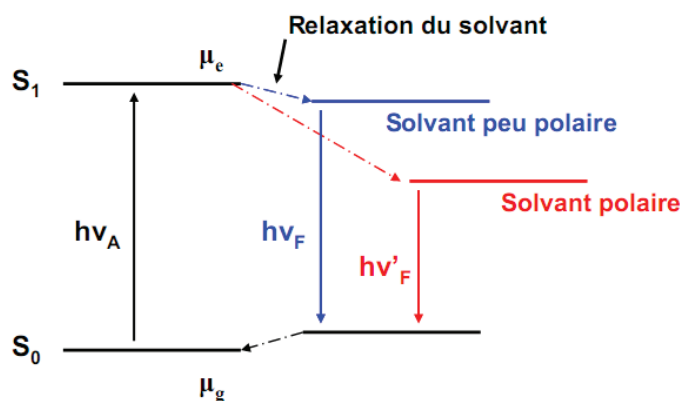


Figure 1-9. Diagramme de Perrin-Jablonski avec relaxation du solvant<sup>5</sup>

Les temps de vie de fluorescence sont généralement beaucoup plus longs (1-10 ns) que le temps de relaxation du solvant (10-100 ps). De ce fait, le spectre d'émission de fluorescence est représentatif de l'effet de solvant. Les effets du solvatochromisme seront d'autant plus visibles que la molécule est

<sup>5</sup> Lakowicz, J. In *Principles of Fluorescence* 2006, p 205-235.

polaire (dans son état fondamental). Les fluorophores ne présentant pas de polarité intrinsèque resteront insensibles aux effets de solvatochromisme.

A titre d'exemple, la molécule 4-diméthylamino-4'-nitrostilbène (DNS) est très sensible à la polarité du solvant. L'émission de fluorescence varie alors du bleu dans l'hexane peu polaire ( $\lambda_{\max} = 450$  nm) au rouge dans le butanol ( $\lambda_{\max} = 700$  nm) (**Figure 1-10.**).

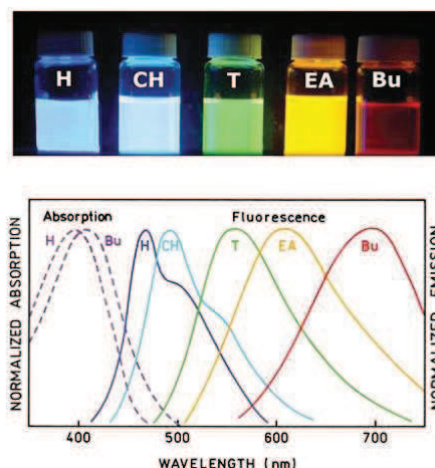


Figure 1-10. Modification du spectre d'émission de fluorescence en fonction de l'augmentation de la polarité du solvant pour la molécule DNS : H : hexane, CH : cyclohexane, T : toluène, EA : acétate d'éthyle, Bu : butanol<sup>6</sup>

D'autres caractéristiques du solvant telles que l'indice de réfraction et la viscosité peuvent avoir un effet sur l'émission de fluorescence. Ces propriétés du solvant sont en partie prises en compte dans le modèle de Lippert-Mattaga<sup>7,8</sup> qui relie le déplacement de Stokes ( $\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f$ , exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ ) à la variation de moment dipolaire d'un fluorophore entre son état fondamental et son état excité.

Dans ce modèle, l'équation utilisée (Equation 9) est fonction du facteur de polarisabilité du solvant  $\Delta f$ , du rayon de la cavité d'Onsager  $a$  :

$$\bar{\nu}_a - \bar{\nu}_f = \frac{2}{hc} (\mu_e - \mu_g)^2 a^{-3} \Delta f + \text{const} \quad (\text{Eq. 9})$$

Avec  $h$  la constante de Planck et  $c$  la vitesse de la lumière.

<sup>6</sup> Safarzadeh-Amiri, A.; Thompson, M.; Krull, U. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1989**, *47*, 299-308.

<sup>7</sup> Lippert, E. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **1955**, *10*, 541-545.

<sup>8</sup> Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690-691.

Le facteur de polarisabilité du solvant ( $\Delta f$ ) tient compte de la permittivité diélectrique ( $\epsilon$ ) et de l'indice de réfraction du solvant ( $n$ ) (Equation 10) :

$$\Delta f = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \quad (\text{Eq. 10})$$

L'indice de réfraction se réfère aux mouvements des électrons au sein des molécules de solvant. Ainsi, une augmentation de cet indice a pour cause une meilleure redistribution électronique autour de l'état excité du soluté et induit une diminution énergétique de la transition émissive. De manière analogue, la constante diélectrique caractérise le mouvement des dipôles de solvants (mouvement nucléaire) ; d'une augmentation de cette constante résulte une stabilisation énergétique. La différence est que cette réorganisation spatiale est résolue en temps et dépend de la viscosité et de la température. Il est admis que malgré cette dépendance, la relaxation du solvant est terminée avant l'émission. Les valeurs de  $\Delta f$  pour les solvants étudiés dans ce manuscrit, sont regroupées dans le tableau suivant (**Figure 1-11.**).

	$\epsilon$	$n$	$\Delta f$
<b>Cyclohexane</b>	<b>2.02</b>	<b>1.42</b>	<b>0</b>
<b>Toluène</b>	<b>2.38</b>	<b>1.49</b>	<b>0.01</b>
<b>Dioxane</b>	<b>2.22</b>	<b>1.42</b>	<b>0.02</b>
<b>Chloroforme</b>	<b>4.81</b>	<b>1.45</b>	<b>0.15</b>
<b>THF</b>	<b>7.50</b>	<b>1.41</b>	<b>0.20</b>
<b>Dichlorométhane</b>	<b>9.08</b>	<b>1.42</b>	<b>0.22</b>
<b>DMF</b>	<b>37.6</b>	<b>1.43</b>	<b>0.28</b>
<b>Acétonitrile</b>	<b>38.8</b>	<b>1.34</b>	<b>0.31</b>

*Figure 1-11. Valeurs des coefficients de polarisabilité des principaux solvants usuels<sup>9</sup>*

Dans le modèle de Lippert-Mataga, le fluorophore est assimilé à une sphère de rayon  $a$  appelée cavité d'Onsager. Ainsi, l'espèce émissive est considérée comme un dipôle localisé dans un milieu uniforme de propriétés diélectriques constantes. Enfin, le formalisme présenté ici ne considère pas les interactions spécifiques (liaisons H, interactions  $\pi$ - $\pi$ ,...) entre le solvant et l'espèce émissive.

Il est possible de déterminer la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité en mesurant le déplacement de Stokes de la molécule dans différents solvants. Ainsi, le tracé de  $\Delta\lambda$  en

<sup>9</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2011, p 208-213.

fonction de la polarisabilité du solvant  $\Delta f$ , doit aboutir à une droite dont la pente  $p$  a pour expression (Equation 11) :

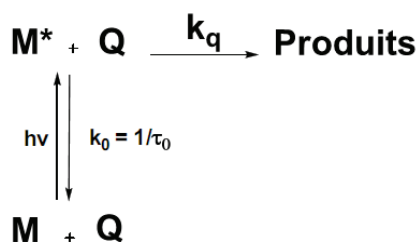
$$p = \frac{2 \times (\Delta\mu_{g-e})^2}{h \times c \times a^3} \quad (\text{Eq. 11})$$

Si le tracé obtenu dévie de la linéarité, l'occurrence d'interactions spécifiques avec le solvant doivent être envisagées.

#### 4-2. Phénomènes d'extinction de fluorescence

De nombreux phénomènes photophysiques peuvent affecter l'émission de fluorescence de molécules émissives. La partie précédente a mis en avant l'influence du solvant sur les caractéristiques de l'émission de fluorescence. Dans cette partie nous nous focaliserons sur les phénomènes dus à des interactions intermoléculaires aboutissant à l'extinction de la fluorescence (appelée *quenching* de fluorescence).

Une des principales causes de l'extinction de fluorescence est la présence d'espèces chimiques pouvant interagir avec l'état excité de la molécule émissive (**Figure 1-12.**). L'interaction entre l'état excité du fluorophore et l'autre entité peut provenir de transfert de protons<sup>10</sup> ou d'électrons photo-induits<sup>11</sup>, de la formation d'excimères ou de transfert d'énergie.



*Figure 1-12. Phénomène d'extinction de fluorescence causé par réaction entre l'état excité d'un fluorophore M et un quencher Q*

Etudions le cas d'une molécule émissive M en solution avec un quencher de fluorescence Q. Le quencher n'est ici pas en large excès et l'approche mutuelle entre Q et M\* est possible pendant le temps de vie de l'état excité. Ce cas d'étude est appelé quenching dynamique.

<sup>10</sup> Yu, H. T.; Colucci, W. J.; McLaughlin, M. L.; Barkley, M. D. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 8449-8454.

<sup>11</sup> Doose, S.; Neuweiler, H.; Sauer, M. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1389-1398.



En l'absence de quencher, le fluorophore porté à son état excité se relaxe en émettant un photon avec une constante de vitesse  $k_0$  qui prend la valeur de l'inverse du temps de vie de fluorescence de  $M^*$ . En présence de quencher Q, une nouvelle voie de désexcitation est possible. L'étude cinétique de  $M^*$  aboutit alors à :

$$-\frac{d[M^*]}{dt} = k_0 \times [M^*] + k_q \times [Q] \times [M^*] = (k_0 + k_q \times [Q]) \times [M^*] \quad (\text{Eq. 12})$$

En intégrant l'équation précédente et en choisissant comme condition initiale :  $[M^*](t=0) = [M^*]_0$ , on obtient l'expression :

$$[M^*](t) = [M^*]_0 \times \exp[-(k_0 + k_q [Q])t] \quad (\text{Eq. 13})$$

Au cours du temps, l'intensité de fluorescence est proportionnelle à la concentration en espèce dans l'état excité  $M^*$ . On peut alors en déduire l'expression :

$$i(t) = a_0 \times [M^*] = a_0 \times [M^*]_0 \times \exp[-(k_0 + k_q [Q])t]$$

$$i(t) = i_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\text{Avec } \tau = \frac{1}{k_0 + k_q [Q]} = \frac{\tau_0}{1 + \tau_0 k_q [Q]}$$

Ainsi, il est possible de relier la modification du temps de vie de fluorescence de l'espèce active  $M^*$  en présence et en l'absence de quencher par la relation de Stern-Volmer (Equation 15)

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \tau_0 k_q [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (\text{Eq. 15})$$

La relation linéaire observée permet de quantifier et de comparer l'effet de divers quenchers Q sur la fluorescence d'un fluorophore M. Cette relation est très utilisée dans la conception de dispositifs de capteurs fluorescents et sera utilisée dans la seconde partie de la thèse.

### 4-3. Phénomène de transfert d'énergie

Dans le cas particulier où le quencher est une seconde entité fluorescente, on peut alors assister à un phénomène de transfert d'énergie.

Considérons le cas de deux espèces fluorophores : un premier fluorophore, D (donneur) est excité par une impulsion de lumière et forme l'état excité  $D^*$ . L'état excité  $D^*$  peut transférer tout ou partie

de son énergie vers le second fluorophore A (accepteur). L'entité ainsi formée, A\*, peut alors se désexciter en émettant un photon. Ce phénomène est résumé sur la figure suivante (**Figure 1-13**).

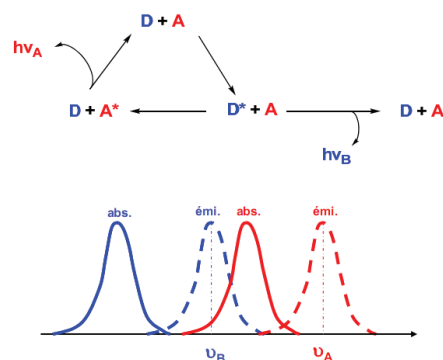


Figure 1-13. Phénomène de transfert d'énergie entre deux fluorophores

Pour que le transfert d'énergie soit effectif, il est nécessaire que le spectre d'absorption du fluorophore accepteur recouvre le spectre d'émission du donneur. Il est nécessaire ici de distinguer deux formalismes différents pouvant caractériser les phénomènes de transfert d'énergie.

#### a) Formalisme de Förster

La théorie de Förster<sup>12</sup> implique une interaction à longue distance entre les moments dipolaires des fluorophores donneurs et accepteurs. Après absorption d'un photon, l'état S<sub>1</sub> du donneur est peuplé. On a alors formation d'un moment dipolaire transitoire qui, en l'absence d'accepteur, se relaxerait vers son état fondamental. L'oscillation du moment dipolaire transitoire de D\* engendre un champ électrique qui peut rentrer en résonance avec le moment dipolaire de l'état fondamental de l'accepteur. On a alors une migration de l'état excité du donneur vers l'accepteur. La constante de vitesse du transfert d'énergie du donneur vers l'accepteur peut être calculée grâce à l'équation suivante<sup>13</sup> :

$$k_{trans} = \frac{1}{\tau_0^D} \left[ \frac{R_0}{r} \right]^6 \quad (\text{Eq. 16})$$

Le terme  $\tau_0^D$  désigne le temps de vie de fluorescence du donneur en l'absence d'accepteur.  $r$  représente la distance entre les deux fluorophores et  $R_0$  le rayon critique de Förster. Il détermine la distance à laquelle le transfert d'énergie du donneur vers l'accepteur est équiprobable avec la désexcitation radiative du donneur. Si la distance entre les deux fluorophores est plus faible que le

<sup>12</sup> Förster, T. In *In Comprehensive Biochemistry*; Stotz, M. F. a. E. H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1967; Vol. 22, p 61-80.

<sup>13</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 247-272.

rayon de Förster, le transfert d'énergie sera plus efficace. L'efficacité de ce transfert d'énergie est donc en grande partie liée à la distance inter-fluorophore. L'autre facteur influençant l'efficacité du transfert d'énergie est le recouvrement spectral entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'absorption de l'accepteur. Cette dépendance est mise en avant dans l'expression du rayon de Förster :

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \times J \quad (\text{Eq. 17})$$

Avec :

$\kappa^2$  le facteur d'orientation

$\Phi_D^0$  le rendement quantique de l'espèce donneur en absence d'accepteur

$N_A$  la constante d'Avogadro

$n$  l'indice de réfraction du milieu

$I_D(\lambda)$  l'intensité de fluorescence normalisée du donneur à la longueur d'onde  $\lambda$

$\varepsilon_A$  le coefficient d'extinction molaire de l'accepteur

L'efficacité du transfert d'énergie de Förster peut être quantifiée grâce à l'équation suivante :

$$\Phi_{trans} = 1 - \frac{\Phi_{D-A}}{\Phi_D^0} = 1 - \frac{\tau_{D-A}}{\tau_D^0} \quad (\text{Eq. 18})$$

Avec  $\Phi_D^0$  le rendement quantique de fluorescence du donneur sans accepteur

$\Phi_{D-A}$  le rendement quantique de fluorescence du donneur en présence d'accepteur

$\tau_D^0$  le temps de vie de fluorescence du donneur en absence d'accepteur

$\tau_{D-A}$  le temps de vie de fluorescence du donneur en présence d'accepteur

Ainsi, il est possible de déterminer l'efficacité d'un transfert par des mesures de fluorescence stationnaire et résolue en temps. Le formalisme de Förster démontre aussi toute son utilité car il est possible de déterminer la distance entre deux fluorophores subissant un transfert d'énergie<sup>14</sup>.

<sup>14</sup> Stryer, L.; Haugland, R. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1967**, *58*, 719-726.

### b) Formalisme de Dexter

Au contraire du formalisme de Förster qui implique un couplage entre les moments de transition dipolaires du donneur et de l'accepteur, le mécanisme de Dexter met en jeu un transfert d'électrons<sup>15</sup>. Ce transfert est d'autant plus efficace que le recouvrement des fonctions d'onde électroniques du donneur et de l'accepteur est grand. Le transfert d'énergie de Dexter est aussi dépendant de la distance inter-fluorophore. En effet, l'expression de la constante de vitesse du transfert de Dexter est la suivante :

$$k_{trans} = \frac{h}{2\pi} K J' \times \exp\left(-\frac{2r}{L}\right) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$\text{Avec } J' = \int_0^{\infty} I_D(\lambda) \epsilon_A(\lambda) d\lambda$$

r la distance inter-fluorophore

L le rayon de Bohr

h la constante de Planck

Le terme K réfère à une constante dont la valeur ne peut pas être déterminée par des mesures spectroscopiques. Il est alors difficile de déterminer l'efficacité de transfert de manière expérimentale.

Cependant, à la différence du transfert de Förster qui est un échange longue distance, le formalisme de Dexter n'autorise que des transferts par contact à courtes distances inter-fluorophore.

## 4-4. Formation d'excimères, d'exciplexes et d'agrégats

De nombreux hydrocarbures aromatiques, comme le naphthalène ou le pyrène, peuvent former un dimère à l'état excité. Ce phénomène est dû à la collision en solution entre une molécule portée à son état excité et une autre identique dans son état fondamental. On parle alors de la formation d'un excimère. Dans le cas de molécules différentes, on parle de formation d'exciplexes.

La formation d'excimères intermoléculaires est contrôlée par les phénomènes de diffusion<sup>16</sup>. Ainsi, les phénomènes photophysiques liés à la formation de tels complexes à l'état excité ne sont détectés que pour des concentrations élevées : la probabilité de collision entre une molécule excitée et une molécule dans son état fondamental est alors grandement augmentée.

<sup>15</sup> Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850.

<sup>16</sup> Birks, J. B. *Reports on Progress in Physics* **1975**, *38*, 903.

L'émission de fluorescence d'un excimère est moins énergétique que l'espèce émissive seule (on parle dans ce cas de monomère). La formation d'un tel complexe à l'état excité stabilise l'état radiatif en délocalisant l'énergie d'excitation sur deux monomères au lieu d'un seul.

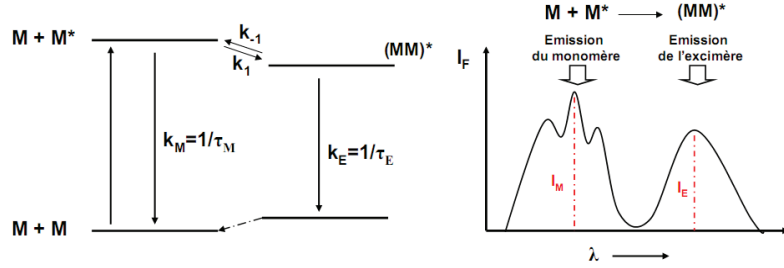


Figure 1-14. Propriétés spectroscopiques des excimères

Un traitement cinétique de la formation de l'espèce excimère permet d'obtenir les équations différentielles décrivant l'évolution de l'espèce  $M^*$  et de l'espèce excimère,  $E$  (notée  $(MM)^*$  sur la figure).

$$\frac{d[M^*]}{dt} = -k_M[M^*] - k_1[M][M^*] + k_{-1}[E^*] \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\frac{d[E^*]}{dt} = k_1[M][M^*] - (k_E + k_{-1})[E^*]$$

L'intégration de ces deux équations différentielles couplées ne sera pas détaillée ici. L'expression finale des intensités de fluorescence issues de l'émission du monomère et de l'excimère sont les suivantes<sup>17</sup> :

$$i_M(t) = k[M^*]_0 \exp(-Xt)$$

$$i_E(t) = \frac{k'k_1[M][M^*]_0}{X - k_E} \times (\exp(-k_E t) - \exp(-Xt)) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\text{Avec } X = k_M + k_1[M]$$

Ainsi, l'intensité de fluorescence de l'excimère est fonction de la concentration en monomère à l'état fondamental et possède un temps de montée de fluorescence qui peut être détecté par des mesures de fluorescence résolues en temps.

<sup>17</sup> Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 72-123.

Dans le cas de deux monomères liés de manière covalente, des excimères intramoléculaires peuvent être formés<sup>18</sup>. Cependant, les processus vibrationnels requis pour obtenir le complexe émissif sont beaucoup plus rapides étant donné la contrainte conformationnelle intrinsèque à la molécule. Ainsi, le temps de montée de fluorescence est beaucoup plus rapide et peut rarement être évalué expérimentalement. Ce cas de figure se retrouve notamment dans le cas de polymères ou de nanomatériaux dopés.

La formation d'excimères est courante pour des molécules aromatiques qui ne forment pas à l'état fondamental de complexe mais qui possèdent des affinités liées à des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . La molécule de pyrène nous donne l'exemple le plus représentatif de formation d'excimères. A faible concentration, la molécule de pyrène ne présente qu'une faible intensité de fluorescence centrée sur 390 nm. Cependant, lorsque la concentration augmente de  $10^{-4}$  M à  $10^{-2}$  M, une nouvelle bande excimérique est détectée à 500 nm<sup>19</sup> (**Figure 1-15**).

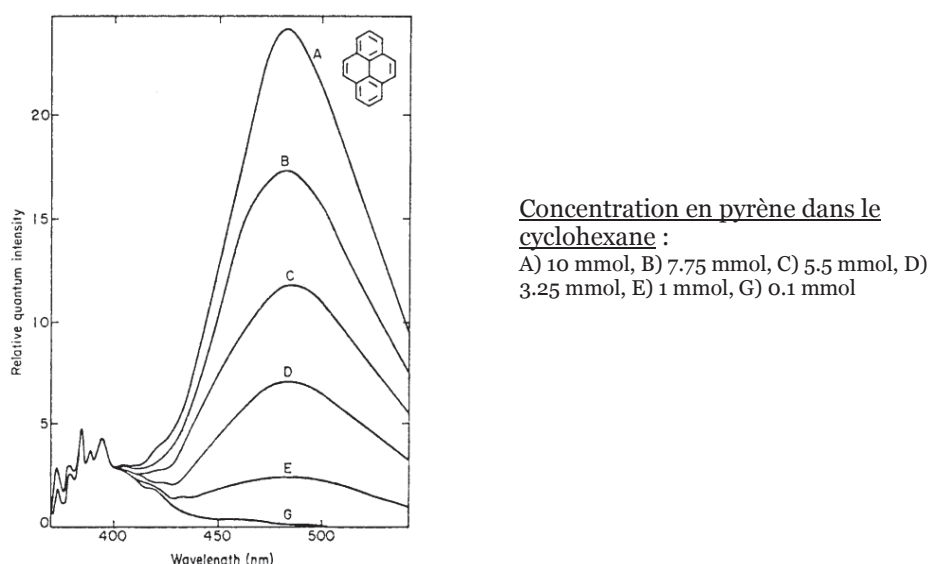


Figure 1-15. Modification du spectre de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration<sup>13</sup>

L'auto-organisation de fluorophores en solution ou à l'état solide peut induire la formation d'agrégats. Ces oligomères se forment sous l'impulsion de forces attractives (forces de Van Der Waals). On distingue deux familles d'agrégats avec des propriétés photophysiques différentes. Un déplacement bathochrome de l'absorption du fluorophore peut traduire la formation d'un agrégat J fluorescent. Au contraire, si un déplacement hypsochrome est constaté, la formation d'agrégats H, peu fluorescents,

<sup>18</sup> Cho, D. W.; Fujitsuka, M.; Sugimoto, A.; Majima, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7208-7213.

<sup>19</sup> Birks, J. B.; Christophorou, L. G. *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 401-410.

doit être envisagée. Contrairement aux excimères, les interactions responsables de la formation des agrégats se manifestent à l'état fondamental de la molécule. L'origine des propriétés photophysiques des agrégats peut être expliquée par la théorie de l'exciton<sup>20</sup> mais ne sera pas détaillé ici.

---

<sup>20</sup> Kasha, M.; Rawls, H., R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371-392.

## 5- Cas particulier : diffusion de la lumière

La fabrication de nouveaux matériaux à l'échelle nanométrique implique la maîtrise et la caractérisation des propriétés à l'échelle de l'infiniment petit. La fabrication de nanoparticules peut induire des phénomènes physiques compliquant l'observation des caractéristiques photophysiques du matériau. En particulier, la diffusion de la lumière complique l'acquisition des spectres d'absorption de nanoparticules absorbantes. Dans le cadre de ce manuscrit, il est nécessaire de préciser l'origine d'un tel phénomène et les méthodes expérimentales disponibles pour contourner cette difficulté.

### 5-1. Phénomène de diffusion de la lumière

Lorsque qu'une suspension de nanoparticule est irradiée par une source lumineuse, les rayons incidents peuvent être déviés dans toutes les directions. Ce phénomène est alors appelé diffusion de la lumière (**Figure 1-16**). La diffusion de la lumière est fonction de la taille et de la forme des nanoparticules présentes dans l'échantillon. Lorsque la taille des nanoparticules considérée est petite devant la longueur d'onde incidente, généralement quelques dizaines de nanomètres, on parle de diffusion de Rayleigh<sup>21</sup>. La lumière incidente est dans ce cas diffusée de manière isotrope dans toutes les directions. L'intensité de la lumière diffusée est alors inversement proportionnelle à la puissance quatre de la longueur d'onde.

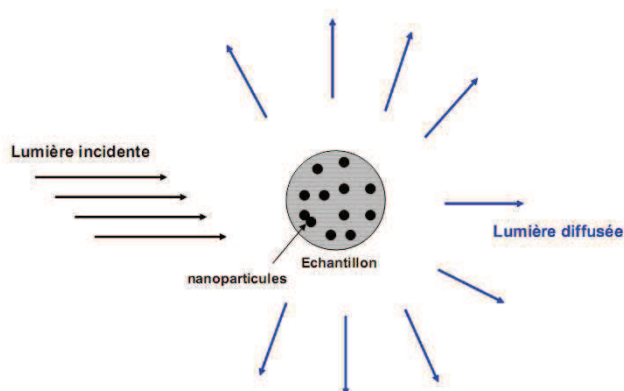


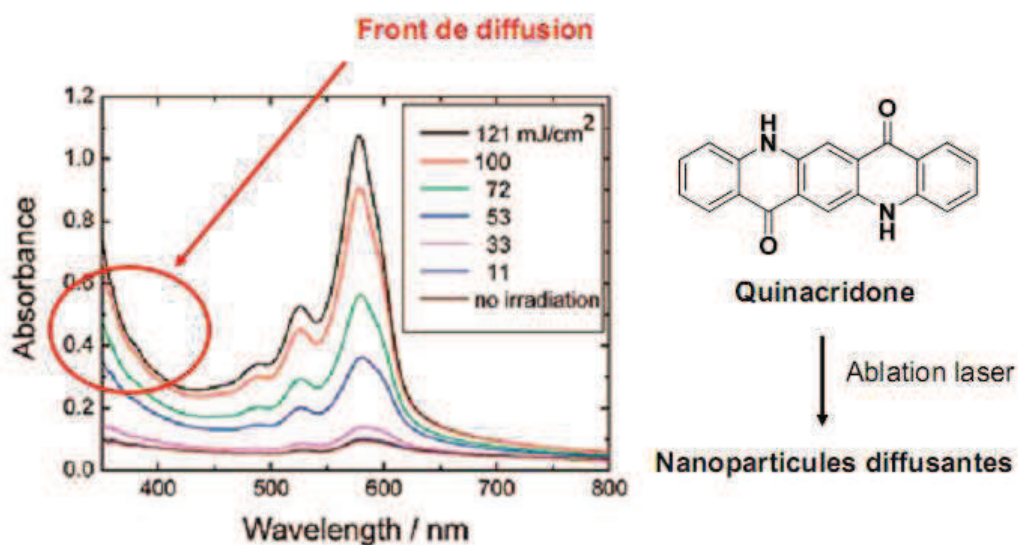
Figure 1-16. Diffusion de la lumière

<sup>21</sup> Rayleigh *Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1918**, 94, 296-300.



Au contraire, lorsque la taille des nanoparticules est supérieure (typiquement 50 nm et plus), les phénomènes de diffusion peuvent être décrits par la théorie de Mie<sup>22</sup>. L'intensité de la lumière diffusée augmente alors avec la taille de la nanoparticule et devient anisotrope<sup>23</sup>. L'objectif ici n'est pas de décrire rigoureusement la théorie de Mie mais d'identifier les conséquences du phénomène de diffusion sur les méthodes d'acquisition des caractéristiques spectroscopiques des nanoparticules.

Les nanoparticules étudiées dans ce manuscrit présenteront une taille d'environ 100 nanomètres, et par conséquent, diffuseront la lumière. Dès lors, l'acquisition des spectres d'absorption deviendra problématique. En effet, le caractère anisotrope de la diffusion de Mie modifie drastiquement le spectre d'absorption. Ce phénomène est décrit en profondeur dans une étude de Yasukuni *et al*<sup>24</sup>. Dans ce cas précis, les nanoparticules, obtenues par la technique d'ablation laser<sup>25</sup>, présentent une taille de 100 à 300 nm. Le phénomène de diffusion se traduit alors par l'apparition de bandes d'extinction qui peuvent très vite rendre le spectre inexploitable (**Figure 1-17.**). Il est par conséquent nécessaire d'atténuer la contribution de la diffusion par des traitements mathématiques qui sortent du cadre de ce manuscrit.



<sup>22</sup> Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *25*, 377.

<sup>23</sup> Bohren, C.; Huffman, D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, 1998.

<sup>24</sup> Yasukuni, R.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied. Physics.* **2009**, *48*, 6.

<sup>25</sup> Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1790-1798.

## 5-2. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Le phénomène de diffusion de la lumière peut rendre difficile l'interprétation des spectres d'absorption de suspensions de nanoparticules. Cependant, grâce à la diffusion, il est possible de mesurer la taille de nanoparticules diffusantes.

Au sein de la suspension, les nanoparticules sont en mouvement constant et aléatoire (mouvement Brownien). Le mouvement de ces nanoparticules, et notamment leur vitesse, est régi par l'équation de Stokes-Einstein (Equation 22). Ainsi, les nanoparticules de petite taille diffuseront plus vite que les particules plus grosses.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (\text{Eq. 22})$$

Avec : D le coefficient de diffusion

R le rayon de la particule

$k_B$  la constante de Boltzmann

T la température

$\eta$  la viscosité du solvant d'étude

Lorsqu'une suspension de nanoparticules est éclairée par un laser, l'intensité moyenne de lumière diffusée varie au cours du temps. En effet, lorsque l'intensité moyenne est la somme d'onde en opposition de phase, l'intensité diffusée est nulle (**Figure 1-18.**).

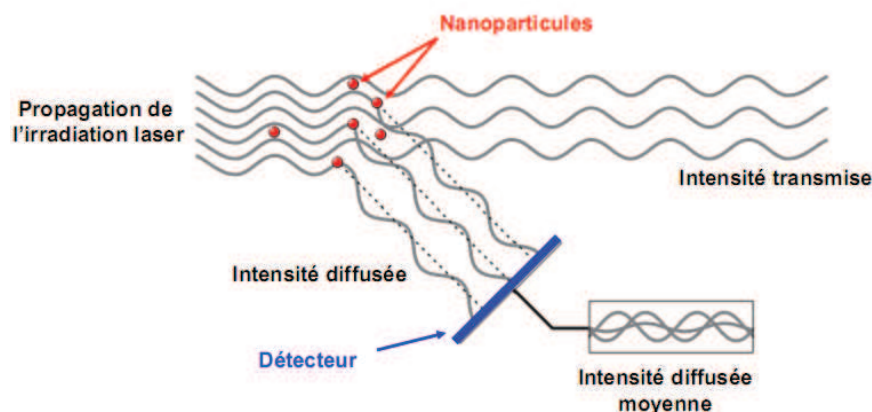


Figure 1-18. Principe général du fonctionnement d'un granulomètre

La lumière diffusée est alors détectée et moyennée. Si une comparaison est faite entre le signal mesuré à un instant  $t$  et le signal mesuré à un instant  $t+\delta t$ , les deux signaux seront d'autant plus proches que  $\delta t$  est petit. On dit alors que ces deux signaux sont parfaitement corrélés (corrélation égale

à 1). Si la comparaison est répétée (à  $t+2 \delta t$ ,  $t+3 \delta t$ , etc...) la corrélation avec le signal initial diminuera. Ainsi, les signaux enregistrés sur un intervalle de temps long seront non corrélés à cause du mouvement aléatoire des particules (corrélation nulle). On peut alors représenter la fonction de corrélation en fonction du temps (**Figure 1-19.**).

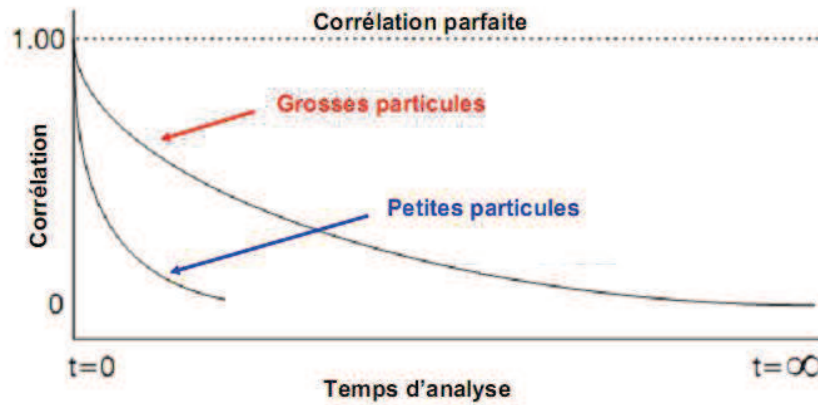


Figure 1-19. Représentation de l'évolution de la fonction de corrélation en fonction de temps dans le cas de petites et grosses particules

L'appareil utilisé au laboratoire modélise l'évolution de la corrélation en fonction du temps  $g(t)$  grâce à l'algorithme de Padé-Laplace (Equation 23.)

$$g(\delta t) \propto \sum_i A_i \exp(-2D_i q^2 \delta t) \quad (\text{Eq. 23})$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\vartheta}{2}\right)$$

Avec :  $\lambda$  la longueur d'onde de l'irradiation laser

$\theta$  l'angle de mesure

$D_i$  les coefficients de diffusion discrets

Les résultats sont alors représentés sous la forme d'un histogramme représentant les tailles des nanoparticules présentes dans l'échantillon, calculées grâce aux coefficients de diffusion discrets fournis par l'ajustement numérique.

Il est nécessaire de préciser ici que le rayon calculé par DLS (*Dynamic Light Scattering*) n'est pas le rayon effectif de la nanoparticule. En effet, la mesure obtenue représente en fait la sphère de solvation de la nanoparticule dans le solvant. Cet instrument permet cependant de s'assurer qu'un échantillon possède une distribution de taille monodisperse. En général, le rayon obtenu est surestimé et des mesures en microscopie électronique sont nécessaires.

### 5-3. La sphère d'intégration en absorption

L'utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible équipé d'une sphère d'intégration, permet de supprimer une partie de la diffusion. L'intérieur de la sphère d'intégration est totalement réfléchissant : un rayon lumineux incident sera alors totalement diffusé sans pertes de signal. Lors d'une mesure classique, la contribution de la diffusion est maximale et le spectre d'absorption peut vite devenir illisible. Dans ce cas, l'intensité diffusée est confondue avec l'intensité absorbée (cas 2, **Figure 1-20**). Avec la sphère d'intégration, l'intensité transmise prend en compte une grande partie de l'intensité diffusée, permettant d'améliorer l'apparence du spectre d'absorption.

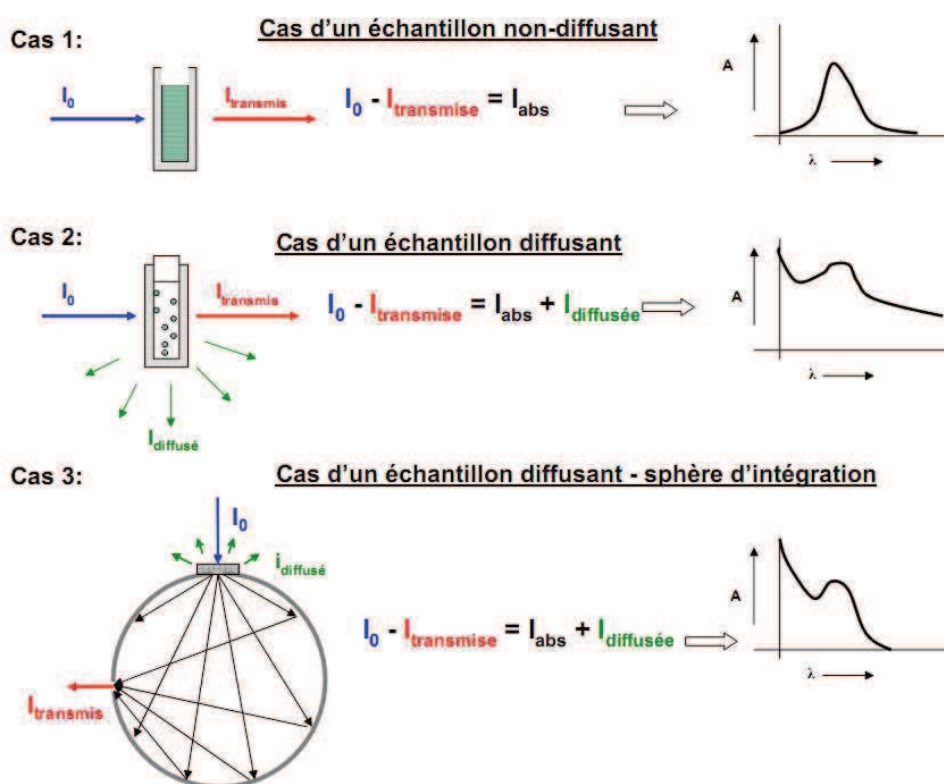


Figure 1-20. Principe de fonctionnement d'une sphère d'intégration

Il subsiste cependant une part de l'intensité diffusée non enregistrée par la sphère d'intégration. Il serait sans doute possible de prendre en compte la totalité de l'intensité diffusée en plaçant l'échantillon au centre de la sphère.

Bien que l'utilisation de la sphère d'intégration permette d'améliorer l'apparence du spectre d'absorption en s'affranchissant d'une part de la diffusion, le rendu n'est toujours pas satisfaisant pour le calcul précis du rendement quantique par exemple. En ce sens, il est possible d'équiper un spectrofluorimètre avec le même type de sphère intégratrice.

### 5-4. La sphère d'intégration en émission de fluorescence

Il est possible de mesurer le rendement quantique d'une suspension de nanoparticules en utilisant un spectrofluorimètre équipé d'une sphère d'intégration. En effet, la méthode classique de calcul du rendement quantique implique la comparaison avec une solution iso-absorbante de référence. Or, les spectres d'absorptions obtenus, même avec une sphère d'intégration, ne permettent pas d'obtenir une telle précision sur une suspension de nanoparticules.

Le calcul se fait alors de manière absolue en calculant le rapport des photons émis sur le nombre de photons absorbés.

Le fonctionnement de ce type de sphère est similaire au cas précédent. Un échantillon fluorescent est placé au centre d'une sphère parfaitement diffusante. Les photons absorbés sont décomptés grâce à la diminution du pic Rayleigh et le nombre de photon émis est directement calculé par l'intensité émise (Figure 1-21.).

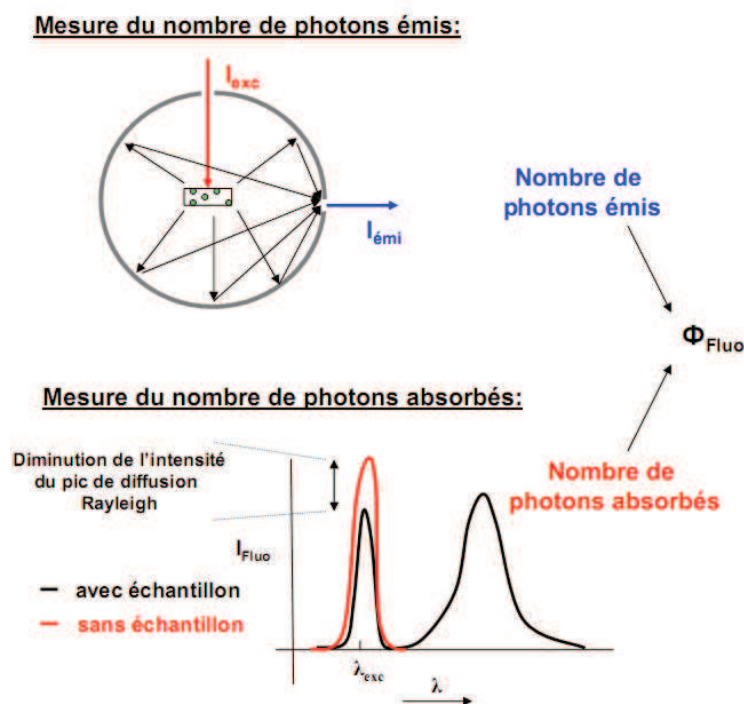


Figure 1-21. Principe de fonctionnement d'une sphère d'intégration en émission de fluorescence

## Références bibliographiques

- (1) Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 20-33.
- (2) Anslyn, E.; Dougherty, D. In *Modern Physical Organic Chemistry*; Books, U. S., Ed. 2004, p 935-999.
- (3) Lakowicz, J. In *Principles of Fluorescence* 2006, p 1-25.
- (4) Binsch, G.; Heilbronner, E.; Jankow, R.; Schmidt, D. *Chemical Physics Letters* **1967**, *1*, 135-138.
- (5) Lakowicz, J. In *Principles of Fluorescence* 2006, p 205-235.
- (6) Safarzadeh-Amiri, A.; Thompson, M.; Krull, U. J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1989**, *47*, 299-308.
- (7) Lippert, E. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part a-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie* **1955**, *10*, 541-545.
- (8) Mataga, N.; Kaifu, Y.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1955**, *28*, 690-691.
- (9) Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2011, p 208-213.
- (10) Yu, H. T.; Colucci, W. J.; McLaughlin, M. L.; Barkley, M. D. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 8449-8454.
- (11) Doose, S.; Neuweiler, H.; Sauer, M. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1389-1398.
- (12) Förster, T. In *In Comprehensive Biochemistry*; Stotz, M. F. a. E. H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1967; Vol. 22, p 61-80.
- (13) Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 247-272.
- (14) Stryer, L.; Haugland, R. P. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1967**, *58*, 719-726.
- (15) Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836-850.
- (16) Birks, J. B. *Reports on Progress in Physics* **1975**, *38*, 903.
- (17) Valeur, B. In *Molecular Fluorescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH: 2001, p 72-123.
- (18) Cho, D. W.; Fujitsuka, M.; Sugimoto, A.; Majima, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7208-7213.
- (19) Birks, J. B.; Christophorou, L. G. *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 401-410.
- (20) Kasha, M.; Rawls, H., R.; Ashraf El-Bayoumi, M. *Pure Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371-392.
- (21) Rayleigh *Proc. R. soc. Lond. Ser. A-Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1918**, *94*, 296-300.

- (22) Mie, G. *Annalen der Physik* **1908**, *25*, 377.
- (23) Bohren, C.; Huffman, D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, 1998.
- (24) Yasukuni, R.; Sliwa, M.; Hofkens, J.; De Schryver, F. C.; Herrmann, A.; Mullen, K.; Asahi, T. *Japanese Journal of Applied. Physics.* **2009**, *48*, 6.
- (25) Asahi, T.; Sugiyama, T.; Masuhara, H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1790-1798.

## Liste des figures

Figure 1-1. Vision simplifiée du phénomène de transition électronique et d'excitation.....	17
Figure 1-2. Niveaux d'énergie de la molécule de formaldéhyde <sup>1</sup> .....	18
Figure 1-3. Exemple de transition vibrationnelle.....	19
Figure 1-4. Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV-visible.....	19
Figure 1-5. Diagramme de Perrin-Jablonski.....	21
Figure 1-6. Schéma de principe d'un spectrofluorimètre.....	23
Figure 1-7. Inventaire des processus de relaxation de l'état S1 et constantes de vitesses associées.....	24
Figure 1-8. Montage expérimental du laser TiSa.....	26
Figure 1-9. Diagramme de Perrin-Jablonski avec relaxation du solvant.....	28
Figure 1-10. Modification du spectre d'émission de fluorescence en fonction de l'augmentation de la polarité du solvant pour la molécule DNS : H : hexane, CH : cyclohexane, T : toluène, EA : acétate d'éthyle, Bu : butanol.....	29
Figure 1-11. Valeurs des coefficients de polarisabilité des principaux solvants usuels.....	30
Figure 1-12. Phénomène d'extinction de fluorescence causé par réaction entre l'état excité d'un fluorophore M et un quencher Q.....	31
Figure 1-13. Phénomène de transfert d'énergie entre deux fluorophores.....	33
Figure 1-14. Propriétés spectroscopiques des excimères.....	36
Figure 1-15. Modification du spectre de fluorescence du pyrène en fonction de la concentration <sup>3</sup> .....	37
Figure 1-16. Diffusion de la lumière.....	39
Figure 1-17. Spectre d'absorption de nanoparticules de quinacridone <sup>24</sup> obtenues par ablation laser : mise en évidence du phénomène de diffusion de la lumière par une suspension de nanoparticules.....	40
Figure 1-18. Principe général du fonctionnement d'un granulomètre.....	41
Figure 1-19. Représentation de l'évolution de la fonction de corrélation en fonction de temps dans le cas de petites et grosses particules.....	42
Figure 1-20. Principe de fonctionnement d'une sphère d'intégration.....	43
Figure 1-21. Principe de fonctionnement d'une sphère d'intégration en émission de fluorescence.....	44



**Chapitre 2 :**  
**Synthèse, étude et mise en forme de nouveaux  
matériaux émissifs**

## Introduction

Les triphénylamines (TPA) forment une famille de composés dont les propriétés intrinsèques sont compatibles avec un grand nombre d'applications dans des domaines aussi variés que l'imagerie biologique, la fabrication de dispositifs émissifs et l'optique non linéaire.

Ces composés aromatiques possèdent généralement un caractère amorphe avec une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) élevée. Cette caractéristique permet alors l'étude sous forme de film mince et l'incorporation de ces matériaux dans des dispositifs émissifs de type diode organique électroluminescente (OLED). Les propriétés électroniques et notamment leur faible potentiel d'ionisation permettent d'utiliser les TPA comme matériaux transporteurs de trous notamment à l'interface avec l'anode au sein des OLED.

Il est possible de fonctionnaliser le cœur des TPA par des groupes électro-attracteurs ou électro-donneurs. Ainsi, un phénomène de transfert de charge intramoléculaire peut se traduire par une émission de fluorescence. Dès lors, la modulation de l'émission de fluorescence des TPA est accessible en modifiant le caractère électro-donneur ou accepteur de la substitution. Une large gamme de longueurs d'onde d'émission est alors accessible en incorporant une faible modification du cœur aromatique.

Au sein du laboratoire, certains dérivés de TPA ont été mis en forme de nanoparticules organiques par la méthode de précipitation. Ainsi, une exaltation des propriétés spectroscopiques est mise à jour, avec notamment une amélioration notable de la section efficace d'absorption à deux photons. Dès lors, des applications en imagerie biologique sont accessibles en incorporant ces nanomatériaux à base de TPA au sein de tissus cellulaires.

Au cours de ce chapitre, certaines propriétés des dérivés de TPA seront décrites. Outre l'incorporation de TPA au sein de dispositifs de type OLED, la modulation de l'émission de fluorescence ainsi que la fabrication de nanoparticules sphériques tout organiques sera abordée. Ensuite, la synthèse et les caractérisations photophysiques d'une nouvelle famille de TPA seront décrites. La fonctionnalisation du cœur TPA par des dérivés fluorés mettra à jour une série de fluorophores utilisables à la fois dans des matériaux de type OLED mais aussi dans le cadre de la formation de nanoparticules. Enfin, dans une dernière partie, les travaux préliminaires de fabrication de nanobâtonnets organiques par démoulage alcalin de matrices d'alumine poreuses seront abordés.

# 1- Les triphénylaminés, des matériaux organiques aux propriétés modulables

## 1-1. Introduction

Les matériaux à base de triphénylamine sont des composés aromatiques s'articulant autour d'un atome d'azote central. Il est possible de fonctionnaliser en périphérie le cœur TPA de manière à modifier leurs propriétés physiques et spectroscopiques. Au cours de cette partie, une corrélation sera établie entre l'architecture moléculaire des dérivés de triphénylamine et leurs applications directes pour la fabrication de matériaux transporteurs de trous au sein d'OLED, la fabrication de nanoparticules organiques ou la préparation de matériaux spécifiques pour l'absorption à deux photons.

## 1-2. Les matériaux transporteurs de trou au sein des OLED

La stabilité thermique des matériaux utilisés au sein des dispositifs émissifs OLED est un enjeu crucial. En effet, au sein de la couche émissive, les matériaux organiques sont soumis à des variations thermiques dues aux processus exothermiques induits par la recombinaison de la paire électron-trou et par effet Joule. Ces variations thermiques peuvent avoir des conséquences dramatiques et engendrer le vieillissement prématuré du dispositif émissif. En ce sens, l'utilisation de matériaux transporteurs de charges présentant une bonne stabilité thermique est devenue un enjeu crucial dans le design de diodes organiques présentant une longue durée de vie.

Une solution envisagée repose sur l'utilisation de dérivés de TPA : de nombreuses études rapportent des valeurs de transitions vitreuses ( $T_g$ ) élevées, proches de 100°C compatibles avec l'utilisation dans les OLED. Il est possible de modifier la température de transition vitreuse en préparant des oligomères de TPA<sup>26,27,28</sup> (**Figure 2-1**).

Le processus d'oligomérisation permet ainsi de moduler la température de transition vitreuse : le monomère TPA seul présente une  $T_g$  de 60°C alors que l'oligomère formé de cinq unités de répétition ( $n=5$ ) dispose d'une  $T_g$  de 140°C.

<sup>26</sup> Tanaka, H.; Tokito, S.; Taga, Y.; Okada, A. *Chemical Communications* **1996**, 2175-2176.

<sup>27</sup> Tokito, S.; Tanaka, H.; Okada, A.; Taga, Y. *Applied. Physical. Letters*. **1996**, 69, 878-880.

<sup>28</sup> Yakushchenko, I. K.; Kaplunov, M. G.; Efimov, O. N.; Belov, M. Y.; Shamaev, S. N. *Physical. Chemistry. Chemical. Physics*. **1999**, 1, 1783-1785.

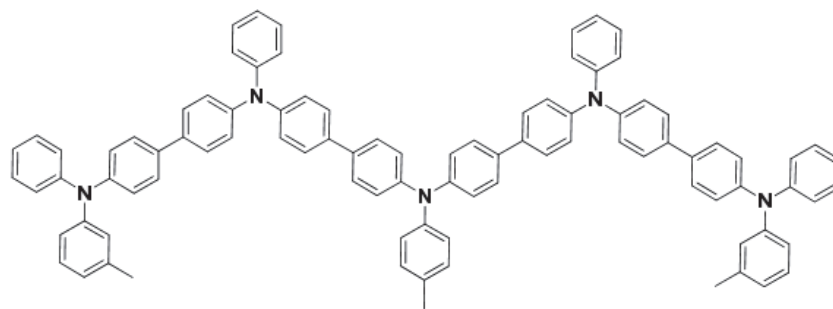


Figure 2-1. Exemple d'oligomère de TPA présentant une température de transition élevée

En plus de leur stabilité thermique, les dérivés de TPA sont de très bons matériaux transporteurs de trous<sup>29,30</sup>. Enjeu crucial dans la fabrication de dispositifs OLED, le matériau transporteur de trous doit permettre la mobilité des porteurs de charges positifs jusqu'à la couche émissive<sup>31</sup>. Les bons résultats obtenus proviennent en grande partie du faible potentiel d'ionisation des matériaux à base de TPA<sup>32,33</sup>. Notons que la compréhension entre la structure du dérivé de TPA et ses propriétés électroniques est toujours un sujet d'étude. A titre d'exemple, Cias *et al.* déterminent une relation entre les substitutions du cœur TPA, le potentiel d'oxydation et la mobilité des trous<sup>34</sup>. Par le biais de calculs théoriques, l'étude démontre que la substitution par des groupes électro-donneurs (groupements aminés par exemple) augmente les énergies des orbitales HOMO et LUMO. A l'inverse, lorsque des groupes électro-attracteurs (groupements nitro par exemple) fonctionnalisent la TPA, les énergies des orbitales frontières, notamment celle de la LUMO, diminuent. En conséquence, pour atteindre un potentiel d'ionisation faible (lié à la position de la HOMO), il est nécessaire de substituer le cœur TPA par des groupements attracteurs d'électrons. La modulation de la mobilité des porteurs est elle reliée à l'énergie de réorganisation de la molécule. Ce paramètre énergétique intrinsèque à la molécule provient de calculs quantiques qui ne seront pas détaillés ici<sup>35,36</sup>. La notion importante est qu'il est impératif de moduler l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée afin de minimiser la barrière

<sup>29</sup> Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied. Physical. Letters*, **1987**, *51*, 913-915.

<sup>30</sup> Adachi, C.; Nagai, K.; Tamoto, N. *Applied. Physical. Letters*, **1995**, *66*, 2679-2681.

<sup>31</sup> Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 953-1010.

<sup>32</sup> Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1-25.

<sup>33</sup> Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 75-93.

<sup>34</sup> Cias, P.; Slugovc, C.; Gescheidt, G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 14519-14525.

<sup>35</sup> Marcus, R. A. *Annual Review of Physical Chemistry* **1964**, *15*, 155-196.

<sup>36</sup> Lin, B. C.; Cheng, C. P.; You, Z.-Q.; Hsu, C.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *127*, 66-67.

énergétique à l'interface anode-matériau transporteur de trous et ainsi maximiser la mobilité du porteur de charges<sup>37,38</sup>.

Ainsi, l'utilisation de matériaux TPA au sein de dispositifs émissifs de type OLED requiert un choix judicieux de substitution du cœur aminé. Il existe toujours un compromis entre la mobilité des porteurs de charges et le potentiel d'ionisation du matériau.

### 1-3. Modulation des propriétés spectroscopiques

La modulation possible des niveaux énergétiques des molécules dérivées de TPA par les substituants peut se traduire par une modification de la longueur d'onde d'émission de fluorescence. En effet, les propriétés de fluorescence des TPA, proviennent d'un transfert de charge intramoléculaire au sein de la molécule.

La longueur d'onde d'émission peut subir un déplacement bathochrome (émission dans le rouge) avec l'accroissement du caractère électroaccepteur du substituant, conduisant à une stabilisation de l'état excité radiatif à transfert de charge (**Figure 2-2**).

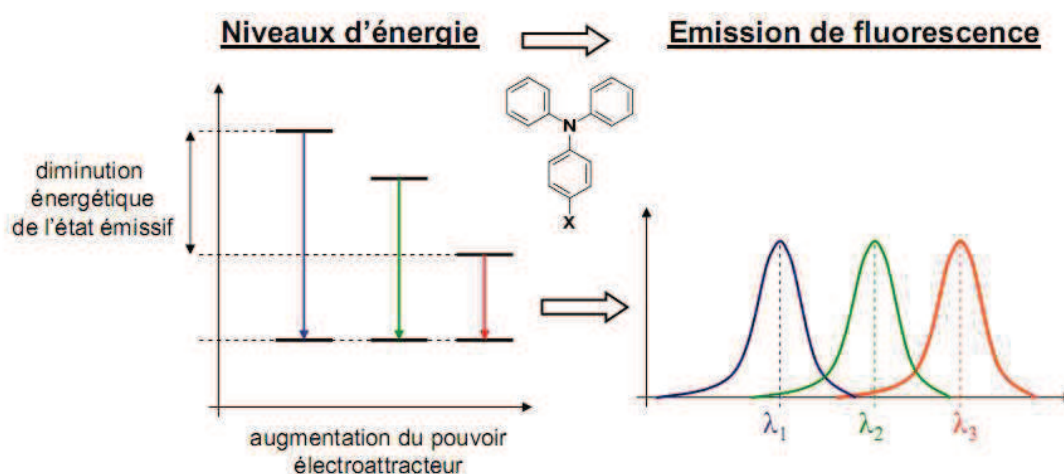


Figure 2-2. Modulation de l'émission de fluorescence des dérivés de TPA par modification de l'intensité du transfert de charges.

Il est alors possible de disposer de fluorophores dérivés de TPA dont l'émission de fluorescence est modulée par l'intensité du transfert de charges entre l'amine centrale et le groupement électro-attracteur. Au sein du laboratoire, une famille de TPA permet de balayer une large partie de la gamme

<sup>37</sup> Yamada, T.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H. *Organic Electronics* **2010**, *11*, 255-265.

<sup>38</sup> Yamada, T.; Suzuki, F.; Goto, A.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H. *Organic Electronics* **2011**, *12*, 169-178.

du visible en émission de fluorescence<sup>39</sup>. Pour ce faire, une série de TPA fonctionnalisées par des groupes électro-attracteurs est synthétisée et mise en forme de films minces (**Figure 2-3.**). Les cinq nouveaux composés présentent une intense émission de fluorescence dont la longueur d'onde varie avec la force du groupe attracteur.

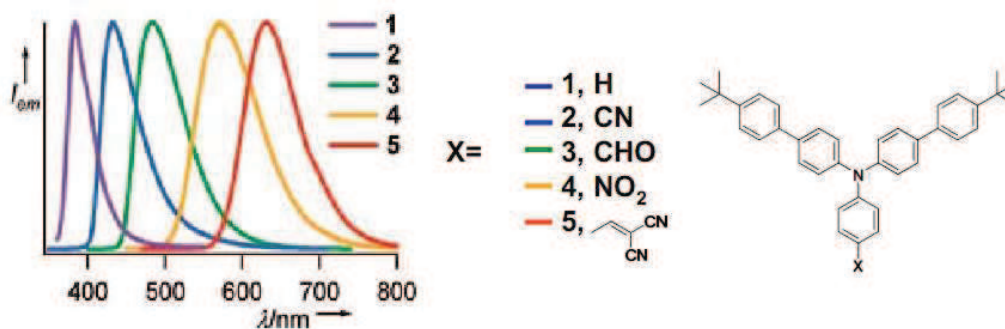


Figure 2-3. Modulation de l'émission de fluorescence d'une famille de TPA sous forme de films minces  
( $\lambda_{exc} = 343 \text{ nm}$ )

En plus d'une émission de fluorescence modulable dans toute la gamme du visible, ces composés présentent une bonne stabilité thermique, permettant une mise en forme du matériau sous vide et à haute température. Les rendements quantiques de fluorescence s'échelonnent de 20 (composé 5, **figure 2-3.**) à 80 % (composé 1). Aussi, les caractéristiques d'absorption UV-visible varient peu avec l'augmentation du pouvoir attracteur de la substitution. Ainsi, il est possible de produire une émission multicolore sous excitation à une longueur d'onde unique dans l'UV.

La présence des groupes *tert*-butyles permet ici d'éviter tous phénomènes d'agrégation inter-fluorophores néfastes au contrôle des propriétés d'émission. L'importance de cette substitution sera mise en évidence dans la partie suivante.

L'émission de fluorescence n'est pas le seul paramètre spectroscopique modulable au sein des dérivés de TPA. En effet, une étude menée par Smith *et al.* démontre qu'il est possible de moduler les propriétés d'absorption UV-vis en étudiant l'influence de groupes très électro-attracteurs sur des TPA enrichies en électrons<sup>40,41</sup>. Ces composés montrent un intérêt certain dans les domaines de l'optique non linéaire et de l'imagerie biphotonique.

<sup>39</sup> Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Tauc, P.; Fiorini-Debuisschert, C.; Neveu, S.; Sandre, O.; Léaustic, A. *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6597-6599.

<sup>40</sup> Spraul, B. K.; Suresh, S.; Sassa, T.; Angeles Herranz, M.; Echegoyen, L.; Wada, T.; Perahia, D.; Smith Jr, D. W. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 3253-3256.

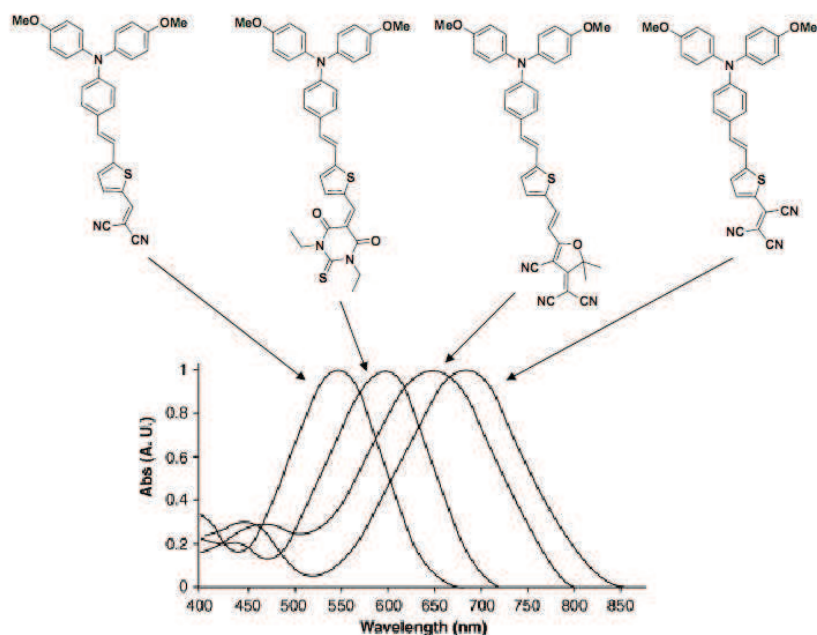


Figure 2-4. Modulation du spectre d'absorption UV-visible dans le chloroforme

#### 1-4. Préparation de nanoparticules par la méthode de re-précipitation

Une application des dérivés de TPA réside dans la formation de nanoparticules organiques. Plusieurs méthodes ont été étudiées au sein du laboratoire. Citons à titre d'exemple, la méthode de formation de nanoparticules par ablation laser<sup>42,43</sup> qui consiste à fragmenter la matière grâce à une impulsion laser. En modifiant l'intensité du laser et le temps d'irradiation il est alors possible de moduler la taille des nanoparticules obtenues.

Dans cette partie, la méthode étudiée repose sur la formation de nanoparticules tout organiques par la méthode dite de précipitation<sup>44,45</sup>. Le principe de cette méthode est simple. Elle nécessite la préparation d'une solution concentrée en fluorophores hydrophobes dans un solvant organique miscible à l'eau (par exemple, THF ou acétonitrile). Cette solution est alors ajoutée rapidement à un grand volume d'eau. Le changement de l'énergie de solvation du milieu se traduit alors par la précipitation du fluorophore organique en formant des nano-agrégats. Cette méthode a été employée

<sup>41</sup> Suresh, S.; Zengin, H.; Spraul, B. K.; Sassa, T.; Wada, T.; Smith, D. W. *Tetrahedron Letters*. **2005**, *46*, 3913-3916.

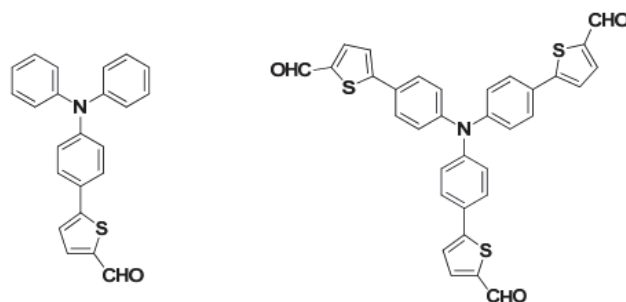
<sup>42</sup> Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leautic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 309-313.

<sup>43</sup> Piard, J.; Metivier, R.; Giraud, M.; Leautic, A.; Yu, P.; Nakatani, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, *33*, 1420-1426.

<sup>44</sup> Kasai, H.; Nalwa, H. S.; Oikawa, H.; Okada, S.; Matsuda, H.; Minami, N.; Kakuta, A.; Ono, K.; Mukoh, A.; Nakanishi, H. *Jpn. Journal of Applied Physics. Part 2* **1992**, *31*, L1132-L1134.

<sup>45</sup> Nakanishi, H.; Oikawa, H. *In Single Organic Nanoparticles*; Springer-Verlag: Berlin, 2003, p 17-31.

avec succès par l'équipe de Blanchard-Desce afin de préparer des nanoparticules de TPA fonctionnalisées<sup>46</sup> (**Figure 2-5**).



*Figure 2-5. Dérivés de TPA utilisés pour la formation de nanoparticules organiques par la méthode de précipitation*

Les spectres de fluorescence et d'absorption UV-visible des fluorophores en solution et des nanoparticules présentent les mêmes caractéristiques. Cependant, une diminution notable des rendements quantiques d'émission de fluorescence est constatée lorsque le fluorophore est mis sous forme de nanoparticules. Au sein de la nanoparticule, des interactions inter-fluorophores peuvent provoquer une diminution notable des propriétés d'émission. En effet, l'accumulation de fluorophores aromatiques au sein de la nanoparticule semble favoriser l'apparition des voies de relaxation non radiatives.

La formation d'agrégats peut être minimisée en fonctionnalisant judicieusement le cœur des TPA. Ainsi, la série de composés présentée par Ishow et al.<sup>39</sup> porte un groupe tert-butyle encombrant, perturbant la formation d'agrégats, habituellement favorisée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . En suivant la méthode de précipitation, les auteurs parviennent alors à préparer une série de nanoparticules tout organiques. Ces nouveaux objets, dont la taille varie de 100 à 200 nm présentent des valeurs de section efficace d'absorption à deux photons jusqu'à 50 fois plus élevée que celles des fluorophores libres en solution (**Figure 2-6**).

<sup>46</sup> Parthasarathy, V.; Fery-Forgues, S.; Campioli, E.; Recher, G.; Terenziani, F.; Blanchard-Desce, M. *Small* **2011**, 7, 3219-3229.





Figure 2-6. (a) Valeurs de sections efficaces d'absorption à deux photons mesurées dans le cyclohexane pour les fluorophores en solution et les nanoparticules ; (b) Clichés des suspensions des nanoparticules étudiées dans l'eau en transmission et sous excitation UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ )

Ainsi, même si les fluorophores en solution présentent de faibles sections efficaces, la formation de nanoparticules permet dans ce cas une exaltation notable des propriétés d'absorption à deux photons. Ce phénomène peut être attribué à une grande concentration en fluorophore imposée par la méthode de fabrication du nanomatériau et des couplages entre chromophores.

L'efficacité de ce type de système peut alors trouver des applications en imagerie biphotonique de milieux biologiques. En effet, une étude récente réalisée au sein du laboratoire, décrit la préparation ainsi que l'internalisation de nanoparticules tout organiques au sein de membranes cellulaires<sup>47</sup>. Pour ce faire, les auteurs utilisent le composé  $f_{vin}$  (**Figure 2-7.**) caractérisé par une émission de fluorescence rouge.

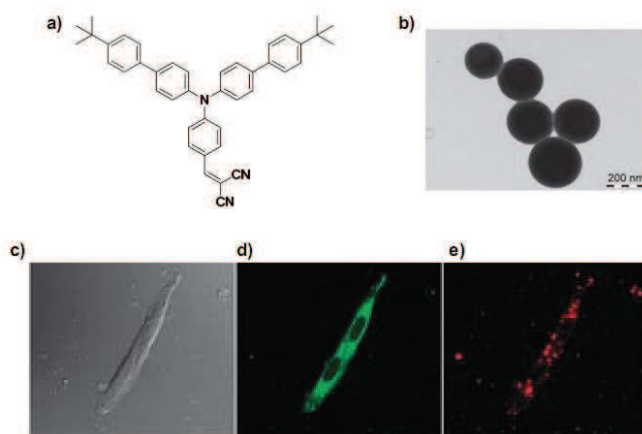


Figure 2-7. (a) Structure de  $f_{vin}$ ; (b) Cliché de microscopie électronique des nanoparticules de  $f_{vin}$ ; (c) Cliché en microscopie biphotonique ( $\lambda_{exc} = 840 \text{ nm}$ ) de cellule de rats en transmission, en émission de fluorescence verte ( $520 \text{ nm} < \lambda_{détection} < 590 \text{ nm}$ ) (d) et rouge (e) ( $590 \text{ nm} < \lambda_{détection} < 700 \text{ nm}$ )

<sup>47</sup> Breton, M.; Prevel, G.; Audibert, J.-F.; Pansu, R.; Tauc, P.; Pioufle, B. L.; Francais, O.; Fresnais, J.; Berret, J.-F.; Ishow, E. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13268-13276.

L'étude montre dans un premier temps qu'il est possible de moduler la taille des nanoparticules obtenues en modifiant la concentration en fluorophores de la solution organique. Ainsi, plus la concentration de la solution organique mère est faible, plus la taille moyenne des nanoparticules obtenues sera petite. A titre d'exemple, en utilisant une concentration de  $10^{-3}$  % en masse de  $f_{\text{vin}}$ , le diamètre des nanoparticules atteint moins de 80 nm.

Dans un second temps, les nanoparticules formées sont incubées dans une culture cellulaire (fibroblastes murins NIH-3T3). Une modification de l'émission de fluorescence est alors enregistrée. Initialement rouges ( $\lambda_{\text{émi}} = 632$  nm), les nanoparticules se dissocient au sein du tissu cellulaire en libérant le fluorophore à l'intérieur de la cellule. Ce phénomène peut alors être enregistré par l'apparition d'une fluorescence verte ( $\lambda_{\text{émi}} = 550$  nm) imputée à l'émission des fluorophores  $f_{\text{vin}}$  libres au sein de la cellule et sensibles à la polarité du milieu.

La même approche pourrait être appliquée afin de délivrer de manière spécifique un principe actif au sein de cellules infectées. Si le principe actif est emprisonné au sein de la nanoparticule et que celle-ci se décompose au sein de la membrane lipidique, alors le médicament pourrait être adressé de manière spécifique aux cellules malades.

De plus, l'utilisation de composés à base de TPA possédant une très grande section efficace d'absorption à deux photons doit permettre le suivi par fluorescence du trajet des nanoparticules tout en minimisant les phénomènes néfastes d'auto-fluorescence du milieu cellulaire.

## 2- Synthèse de nouveaux matériaux à base de triarylamines

### 2-1. Stratégie de synthèse

La famille de composés bipolaires cible s'organise autour d'un cœur triphénylamine. Cette nouvelle famille doit associer un pôle attracteur d'électrons (EWG) et un pôle riche en électrons mais possédant des substituants fluorés attracteurs et hydrophobes (**Figure 2-8**). La synthèse de cette famille doit alors reposer sur un couplage de Suzuki<sup>48</sup> du cœur triphénylamine fonctionnalisé par les groupes attracteurs voulus (1<sup>ère</sup> approche). Lorsque la stabilité des groupes attracteurs n'est pas compatible avec les conditions de réaction de Suzuki, une seconde approche permet d'obtenir les molécules attendues via un couplage de Knoevenagel<sup>49</sup> (2<sup>nde</sup> approche).

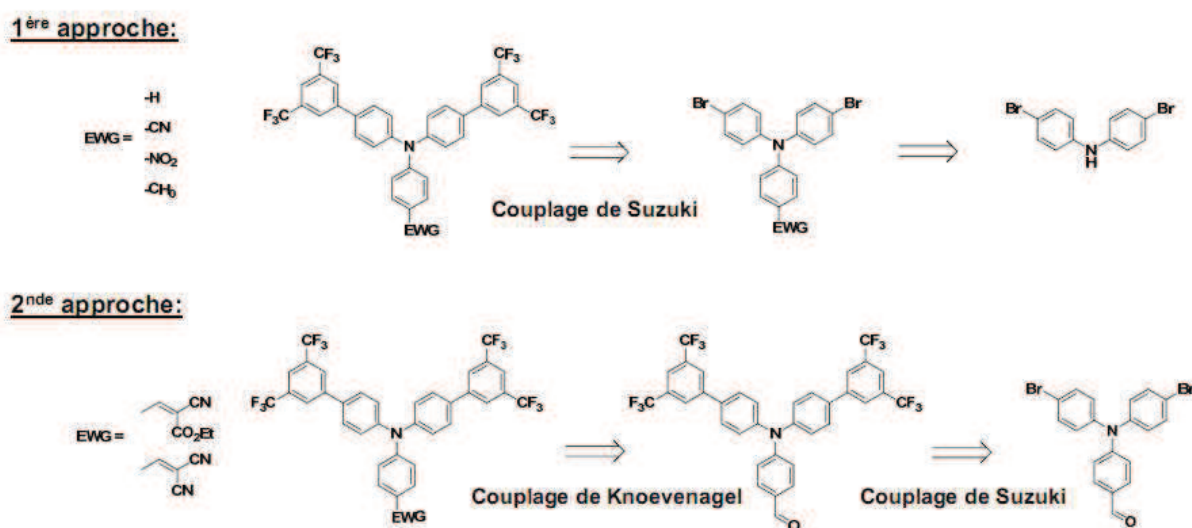


Figure 2-8. Rétrosynthèse

La modulation des propriétés d'émission de fluorescence est possible en modifiant les substituants attracteurs d'électrons. Ainsi, six molécules cibles sont définies. Par la suite, ces molécules seront nommées CF<sub>3</sub>-X où X représente la nature du substituant attracteur : H, CN, NO<sub>2</sub>, CHO, CYET (groupement cyanoacétate) ou VIN (dicyanovinylène).

<sup>48</sup> Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437-3440.

<sup>49</sup> Knoevenagel, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, *31*, 2596-2619.

## 2-2. Synthèse organique de la famille CF<sub>3</sub>-X

La première approche synthétique implique dans un premier temps la bromation quantitative de la diphenylamine en **1** en présence de NBS (N-bromosuccinimide) dans le diméthylformamide selon une réaction de substitution électrophile aromatique. Ce synthon est alors préparé en grande quantité pour son utilisation ultérieure dans deux voies de synthèse en parallèle. D'une part, la condensation de la cyclohexanedione sur **1** en milieu acide permet la synthèse **2** avec un rendement de 80 %. Il est alors possible de préparer la première molécule de la famille par un couplage de Suzuki entre **2** et deux équivalents d'acide boronique pour isoler CF<sub>3</sub>-H. D'autre part, les réactions de substitution nucléophiles aromatiques du 4-fluorobenzonitrile et du 4-fluoronitrobenzène sur le composé **1** produisent les intermédiaires **3** et **4**, qui après couplage de Suzuki, permettent d'obtenir les molécules cibles CF<sub>3</sub>-CN et CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub> respectivement (Figure 2-9.).

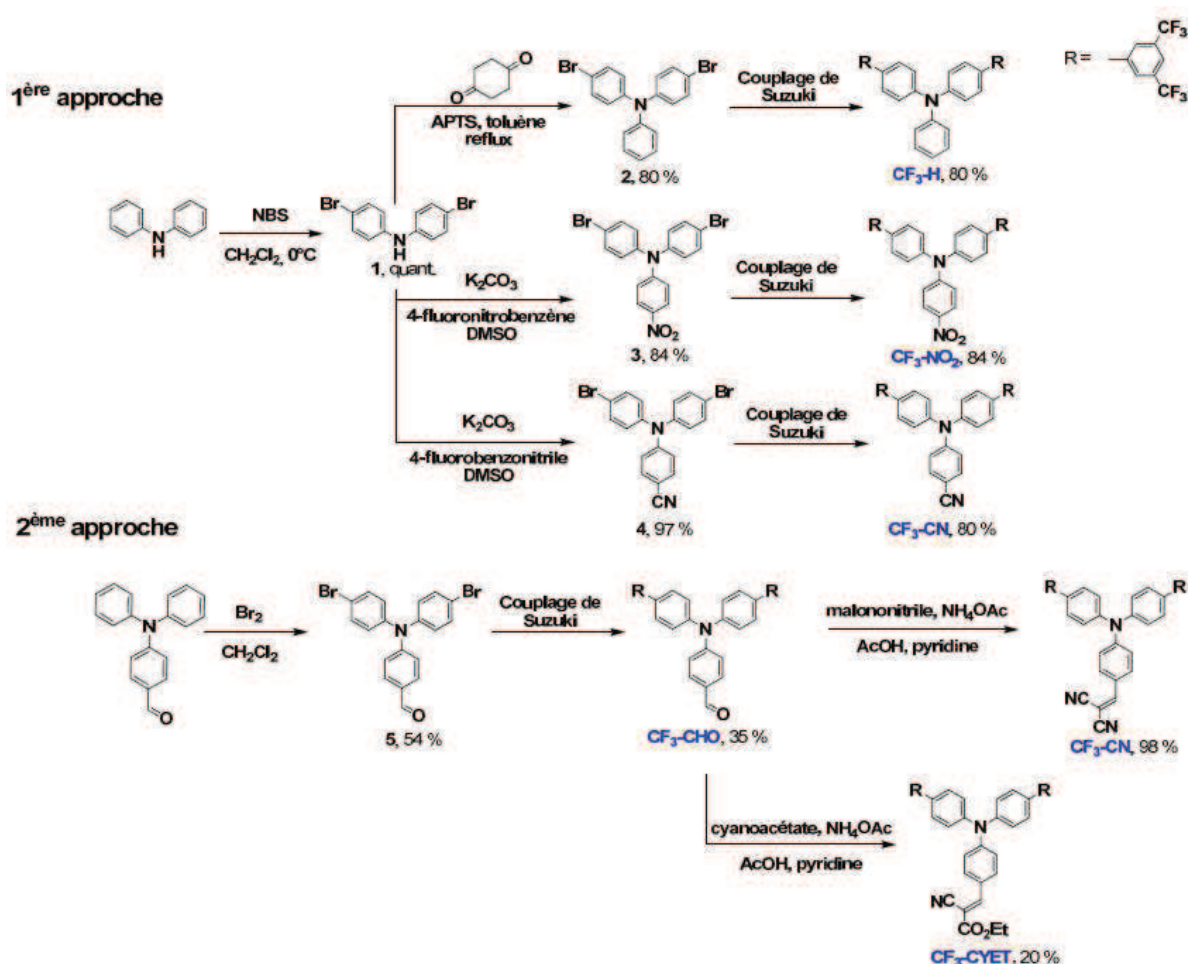


Figure 2-9. Synthèse organique des membres de la famille CF<sub>3</sub>-X

La seconde approche permet la synthèse en deux étapes de **CF<sub>3</sub>-CHO**. Un équivalent de N-diphénylamino benzaldéhyde soumis à deux équivalents de dibrome forme l'intermédiaire **5**. Un couplage de Suzuki en présence de l'acide boronique fluoré permet d'isoler **CF<sub>3</sub>-CHO**. Les deux derniers membres de la famille CF<sub>3</sub>-X sont alors issus de la réaction de Knoevenagel entre **CF<sub>3</sub>-CHO** et le cyanoacétate d'une part (**CF<sub>3</sub>-CYET**) ou le malononitrile (**CF<sub>3</sub>-VIN**) d'autre part.

Ce schéma de synthèse est d'autant plus séduisant qu'il permet de facilement moduler la nature du groupement attracteur. En effet, la fonctionnalisation tardive par la réaction de Knoevenagel doit permettre la production de nombreuses autres molécules. Ainsi, une première tentative a été menée afin de synthétiser une septième molécule par réaction de **CF<sub>3</sub>-CHO** sur l'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique mais le produit n'a pas pu être isolé (**Figure 2-10**).

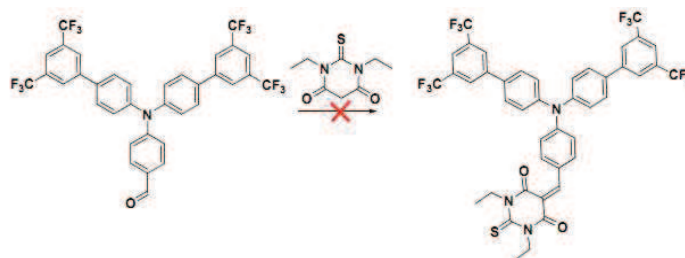


Figure 2-10. Tentative de synthèse impliquant un dérivé de l'acide thiobarbiturique

La structure encombrée autour de l'amine centrale induit un état excité non plan qui se traduit par une fluorescence de tous les composés en solution et en phase solide. De plus, la couleur d'émission est modulée par le caractère électro-attracteur des groupements périphériques permettant ainsi l'accès à une large gamme de longueurs d'onde d'émission (**Figure 2-11**). Enfin, la présence des groupes fluorés induit une hydrophobicité propice à une mise en forme ultérieure du matériau. De plus, le caractère attracteur des unités trifluorométhyles permet de moduler (voire d'inverser) l'intensité de transfert de charges intramoléculaire dans le cas notamment de groupes peu électro-attracteurs (**CF<sub>3</sub>-H** et **CF<sub>3</sub>-CN**).

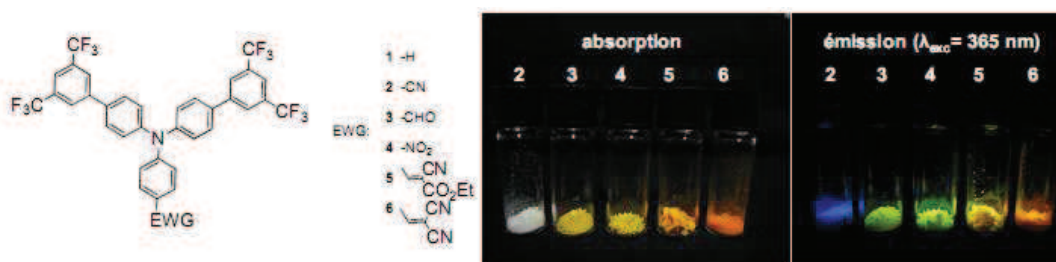


Figure 2-11. Couleur d'émission de fluorescence de la famille CF<sub>3</sub>-X en phase solide ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ )

### 2-3. Etude en spectroscopie stationnaire dans le toluène

Les propriétés d'absorption sont caractéristiques des fluorophores triphénylamine. Les composés **CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>**, **CF<sub>3</sub>-CYET** et **CF<sub>3</sub>-VIN** présentent deux bandes d'absorption. La première, plus énergétique, traduit l'occurrence d'une transition  $\pi-\pi^*$  entre l'amine centrale et les branches biphenyles. La seconde moins énergétique représente la bande à transfert de charges entre l'amine et le groupement attracteur d'électrons (**Figure 2-12.**).

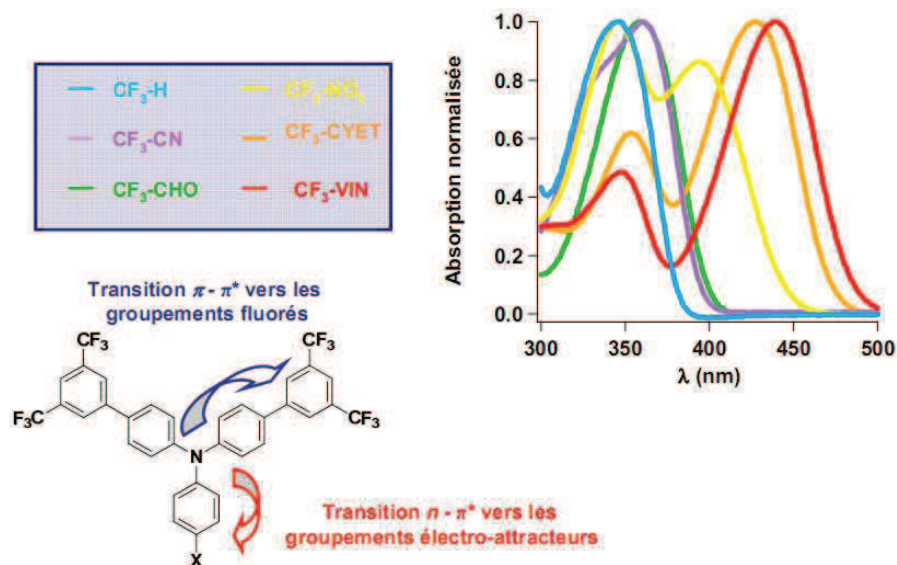


Figure 2-12. Spectres d'absorption de la famille  $CF_3-X$  dans le toluène et origine des transitions observées

La position de la seconde bande subit un déplacement bathochrome suivant l'évolution du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, lorsque la substitution en para n'exerce pas un pouvoir attracteur important, la bande à transfert de charge correspondante peut être confondue avec la première bande d'absorption de la transition  $\pi-\pi^*$  dans l'UV. C'est le cas notamment des composés **CF<sub>3</sub>-H**, **CF<sub>3</sub>-CN** et **CF<sub>3</sub>-CHO**.

En conséquence, les spectres d'émission de fluorescence subissent eux aussi un déplacement bathochrome avec l'augmentation du pouvoir attracteur de la substitution en para. Ainsi, la longueur d'onde d'émission de fluorescence subit un déplacement bathochrome (déplacement vers le rouge) avec l'accroissement du caractère électroaccepteur de la substitution conduisant à une stabilisation de l'état excité radiatif à transfert de charges.

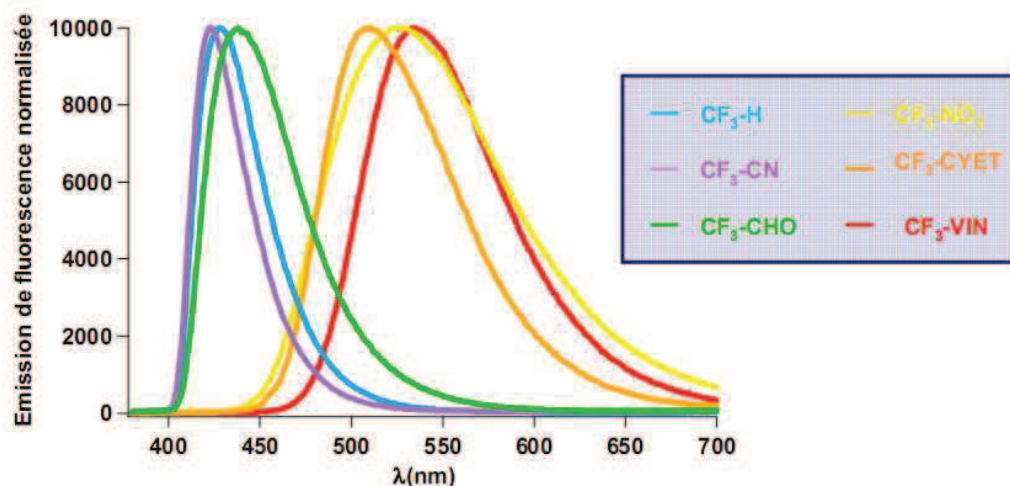


Figure 2-13. Spectres d'émission de fluorescence de la famille  $CF_3-X$  dans le toluène ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ )

	$\lambda_{max}(\epsilon) \text{ nm (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{emi} \text{ (nm)}$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}$	$\Phi_F$
$CF_3-H$	361 (27550)	428	67	0.46
$CF_3-CN$	347 (35600)	422	75	0.24
$CF_3-CHO$	359 (47300)	437	78	0.19
$CF_3-NO_2$	345 (19600)	525	180	0.40
	394 (16800)			
$CF_3-CYET$	352 (23200)	510	158	0.13
	426 (36900)			
$CF_3-VIN$	348 (20000)	535	187	0.24
	439 (40300)			

Figure 2-14. Récapitulatif des données spectroscopiques de la famille  $CF_3-X$  dans le toluène

Les caractéristiques spectroscopiques de ces composés dans le toluène sont regroupées dans le tableau ci-dessus (**Figure 2-14.**). Il est intéressant de noter que même si le pouvoir électro-attracteur du substituant CN est supérieur à celui du seul proton, le maximum du spectre d'émission du composé  $CF_3-H$  ( $\lambda_{em} = 428 \text{ nm}$ ) est sensiblement supérieur à celui du composé  $CF_3-CN$  ( $\lambda_{em} = 422 \text{ nm}$ ). On observe le même phénomène pour les composés  $CF_3-NO_2$  et  $CF_3-CYET$ .

Les déplacements de Stokes observés (différence entre l'énergie de la transition à transfert de charges et d'émission de fluorescence) impliquent une forte polarisation de l'état excité qui sera discutée par la suite. Les faibles rendements quantiques obtenus pour  $CF_3-CYET$  et  $CF_3-CHO$  traduisent l'existence possible d'interactions intermoléculaires à l'état fondamental. A contrario, dans le cas de  $CF_3-H$  et  $CF_3-NO_2$ , de par la présence des groupes trifluorométhyles, les interactions néfastes à l'émission de fluorescence (interactions  $\pi-\pi$  par exemple) sont prohibées.

La structure des fluorophores à base de triphénylamine implique la formation d'états excités très polaires. En témoignent les déplacements de Stokes observés plus haut qui peuvent s'échelonner de 67 nm dans le cas de **CF3-H** à plus de 180 nm dans le cas de substituants plus électro-attracteurs (**CF3-VIN** par exemple). Dès lors, une étude de solvatochromisme est menée afin de caractériser la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité radiatif.

#### 2-4. Etude de solvatochromisme sur CF3-H et CF3-VIN

Afin d'identifier les variations de moments dipolaires des membres de la famille CF3-X, le formalisme de Lippert-Mataga est appliqué aux molécules **CF3-H** et **CF3-VIN**. Le choix de ces deux molécules *témoins* est motivé par la nature de leur substitution en para à savoir la moins (**CF3-H**) et la plus (**CF3-VIN**) électroattractrice.

La figure suivante regroupe les spectres d'absorption et d'émission de fluorescence normalisés de **CF3-VIN** dans les différents solvants d'étude (**Figure 2-15.**). Il apparaît que la variation du déplacement de Stokes est majoritairement due au déplacement de la bande d'émission de fluorescence. En effet, alors que les valeurs extrêmes des longueurs d'onde d'émission maximales oscillent entre 478 nm (dans le cyclohexane) et 612 nm (dans le dichlorométhane), la bande d'absorption ne varie qu'entre 432 nm (dans le cyclohexane) et 449 nm (dans le dichlorométhane). La faible variation en énergie de la bande d'absorption nous indique que l'état fondamental est beaucoup moins polaire que l'état radiatif obtenu après relaxation de l'état excité.

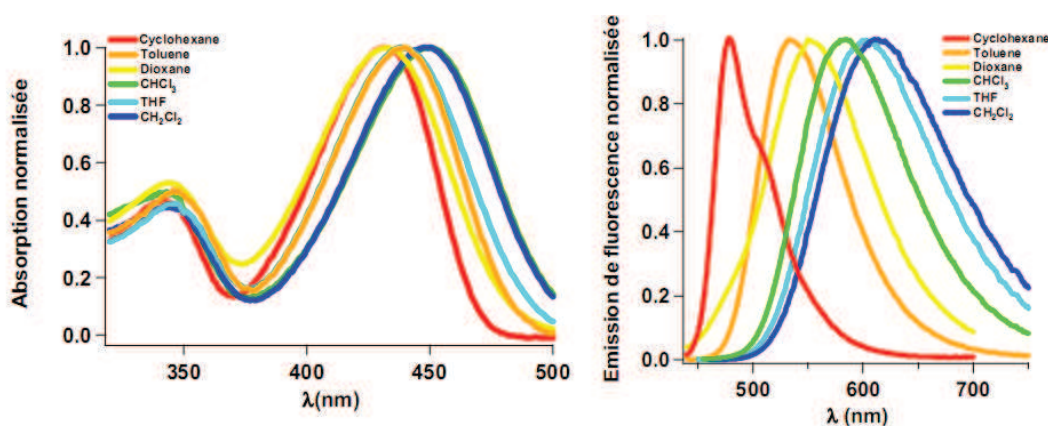


Figure 2-15. (A gauche) Spectres d'absorption de CF3-VIN dans différents solvants ; (A droite) Spectre d'émission de fluorescence de CF3-VIN dans différents solvants ( $\lambda_{exc} = 430$  nm)



Les valeurs calculées des déplacements de Stokes ainsi que le tracé de Lippert-Mataga sont regroupés sur la figure suivante (**Figure 2-16.**). En ne prenant pas en compte la contribution du cyclohexane qui semble subir un phénomène particulier, une variation linéaire peut être observée sur le tracé de Lippert-Mataga. Ce résultat indique une augmentation nette du moment dipolaire du composé après absorption d'un photon. La pente calculée par régression linéaire de la courbe de *Lippert-Mataga* tracée en **figure 2-16** donne  $p = 7950 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le formalisme de Lippert-Mataga, pour avoir accès à la variation de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité il est nécessaire de connaître le rayon de la cavité dans lequel le chromophore se situe. En admettant que le rayon de la cavité correspond à la distance entre l'amine centrale et l'atome de carbone substitué par les atomes de fluor ( $a=9.07 \text{ \AA}$ , obtenu par simulation numérique), une approximation de la variation de moment dipolaire peut être calculée.

Le calcul aboutit à une différence de moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité de 24.4 D.

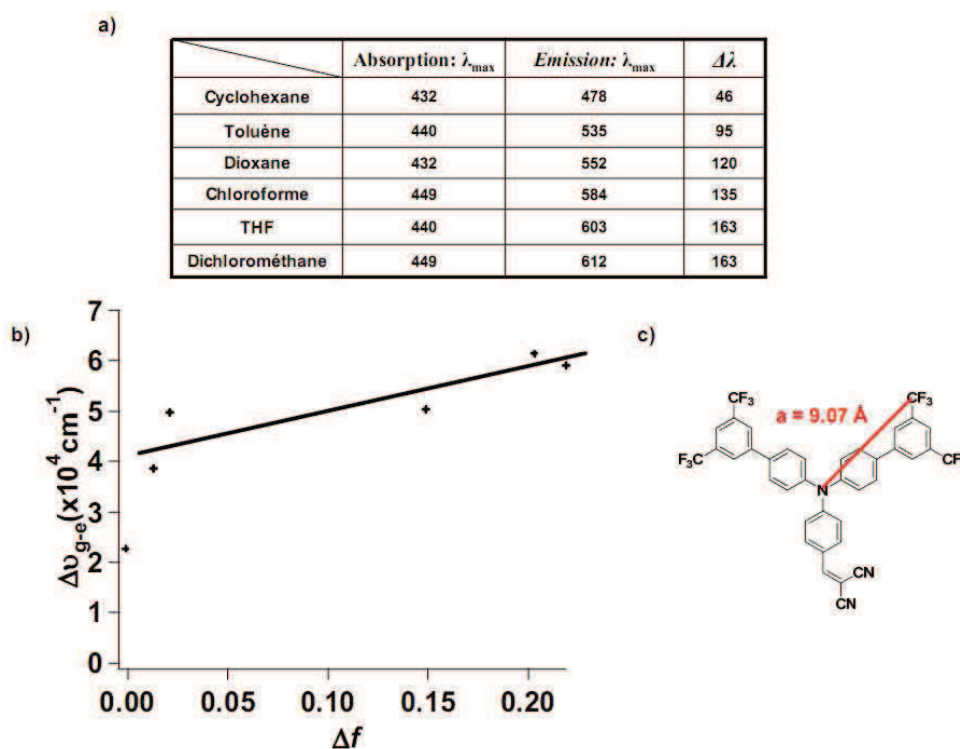


Figure 2-16. (a) Valeurs des maxima d'émission et d'absorption pour **CF<sub>3</sub>-VIN** ; (b) Tracé de *Lippert-Mataga* ; (c) Schéma de l'origine de la cavité d'Onsager

Cette valeur, particulièrement élevée est critiquable sur plusieurs aspects. Une évolution non linéaire des déplacements de Stokes peut révéler la présence d'interactions spécifiques entre le soluté et le

solvant (liaisons H, interactions de van der Waals...) difficilement quantifiables. De plus, dans le formalisme choisi, la valeur retenue pour le rayon de la cavité de Onsager ne repose sur aucune donnée cristallographique et peut induire des erreurs de calcul. Enfin, pour le moment, aucun élément ne nous permet de conclure sur l'identité de l'état excité entre un solvant et un autre. Des études d'absorption transitoire femtoseconde réalisées sur des analogues non fluorés ont mis en évidence des changements structuraux spectaculaires de l'état excité formé après absorption lors du passage d'un solvant apolaire à des solvants polaires. La théorie de Lippert-Mataga suppose en effet que les déplacements de Stokes proviennent d'une réorganisation des molécules de solvant autour d'un même état excité.

Le même formalisme a été appliqué à la molécule **CF<sub>3</sub>-H** afin de comparer les propriétés des deux composés « extrêmes » de la famille. De manière analogue au composé **CF<sub>3</sub>-VIN**, les spectres d'absorption de **CF<sub>3</sub>-H** dans des solvants de polarité diverses ne montre pas de déplacement de la bande d'absorption ( $\lambda_{\text{max}} = 361$  nm). Au contraire, les spectres d'émission de fluorescence présentent un comportement différent selon que des solvants peu ou fortement polaires sont utilisés.

Une étude dans des solvants peu polaires (cyclohexane, toluène et dioxane) fournit une évolution non monotone du déplacement de Stokes (**Figure 2-17**).

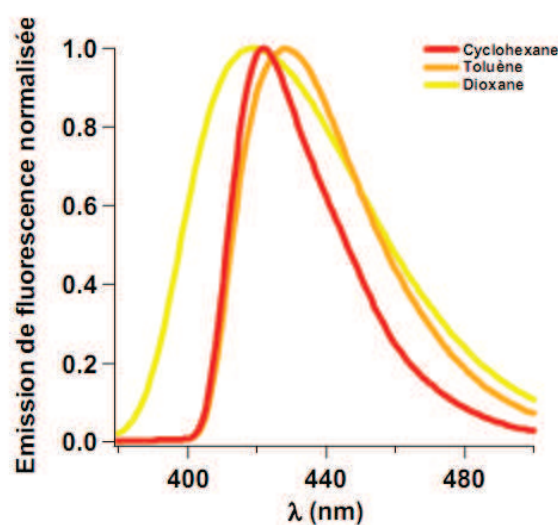


Figure 2-17. Emission de fluorescence de **CF<sub>3</sub>-H** dans des solvants peu polaires ( $\lambda_{\text{exc}}=343$  nm)

Le tracé de *Lippert-Mataga* n'a aucun sens ici de fait de la présence d'interactions spécifiques. Le comportement du soluté dans le toluène pourrait s'expliquer par l'existence d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$  avec le solvant stabilisant l'état excité et déplaçant l'émission vers les longueurs d'onde moins

énergétiques. A l'inverse, le dioxane plus polaire offre un déplacement hypsochrome probablement causé par des interactions de type n- $\pi$  déstabilisantes entre les groupes fluorés et le solvant.

Pour des solvants plus polaires, on constate une évolution plus conventionnelle avec un déplacement de Stokes suivant l'évolution du facteur de polarité (**Figure 2-18**). Une évolution linéaire est alors observée avec un coefficient de corrélation acceptable. En considérant que le rayon de *Onsager* est le même entre **CF<sub>3</sub>-VIN** et son homologue, le calcul de *Lippert-Mataga* aboutit à une différence entre le moment dipolaire de l'état fondamental et le moment dipolaire de l'état excité de 42.1 D.

Afin d'aboutir au moment dipolaire de l'état excité de ces deux molécules, des calculs de DFT théoriques de l'état fondamental ont été réalisées. La fonction de corrélation utilisée est B3LYP et la base de calculs est 6-31G. Dans les deux cas, la structure des composés s'articule autour d'une géométrie trigonale plane de l'atome d'azote central avec des cycles phényles légèrement twistés en raison des interactions H-H intercycles répulsives. (**Figure 2-19**). Les énergies des OM frontières calculées sont reportées ainsi que les moments dipolaires respectifs à l'état fondamental des deux composés d'intérêts.

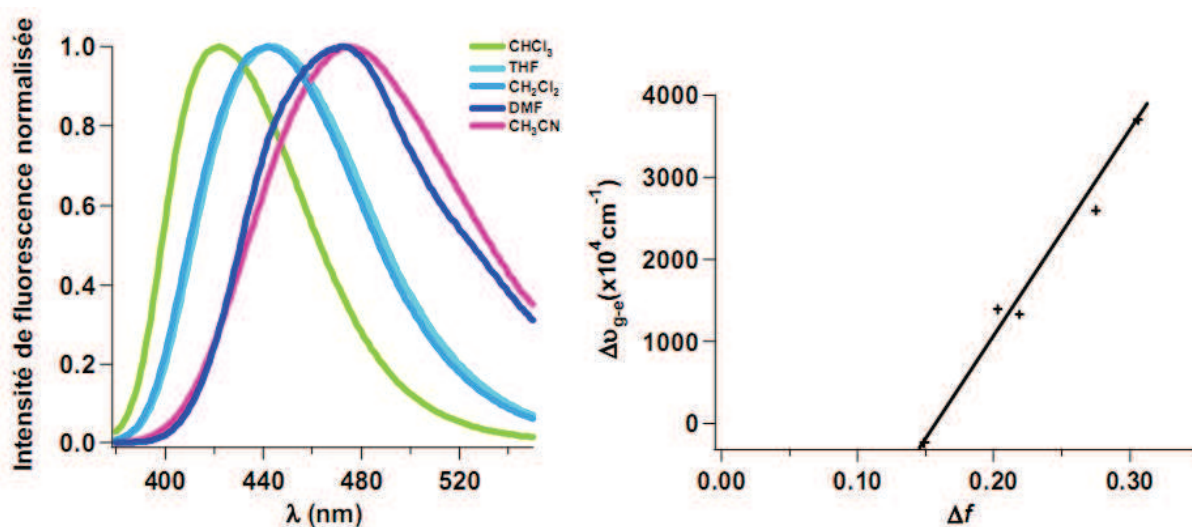


Figure 2-18. (A gauche) Emission de fluorescence de **CF<sub>3</sub>-H** dans des solvants polaires ( $\lambda_{exc} = 343$  nm) ; (A droite) Tracé de *Lippert-Mataga* pour **CF<sub>3</sub>-H** dans le cas de solvants polaires

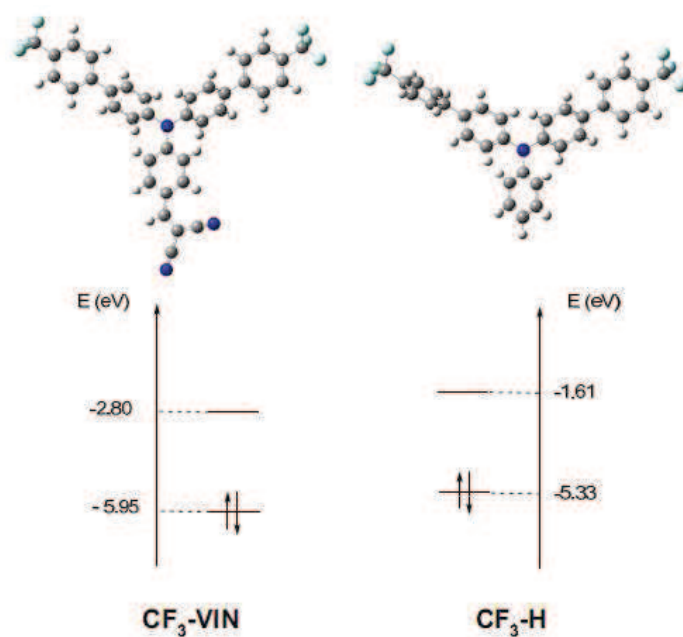


Figure 2-19. Géométries de l'état fondamental et énergie des orbitales frontières de **CF<sub>3</sub>-VIN** (à gauche) et **CF<sub>3</sub>-H** (à droite)

Les calculs de DFT fournissent pour moments dipolaires à l'état fondamental 5.45 D pour **CF<sub>3</sub>-VIN** et 5.11 D pour **CF<sub>3</sub>-H**. On peut en déduire une valeur du moment dipolaire de l'état excité pour ces deux composés de 18.9 D pour **CF<sub>3</sub>-VIN** et 37.0 D pour **CF<sub>3</sub>-H**. Dans tous les cas, le formalisme de *Lippert-Mataga* démontre une exaltation de l'intensité du moment dipolaire de l'état excité de ces deux composés. La grande différence de pente entre les deux régressions linéaires peut provenir d'une différence structurale marquée entre les états excités radiatifs de ces deux composés. Pour **CF<sub>3</sub>-VIN**, l'état excité radiatif le plus bas en énergie est nettement délocalisé sur le cycle phényle pontant l'atome d'azote et le groupe dicyanovinylène. A l'opposé, pour **CF<sub>3</sub>-H**, l'état excité radiatif est délocalisé sur les cycles fluorés.

### 2-5. Le cas particulier de CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>

La fluorescence du composé **CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>** est éteinte dans le cyclohexane ainsi que dans le dichlorométhane. Les raisons de cette extinction ne sont pas clairement déterminées. Des études antérieures portant sur un composé analogue non fluoré avaient mis en exergue la formation d'états fortement distordus. Leur stabilisation en solvant polaire conduisait alors à des relaxations non radiatives. Il se peut également que des états triplets, peu émissifs et favorisés par la présence d'un

groupement nitro, soient également formés. Le comportement de ce type de substituant est documenté dans la littérature<sup>50,51</sup>. L'apparition d'un état excité fortement distordu (déformation du groupement nitro) peut alors expliquer ce phénomène. Cependant, des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure sur la nature de l'état excité de ces molécules.

## 2-6. Etude de fluorescence résolue en temps des composés CF3-X

Les propriétés de spectroscopie résolues en temps des membres de la famille CF3-X ont été étudiées dans le toluène. Les déclin de fluorescence (**Figure 2-20.**) ainsi que les résultats du traitement numériques des données (**Figure 2-21.**) sont regroupés ci-après. Ces données permettent de tirer des enseignements sur la nature de l'état excité radiatif pour chacun des composés.

Les composés **CF3-H** et **CF3-CN** présentent des déclin mono-exponentiels avec des durées de vie de 2.16 ns et 2.72 ns respectivement.

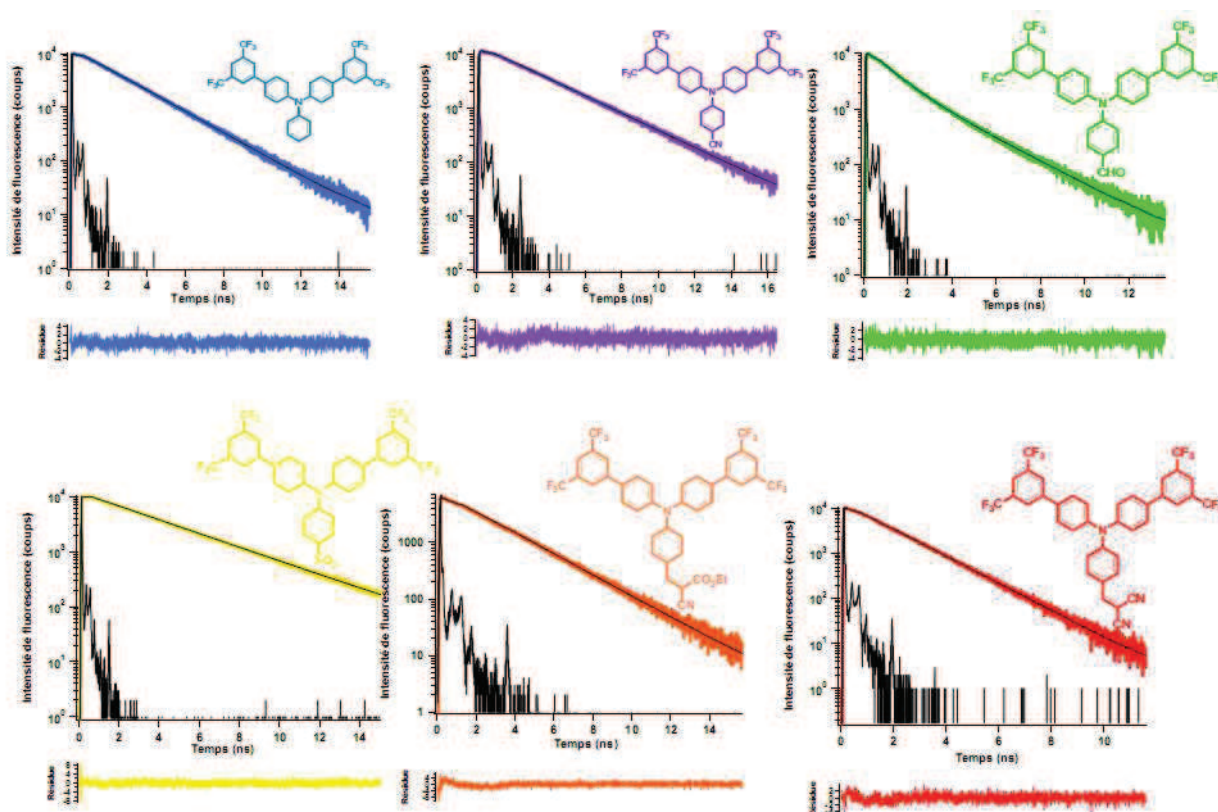


Figure 2-20. Déclin de fluorescence de la famille CF3-X dans le toluène

<sup>50</sup> Oberlé, J.; Jonusauskas, G.; Abraham, E.; Lapouyade, R.; Rullière, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, *75*, 1041-1047.

<sup>51</sup> Ramakrishna, G.; Bhaskar, A.; Goodson, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 20872-20878.

	$\tau(1)$ (ns)	a1	$\tau(2)$ (ns)	a2	$\langle\tau\rangle$ (ns)		$\tau(1)$ (ns)	a1	$\tau(2)$ (ns)	a2	$\langle\tau\rangle$ (ns)
<b>CF<sub>3</sub>-H</b>	2.16	9.71			2.16	<b>CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub></b>	3.48	7.48	0.42	0.41	3.32
<b>CF<sub>3</sub>-CN</b>	2.72	8.68			2.72	<b>CF<sub>3</sub>-CYET</b>	2.29	3.26	0.002	23.49	0.28
<b>CF<sub>3</sub>-CHO</b>	2.13	4.36	0.89	8.02	1.32	<b>CF<sub>3</sub>-VIN</b>	1.43	10.35	0.02	3.31	1.09

Figure 2-21. Résultats du traitement numérique des déclin de fluorescence de la famille CF<sub>3</sub>-X dans le toluène

Inversement, les autres membres de la famille présentent tous un déclin de fluorescence bi-exponentiel. Pour comprendre l'apparition de ces constantes de temps, une comparaison avec la famille  $f_x$  (**Figure 2-3.**) est pertinente<sup>39</sup>. En effet, l'étude complète de l'homologue  $f_{VIN}$  (**Figure 2-7.**) en absorption transitoire femtoseconde, démontre l'existence de processus ultra-rapides de relaxation de l'état émissif<sup>52</sup>. La nature de ces relaxations peut être assimilée à des modifications de la géométrie de l'état émissif (**Figure 2-22.**). Ainsi, le composé  $f_{vin}$  possède trois axes de rotations potentiels pour autant d'états émissifs à transfert de charges différents.

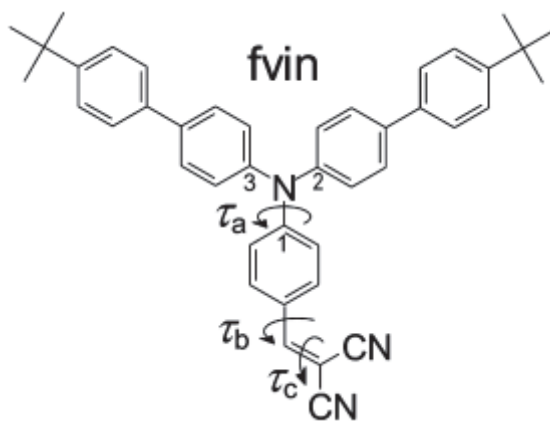


Figure 2-22. Rotations possibles de l'état excité de  $f_{vin}$ <sup>52</sup>

Un raisonnement similaire peut alors expliquer la nature bi-exponentielle des déclin de fluorescence des composés **CF<sub>3</sub>-CHO**, **CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>**, **CF<sub>3</sub>-CYET** et **CF<sub>3</sub>-VIN**. Ces phénomènes dynamiques sont évidemment fonctions de la polarité du solvant mais aussi de la viscosité. Ainsi,

<sup>52</sup> Ishow, E.; Guillot, R.; Buntinx, G.; Poizat, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, *234*, 27-36.

l'enregistrement des déclins de fluorescence dans des milieux visqueux pourrait confirmer ou infirmer cette hypothèse. Cependant, pour identifier avec certitude les phénomènes dynamiques mis en jeu après l'excitation de ces composés, l'étude en absorption transitoire est indispensable. Il est aussi possible que deux états radiatifs entrent en compétition : transfert de charges vers les branches fluorées et vers le groupement attracteur d'électrons.

## 2-7. Conclusion

La famille de composés CF<sub>3</sub>-X présentée ici met en lumière la possibilité de moduler la couleur d'émission de fluorescence des dérivés de TPA. En plus de la modulation classique de la bande à transfert de charges de l'amine centrale vers le groupe attracteur d'électrons, il est possible de compenser voire d'inverser le transfert de charges vers les branches fluorées de la triphénylamine. Ce faisant, on facilite l'accès à de nouvelles longueurs d'onde d'émission de fluorescence.

De plus, l'incorporation de groupements fluorés induit une hydrophobicité accrue. Cette propriété doit faciliter la fabrication de nanoparticules par la méthode de précipitation ainsi que le démoulage aqueux de matrice d'alumine pour la fabrication de nanobâtonnets fluorescents (voir partie 3).

### 3- Préparation de nanobâtonnets organiques fluorescents

#### 3-1. Introduction

Lorsque le terme de nanotube est évoqué, il est le plus souvent associé au carbone. De fait, depuis la découverte de cette famille de matériaux<sup>53</sup>, les nanotubes de carbones ont montré des propriétés mécaniques, électriques et thermiques<sup>54,55</sup> qui justifient l'intérêt porté à leur égard. Il est pourtant réducteur de considérer que les nanotubes ne peuvent être constitués exclusivement de carbone (graphite par exemple<sup>56</sup>). En effet, la structure tubulaire des nanotubes ouvre de nombreuses applications potentielles dans des domaines aussi variés que la catalyse, la micro-fluidique ou la photonique comme structures guidantes.

Il existe deux stratégies majeures pour la préparation de nanotubes non constitués de carbone exclusivement. La première est la méthode dite d'auto-organisation. Initialement introduite par Schmidt et Eberl<sup>57</sup>, elle profite de la structure intrinsèque de matériaux tels que les lipides<sup>58</sup>, les peptides<sup>59</sup> ou les polymères<sup>60</sup> pour former spontanément des nanostructures tubulaires. La seconde approche, qui sera présentée plus en détails dans ce manuscrit, nécessite l'utilisation d'une matrice poreuse calibrée d'alumine ou de silice<sup>61</sup>. Dans ce cas, le matériau étudié est déposé à la surface de la matrice et imprègne les pores du gabarit inorganique. Une dissolution sélective de la matrice permet la libération des nanotubes préformés.

Au cours de cette partie, la technique de fabrication de nanobâtonnets assistée par une matrice poreuse d'alumine sera détaillée. Plusieurs exemples issus de la littérature seront cités pour démontrer l'efficacité d'une telle méthode. Ensuite, les travaux préliminaires d'incorporation de matériau à base de TPA au sein de ces matrices d'alumine seront présentés. Cette étude montrera la faisabilité d'une telle approche et l'intérêt de la présence de groupes fluorés fortement hydrophobes.

<sup>53</sup> Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56-58.

<sup>54</sup> Dekker, C. *Phys. Today* **1999**, 52, 22-28.

<sup>55</sup> Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. *Carbone Nanotubes*; Springer, 2000.

<sup>56</sup> Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, 358, 220-222.

<sup>57</sup> Schmidt, O. G.; Eberl, K. *Nature* **2001**, 410, 168-168.

<sup>58</sup> Schnur, J. M. *Science* **1993**, 262, 1669-1676.

<sup>59</sup> Ghadiri, M. R.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N. *Nature* **1993**, 366, 324-327.

<sup>60</sup> Stewart, S.; Liu, G. *Angewandte Chemie* **2000**, 112, 348-352.

<sup>61</sup> Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 1334-1344.



### 3-2. Préparation de nanobâtonnets assistée par une matrice d'alumine

La préparation de nanotubes utilisant une membrane poreuse comme gabarit organique a été introduite par Martin dans les années 90.<sup>62,63</sup> Cette méthode implique le remplissage des pores d'une matrice calibrée suivi de sa dissolution sélective (**Figure 2-23.**). Les membranes d'alumine sont les plus utilisées. En effet, une large gamme de matrices calibrées, avec des tailles de pores comprises entre 15 et 200 nm de diamètre, est commerciale<sup>64</sup>.

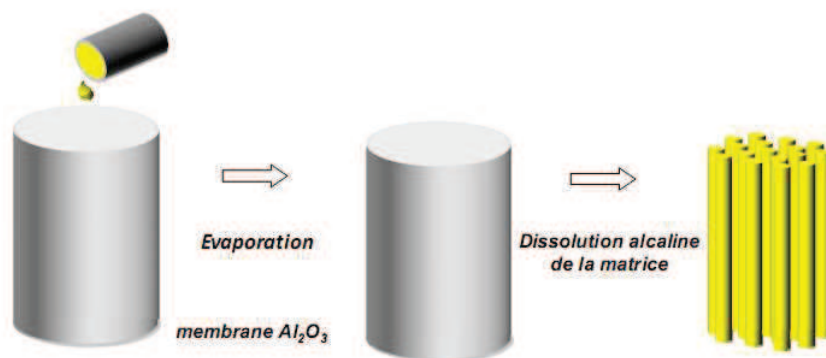


Figure 2-23. Schéma de principe de la fabrication de nanotubes assistée par une matrice d'alumine calibrée

La majorité des matériaux organiques et la plupart des polymères possèdent de faibles énergies de surface. Au contraire, les matériaux inorganiques, comme l'alumine, présentent une énergie de surface plus élevée.<sup>65</sup> Ainsi, les liquides peu énergétiques vont rapidement mouiller totalement les surfaces hautement énergétiques et former un film uniforme (**Figure 2-24**, cas a).

Dans le cas du dépôt d'une goutte de solvant organique, contenant un polymère par exemple, sur une matrice poreuse d'alumine, le différentiel énergétique de surface se traduira par la formation spontanée de nanotubes (cas b). En effet, en maximisant la surface de contact entre la phase organique et l'alumine, le système atteindra un minimum énergétique. Enfin, le remplissage complet des pores de la membrane d'alumine (cas c) reste hypothétique. En effet, les forces de cohésion favorisant le remplissage complet sont faibles et doivent dépasser la barrière énergétique imposée par la viscosité du liquide organique.

<sup>62</sup> Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961-1966.

<sup>63</sup> Martin, C. R. *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 61-68.

<sup>64</sup> Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 738-755.

<sup>65</sup> Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1171-1176.

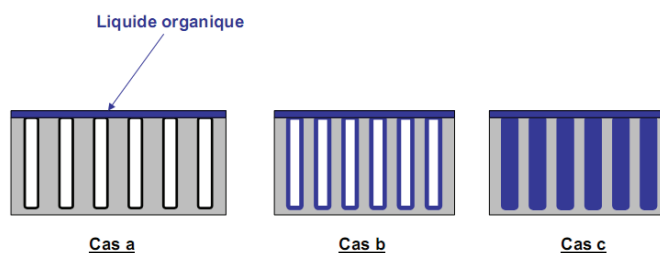


Figure 2-24. Remplissage des pores d'une matrice d'alumine par une solution organique

Cette méthode permet ainsi de fabriquer des nanotubes de composition différente. A titre d'exemple, Al-Kaysi et Baarden préparent divers nanotubes à base de petites molécules conjuguées<sup>66</sup>. Pour ce faire, ils utilisent des membranes d'alumine poreuses dont les dimensions sont calibrées sur un diamètre de 200 nm (**Figure 2-25.**). Ils obtiennent ainsi une famille de nanotubes cristallins dont la longueur dépasse le micromètre.

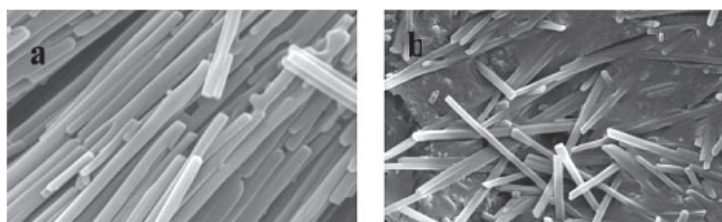


Figure 2-25. Clichés en microscopie électronique de nanobâtonnets (200 nm de diamètre) de cyanoanthracène (a) et de tétra<sup>t</sup>butyl-pérylène (b)

L'utilisation de petites molécules conjuguées peut aussi être couplée avec un squelette polymérique qui se traduit par la fabrication de nanotubes flexibles. C'est ainsi que Iacopino *et al.* présentent des nanotubes de polyvinyl-carbazole (PVK). Pour ce faire, ils utilisent la même méthode que celle précédemment décrite pour obtenir des nanotubes d'un diamètre de 160 nm environ. Ces nouveaux objets présentent alors une émission de fluorescence bleue ( $\lambda_{\text{émi}} = 415 \text{ nm}$ ) provenant de la formation d'excimères de carbazole. Les auteurs démontrent ensuite qu'il est possible de modifier les propriétés d'émission de ces nanomatériaux en mélangeant deux autres fluorophores au sein de la solution de PVK. En effet, en utilisant la coumarine 6 (C6) et le Nile red (NR) comme dopant de la solution de PVK, ils parviennent ainsi à préparer trois types de nanotubes avec des propriétés d'émission de fluorescence différentes (**Figure 2-26.**).

<sup>66</sup> Al-Kaysi, R. O.; Baarden, C. J. *Chemical Communications* **2006**, 1224-1226.

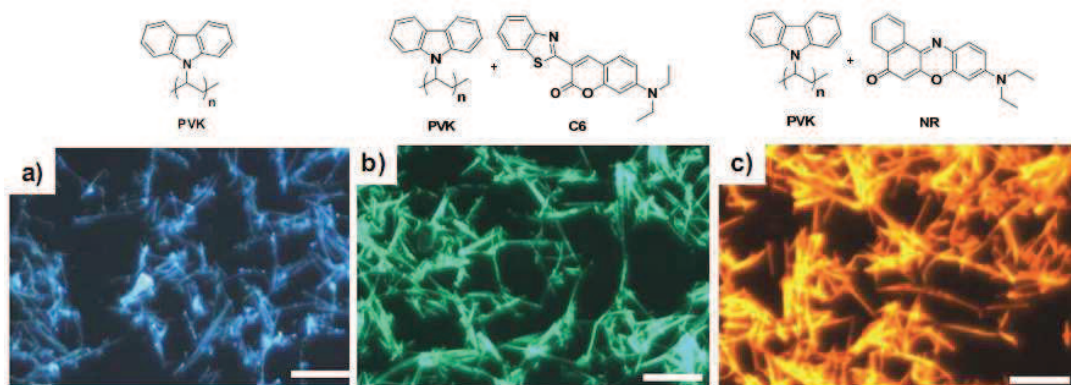


Figure 2-26. Clichés en microscopie électronique de nanotube de PVK (a), de PVK dopé C6 (b) et PVK dopé NR (c) – Echelle : 15  $\mu\text{m}$

Les nanotubes de PVK dopés par C6 présentent une émission de fluorescence verte ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émi}} = 515 \text{ nm}$ ) tandis que les nanotubes PVK-NR émettent dans le rouge ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{émi}} = 600 \text{ nm}$ ). Dans les deux cas, la contribution du polymère PVK n'est plus présente. Ainsi, un phénomène de transfert d'énergie entre l'hôte polymérique et les dopants est responsable de ce phénomène d'extinction de fluorescence. Pour ces deux systèmes, le taux de dopage s'élève à 1 % en masse pour chacun des dopants. Les auteurs précisent qu'en diminuant le taux de dopage, la fluorescence du PVK ne pourrait être que partiellement éteinte. Dès lors, des systèmes complexes présentant trois bandes d'émission de fluorescence peuvent être préparés. En modulant la composition des différents dopants, ils parviennent ainsi à préparés des nanotubes dont la couleur d'émission est jaune (composition 1, figure 26) ou blanche (composition 2, **Figure 2-27**).

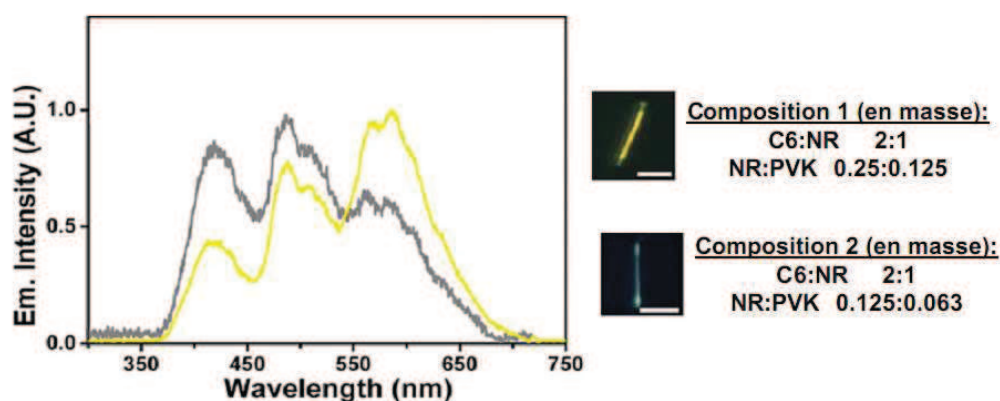


Figure 2-27. Spectre d'émission de fluorescence de nanotubes de différentes composition ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ) et cliché d'un nanotube isolé ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ , échelle 5  $\mu\text{m}$ )

### 3-3. Préparation de nanobâtonnets de TPA

Les travaux préliminaires présentés ici montrent qu'à l'instar des exemples bibliographiques précédents, il est possible d'incorporer des molécules de TPA à l'intérieur d'une matrice d'alumine calibrée. On forme ainsi des nanotubes fluorescents dont l'émission concorde avec le matériau TPA en solution.

Pour ce faire, on dispose une membrane d'alumine calibrée (diamètre 200 nm) sur une lame de verre. Une goutte de solution de colorants dilués dans le THF ( $\approx 1\%$  en masse) est ensuite déposée à la surface de l'alumine. Le système est alors recouvert d'une seconde lame de verre (**Figure 2-28.**).

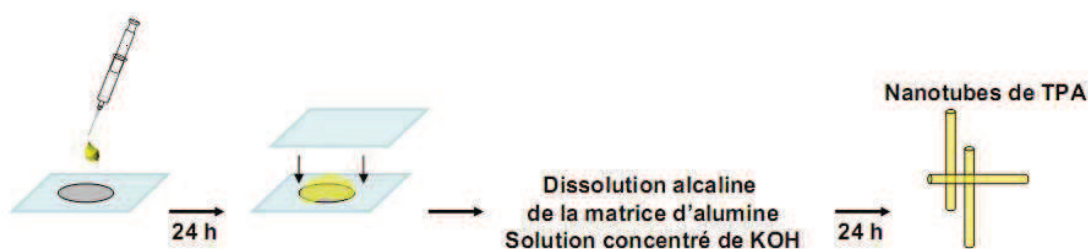


Figure 2-28. Etapes de fabrication de nanotubes de TPA

Le système repose alors pendant 24 h, le temps que le solvant organique s'évapore. A l'issue de cette période, la surface de l'alumine est découpée à l'aide d'une lame de cutter afin de retirer l'excès de colorant n'ayant pas pénétré à l'intérieur de la membrane. L'alumine est alors plongée dans un bain de potasse concentrée ( $3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) pendant une nouvelle période de 24 h. A l'issue de cette période, la majeure partie de la gangue d'alumine est dissoute et les nanotubes peuvent être récupérés et lavés par centrifugations successives dans l'eau distillée.

Ce protocole expérimental a été appliqué aux molécules  $f_{\text{cn}}$ ,  $f_{\text{cho}}$  et  $f_{\text{vin}}$  (**Figure 2-29**). Les nanobâtonnets formés conservent les propriétés émissives des dérivés de TPA étudiés. Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) donnent une information supplémentaire sur leur structure (**Figure 2-30**). Les nanobâtonnets présentent un diamètre de 300 nm et une longueur moyenne de 12  $\mu\text{m}$ . Malgré l'étape de dissolution de la matrice d'alumine, il persiste autour du nanobâtonnet une coque d'alumine. Bien que celle-ci ne perturbe pas les propriétés d'émission de fluorescence, une mise au point de cette étape est nécessaire pour améliorer la composition des nanotubes.

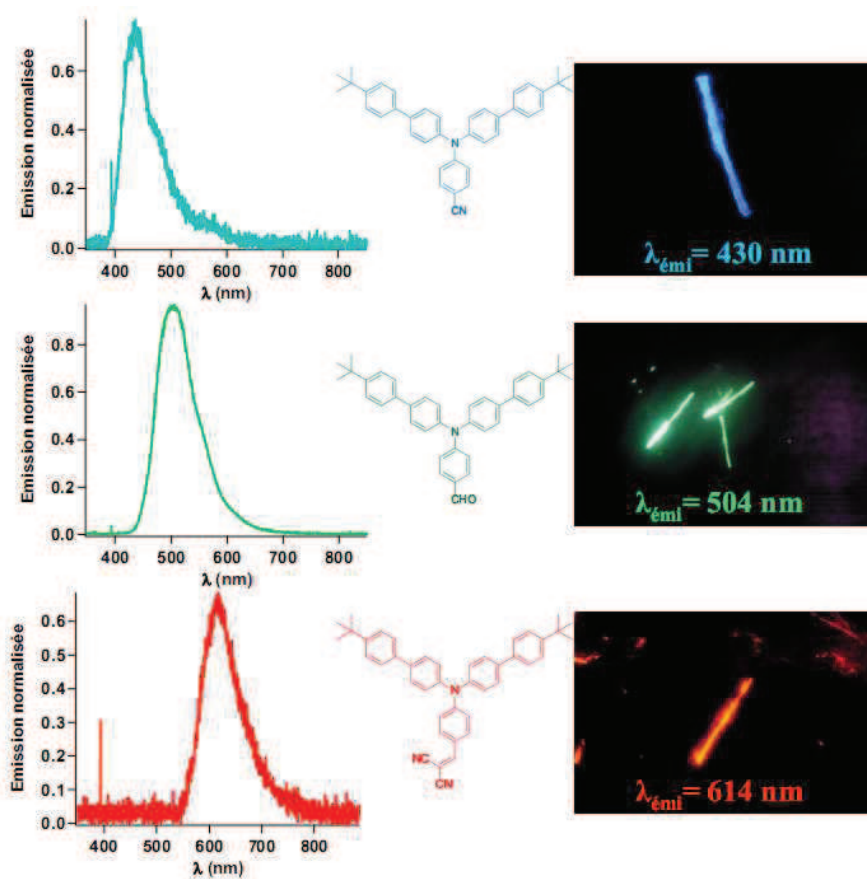


Figure 2-29. Spectre d'émission et cliché de microscopie optique de nanotubes de  $f_{cn}$  (a),  $f_{cho}$  (b) et  $f_{vin}$  (c) - ( $\lambda_{\text{exc}} = 343 \text{ nm}$ )

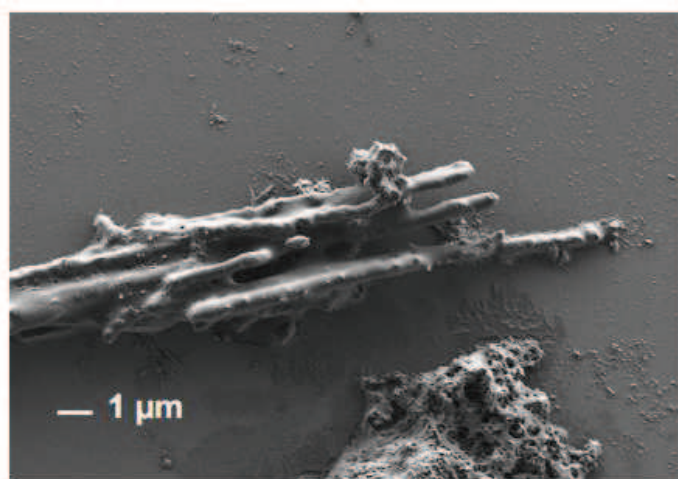


Figure 2-30. Cliché en microscopie à balayage d'un nanotube de  $f_{NO_2}$  – échelle  $1 \mu\text{m}$

### 3-4. Conclusion

En utilisant une matrice d'alumine calibrée, il est possible de préparer des nanobâtonnets de TPA. Ces nouveaux objets conservent les propriétés émissives des matériaux libres en solution et présentent une longueur de plusieurs micromètres. Le diamètre de ces nanobâtonnets n'a pas été mesuré cependant, il doit être en accord avec les dimensions des pores de la matrice utilisée (soit environ 300 nm). Malgré une étape de dissolution sélective de la matrice d'alumine, il persiste une couche d'alumine à la surface de ces nanotubes. Il serait par conséquent intéressant d'étudier le comportement de la famille CF<sub>3</sub>-X au sein de ces matrices d'alumine. La présence de groupes fluorés hydrophobes devrait alors faciliter le démoulage aqueux des nanomatériaux.

## Références Bibliographiques

- (26) Tanaka, H.; Tokito, S.; Taga, Y.; Okada, A. *Chemical Communications* **1996**, 2175-2176.
- (27) Tokito, S.; Tanaka, H.; Okada, A.; Taga, Y. *Applied Physical Letters* **1996**, 69, 878-880.
- (28) Yakushchenko, I. K.; Kaplunov, M. G.; Efimov, O. N.; Belov, M. Y.; Shamaev, S. N. *Physical Chemistry Chemical. Physics* **1999**, 1, 1783-1785.
- (29) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied Physical Letters* **1987**, 51, 913-915.
- (30) Adachi, C.; Nagai, K.; Tamoto, N. *Applied Physical Letters* **1995**, 66, 2679-2681.
- (31) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chemical Reviews* **2007**, 107, 953-1010.
- (32) Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, 10, 1-25.
- (33) Shirota, Y. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 75-93.
- (34) Cias, P.; Slugovc, C.; Gescheidt, G. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 14519-14525.
- (35) Marcus, R. A. *Annual Review of Physical Chemistry* **1964**, 15, 155-196.
- (36) Lin, B. C.; Cheng, C. P.; You, Z.-Q.; Hsu, C.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 127, 66-67.
- (37) Yamada, T.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H. *Organic Electronics* **2010**, 11, 255-265.
- (38) Yamada, T.; Suzuki, F.; Goto, A.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H. *Organic Electronics* **2011**, 12, 169-178.
- (39) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Tauc, P.; Fiorini-Debuisschert, C.; Neveu, S.; Sandre, O.; Léaustic, A. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 6597-6599.
- (40) Spraul, B. K.; Suresh, S.; Sassa, T.; Angeles Herranz, M.; Echegoyen, L.; Wada, T.; Perahia, D.; Smith Jr, D. W. *Tetrahedron Letters* **2004**, 45, 3253-3256.
- (41) Suresh, S.; Zengin, H.; Spraul, B. K.; Sassa, T.; Wada, T.; Smith, D. W. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 3913-3916.
- (42) Spangenberg, A.; Metivier, R.; Gonzalez, J.; Nakatani, K.; Yu, P.; Giraud, M.; Leauistic, A.; Guillot, R.; Uwada, T.; Asahi, T. *Advanced Materials* **2009**, 21, 309-313.
- (43) Piard, J.; Metivier, R.; Giraud, M.; Leauistic, A.; Yu, P.; Nakatani, K. *New Journal of Chemistry* **2009**, 33, 1420-1426.
- (44) Kasai, H.; Nalwa, H. S.; Oikawa, H.; Okada, S.; Matsuda, H.; Minami, N.; Kakuta, A.; Ono, K.; Mukoh, A.; Nakanishi, H. *Japanese Journal of Applied. Physics. Part 2* **1992**, 31, L1132-L1134.

- (45) Nakanishi, H.; Oikawa, H. *In Single Organic Nanoparticles*; Springer-Verlag: Berlin, **2003**, p 17-31.
- (46) Parthasarathy, V.; Fery-Forgues, S.; Campioli, E.; Recher, G.; Terenziani, F.; Blanchard-Desce, M. *Small* **2011**, 7, 3219-3229.
- (47) Breton, M.; Prevel, G.; Audibert, J.-F.; Pansu, R.; Tauc, P.; Pioufle, B. L.; Francais, O.; Fresnais, J.; Berret, J.-F.; Ishow, E. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, 13, 13268-13276.
- (48) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. *Tetrahedron Letters* **1979**, 20, 3437-3440.
- (49) Knoevenagel, E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, 31, 2596-2619.
- (50) Oberlé, J.; Jonusauskas, G.; Abraham, E.; Lapouyade, R.; Rullière, C. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2002**, 75, 1041-1047.
- (51) Ramakrishna, G.; Bhaskar, A.; Goodson, T. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 20872-20878.
- (52) Ishow, E.; Guillot, R.; Buntinx, G.; Poizat, O. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2012**, 234, 27-36.
- (53) Iijima, S. *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- (54) Dekker, C. *Physics. Today* **1999**, 52, 22-28.
- (55) Dresselhaus, M.; Dresselhaus, G.; Avouris, P. *Carbone Nanotubes*; Springer, **2000**.
- (56) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, 358, 220-222.
- (57) Schmidt, O. G.; Eberl, K. *Nature* **2001**, 410, 168-168.
- (58) Schnur, J. M. *Science* **1993**, 262, 1669-1676.
- (59) Ghadiri, M. R.; Granja, J. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N. *Nature* **1993**, 366, 324-327.
- (60) Stewart, S.; Liu, G. *Angewandte Chemie* **2000**, 112, 348-352.
- (61) Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 1334-1344.
- (62) Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961-1966.
- (63) Martin, C. R. *Accounts of Chemical Research* **1995**, 28, 61-68.
- (64) Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 738-755.
- (65) Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Wehrspohn, R. B. *ChemPhysChem* **2003**, 4, 1171-1176.
- (66) Al-Kaysi, R. O.; Bardeen, C. J. *Chemical Communications* **2006**, 1224-1226.



## Liste des figures

Figure 2-1. Exemple d'oligomère de TPA présentant une température de transition élevée .....	51
Figure 2-2. Modulation de l'émission de fluorescence des dérivés de TPA par modification de l'intensité du transfert de charges.....	52
Figure 2-3. Modulation de l'émission de fluorescence d'une famille de TPA sous forme de films minces ( $\lambda_{exc} = 343 \text{ nm}$ ) .....	53
Figure 2-4. Modulation du spectre d'absorption UV-visible dans le chloroforme.....	54
Figure 2-5. Dérivés de TPA utilisés pour la formation de nanoparticules organiques par la méthode de précipitation .....	55
Figure 2-6. (a) Valeurs de sections efficaces d'absorption à deux photons mesurées dans le cyclohexane pour les fluorophores en solution et les nanoparticules ; (b) Clichés des suspensions des nanoparticules étudiées dans l'eau en transmission et sous excitation UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) .....	56
Figure 2-7. (a) Structure de $f_{vin}$ ; (b) Cliché de microscopie électronique des nanoparticules de $f_{vin}$ ; (c) Cliché en microscopie biphotonique ( $\lambda_{exc} = 840 \text{ nm}$ ) de cellule de rats en transmission, en émission de fluorescence verte ( $520 \text{ nm} < \lambda_{détection} < 590 \text{ nm}$ ) (d) et rouge (e) ( $590 \text{ nm} < \lambda_{détection} < 700 \text{ nm}$ ).....	56
Figure 2-8. Rétrosynthèse .....	58
Figure 2-9. Synthèse organique des membres de la famille CF3-X .....	59
Figure 2-10. Tentative de synthèse impliquant un dérivé de l'acide thiobarbiturique .....	60
Figure 2-11. Couleur d'émission de fluorescence de la famille CF3-X en phase solide ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ )..	60
Figure 2-12. Spectres d'absorption de la famille CF3-X dans le toluène et origine des transitions observées .....	61
Figure 2-13. Spectres d'émission de fluorescence de la famille CF3-X dans le toluène ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ )	62
Figure 2-14. Récapitulatif des données spectroscopiques de la famille CF3-X dans le toluène.....	62
Figure 2-15. (A gauche) Spectres d'absorption de CF3-VIN dans différents solvants ; (A droite) Spectre d'émission de fluorescence de CF3-VIN dans différents solvants ( $\lambda_{exc} = 430 \text{ nm}$ ) .....	63
Figure 2-16. (a) Valeurs des maxima d'émission et d'absorption pour <b>CF3-VIN</b> ; (b) Tracé de Lippert-Mataga ; (c) Schéma de l'origine de la cavité d'Onsager.....	64
Figure 2-17. Emission de fluorescence de CF3-H dans des solvants peu polaires ( $\lambda_{exc}=343 \text{ nm}$ ).....	65
Figure 2-18. (A gauche) Emission de fluorescence de <b>CF3-H</b> dans des solvants polaires ( $\lambda_{exc} = 343 \text{ nm}$ ) ; (A droite) Tracé de Lippert-Mataga pour <b>CF3-H</b> dans le cas de solvants polaires.....	66
Figure 2-19. Géométries de l'état fondamental et énergie des orbitales frontières de <b>CF3-VIN</b> (à gauche) et <b>CF3-H</b> (à droite) .....	67
Figure 2-20. Déclins de fluorescence de la famille CF3-X dans le toluène.....	68
Figure 2-21. Résultats du traitement numérique des déclins de fluorescence de la famille CF3-X dans le toluène .....	69
Figure 2-22. Rotations possibles de l'état excité de $f_{vin}^{52}$ .....	69
Figure 2-23. Schéma de principe de la fabrication de nanotubes assistée par une matrice d'alumine calibrée.....	72
Figure 2-24. Remplissage des pores d'une matrice d'alumine par une solution organique.....	73
Figure 2-25. Clichés en microscopie électronique de nanobâtonnets (200 nm de diamètre) de cyanoanthracène (a) et de tétra <sup>4</sup> butyl-pérylène (b).....	73
Figure 2-26. Clichés en microscopie électronique de nanotube de PVK (a), de PVK dopé C6 (b) et PVK dopé NR (c) – Echelle : 15 $\mu\text{m}$ .....	74
Figure 2-27. Spectre d'émission de fluorescence de nanotubes de différentes composition ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ ) et cliché d'un nanotube isolé ( $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$ , échelle 5 $\mu\text{m}$ ) .....	74
Figure 2-28. Etapes de fabrication de nanotubes de TPA .....	75
Figure 2-29. Spectre d'émission et cliché de microscopie optique de nanotubes de $f_{cn}$ (a), $f_{cho}$ (b) et $f_{vin}$ (c) - ( $\lambda_{exc} = 343 \text{ nm}$ ).....	76
Figure 2-30. Cliché en microscopie à balayage d'un nanotube de $f_{NO_2}$ – échelle 1 $\mu\text{m}$ .....	76

## **Chapitre 3 :**

### **Les nanoparticules de silice : des nanomatériaux aux propriétés modulables**

## Introduction

La silice, ou dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ), est un des matériaux les plus rencontrés dans la nature. Présente dans l'écorce terrestre à hauteur de 60.6% en masse<sup>67</sup>, elle peut exister sous différentes formes cristallines. Toutes ces formes possèdent la même « brique élémentaire »,  $\text{SiO}_2$  de géométrie tétraédrique. Pour assurer la neutralité de l'ensemble cristallin, chaque atome d'oxygène est commun à deux tétraèdres. La liaison Si-O est longue de 0.162 nm. Les différents arrangements cristallins des tétraèdres dans l'espace impliquent des propriétés différentes pour des applications variées. Parmi les différentes structures cristallines de la silice, notons le quartz. Forme la plus abondante naturellement, le quartz est utilisé en électronique et dans la mise en forme de matériaux hybrides tels que la céramique. La silice est aussi présente dans la fabrication de verre (cristobalite) et dans la conception de matériaux abrasifs pour l'industrie minière (tripoli et tridymite).

Au contraire de la silice cristalline, la silice dite amorphe ne possède pas de régularité d'ensemble. La plupart des silices amorphes sont synthétiques. Les processus de fabrication peuvent être divisés en deux grandes catégories. Les silices précipitées représentent la majeure partie de la production mondiale (900 kilotonnes en 2001). Elles sont obtenues par une réaction de précipitation d'une solution basique de silicate de sodium par un acide fort (acide sulfurique). Le gel de silice, bien connu des chimistes, est un cas particulier de silice précipitée : sa production nécessite en effet un pH fortement acide. Les silices pyrogénées sont quant à elles obtenues par l'hydrolyse de tétrachlorosilane ( $\text{SiCl}_4$ ) à 1000°C.

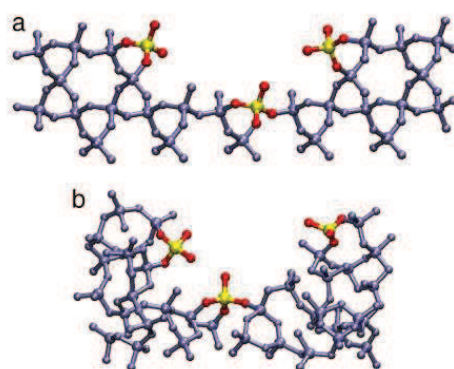


Figure 3-1. Représentation de la morphologie de la silice<sup>68</sup>, en jaune atomes de silicium, en rouge atomes d'oxygène : a) silice cristalline ordonnée, b) silice amorphe désordonnée

<sup>67</sup> Rudnick, R., L.; Gao, S. In *Treatise on Geochemistry*; Elsevier, Ed. 2003.

<sup>68</sup> Dove, P. M.; Han, N.; Wallace, A. F.; De Yoreo, J. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, 9903-9908.

L'intérêt majeur porté à la silice provient de sa stabilité sur une large gamme de température, de pH et de pression. De plus, la silice est transparente à la lumière et est peu coûteuse du fait de son abondance à la surface de la terre. Malgré cette bonne stabilité, la silice reste cependant réactive chimiquement de par la présence de groupement silanol de surface<sup>69</sup>.

Un désavantage de la silice réside dans son possible impact sur l'Homme. Même si la silice amorphe reste peu toxique, lorsque des cristaux de silice de petite taille sont inhalés, des risques de maladies pulmonaires (silicose par exemple) existent<sup>70,71</sup>.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons à des suspensions colloïdales de silice. Ces suspensions sont constituées de particules de silice sphériques partiellement agglomérées, formant des ensembles globalement sphériques. Ce type de formulation est propice à un post-traitement chimique et est aussi utilisé dans l'industrie du papier notamment.

---

<sup>69</sup> Iler, R., K. *The Chemistry Of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and biochemistry*; Wiley, 1979.

<sup>70</sup> Hornung, V.; Bauernfeind, F.; Halle, A.; Samstad, E. O.; Kono, H.; Rock, K. L.; Fitzgerald, K. A.; Latz, E. *Nat Immunol* **2008**, *9*, 847-856.

<sup>71</sup> Ziskind, M.; Jones, R. N.; Weill, H. *The American review of respiratory disease* **1976**, *113*, 643-65.

# 1- Préparation de nanoparticules de silice par la méthode de Stöber

## 1-1. Introduction.

La préparation de nanoparticules de silice et leur incorporation au sein de matériaux fonctionnels est un enjeu de taille. Elle doit permettre d'améliorer les propriétés du matériau hôte, telles que la stabilité chimique et thermique. De plus, la possibilité de fonctionnaliser les nanoparticules de silice ouvre la porte à une grande variété d'applications. Une des problématiques majeures dans les sciences des nanomatériaux, et notamment des nanoparticules, réside dans le contrôle de la taille des nano-objets. Il est nécessaire d'obtenir une population de nanoparticules dont la taille est uniforme. On parle alors de monodispersité.

Le premier rapport faisant état de la préparation de nanoparticules de silice sphériques date de 1968. En effet, Stöber *et al.*<sup>72</sup> décrivent une méthodologie simple pour la préparation de suspensions de nanoparticules, monodisperses avec des tailles pouvant varier selon les conditions opératoires de 50 nm à 2 µm. Cette méthode repose sur l'hydrolyse et la polymérisation de tétraéthoxysilane (TEOS) sous catalyse basique (ammoniaque) et en présence catalytique d'eau dans un solvant alcoolique (Figure 3-2.).

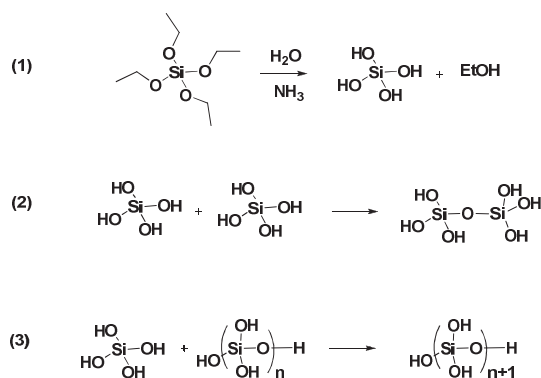


Figure 3-2. Les trois étapes de la méthode de préparation de nanoparticules par Stöber :

(1) hydrolyse du TEOS ; (2) nucléation ; (3) croissance

Dans un premier temps, l'action concertée de l'ammoniaque et de l'eau sur le TEOS produit l'espèce hydrolysée, Si(OH)<sub>4</sub> appelée monomère actif. Dans un second temps, la rencontre de deux monomères actifs permet le lien covalent siloxane entre atomes de silicium : ce phénomène est appelé nucléation.

<sup>72</sup> Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62.

Enfin, une dernière étape de croissance implique la réaction entre un monomère actif et une chaîne de polymère déjà formée. Selon la première étude de Stöber, la monodispersité des suspensions obtenues pouvait s'expliquer par la vitesse lente de l'étape de formation du monomère actif. La cinétique de l'hydrolyse du TEOS en milieu basique est du premier ordre et donc directement proportionnelle à la concentration en base présente dans le milieu réactionnel<sup>73</sup>. Cependant, dans ces travaux préliminaires, Stöber se plaçait dans des conditions de réactions où la quantité d'eau était insignifiante au regard de la quantité de TEOS<sup>74</sup>. Ainsi, la première étape était totalement ralentie voire stoppée.

Les différents phénomènes gouvernant la distribution en taille des suspensions préparées sont en fait beaucoup plus compliqués et ont donné lieu à une controverse. Deux modèles s'affrontent pour expliquer, par des arguments de dynamique des systèmes chimiques, les résultats expérimentaux.

### 1-2. Le modèle de monomère addition.

Le premier modèle présenté pour décrire les suspensions obtenues par la méthode de Stöber est appelé monomère addition. Présenté par Matsoukas et Gulari<sup>75</sup>, la théorie de monomère addition présuppose que l'étape de nucléation est très rapide. Par conséquent tous les nuclei sont produits en même temps. Pour ce faire, ils utilisent le formalisme de LaMer<sup>76</sup>. Le monomère actif ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) est produit lors de l'étape cinétiquement déterminante et s'accumule dans le milieu réactionnel jusqu'à atteindre le niveau de supersaturation critique<sup>77</sup>. A partir de cette concentration, la nucléation est initiée. Cependant, la concentration en monomère actif continue toujours d'augmenter jusqu'à son niveau maximum critique appelé maximum de supersaturation. La vitesse du processus de nucléation est alors drastiquement accélérée. La consommation du monomère actif pour la production de nuclei engendre une diminution de la concentration en monomère : une fois repassée en dessous du seuil de supersaturation critique, l'étape de nucléation prend fin. Les monomères actifs toujours en solution réagissent alors avec les nuclei dans l'étape de croissance. Au cours du temps, la concentration en monomère actif diminue avec l'avancement du phénomène de croissance. Lorsque cette concentration devient similaire au seuil de solubilité du solide, on observe une précipitation des nanoparticules et

<sup>73</sup> Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 5705-5712.

<sup>74</sup> Matsoukas, T.; Gulari, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, *124*, 252-261.

<sup>75</sup> Matsoukas, T.; Gulari, E. *Journal of Colloid and Interface Science*.**1989**, *132*, 13-21.

<sup>76</sup> LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847-4854.

<sup>77</sup> Sugimoto, T. In *Monodispersed particles*; Elsevier, Ed. 2001, p 1-83.

l'arrêt de l'étape de croissance. Les différentes étapes de ce modèle cinétique sont détaillées sur la figure 3. Afin d'obtenir une suspension monodisperse, il est nécessaire que l'étape de nucléation soit la plus courte possible et que lors de l'étape de croissance aucun nouveau nucleus ne soit formé.

Matsoukas et Gulari précisent que la stabilité des nanoparticules de silice ainsi formées provient de l'adsorption d'ions hydroxydes ( $\text{HO}^-$ ) à la surface de la bille. Ainsi, la répulsion électrostatique empêche la formation de liaisons inter-particulaires<sup>74</sup>. Cet argument est confirmé par une expérience simple : l'ajout d'un sel augmentant la force ionique du solvant de préparation peut induire un phénomène d'agrégation.

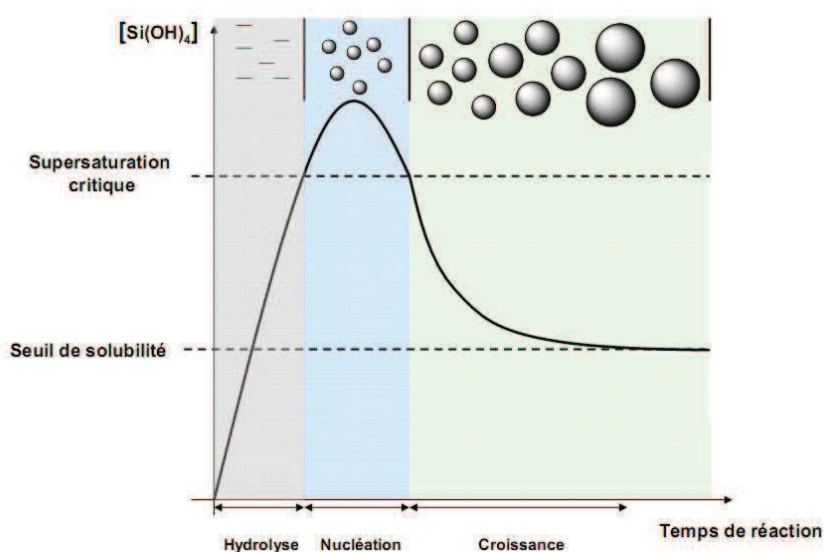


Figure 3-3. Théorie de LaMer appliquée au modèle de monomère addition<sup>77</sup>

L'absence d'agrégation conjuguée avec une période de nucléation courte permet d'avoir une idée d'ensemble sur l'origine de la monodispersité des suspensions préparées selon la méthode de Stöber. Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion des nanoparticules. En effet, la théorie de LaMer présuppose que l'étape de croissance des nanoparticules est gouvernée par les phénomènes de diffusion. Or, il ne semble pas plausible que les particules de grosse taille puissent croître aussi vite que les plus petites<sup>78</sup>. Ainsi, le modèle défendu par Matsoukas et Gulari s'est très vite vu confronté à un second modèle d'agrégation contrôlée.

<sup>78</sup> Bogush, G. H.; Zukoski I. C. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 142, 19-34.

### 1-3. Le modèle d'agrégation contrôlée.

Zukoski et Bogush présentent un modèle alternatif en montrant que la concentration en monomère actif reste importante tout au long du processus de formation des nanoparticules. Ainsi, le phénomène de nucléation n'a aucune raison de stopper comme le prévoit le modèle de Matsoukas et Gulari. Pour ce faire, Zukoski et Bogush s'appuient sur des mesures de conductivité ionique<sup>79</sup> (**Figure 3-4**). Après une période durant laquelle la conductivité ionique de la solution augmente, celle-ci diminue jusqu'à un plateau qui excède le seuil de supersaturation critique. Ils attribuent l'augmentation de la conductivité ionique à la formation d'un grand nombre d'espèces chargées lors de la formation de monomères actifs (1) tandis que la diminution de conductivité ionique serait liée à la formation de ponts siloxanes entre une espèce ionisée et une molécule de TEOS (2). Ainsi, la mesure de conductivité ionique est représentative de la population de monomères actifs.

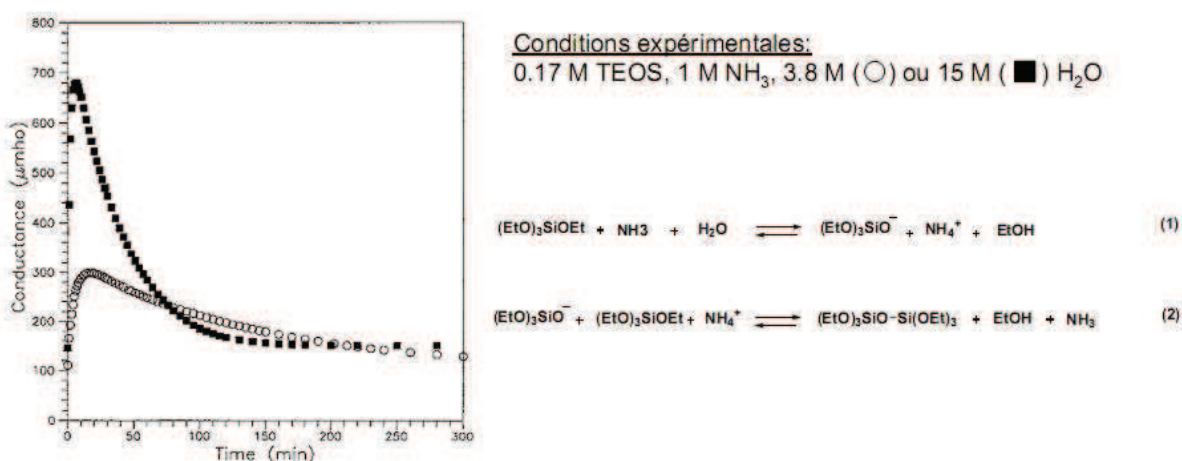


Figure 3-4. A gauche : évolution de la concentration en monomère actifs mesurée par conductimétrie<sup>79</sup>. A droite, processus chimiques responsables des variations de conductivité

Le modèle s'appuie sur la théorie de nucléation en système ouvert<sup>80</sup> qui suppose que le phénomène de nucléation est transitoire et se déroule tout au long du processus de formation des nanoparticules. Avec l'augmentation de la concentration en monomère actif, le phénomène de nucléation commence pour former des embryons de nanoparticules. Cependant, ces embryons peuvent être instables. En effet, des interactions électrostatiques peuvent apporter une instabilité colloïdale aboutissant à la dissolution de l'embryon. La stabilité de l'embryon est fonction de sa taille. Ainsi, si le rayon de

<sup>79</sup> Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *142*, 1-18.

<sup>80</sup> Sugimoto, T. In *Monodispersed particles*; Elsevier, Ed. 2001, p 86-117.



l'embryon n'atteint pas le rayon critique de stabilité colloïdale ( $R_c$ ), il se dissout spontanément. A contrario, si le rayon excède  $R_c$ , le processus de croissance de la nanoparticule commence. Les processus gouvernant la dissolution et la croissance des embryons sont liés au phénomène de mûrissement d'Ostwald. Une fois que le rayon critique est atteint, la croissance des embryons s'effectue par des phénomènes d'agrégation entre particules en croissance (**Figure 3-5.**). La monodispersité finale de la suspension de nanoparticules peut alors s'expliquer par des vitesses d'agrégations différentes. En effet, la vitesse d'agrégation est fonction du coefficient de diffusion de la particule en croissance<sup>81</sup>. Ainsi, pour une suspension composée de deux populations de particules de rayon  $a$  et  $b$ , avec  $a$  grand devant  $b$ , la vitesse d'agrégation entre une particule de rayon  $a$  et une particule de rayon  $b$  ( $\beta_{ab}$ ) sera plus importante que l'agrégation entre deux particules de grande taille <sup>82</sup>( $\beta_{ab} \gg \beta_{bb}$ ). Au contraire du modèle de monomère-addition, l'agrégation contrôlée est un modèle limité par les phénomènes de diffusion des particules.

Des études couplées en RMN et en diffusion statique de la lumière menées par Van Blaarderen<sup>83</sup>, ainsi que des mesures de forces ioniques transitoires par Lee<sup>84</sup>, ont confirmé que le processus d'agrégation contrôlée décrivait correctement tous les phénomènes expérimentaux observés.

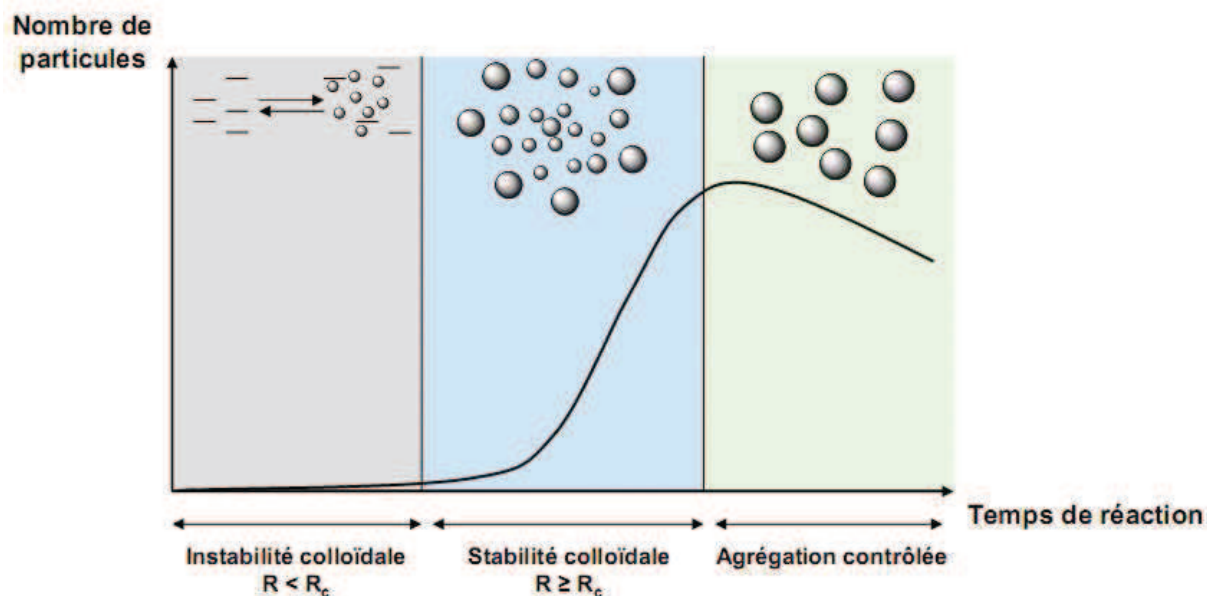


Figure 3-5. Représentation schématique du modèle de l'agrégation contrôlée<sup>80</sup>

<sup>81</sup> Kim, S.; Zukoski, C. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *139*, 198-212.

<sup>82</sup> Müller, H. *Kolloid Beihefte* **1928**, *27*, 223.

<sup>83</sup> Van Blaarderen, A.; Van Geest, J.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, *154*, 481-501.

<sup>84</sup> Lee, K.; Sathyagal, A. N.; McCormick, A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, *144*, 115-125.

#### 1-4. Facteurs expérimentaux.

La méthode de Stöber permet la préparation de nanoparticules de silice avec une grande monodispersité. L'article fondateur faisait la corrélation entre la taille des nanoparticules obtenues, le solvant utilisé et la source de silane. Lorsque l'encombrement stérique du solvant augmente, les vitesses d'hydrolyse et de nucléation diminuent et le rayon des nanoparticules croît. De plus, la distribution des tailles a tendance à s'élargir. Les mêmes conclusions sont tirées pour la source de silane. Ainsi, si la taille des nanoparticules voulue est grande (de l'ordre du micron), il est nécessaire d'utiliser un silane et un solvant stériquement encombré avec une augmentation substantielle du coût de fabrication.

De manière surprenante, Stöber néglige l'influence de la température sur la taille de ces nanoparticules. Ce n'est qu'en 1987 que la corrélation entre la température de réaction et la taille des nanoparticules obtenues est étudiée. Ainsi, Tan<sup>85</sup> propose une étude dans laquelle un système composé de TEOS et de deux solvants (éthanol ou *n*-propanol) est soumis à diverses températures de réaction allant de -20°C à 60°C. Il corrèle l'augmentation de la température de réaction à la diminution de la taille des nanoparticules. De plus, la distribution en taille des suspensions s'étend avec la température. Il démontre alors qu'en jouant uniquement sur les conditions de température, un même système peut fournir des nanoparticules de taille variant de 0.2 à 2 µm.

De nombreux facteurs peuvent influencer les dimensions finales des nanoparticules. Ainsi, il devient difficile de prévoir avec exactitude la taille d'une suspension de nanoparticules en fonction de conditions expérimentales données. Cependant, Bogush parvient à mettre en place une équation (Equation 1) reliant les concentrations en TEOS, en ammoniacque et en eau pour prédire la taille des nanoparticules<sup>86</sup>.

L'équation mathématique est la suivante :

$$d = A \times [H_2O]^{1/2} \exp(-B \times [H_2O]^{1/2}) \quad (\text{Eq. 1})$$

<sup>85</sup> Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *118*, 290-293.

<sup>86</sup> Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski, C. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *104*, 95-106.

Avec :

$$A = [TEOS]^{1/2} \times (82 - 151 \times [NH_3] + 1200 \times [NH_3]^2 - 366 \times [NH_3]^3)$$

$$B = 1.05 + 0.523 \times [NH_3] - 0.128 \times [NH_3]^2$$

La corrélation donne des résultats satisfaisants mais dévie des résultats expérimentaux pour des petites tailles de nanoparticules et des concentrations trop élevées en TEOS. Le domaine de validité de cette équation s'étend sur une gamme de concentrations s'échelonnant de 0.1 à 0.5 M en TEOS, 0.5 à 17.0 M en eau, et 0.5 à 3.0 M en ammoniacque à température ambiante.

De manière générale, le diamètre des nanoparticules tend à croître avec l'augmentation de la concentration en TEOS.

### 1-5. Propriétés physiques des nanoparticules de silice.

La méthode de Stöber permet d'obtenir des nanoparticules de silice de taille contrôlée. La morphologie de ces objets est évidemment gouvernée par les mécanismes régissant leur formation. Le mécanisme d'agrégation contrôlée permet de comprendre la forme finale des nanoparticules ainsi obtenues. Celles-ci sont sphériques et possèdent en surface des groupements silanol libres permettant une post-fonctionnalisation par voie chimique (**Figure 3-6.**)

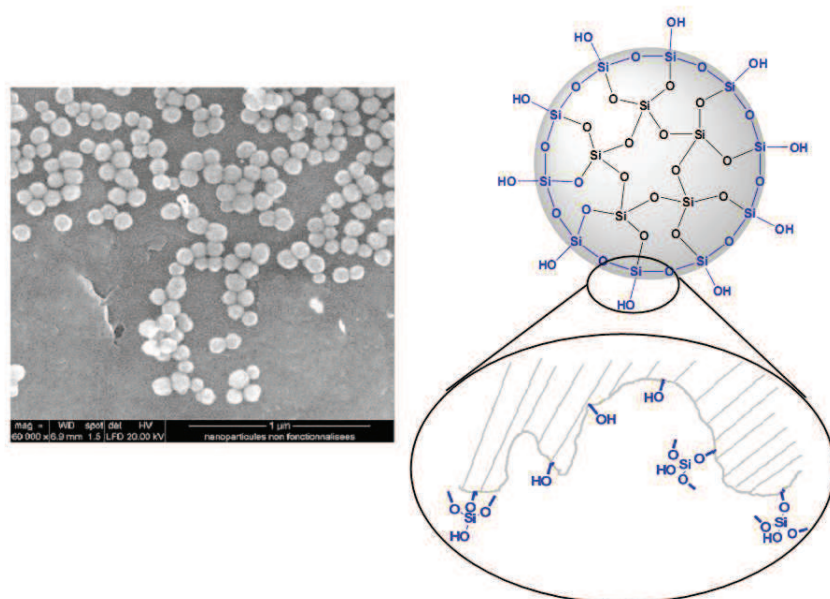


Figure 3-6. Cliché de Microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules de silice (à gauche) et représentation schématique de la structure des nanoparticules de silice (à droite)

La représentation parfaitement sphérique des nanoparticules de Stöber est évidemment une approximation grossière. La surface des nanoparticules est recouverte de groupements silanol de manière inhomogène. Des études approfondies sur la mesure de la densité des nanoparticules ont été menées par Mazalov<sup>87</sup>. Il propose un modèle de nanoparticules composées d'un cœur dense et de couches concentriques successives de silice dont la densité diminue en fonction de la taille finale.

Cette disparité de la densité explique le caractère poreux de ces objets. En effet, la structure fractale de surface induite par la présence de pores est mise en évidence par Lecloux<sup>88</sup>. Il démontre une différence notable, entre la surface spécifique calculée à partir du diamètre apparent, et celle mesurée via des expériences d'absorption-désorption d'azote. Cette surface spécifique expérimentale est alors plus grande que la prévision théorique en considérant la nanoparticule parfaitement sphérique. Ces mesures démontrent que ces nanoparticules ne sont pas parfaitement sphériques et présentent des pores en surface. Il est possible de modifier cette propriété intrinsèque en exposant les nanoparticules de Stöber à une température élevée. En effet, Keiser<sup>89</sup> montre que la porosité des nanoparticules de silice disparaît après chauffage à 800°C pendant 3h. Il explique ce phénomène par la formation de ponts siloxane par les groupements silanol de surface. Cette modification chimique de surface induit alors une fermeture des pores, une diminution de la taille des nanoparticules et une quasi disparition de la porosité. Cependant, une réhydratation permet de regagner la porosité des nanoparticules en quelques heures.

Ainsi, il sera important de garder à l'esprit pour le reste de ce manuscrit que les nanoparticules de silice préparées par la méthode de Stöber ne sont en aucun cas homogènes. Cette inhomogénéité intrinsèque nous permettra d'expliquer certains phénomènes photophysiques que nous observerons par la suite.

Parmi les avantages des nanoparticules de silice figurent leur transparence aux UV et leur absence de luminescence (fluorescence et phosphorescence) intrinsèque. Il existe plusieurs exemples de la littérature qui démontrent que l'introduction de défauts organiques permet d'obtenir de la luminescence. Le premier rapport constatant ce phénomène date de 1997. L'équipe du Dr. Sailor<sup>90</sup>

---

<sup>87</sup> Masalov, V.; Sukhinina, N.; Kudrenko, E.; Emelchenko, G. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275718.

<sup>88</sup> Lecloux, A. J.; Bronckart, J.; Noville, F.; Dodet, C.; Marchot, P.; Pirard, J. P. *Colloids and Surfaces* **1986**, *19*, 359-374.

<sup>89</sup> Wells, J. D.; Koopal, L. K.; de Keizer, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *166*, 171-176.

<sup>90</sup> Green, W. H.; Le, K. P.; Grey, J.; Au, T. T.; Sailor, M. J. *Science* **1997**, *276*, 1826-1828.

démontre que la fabrication d'un gel de silice à base de TEOS avec ajout d'un acide carboxylique (acide formique par exemple) et traitement thermique (250°C pendant 3 h) permet l'obtention de silice photoluminescente sous excitation UV (365 nm). L'explication de ce phénomène surprenant réside dans la présence de défauts organiques au sein de la nanoparticule (**Figure 3-7.**). L'incorporation au sein de la silice de molécules serait responsable de la présence de défauts dans la matrice de la silice. Ces défauts pourraient induire une diminution de l'énergie de la bande interdite de la silice pour permettre une interaction avec la lumière visible<sup>91,92</sup>.

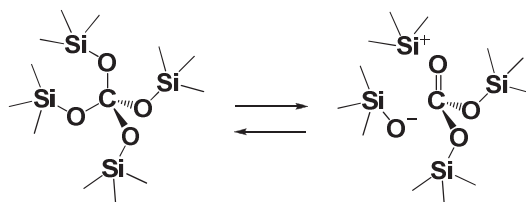


Figure 3- 7. Transformation chimique présumée responsable de la photoluminescence intrinsèque de la silice<sup>90</sup>

Le même phénomène peut s'observer au sein de nanoparticules de silice préparées par la méthode Stöber. Le groupe de Tan montre ainsi qu'il existe une corrélation entre le type d'élément organique incorporé au sein de la silice, la durée et l'intensité du traitement thermique infligé sur la photoluminescence<sup>93</sup>. Même prometteurs, ces résultats sont cependant limités du fait du faible rendement quantique de fluorescence observé.

### 1-6. Alternative à la synthèse de Stöber.

L'alternative à la méthode de Stöber la plus utilisée est l'usage de la microémulsion inverse. Mise en œuvre au début des années 1990 par Osseo-Assare et Arriagada<sup>94</sup>, cette méthode a fait l'objet de nombreuses recherches car elle met en œuvre des mécanismes différents de nucléation et d'agrégation<sup>95,96</sup>. Cette technique est très efficace pour l'encapsulation d'espèces émissives à l'intérieur de nanoparticules de silice. La formation des nanoparticules se déroule à la surface de gouttes de

<sup>91</sup> Sakurai, Y.; Nagasawa, K. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *261*, 21-27.

<sup>92</sup> Chiodini, N.; Meinardi, F.; Morazzoni, F.; Paleari, A.; Scotti, R.; Di Martino, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *106*, 1-8.

<sup>93</sup> Wang, L.; Estevez, M. C.; O'Donoghue, M.; Tan, W. *Langmuir* **2008**, *24*, 1635-1639.

<sup>94</sup> Osseo-Assare, K.; Arriagada, F. *Colloids and Surfaces* **1990**, *50*, 321-339.

<sup>95</sup> Arriagada, F. J.; Osseo-Assare, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *211*, 210-220.

<sup>96</sup> Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W. *Langmuir* **2004**, *20*, 8336-8342.

solution aqueuse dispersées dans un solvant organique (le cyclohexane est le plus utilisé) et stabilisées par un tensio-actif (**Figure 3-8.**). Les molécules de TEOS diffusent vers la périphérie de la goutte d'eau où elles sont hydrolysées et polymérisent pour former une coque de silice. La réaction d'hydrolyse est aussi catalysée par l'ammoniaque. La taille des nanoparticules finales est gouvernée par les dimensions des gouttes d'eau. Ainsi, en contrôlant le ratio eau/tensioactif, il est possible d'obtenir des nanoparticules jusqu'à 10 nm de diamètre<sup>97</sup>.

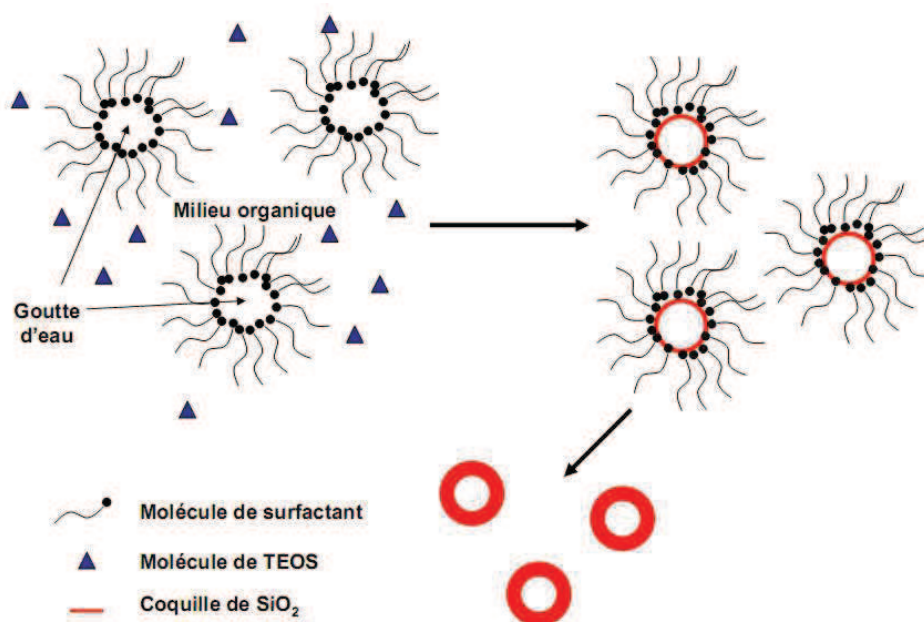


Figure 3-8. Représentation schématique de la méthode de fabrication de nanoparticules de silice par la méthode de microémulsion inverse

Pour pouvoir encapsuler au sein de la nanoparticule une molécule photo-stimulable, il est alors nécessaire que celle-ci diffuse à l'intérieur de la goutte d'eau avant que la coquille de silice ne se forme. Aussi, le fluorophore doit être soluble dans l'eau ou être modifié chimiquement pour pouvoir être incorporé dans la goutte<sup>98</sup>. Un autre désavantage de cette méthodologie réside dans la nécessité d'ajout de tensio-actifs.

<sup>97</sup> Ciriminna, R.; Sciortino, M.; Alonzo, G.; Schrijver, A. d.; Pagliaro, M. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 765-789.

<sup>98</sup> Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 173-176.

## 2- Fonctionnalisation des nanoparticules de silice

La partie précédente a montré que la méthode de Stöber permet la préparation rapide de nanoparticules de silice monodisperses. Dans cette partie, nous nous focaliserons sur les différentes techniques de fonctionnalisation de ces nano-objets par des molécules émissives. Tous les exemples bibliographiques cités s'appuieront sur le travail de Stöber pour la fabrication de la matrice de silice. Les phénomènes photophysiques engendrés par l'accumulation de fluorophores dans un volume restreint seront aussi abordés. La problématique du dosage du nombre de fluorophores incorporés sera aussi étudiée en mettant en exergue les avantages et les inconvénients de chaque technique.

### 2-1. Approche de Van Blaaderen.

En 1992, Van Blaaderen et Vrij ouvrent la voie à une méthode générale de fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des molécules émissives<sup>99</sup>. Ainsi, ils parviennent à incorporer au sein de nanoparticules de silice, des molécules de fluorescéine (**Figure 3-9.**). Pour ce faire, ils utilisent un agent de couplage  $\gamma$ -APS (3-aminopropyl triéthoxysilane) et la fluorescéine isothiocyanate (FITC). En milieu basique, une réaction de couplage entre l'amine terminale du  $\gamma$ -APS et la FITC permet de lier de manière covalente l'espèce fluorophore à un groupement silane. Ce faisant, il est possible de condenser ce nouvel intermédiaire aux nanoparticules de silice. L'intérêt de la méthode de Van Blaaderen repose sur une possible modulation de la répartition spatiale des colorants en modifiant l'ordre d'ajout des réactifs. Il est ainsi possible de préparer des nanoparticules de silice avec un colorant uniformément réparti dans la matrice de silice (**Figure 3-9.**, exemple E). Pour cela, le mélange FITC- $\gamma$ -APS doit être incorporé au mélange réactionnel de Stöber. De même, un cœur fluorescent peut être enrobé d'une gaine protectrice de silice (Exemple F) en réexposant les nanoparticules E aux conditions de polymérisation de Stöber. D'une manière similaire, il est possible de condenser directement le fluorophore FITC- $\gamma$ -APS sur des nanoparticules préformées. La présence de groupements silanol de surface permet d'initier la polymérisation de surface en présence d'ammoniaque (Exemple B). Enfin, il est possible de répartir le colorant sur des cercles concentriques espacés par des couches de silice polymérisées (Exemple D) en exposant alternativement les nanoparticules aux conditions de greffage et de polymérisation.

<sup>99</sup> Van Blaaderen, A.; Vrij, A. *Langmuir* **1992**, *8*, 2921-2931.

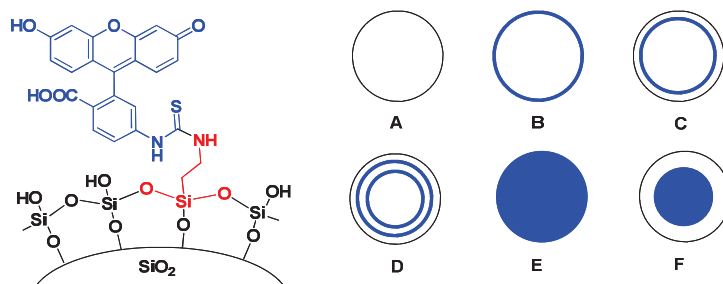


Figure 3-9. Représentation schématique de la fonctionnalisation de surface par FITC- $\gamma$ -APS (à gauche) et des répartitions possibles de colorants (en bleu) par la méthode de Van Blaaderen et Vrij

Ce protocole est d'autant plus attractif qu'il est possible de le décliner avec de nombreux fluorophores. A titre d'exemple, le même groupe de recherche incorpore avec succès la rhodamine isothiocyanate (RITC) au sein de nanoparticules<sup>100</sup>. Le désavantage majeur de cette technique est l'utilisation de l'ammoniaque à forte concentration : de nombreuses molécules ne sont en effet pas stables en milieu fortement basique. Une alternative proposée par Nyffenegger *et al.* implique une post-fonctionnalisation de nanoparticules préformées par voie acide<sup>101</sup>.

Le système FITC- $\gamma$ -APS est alors étudié de manière intensive pour comprendre les mécanismes photophysiques liés à l'incorporation de molécules émissives au sein de nanoparticules de silice. En 1999, Imhof *et al.* reproduisent le même système que Van Blaaderen en étudiant l'influence de la quantité de dopant incorporée dans la matrice de silice sur la taille finale des nanoparticules, les propriétés d'absorption et de fluorescence, la photostabilité et les temps de vie de fluorescence<sup>102</sup>.

La méthode expérimentale utilisée s'appuie sur la réaction entre FITC et un excès de  $\gamma$ -APS (neuf équivalents) pour former la molécule FITC- $\gamma$ -APS. Le mélange est alors ajouté au sein de la synthèse colloïdale de Stöber-Van Blaaderen. Huit suspensions de nanoparticules sont ainsi formées dans des conditions où le TEOS et l'ammoniaque sont présents dans les mêmes concentrations. Seules les proportions de FITC- $\gamma$ -APS varient (**Figure 3-10.**).

Ainsi, les auteurs préparent huit suspensions de nanoparticules avec des quantités croissantes de colorants. La première influence notable réside dans la modification de la taille moyenne des nanoparticules. En effet, alors que les nanoparticules Fo présentent un rayon moyen de 184 nm, ce

<sup>100</sup> Verhaegh, N.; Vanblaaderen, A. *Langmuir*. **1994**, *10*, 1427-1438.

<sup>101</sup> Nyffenegger, R.; Quillet, C.; Ricka, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *159*, 150-157.

<sup>102</sup> Imhof, A.; Megens, M.; Engelberts, J.; de Lang, D.; Sprik, R.; Vos, W. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1408-1415.



diamètre s'élève à 210 nm pour F4 et 305 nm pour F6. Les auteurs précisent que le système F7, présentant la plus forte concentration de FITC- $\gamma$ -APS ne forme pas un colloïde stable. En effet, ils constatent à la place un précipité orange de grande taille. Ce phénomène peut s'expliquer par une modification de la charge de surface des nanoparticules de silice. L'incorporation en grande quantité de  $\gamma$ -APS modifie l'équilibre des charges surfaciques. Naturellement négative (présence de groupements silanol déprotonés, SiO<sup>-</sup>), l'incorporation en trop grand nombre de  $\gamma$ -APS à la surface de la silice (notamment de groupements amino, R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) modifie la stabilité électrostatique locale des nanoparticules et peut provoquer la précipitation de la suspension.

sample	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
ethanol	13.8	13.8	13.8	13.8	13.7	13.7	13.5	13.2
ammonia (25%)	1.570	1.570	1.570	1.570	1.570	1.570	1.570	1.570
TES	0.610	0.610	0.610	0.610	0.610	0.610	0.610	0.610
APS-FITC	-	0.010	0.020	0.040	0.080	0.160	0.320	0.640

Figure 3-10. Quantités de réactifs (en mL) utilisés dans l'étude de Imhof<sup>102</sup>

La variation du rayon des particules formées n'est pas directement liée à l'augmentation de volume due à l'ajout d'une quantité accrue de FITC- $\gamma$ -APS : les différences de taille sont trop grandes comparées aux différences de concentration en colorant. Pour expliquer ces modifications de taille, les auteurs rappellent que le mécanisme d'agrégation contrôlée, présenté par Zukoski et Bogush<sup>79</sup>, implique dans un premier temps la formation d'embryons de nucléation de petite taille qui grossissent jusqu'à atteindre la stabilité colloïdale. Or, la présence de groupement amino (R-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) engendre une instabilité du colloïde, nécessitant une taille plus grande avant le processus de croissance par agrégation.

Les propriétés de spectroscopie stationnaire sont aussi modifiées par l'augmentation du nombre de FITC encapsulées. En effet, les auteurs constatent un déplacement bathochrome des spectres d'absorption et de fluorescence avec l'augmentation de la concentration en FITC. Ce déplacement spectral est attribué à un effet de solvatochromisme lié à une modification de la polarité du milieu. Cependant, cet argument n'est valable que pour une comparaison entre la fluorescéine en solution et le système F1. L'évolution spectrale constatée avec l'augmentation du nombre de FITC ne peut pas être totalement attribuée à une modification de la polarité locale : l'ajout d'un grand nombre de fluorophores ne modifie pas la polarité. Ainsi, les auteurs avancent la possibilité d'interactions entre fluorophores voisins, diminuant l'énergie de l'état excité et déplaçant les spectres de fluorescence vers le rouge.

Les études de fluorescence résolue en temps montrent par ailleurs que l'encapsulation de la fluorescéine dans les nanoparticules de silice induit une modification de l'évolution du déclin de fluorescence. Initialement mono-exponentiel avec un temps de vie caractéristique de 3.8 ns<sup>103</sup>, le déclin de fluorescence de la fluorescéine au sein de la nanoparticule présente une seconde composante plus courte (**Figure 3-11.**). Cette observation est valable pour les systèmes F1, F2 et F3. L'apparition de cette composante courte met en évidence l'existence de deux populations d'espèces émissives : une première ( $\tau=3.93 - 3.28$  ns) correspond à la molécule de FITC isolée dans la matrice de silice tandis que la seconde ( $\tau= 1.6 - 1.1$  ns) serait constituée de fluorophores proches les uns des autres qui interagissent entre eux. Lorsque les systèmes F4 à F6 sont analysés, les déclin de fluorescence mettent en évidence un comportement plus compliqué qui ne peut être modélisé par une évolution bi-exponentielle. Ainsi, plus la quantité de fluorophores incorporée est importante, plus le comportement dynamique des espèces émissives révèle une inhomogénéité.

system	$\lambda_{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}$ (nm)	$\tau_1$ (ns)	$\tau_2$ (ns)	$a_1/a_2$	$\langle \tau \rangle$ (ns)
F1	491	531	1.1	3.93	0.45	3.69
F2	494	537	1.6	3.79	0.47	3.47
F3	497	541	1.2	3.28	1.09	2.75
F4	500	541				2.04
F5	500	540				2.02
F6	501	541				1.44

Figure 3-11. Propriétés spectroscopiques des nanoparticules de Imhof<sup>102</sup>

La méthode de Van Blaaderen d'incorporation de fluorophores au sein de nanoparticules de silice a rencontré un très grand succès : elle reste compatible avec un grand nombre de colorants et demeure simple à mettre en œuvre. A titre d'exemple, le groupe Wiesner<sup>104</sup> a mis en évidence que la préparation de nanoparticules cœur émissif - coquille de silice permettait une meilleure photo-stabilité du fluorophore. Au cours de leurs recherches, ils ont préparé avec succès plusieurs systèmes NP-colorants cœur-coquille dont le rayon n'excédait pas 30 nm (**Figure 3-12.**). En comparant les propriétés photo-physiques des fluorophores greffés avec le fluorophore en solution, ils constatent une brillance 20 fois supérieure. Ils attribuent l'augmentation de ces propriétés émissives à la protection que procure la coquille de silice environnante. Imperméable au solvant, elle supprime les possibles interactions délétères du fluorophore avec son environnement, comme le photo-blanchiment qui provient

<sup>103</sup> Haugland, R.; Larison, K. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; Molecular Probes Inc., 1996.

<sup>104</sup> Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U. *Nano Letters* **2004**, *5*, 113-117.

d'interactions bi-moléculaires entre une molécule émissive et le dioxygène dissous dans le solvant. Ces nouveaux objets fluorescents sont attractifs car une post-fonctionnalisation de surface est possible. Ainsi, on peut imaginer incorporer à la surface des nanoparticules, des récepteurs spécifiques à des anticorps ou à des cellules cancéreuses ouvrant la porte à de multiples applications dans le domaine de l'imagerie médicale.

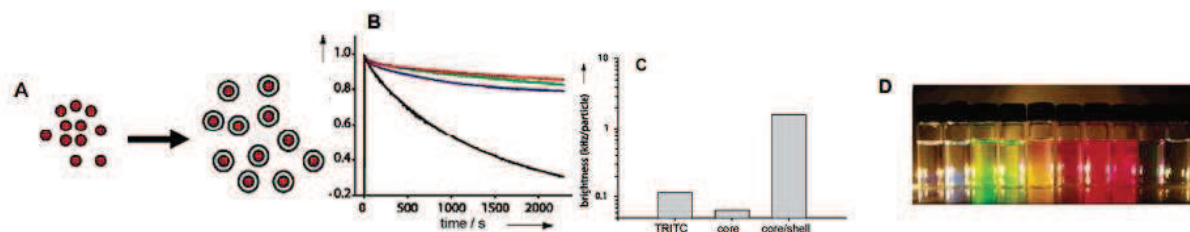


Figure 3-12. A) Représentation schématique de la synthèse cœur émissif-coquille de silice ; B) Caractérisation du photo-blanchiment : (-) TRITC, (-) cœur émissif, (-) système cœur-coquille, (-) fluorescéine. C) Brillance relative du TRITC, du cœur émissif et du dispositif cœur-coquille. D) Système cœur coquille pour différents colorants : (de gauche à droite) Alexa 350, N-(7-(diméthylamino)-4-méthylcoumarin-3-yl), Alexa 488, FRITC, TRITC, Alexa 555, Alexa 568, Texas Red, Alexa 680 et Alexa 750

Les études préliminaires des nanoparticules de silice préparées par la méthode de Stöber-Van Blaaderen et fonctionnalisées par la fluorescéine, nous permettent de mettre en avant les différentes problématiques liées à l'étude de tels systèmes :

- la détermination de la quantité de fluorophores effectivement greffés à l'intérieur de la silice
- la compréhension des phénomènes liés à la répartition spatiale des fluorophores et à l'inhomogénéité de ces systèmes
- les interactions entre fluorophores engendrées par la promiscuité induite à l'intérieur de la silice

Ainsi, la suite de cette étude bibliographique sera axée sur ces trois perspectives en prenant soin de citer les travaux les plus représentatifs et en précisant les techniques utilisées.

## 2-2. Détermination du taux de dopage.

L'étude du système FITC- $\gamma$ -APS sur nanoparticules de silice met en avant la nécessité de contrôler, sinon de quantifier, la quantité de fluorophores incorporés au sein du nanomatériau. Pour ce faire, de nombreuses techniques peuvent être utilisées.

Dans le cas de nanoparticules de silice dont la taille n'engendre pas de diffusion de la lumière<sup>105</sup> ( $d < 100$  nm), les techniques de spectroscopie en absorption classiques peuvent être facilement utilisées. En connaissant le coefficient d'absorption molaire du fluorophore seul en solution, il est possible d'obtenir le taux de dopage de nanoparticules par acquisition du spectre d'absorption d'une suspension de nanoparticules<sup>106,107</sup>.

Lorsque la taille des nanoparticules ne permet pas d'utiliser les techniques de spectroscopie en absorption, la méthode la plus précise reste l'analyse élémentaire. En connaissant le pourcentage en masse de certains éléments comme le carbone, l'oxygène ou l'azote contenus dans un échantillon de nanoparticules, il est possible de déduire le taux de greffage en fluorophore<sup>108</sup>. Il est aussi possible de doser la quantité de fluorophores restant en solution après réaction de greffage. Lors du processus de lavage, le milieu réactionnel est centrifugé plusieurs fois. En combinant les fractions surnageantes il est possible de mesurer l'absorbance et ainsi de connaître la quantité de fluorophores n'ayant pas été greffés à la nanoparticule et ainsi calculer le taux de dopage<sup>109</sup>. Les techniques d'analyses thermogravimétriques (ATG) sont aussi utilisées pour mesurer le taux de molécules organiques greffées au sein de nanoparticules de silice<sup>110,111</sup>. Etant donné l'inertie thermique de la silice, les pertes de masse induites par une augmentation graduelle de la température ne peuvent être imputées qu'à la désorption de molécules de solvant ou à la dégradation de molécules organiques (**Figure 3-13**).

<sup>105</sup> Bohren, C.; Huffman, D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, 1998.

<sup>106</sup> Teolato, P.; Rampazzo, E.; Arduini, M.; Mancin, F.; Tecilla, P.; Tonellato, U. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 2238-2245.

<sup>107</sup> Arduini, M.; Mancin, F.; Tecilla, P.; Tonellato, U. *Langmuir* **2007**, *23*, 8632-8636.

<sup>108</sup> Rastogi, S. K.; Pal, P.; Aston, D. E.; Bitterwolf, T. E.; Branen, A. L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1731-1739.

<sup>109</sup> Dewar, P. J.; MacGillivray, T. F.; Crispo, S. M.; Smith-Palmer, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *228*, 253-258.

<sup>110</sup> Zhang, D.; Tang, D.; Wang, X.; Qiao, Z.-a.; Li, Y.; Liu, Y.; Huo, Q. *Dalton Transactions* **2011**, *40*.

<sup>111</sup> Kim, S.; Kim, E.; Kim, S.; Kim, W. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *292*, 93-98.

A titre d'exemple, l'analyse thermogravimétrique de nanoparticules de silice dopées par une quantité croissante de PEG<sup>112</sup> montre une nette différence de perte de masse entre les matériaux faiblement dopés (courbe c) et fortement dopés (courbes a et b). A titre de comparaison, la courbe d montre l'évolution de la masse sur un échantillon de nanoparticules de silice pure. La perte de masse enregistrée aux alentours de 100°C révèle la désorption de molécules d'eau ou de solvants organiques.

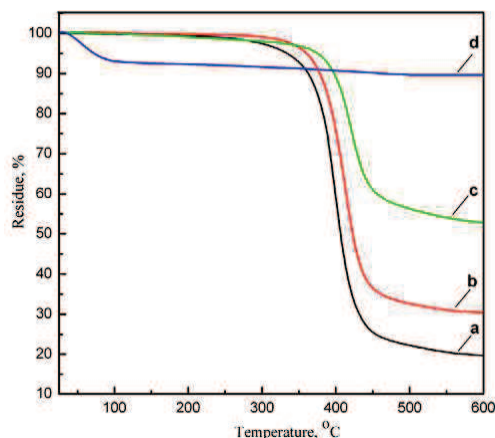


Figure 3-13. Thermogramme de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des quantités croissantes de PEG (c, b, a) et nanoparticules de silice pures (d)<sup>112</sup>

Les méthodes de détermination de taux de dopage détaillées ci-dessus sont les plus employées dans la littérature. Cependant, il existe d'autres protocoles plus exotiques. Toujours dans le cas de nanoparticules diffusant la lumière, certaines équipes ont utilisé la spectroscopie de fluorescence pour connaître le taux de dopage. Pour ce faire, les auteurs mesurent la fluorescence d'une dispersion de nanoparticules suffisamment diluée pour que l'intensité de fluorescence soit proportionnelle à la concentration en silice. Puis ils comparent cette intensité d'émission à une droite d'étalonnage préalablement tracée dans les mêmes conditions<sup>101</sup>. De l'aveu même des auteurs, cette méthode n'est pas totalement rigoureuse. En effet, elle néglige les interactions entre fluorophores qui peuvent éteindre la fluorescence : cette méthode permet donc d'estimer un taux de greffage mais le résultat sera en fait sous-estimé. Enfin, la dépolymérisation de la matrice de silice induite par l'action d'une base forte telle que la soude, doit permettre la libération des fluorophores encapsulés dans la matrice de silice. Ainsi, il est possible d'acquérir le spectre d'absorption du fluorophore et de déterminer le taux de dopage du système<sup>114</sup>.

<sup>112</sup> Du, H.; Hamilton, P.; Reilly, M. A.; d'Avignon, A.; Biswas, P.; Ravi, N. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2009**, *340*, 202-208.

Ainsi, il existe de nombreuses méthodes pour déterminer le taux de dopage en fluorophores des nanoparticules de silice fonctionnalisées. De manière générale, le taux de dopage s'exprime en mmol par gramme de silice ou en nombre de fluorophores par nanoparticule. Le nombre de fluorophores par particule peut s'élever à 5000<sup>113</sup> et prendre des valeurs extrêmes de 100000<sup>48</sup>.

### 2-3. Les nanoparticules de silice dopées : un système fortement inhomogène.

L'étude de la répartition spatiale des fluorophores à l'intérieur de nanoparticules de silice est un enjeu crucial pour la compréhension des phénomènes photophysiques observés à l'échelle du matériau. En 2007, Rampazzo *et al.*<sup>114</sup> présentent une étude qui fait office de référence. Pour ce faire, ils étudient l'inclusion d'un dérivé du pyrène au sein de nanoparticules de silice préparées par la méthode de Stöber-Van Blaaderen. Le choix de la molécule de pyrène est ici judicieux. En effet, les dérivés des pyrènes ont des propriétés d'émission de fluorescence sensibles à la concentration et à l'environnement local direct. Le rendement quantique de fluorescence du pyrène est multiplié par dix lorsqu'il est incorporé à l'intérieur de la silice. Une telle différence provient de la coquille de silice qui protège les fluorophores d'un phénomène d'extinction de fluorescence causé par les molécules de dioxygène dissoutes dans le solvant. De plus, à forte concentration, les molécules de pyrène peuvent former des excimères fortement émissifs.

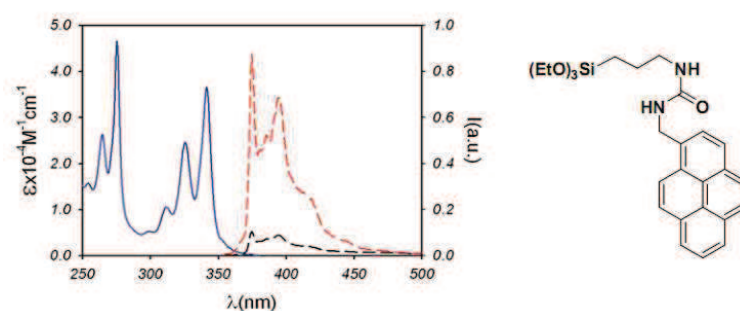


Figure 3-14. Spectre d'absorption du pyrène (en bleu) dans l'éthanol. Spectre de fluorescence du pyrène dans l'éthanol (pointillés noirs) et dans l'éthanol désoxygéné (pointillés rouges)<sup>114</sup>

Ainsi, le ratio entre l'intensité de fluorescence du pyrène sous sa forme monomérique ou excimérique, révèle une mesure indirecte de la concentration locale en fluorophores. C'est ainsi que la

<sup>113</sup> Canton, G.; Riccò, R.; Marinello, F.; Carmignato, S.; Enrichi, F. *Journal of Nanoparticles Research* **2011**, *13*, 4349-4356.

<sup>114</sup> Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14251-14256.

densité de fonctionnalisation de nanoparticules d'or par un dérivé du pyrène avait pu être totalement corrélée<sup>115</sup>. Le couplage d'études de DLS (Dynamic Light Scattering) et de fluorescence montre alors toute son utilité pour comprendre la répartition spatiale des fluorophores au sein de la matrice de silice.

Les premiers échantillons de nanoparticules sont préparés en suivant le protocole de Van Blaaderen avec une concentration initiale en pyrène de 0.1 % en mole par rapport au TEOS. Au cours de la formation des nanoparticules, des mesures de DLS couplées avec l'acquisition du spectre de fluorescence sont réalisées : les résultats sont présentés sur la figure suivante (**Figure 3-15**).

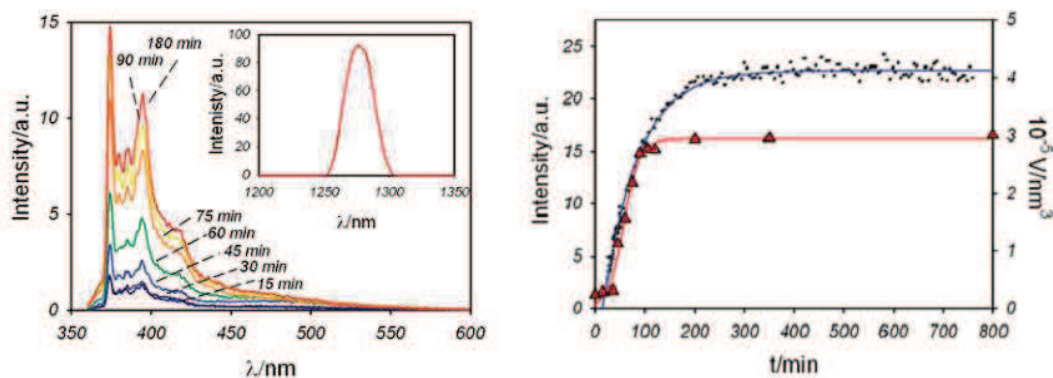


Figure 3-15. (A gauche) Evolution de fluorescence des nanoparticules de silice en cours de formation ( $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ ) – (encadré) disparition de l'émission du singlet du dioxygène. (A droite) Intensité de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{émi} = 375 \text{ nm}$ , triangles rouges) au cours de la formation des nanoparticules et évolution du volume des nanoparticules au cours de leur formation (points noirs)<sup>114</sup>

Au cours de la formation du matériau, l'intensité de fluorescence augmente linéairement jusqu'à un plateau correspondant à 60% du volume final des nanoparticules. L'exaltation de fluorescence du pyrène est en fait causée par l'encapsulation des fluorophores au sein des nanoparticules et de leur isolation du dioxygène responsable de l'extinction de l'émission du pyrène monomère. Ainsi, cette expérience nous renseigne sur la répartition des fluorophores à l'intérieur de la matrice de silice : les molécules de pyrène sont localisées au cœur de la nanoparticule et sont entourées d'une coquille protectrice de silice (**Figure 3-16**).

<sup>115</sup> Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Battistini, G. *Langmuir* **2004**, *20*, 7884-7886.

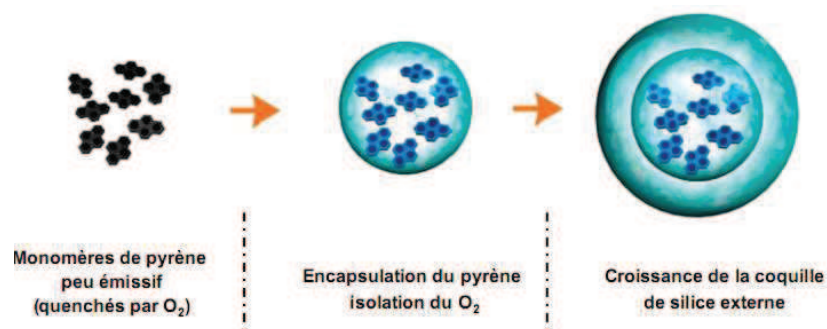


Figure 3-16. Représentation schématique de la croissance des nanoparticules de silice dopées avec 0.1 % de pyrène<sup>114</sup>

La deuxième série d'échantillons suit la même méthode expérimentale avec cependant une augmentation notable de la quantité de pyrène introduite dans le milieu réactionnel : 1 % en mole de pyrène par rapport au TEOS. En augmentant la concentration en fluorophores, les interactions entre fluorophores sont plus probables et la formation d'excimères est alors favorisée. L'évolution du spectre de fluorescence des nanoparticules en cours de formation confirme cette hypothèse avec l'apparition d'une large bande de fluorescence centrée à 480 nm.

L'étude couplée de la taille des nanoparticules au cours de leur formation révèle que la quantité de fluorescence émise par les molécules de pyrène sous leur forme monomérique diminue au début du processus de croissance. Cette diminution est imputée à la formation des excimères. En parallèle, l'intensité de l'émission de l'excimère augmente avec la croissance des nanoparticules (**Figure 3-17**).

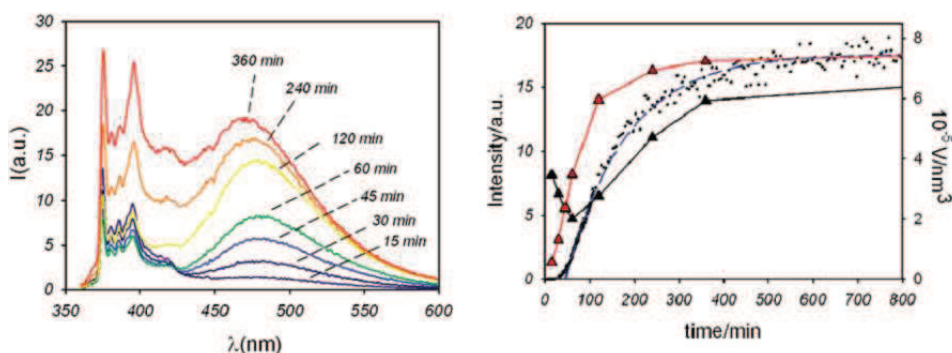


Figure 3-17. (A gauche) Evolution de fluorescence des nanoparticules de silice en cours de formation ( $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$ ). (A droite) Intensité de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 345 \text{ nm}$  :  $\lambda_{emi} = 375 \text{ nm}$ , triangles noirs (pyrène monomère) ;  $\lambda_{emi} = 480 \text{ nm}$ , triangles rouges (excimères)) au cours de la formation des nanoparticules et évolution du volume des nanoparticules au cours de leur formation (points noirs)<sup>114</sup>



Ces observations indiquent la formation de cœurs de silice fortement dopés par le pyrène dans lesquels la distance inter-fluorophores est faible et permet la formation d'excimères. Une coquille secondaire est ensuite formée. Celle-ci est fonctionnalisée par un mélange d'excimères et de pyrènes monomériques comme l'indique l'augmentation de la bande de fluorescence à 375 nm (**Figure 3-18.**).

Cette étude met en avant que la méthode de Stöber-Van Blaaderen forme spontanément des nanoparticules avec une structure cœur-coquille. Ainsi, la représentation classique de fluorophores dispersés de manière homogène au sein de la nanoparticule est fautive<sup>116</sup>. Cette répartition spatiale doit donc être prise en compte lors du design de matériaux incorporant des fluorophores tels que la fluorescéine ou la rhodamine : la faible distance entre les fluorophores pourrait alors aboutir à des phénomènes d'extinction de fluorescence induite par la formation d'agrégats non émissifs<sup>117</sup>.

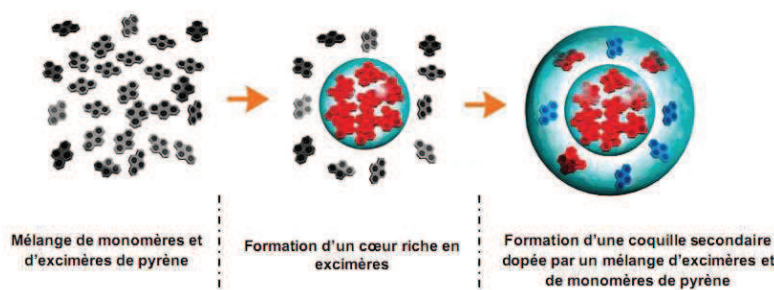


Figure 3-18. Représentation schématique de la croissance des nanoparticules de silice dopées avec 1 % de pyrène<sup>114</sup>

Avant de conclure sur cette partie, il est important de mettre en avant que la répartition inhomogène des fluorophores au sein de la matrice de silice est induite par les mécanismes de formation de ces objets. En ce sens, la méthode de Stöber-Van Blaaderen induit une inhomogénéité de nature guidée par le mécanisme d'agrégation contrôlée gouvernant la production des nanoparticules. Pour des méthodes de préparation différentes, des répartitions plus homogènes peuvent être accessibles<sup>118</sup>.

La répartition intrinsèque décrite ici peut aussi avoir un rôle bénéfique. En effet, dans le cas d'une fonctionnalisation par plusieurs molécules émissives différentes, l'inhomogénéité dans la densité des fluorophores peut donner lieu à des phénomènes photophysiques qui méritent qu'on s'y attarde.

<sup>116</sup> Bonacchi, S.; Genovese, D.; Juris, R.; Montalti, M.; Prodi, L.; Rampazzo, E.; Zaccheroni, N. *Angewandte. Chemie. International. Edition.* **2011**, *50*, 4056-4066.

<sup>117</sup> Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Zattoni, A.; Reschiglian, P.; Falini, G. *Langmuir* **2004**, *20*, 2989-2991.

<sup>118</sup> Zanarini, S.; Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Juris, R.; Marcaccio, M.; Montalti, M.; Paolucci, F.; Prodi, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14208-14209.

## 2-4. Les nanoparticules dopées multichromophoriques

Dans la partie précédente, il a été mis en avant que l'accumulation d'un fluorophore au sein d'une matrice de silice pouvait aboutir à la formation d'excimères émissifs. Cependant, de nombreux groupes de recherche ont axé leurs travaux sur la préparation de nanoparticules dopées par plusieurs fluorophores différents. L'objectif ici est le design de nanosystèmes multicolores émissifs stimulables par une seule longueur d'onde. La stratégie employée par Tan *et al.*<sup>119</sup> repose sur la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par trois fluorophores différents : la fluorescéine (FITC), la rhodamine 6G (R6G) et la 6-carboxy rhodamine (ROX). L'intérêt de ces trois molécules réside dans le bon recouvrement spectral existant entre l'émission de la FITC et l'absorption des rhodamines R6G et ROX. Ainsi, un phénomène de transfert d'énergie résonant (FRET) est alors possible, la fluorescéine agissant comme donneur commun aux deux autres fluorophores accepteurs (**Figure 3-19**).

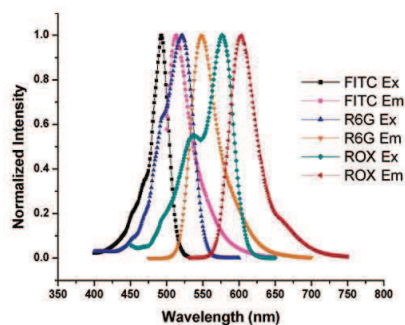


Figure 3-19. Spectres normalisés d'excitation et d'émission de fluorescence des molécules de FITC (donneur), R6G et ROX (accepteurs, pH = 7.4)<sup>119</sup>

Malgré le bon recouvrement spectral de ces trois colorants, les essais préliminaires ne donnaient qu'un faible transfert d'énergie. En suivant la méthode décrite par Van Blaaderen, les trois colorants devaient réagir avec le  $\gamma$ -APS et être incorporés dans le milieu réactionnel de Stöber. Cependant, l'efficacité mesurée alors pour le transfert d'énergie n'était pas satisfaisante. Les auteurs décident de modifier leur approche en pré-hydrolysant une solution contenant les trois colorants et du  $\gamma$ -APS durant une période de 24h. Dans ces conditions, la polymérisation des groupements silane est amorcée avant l'ajout du TEOS. Ainsi, ils forcent une copolymérisation entre fluorophores avant l'encapsulation au sein de la matrice de silice. Ce faisant, ils minimisent la distance entre les fluorophores et permettent une meilleure efficacité de transfert d'énergie. Ils parviennent ainsi à préparer toute une

<sup>119</sup> Wang, L.; Tan, W. *Nano Letters* **2005**, 6, 84-88.

famille de nanoparticules émissives en faisant varier le ratio des différents colorants permettant l'émission de fluorescence sur une large gamme du visible sous excitation UV (**Figure 3-20**).

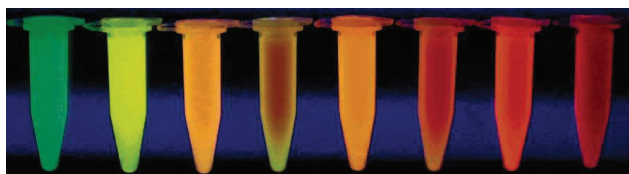


Figure 3-20. Echantillons de nanoparticules fonctionnalisées sous irradiation ( $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$ ) avec différents taux de dopage (de gauche à droite) : (FITC :R6G :ROX) (1 :0 :0) ; (0 :1 :0) ; (1 :0 :1) ; (4 :1.5 :3) ; (0.5 :0.5 :0.5) ; (2 :2 :2) ; (0 :1 :1) ; (0.5 :0.5 :4)

L'incorporation de plusieurs fluorophores dans la matrice de silice n'est pas toujours destinée à l'observation d'un phénomène de transfert d'énergie. En s'appuyant sur le travail de Van Blaaderen, certains groupes de recherche ont mis au point des systèmes bichromophoriques dans lesquels les contributions des émissions de fluorescence s'additionnent sous irradiation d'une longueur d'onde.

C'est le cas de l'étude menée par Yang *et al.*<sup>120</sup> qui préparent des nanoparticules de silice co-greffées avec un dérivé de fluorescéine et un complexe de ruthénium  $(\text{Ru}(\text{phen})_3)^{2+}$ . Le choix des fluorophores est fait de telle sorte que les spectres d'absorption se recouvrent en minimisant les phénomènes de transfert d'énergie. Ils parviennent ainsi à contrôler la couleur finale d'émission de fluorescence en modifiant le ratio de chaque fluorophore. De manière plus surprenante, étant donné le large recouvrement des spectres d'absorption des deux fluorophores, les auteurs constatent une modification de la couleur d'émission en faisant varier la longueur d'onde d'excitation (**Figure 3-21**).

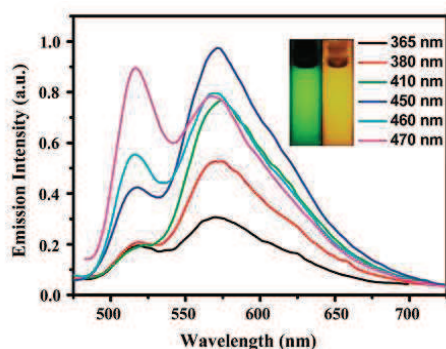


Figure 3-21. Spectres d'émission de fluorescence de nanoparticules co-greffées FITC/ $(\text{Ru}(\text{phen})_3)^{2+}$  stimulées à diverses longueurs d'onde. (Encadré) Photographie d'une suspension de nanoparticules excitées à 365 nm (gauche) et à 450 nm (droite)<sup>120</sup>

<sup>120</sup> Xu, J.; Liang, J.; Li, J.; Yang, W. *Langmuir* **2010**, *26*, 15722-15725.

### 3- Domaines d'applications des nanoparticules de silices fluorescentes.

L'objectif de cette partie bibliographique n'est pas de constituer une liste exhaustive des domaines d'application des nanoparticules de silice fluorescentes. Il existe des centaines d'exemples bibliographiques traitant de ces matériaux pour autant d'applications différentes. Ici, nous nous focaliserons sur les applications dans le domaine de capteurs fluorescents d'ions métalliques ainsi que dans le dosage de petites quantités d'espèces organiques d'intérêt. Enfin, nous aborderons les exemples représentatifs d'applications dans le domaine de l'imagerie médicale.

#### 3-1. Les nanoparticules de silice comme capteurs fluorescents d'ions métalliques

L'accumulation au sein des nanoparticules de silice d'un grand nombre de colorants dans un volume confiné est une perspective intéressante dans des applications de capteurs fluorescents. En effet, des phénomènes photophysiques coopératifs peuvent être déclenchés par les grandes concentrations locales en fluorophores. C'est ainsi que Montalti *et al.*<sup>121</sup> améliorent l'efficacité de détection d'ions Cu<sup>2+</sup> en fonctionnalisant des nanoparticules de silice par un dérivé dansylé. La fluorescence des systèmes polyamine-dansyl est reconnue pour être perturbée par l'ajout d'ions divalents du cuivre, du nickel ou du cobalt<sup>122</sup>. Cependant, l'efficacité de ces systèmes reste limitée car un seul ion cuivre peut éteindre la fluorescence d'un seul dérivé dansyl. Afin d'améliorer la sensibilité d'un éventuel capteur fluorescent, les auteurs préparent des nanoparticules de silice fonctionnalisées par un dérivé de la molécule de chlorure de dansyl (**Figure 3-22.**).

Les nanoparticules préparées montrent une taille moyenne de 30 nm. L'addition de 0.02 équivalent de cuivre entraîne alors une diminution de 25% de l'intensité de fluorescence d'une suspension de nanoparticules dopées.

Une telle diminution de l'intensité de fluorescence révèle que lors de la complexation d'un ion cuivre par une molécule de dansyl, plusieurs autres fluorophores voisins participent et interagissent avec le fluorophore complexé. C'est ainsi qu'un mécanisme concerté provoque une extinction plus importante de la fluorescence dans ce système que dans le cas de la molécule seule en solution. Afin de quantifier l'amélioration des performances de ce système, les auteurs préconisent de calculer un facteur

<sup>121</sup> Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15*, 2810-2814.

<sup>122</sup> Pagliari, S.; Corradini, R.; Galaverna, G.; Sforza, S.; Dossena, A.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Marchelli, R. *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 2749-2758.

d'amplification « *af* », calculé comme le rapport de la variation de l'intensité de fluorescence sur le nombre d'équivalents d'analyte ajouté.

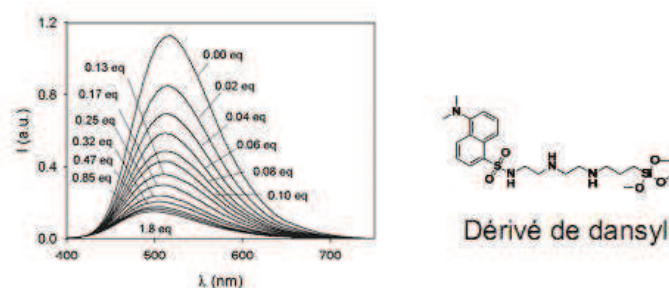


Figure 3-22. Modification de l'intensité de fluorescence d'une suspension de nanoparticules fonctionnalisées par un dérivé du dansyl par l'ajout d'une quantité croissante de cuivre  $Cu^{2+}$ .

Conditions : solvant EtOH-H<sub>2</sub>O (2 :1),  $\lambda_{exc}$  = 340 nm

Ce facteur d'amplification peut être interprété comme le nombre moyen de fluorophores dont l'émission de fluorescence est éteinte par un ion métallique. Même si ce système ne discrimine pas les ions cuivre des ions cobalt et nickel, une preuve de principe est apportée sur la possibilité d'améliorer les seuils de détections d'ions métalliques par des nanoparticules fonctionnalisées.

Les mêmes auteurs réutilisent cette stratégie pour réaliser le premier capteur fluorescent « *off-on* » à base de nanoparticules. Pour cela, ils recouvrent la surface de nanoparticules de silice de 20 nm de diamètre avec un fluorophore (TSQ-Sil) spécifique des ions zinc<sup>123</sup> (**Figure 3-23**). En l'absence d'ions Zn(II), l'état excité des molécules de TSQ se relaxe essentiellement de manière non radiative : les processus alors mis en jeu sont des transferts de protons et d'électrons photo-induits<sup>106</sup>. Lorsqu'une source d'ions zinc est introduite dans le milieu, on assiste alors à un phénomène de complexation entre le cation métallique et deux molécules de TSQ<sup>124</sup>.

Dans ce cas, le greffage à la surface de la silice permet d'augmenter la réponse du système de 50% pour des faibles concentrations en analytes à doser. Cette faible amplification du signal est en partie causée par les caractéristiques intrinsèques de la molécule de TSQ. En effet, lors de la complexation du capteur, un transfert d'énergie du type Förster intervient entre le TSQ complexé (accepteur) et les molécules de TSQ libres (donneur). Cependant, l'efficacité du transfert d'énergie reste limitée : la

<sup>123</sup> Suh, S. W.; Jensen, K. B.; Jensen, M. S.; Silva, D. S.; Kesslak, P. J.; Danscher, G.; Frederickson, C. J. *Brain Research* **2000**, *852*, 274-278.

<sup>124</sup> Bonacchi, S.; Rampazzo, E.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Mancin, F.; Teolato, P. *Langmuir* **2008**, *24*, 8387-8392.

distance critique de ce système est estimée inférieure à 0.5 nm<sup>125</sup>. La limite de ce système réside donc dans la faible efficacité du transfert d'énergie entre les molécules de TSQ complexées et les molécules de TSQ libres.

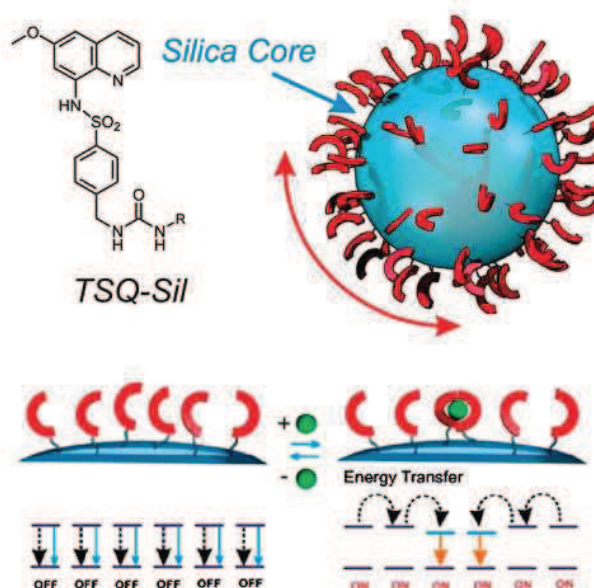


Figure 3-23. Interrupteur fluorescent basé sur la détection d'ions zinc par des nanoparticules de silices fonctionnalisées par TSQ<sup>125</sup>.

Pour pallier cette limitation, Wu et Zeng mettent au point un système bichromophorique capable de détecter la présence d'ions mercure (II) en milieu aqueux<sup>126</sup>. Le design de ce matériau est optimisé pour maximiser le transfert d'énergie entre le fluorophore donneur, un dérivé de nitrobenzoxadiazole, et l'accepteur, un dérivé de rhodamine sensible aux ions mercure. Pour cela, ils profitent de la modularité qu'offrent les nanoparticules de silice multichromophoriques. Le fluorophore est greffé à la surface d'un cœur de silice préformé, puis recouvert d'une seconde couche de silice vierge. Enfin, une coquille de silice dopée avec le fluorophore accepteur est ajoutée (**Figure 3-24.**).

L'intérêt de cette méthode est la modulation possible de la couche de silice séparant le fluorophore donneur de l'accepteur. Ainsi, lorsque celle-ci est absente, aucun transfert d'énergie n'est observé. Les auteurs attribuent ce phénomène à l'existence d'interactions entre fluorophores (interactions de type  $\pi - \pi$  par exemple) aboutissant à une extinction totale de la fluorescence. Cependant, lorsque que celle-ci

<sup>125</sup> Zhang, S.; Metelev, V.; Tabatadze, D.; Zamecnik, P. C.; Bogdanov, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, *105*, 4156-4161.

<sup>126</sup> Liu, B.; Zeng, F.; Wu, G.; Wu, S. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8913-8915.

mesure 2.1 nm d'épaisseur, le rendement du transfert d'énergie s'élève à 74%. Pour une couche d'épaisseur de 4.3 nm, l'efficacité du transfert s'élève alors à 49%. Ainsi, il est possible de moduler la sensibilité du détecteur en faisant varier la couche vierge de silice intermédiaire. Contrairement à l'exemple précédent, ce capteur fluorescent n'est pas un détecteur « *off-on* ». En effet, la longueur d'onde d'émission de fluorescence dépend de la présence d'ions polluants. Dans ce cas, on parle de capteurs ratiométriques.

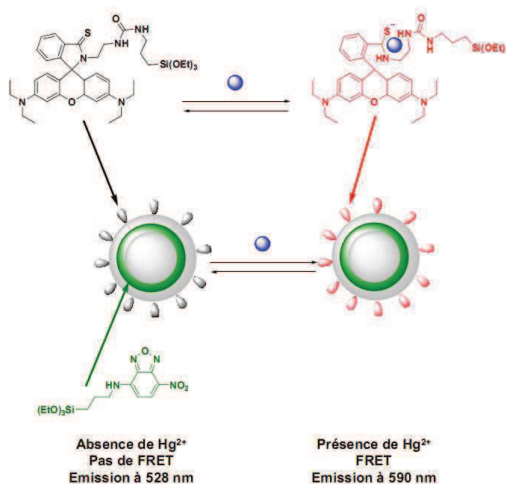


Figure 3-24. Représentation schématique des nanoparticules cœur-coquille pour la détection de mercure<sup>127</sup>

Ces trois exemples sont représentatifs de l'utilisation des nanoparticules de silice pour la détection par fluorescence d'espèces ioniques. De manière il existe de très nombreux autres systèmes capables de détecter de nombreux ions métalliques<sup>127,128</sup>.

### 3-2. Dosage de composés organiques à faible concentration.

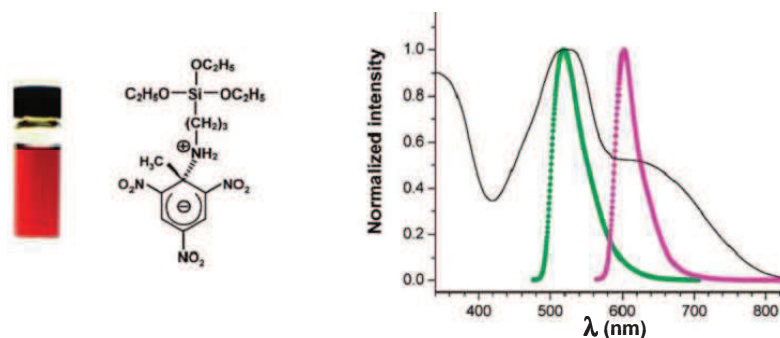
Outre l'intérêt certain que suscite le dosage d'ions métalliques, les nanoparticules de silice fluorescentes permettent de la même manière de détecter des concentrations de molécules organiques avec une sensibilité de l'ordre du picogramme. C'est le cas notamment de l'étude menée par Zhang *et al*<sup>129</sup>. En 2008, ils rapportent une étude sur la détection du 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) par des nanoparticules de silice fonctionnalisées. Ils s'appuient sur la formation d'un complexe entre le  $\gamma$ -APS

<sup>127</sup> Bau, L.; Tecilla, P.; Mancin, F. *Nanoscale* **2011**, *3*, 121-133.

<sup>128</sup> Ghosh, C. R.; Paria, S. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 2373-2433.

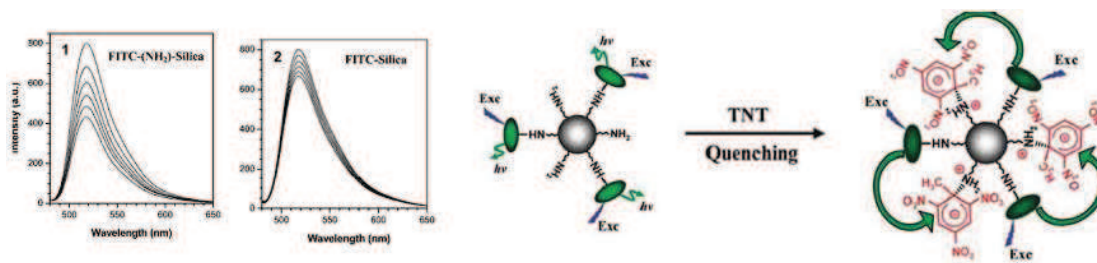
<sup>129</sup> Gao, D.; Wang, Z.; Liu, B.; Ni, L.; Wu, M.; Zhang, Z. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 8545-8553.

et le TNT. Ce complexe à transfert de charges entre une amine riche en électrons et un noyau aromatique largement appauvri par trois groupements attracteurs nitro, possède une large bande d'absorption centrée sur 515 nm et un épaulement entre 600 et 620 nm (**Figure 3-25.**). Les bandes d'émission de fluorescence de la FITC et de la ROX concordent parfaitement avec les bandes d'absorption du complexe TNT- $\gamma$ -APS non émissif. Ainsi, ces deux fluorophores pourraient agir comme des donneurs pour fabriquer un capteur basé sur le phénomène de FRET.



*Figure 3-25. Complexe à transfert de charges entre le  $\gamma$ -APS et la TNT en solution (éthanol/acétonitrile, 8 : 2) (à gauche) et spectre d'absorption du complexe  $\gamma$ -APS-TNT (-) et spectre de fluorescence de la FITC (-) et de la ROX (-), (à droite).*

Les auteurs étudient alors un système de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un fluorophore (FITC ou ROX) et un excès de  $\gamma$ -APS. Ils réalisent le couplage entre le fluorophore et un excès de  $\gamma$ -APS préalablement au greffage. Dès lors, ils forment des nanoparticules de silice greffées par des fluorophores et des groupements amines libres. Les deux systèmes possèdent les mêmes caractéristiques photophysiques que les colorants en solution. Afin de mettre en œuvre un capteur efficace du TNT, ils observent les variations de l'intensité de fluorescence de ces nanoparticules greffées suite à l'ajout d'une concentration croissante de polluant (**Figure 3-26.**).



*Figure 3-26. Evolution du spectre de fluorescence d'une suspension de NP greffées FITC et  $\gamma$ -APS (1), FITC seul (2) [TNT] = 0 - 100  $\mu$ M,  $\lambda_{exc}$  = 470 nm, mesures effectuées dans l'éthanol - Représentation du mécanisme de détection de polluant TNT basée sur un phénomène de transfert d'énergie<sup>130</sup>*



En comparant la réponse du système hybride (FITC-(NH<sub>2</sub>)-NP) avec (FITC-NP) et FITC en solution, ils constatent une exaltation de quenching de la fluorescence avec le système hybride. Ainsi, on constate une augmentation des performances de détection du TNT grâce au système hybride. En effet, même si une légère extinction de la fluorescence est observée dans le cas de la FITC en solution dans l'éthanol, ce phénomène est accentué dans le cas de l'incorporation de la FITC au sein d'une nanoparticule de silice. La réponse est encore accentuée lorsque des amines libres sont présentes à la surface de la nanoparticule. Une explication plausible réside dans la possible formation du complexe spécifique amine-TNT formant une entité absorbant tout ou partie de la fluorescence du colorant.

Le même phénomène est reproduit dans le cas du système ROX-γ-APS avec une amélioration notable des performances du capteur. Cette étude démontre l'efficacité d'une nouvelle famille de capteurs basée sur le phénomène de transfert d'énergie. Ce phénomène est d'autant plus amplifié à la surface de la silice que la structure même de la nanoparticule impose une proximité spatiale entre le fluorophore donneur (FITC ou ROX) et le complexe amine-TNT accepteur. De plus, la mise au point d'un tel dispositif solide permet de détecter des traces de TNT allant jusqu'à 2 pg (2.10<sup>-12</sup> g). Enfin, lorsque le système est déposé sous forme de couche mince et exposé à des vapeurs de TNT, une diminution de la fluorescence est constatée pour des traces de TNT de l'ordre de quelques ppb dans l'air.

Les performances mises en avant par ce système donnent un aperçu des possibilités qu'offrent les nanoparticules de silice dans le domaine de détection de molécules organiques. Des systèmes similaires permettent de doser entre autres, des molécules d'intérêt biologique comme l'héparine<sup>130</sup> (anticoagulant) ou la dopamine<sup>131</sup>

### 3-3. Applications en milieu biologique.

Les sondes fluorescentes spécifiques aux analytes biologiques représentent un grand intérêt dans de nombreux domaines tels que la biologie, les sciences médicales et l'imagerie. Elles sont utilisées pour des études sur le fonctionnement des organes mais aussi pour la détection précise de molécules

<sup>130</sup> Climent, E.; Calero, P.; Marcos, M. D.; Martínez-Máñez, R.; Sancenón, F.; Soto, J. *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 1816-1820.

<sup>131</sup> Cejas, M. A.; Raymo, F. *Langmuir* **2005**, *21*, 5795-5802.

biologiques responsables de nombreuses maladies<sup>132</sup>. Dans ce contexte, les nanoparticules de silice fonctionnalisées présentent un intérêt certain. Les caractéristiques de ces nanomatériaux telles que leur non-toxicité leurs modularités de fonctionnalisation, permettent d'entrevoir de nombreuses applications potentielles.

Elles peuvent être fonctionnalisées en surface avec, par exemple, des récepteurs spécifiques aux cellules cancéreuses<sup>133</sup> ou aux acides aminés<sup>134</sup>. Enfin, elles peuvent délivrer spécifiquement les principes actifs nécessaires au traitement de certaines maladies<sup>135</sup>.

Les nanoparticules de silice fonctionnalisées par des fluorophores permettent la visualisation *in vivo* de cellules spécifiques afin de mesurer leur prolifération lors de cultures cellulaires. En effet, Miletto *et al.*<sup>136</sup> démontrent que l'incorporation d'un dérivé émissif de triméthylène indocyanine au cœur de nanoparticules de silice permet la visualisation par imagerie de cellules neuronales. Les nano-objets qu'ils obtiennent présentent une fluorescence exaltée par rapport au colorant en solution et sont monodisperses en taille (50 nm de diamètre) dans un milieu aqueux. De manière surprenante, aucune fonctionnalisation de surface n'est requise pour l'incorporation au sein de ces cellules. De plus les auteurs montrent que ces nanoparticules n'interfèrent pas avec le développement cellulaire sur une période supérieure à 72 h.

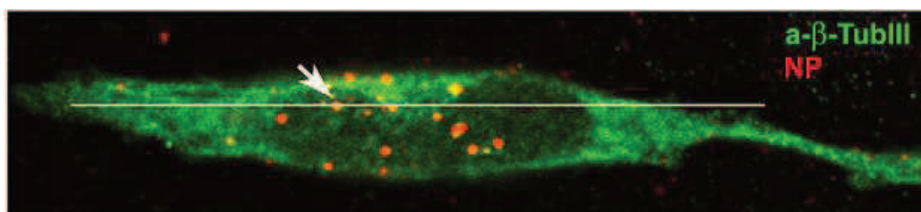


Figure 3-27. Image de cellules neuronales (GT1-7) incubées pendant 24h en présence de nanoparticules fluorescentes (rouge). Les zones vertes représentent la fluorescence des anticorps anti- $\beta$ -TubIII<sup>136</sup>

Ces nanomatériaux peuvent aussi être utilisés pour marquer spécifiquement des organes afin de contrôler leur fonctionnement. C'est ainsi que des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des

<sup>132</sup> Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapeç, R.; Tan, W. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 4988-4993.

<sup>133</sup> Montet, X.; Montet-Abou, K.; Reynolds, F.; Weissleder, R.; Josephson, L. *Neoplasia (New York, N.Y.)* **2006**, *8*, 214-22.

<sup>134</sup> Zhou, X.; Zhou, J. *Analytical Chemistry* **2004**, *76*, 5302-5312.

<sup>135</sup> Chi, F.; Guo, Y.-N.; Liu, J.; Liu, Y.; Huo, Q. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 2519-2523.

<sup>136</sup> Miletto, I.; Gilardino, A.; Zamburlin, P.; Dalmazzo, S.; Lovisolò, D.; Caputo, G.; Viscardi, G.; Martra, G. *Dyes and Pigments* **2009**, *84*, 121-127.

dérivés de porphyrine et de l'anthracène au cœur, et par des chaînes de polyéthylène glycol en surface, permettent un excellent contraste. En effet, sous excitation UV, les échantillons biologiques présentent une auto-fluorescence néfaste pour une imagerie médicale de qualité. Le système présenté par Li<sup>137</sup> permet ainsi la visualisation *in vivo* du système lymphatique d'une souris (Figure 3-28.). Ces nanoparticules ne présentent pas de cytotoxicité notable et sont photostables.

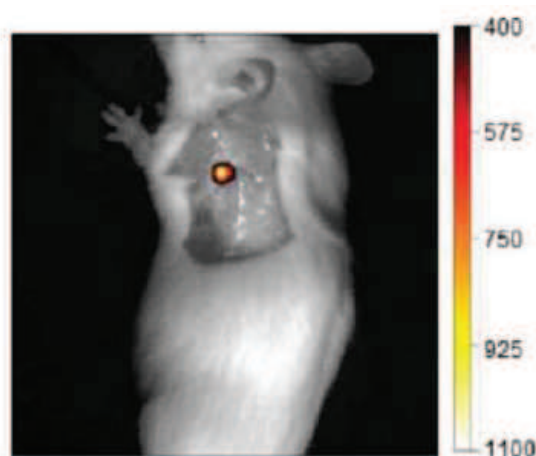


Figure 3-28. Imagerie *in vivo* des cellules lymphatiques d'une souris marquées par le système présenté par Li et al<sup>137</sup>

En plus du marquage spécifique des cellules cancéreuses, les nanoparticules de silice fonctionnalisées peuvent aussi servir à la production locale photo-induite d'oxygène singulet impliquant la mort cellulaire des tumeurs cancéreuses. Ce principe est à la base de la thérapie photodynamique<sup>138</sup>.

Ainsi, l'encapsulation au sein de nanoparticules de silice d'un photosensibilisateur (PS) permet d'améliorer les performances de fabrication d'oxygène singulet. Bien que les caractéristiques photophysiques (absorption et émission) du PS m-THPC (méso-tétra hydroxyphénylchlorine) encapsulé et en solution soient similaires, le PS est indifférent aux variations de pH lorsqu'il est encapsulé dans la silice<sup>139</sup>. L'isolation du milieu environnant permet alors une production continue d'oxygène singulet dans des conditions de pH qui provoquent en temps normal l'inefficacité du PS en solution. Cependant, ce système nécessite une forte dose de nanoparticules dopées (de 2 à 5 mg.kg<sup>-1</sup>).

<sup>137</sup> Liu, Q.; Yang, T.; Feng, W.; Li, F. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5390-5397.

<sup>138</sup> Piao, Y.; Burns, A.; Kim, J.; Wiesner, U.; Hyeon, T. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3745-3758.

<sup>139</sup> Yan, F.; Kopelman, R. *Photochemistry and Photobiology* **2003**, *78*, 587-591.

L'excitation requise pour la production de dioxygène singulet par le PS se situe dans le visible (630 nm) : à cette longueur d'onde, l'épiderme absorbe la majeure partie du rayonnement et diminue drastiquement l'efficacité du système.

Afin de pallier à ce problème, He *et al.* proposent un nouveau système permettant la thérapie photodynamique sous illumination infrarouge<sup>140</sup> (**Figure 3-29**). L'encapsulation d'un PS à l'intérieur de la silice et la fonctionnalisation de surface par des groupements amine, permet la fixation spécifique sur des cellules cancéreuses du cerveau de souris. L'intérêt de ce système est qu'il peut déclencher la production de dioxygène singulet sous irradiation dans l'infrarouge atténuant ainsi l'absorption due à l'épiderme.

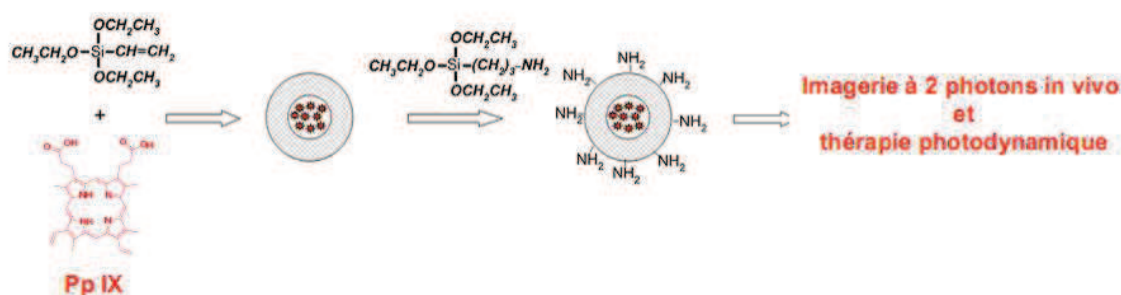


Figure 3-29. Schéma de préparation permettant la thérapie photodynamique (cas A) et l'imagerie biologique (B) sous irradiation infrarouge<sup>140</sup>

Ces exemples ne sont évidemment que des exemples représentatifs des potentielles applications des nanoparticules de silice fonctionnalisées en biologie<sup>141</sup>. D'autres travaux ont montré que certains systèmes intelligemment modifiés en surface, pouvaient spécifiquement cibler les cellules cancéreuses<sup>142</sup> et délivrer les principes actifs pouvant freiner leur développement<sup>143</sup>.

<sup>140</sup> Qian, J.; Wang, D.; Cai, F.; Zhan, Q.; Wang, Y.; He, S. *Biomaterials* **2012**, *33*, 4851-4860.

<sup>141</sup> Santra, S.; Wang, K.; Tapeç, R.; Tan, W. *Journal of Biomedical Optics* **2001**, *6*, 160-166.

<sup>142</sup> Herr, J. K.; Smith, J. E.; Medley, C. D.; Shangquan, D.; Tan, W. *Analytical Chemistry* **2006**, *78*, 2918-2924.

<sup>143</sup> Liang, M.; Lu, J.; Kovoichich, M.; Xia, T.; Ruehm, S. G.; Nel, A. E.; Tamanoi, F.; Zink, J. I. *ACS Nano* **2008**, *2*, 889-896.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, les principes de formation et les différentes stratégies de fonctionnalisation des nanoparticules de silice ont montré que ces matériaux présentaient un fort potentiel dans des domaines d'applications variés. Il est important de noter qu'une corrélation existe entre les mécanismes de formation de ces objets et leurs caractéristiques intrinsèques. Ainsi, l'inhomogénéité de surface est liée au phénomène d'agrégation contrôlée régissant leur formation colloïdale.

L'avancée notable permise par la méthode de greffage de Van Blaaderen, autorise la fonctionnalisation par de nombreux fluorophores et la préparation de dispositifs émissifs de qualité. La compréhension de la répartition spatiale des fluorophores et le travail de Prodi notamment, permettent de moduler les propriétés photophysiques et la fabrication de systèmes multichromophoriques mettant en jeu des phénomènes de transfert d'énergie. Ces systèmes émissifs ont ainsi montré leur utilité dans des domaines comme la détection par fluorescence de cations métalliques, d'espèces organiques en faible quantité et le marquage d'analytes biologiques (cellules, tissus) pour des applications en imagerie médicale.

## Références Bibliographiques

- (67) Rudnick, R., L.; Gao, S. In *Treatise on Geochemistry*; Elsevier, Ed. 2003.
- (68) Dove, P. M.; Han, N.; Wallace, A. F.; De Yoreo, J. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, 9903-9908.
- (69) Iler, R., K. *The Chemistry Of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and biochemistry*; Wiley, 1979.
- (70) Hornung, V.; Bauernfeind, F.; Halle, A.; Samstad, E. O.; Kono, H.; Rock, K. L.; Fitzgerald, K. A.; Latz, E. *Nat Immunol* **2008**, 9, 847-856.
- (71) Ziskind, M.; Jones, R. N.; Weill, H. *The American review of respiratory disease* **1976**, 113, 643-65.
- (72) Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, 26, 62.
- (73) Aelion, R.; Loebel, A.; Eirich, F. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 5705-5712.
- (74) Matsoukas, T.; Gulari, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1988**, 124, 252-261.
- (75) Matsoukas, T.; Gulari, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 132, 13-21.
- (76) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, 72, 4847-4854.
- (77) Sugimoto, T. In *Monodispersed particles*; Elsevier, Ed. 2001, p 1-83.
- (78) Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 142, 19-34.
- (79) Bogush, G. H.; Zukoski Iv, C. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, 142, 1-18.
- (80) Sugimoto, T. In *Monodispersed particles*; Elsevier, Ed. 2001, p 86-117.
- (81) Kim, S.; Zukoski, C. F. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, 139, 198-212.
- (82) Müller, H. *Kolloid Beihefte* **1928**, 27, 223.
- (83) Van Blaaderen, A.; Van Geest, J.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 154, 481-501.
- (84) Lee, K.; Sathyagal, A. N.; McCormick, A. V. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 144, 115-125.
- (85) Tan, C. G.; Bowen, B. D.; Epstein, N. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, 118, 290-293.
- (86) Bogush, G. H.; Tracy, M. A.; Zukoski, C. F. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, 104, 95-106.

- (87) Masalov, V.; Sukhinina, N.; Kudrenko, E.; Emelchenko, G. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275718.
- (88) Lecloux, A. J.; Bronckart, J.; Noville, F.; Dodet, C.; Marchot, P.; Pirard, J. P. *Colloids and Surfaces* **1986**, *19*, 359-374.
- (89) Wells, J. D.; Koopal, L. K.; de Keizer, A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *166*, 171-176.
- (90) Green, W. H.; Le, K. P.; Grey, J.; Au, T. T.; Sailor, M. J. *Science* **1997**, *276*, 1826-1828.
- (91) Sakurai, Y.; Nagasawa, K. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *261*, 21-27.
- (92) Chiodini, N.; Meinardi, F.; Morazzoni, F.; Paleari, A.; Scotti, R.; Di Martino, D. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *261*, 1-8.
- (93) Wang, L.; Estevez, M. C.; O'Donoghue, M.; Tan, W. *Langmuir* **2008**, *24*, 1635-1639.
- (94) Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. *Colloids and Surfaces* **1990**, *50*, 321-339.
- (95) Arriagada, F. J.; Osseo-Asare, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *211*, 210-220.
- (96) Bagwe, R. P.; Yang, C.; Hilliard, L. R.; Tan, W. *Langmuir* **2004**, *20*, 8336-8342.
- (97) Ciriminna, R.; Sciortino, M.; Alonzo, G.; Schrijver, A. d.; Pagliaro, M. *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 765-789.
- (98) Zhao, X.; Bagwe, R. P.; Tan, W. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 173-176.
- (99) Van Blaaderen, A.; Vrij, A. *Langmuir* **1992**, *8*, 2921-2931.
- (100) Verhaegh, N.; Vanblaaderen, A. *Langmuir* **1994**, *10*, 1427-1438.
- (101) Nyffenegger, R.; Quellet, C.; Ricka, J. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *159*, 150-157.
- (102) Imhof, A.; Megens, M.; Engelberts, J.; de Lang, D.; Sprik, R.; Vos, W. L. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1408-1415.
- (103) Haugland, R.; Larison, K. *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*; Molecular Probes Inc., **1996**.
- (104) Ow, H.; Larson, D. R.; Srivastava, M.; Baird, B. A.; Webb, W. W.; Wiesner, U. *Nano Letters* **2004**, *5*, 113-117.
- (105) Bohren, C.; Huffman, D. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley, **1998**.
- (106) Teolato, P.; Rampazzo, E.; Arduini, M.; Mancin, F.; Tecilla, P.; Tonellato, U. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13*, 2238-2245.
- (107) Arduini, M.; Mancin, F.; Tecilla, P.; Tonellato, U. *Langmuir* **2007**, *23*, 8632-8636.

- (108) Rastogi, S. K.; Pal, P.; Aston, D. E.; Bitterwolf, T. E.; Branen, A. L. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, 3, 1731-1739.
- (109) Dewar, P. J.; MacGillivray, T. F.; Crispo, S. M.; Smith-Palmer, T. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, 228, 253-258.
- (110) Zhang, D.; Tang, D.; Wang, X.; Qiao, Z.-a.; Li, Y.; Liu, Y.; Huo, Q. *Dalton Transactions* **2011**, 40.
- (111) Kim, S.; Kim, E.; Kim, S.; Kim, W. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 292, 93-98.
- (112) Du, H.; Hamilton, P.; Reilly, M. A.; d'Avignon, A.; Biswas, P.; Ravi, N. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, 340, 202-208.
- (113) Canton, G.; Riccò, R.; Marinello, F.; Carmignato, S.; Enrichi, F. *Journal of Nanoparticles Research* **2011**, 13, 4349-4356.
- (114) Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, 129, 14251-14256.
- (115) Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Battistini, G. *Langmuir* **2004**, 20, 7884-7886.
- (116) Bonacchi, S.; Genovese, D.; Juris, R.; Montalti, M.; Prodi, L.; Rampazzo, E.; Zaccheroni, N. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 4056-4066.
- (117) Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Zattoni, A.; Reschiglian, P.; Falini, G. *Langmuir* **2004**, 20, 2989-2991.
- (118) Zanarini, S.; Rampazzo, E.; Bonacchi, S.; Juris, R.; Marcaccio, M.; Montalti, M.; Paolucci, F.; Prodi, L. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 14208-14209.
- (119) Wang, L.; Tan, W. *Nano Letters* **2005**, 6, 84-88.
- (120) Xu, J.; Liang, J.; Li, J.; Yang, W. *Langmuir* **2010**, 26, 15722-15725.
- (121) Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 2810-2814.
- (122) Pagliari, S.; Corradini, R.; Galaverna, G.; Sforza, S.; Dossena, A.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Marchelli, R. *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10, 2749-2758.
- (123) Suh, S. W.; Jensen, K. B.; Jensen, M. S.; Silva, D. S.; Kesslak, P. J.; Danscher, G.; Frederickson, C. J. *Brain Research* **2000**, 852, 274-278.
- (124) Bonacchi, S.; Rampazzo, E.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N.; Mancin, F.; Teolato, P. *Langmuir* **2008**, 24, 8387-8392.
- (125) Zhang, S.; Metelev, V.; Tabatadze, D.; Zamecnik, P. C.; Bogdanov, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2008**, 105, 4156-4161.



- (126) Liu, B.; Zeng, F.; Wu, G.; Wu, S. *Chemical Communications* **2011**, 47, 8913-8915.
- (127) Bau, L.; Tecilla, P.; Mancin, F. *Nanoscale* **2011**, 3, 121-133.
- (128) Ghosh, C. R.; Paria, S. *Chemical Reviews* **2012**, 112, 2373-2433.
- (129) Gao, D.; Wang, Z.; Liu, B.; Ni, L.; Wu, M.; Zhang, Z. *Analytical Chemistry* **2008**, 80, 8545-8553.
- (130) Climent, E.; Calero, P.; Marcos, M. D.; Martínez-Mañez, R.; Sancenón, F.; Soto, J. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 1816-1820.
- (131) Cejas, M. A.; Raymo, F. *Langmuir* **2005**, 21, 5795-5802.
- (132) Santra, S.; Zhang, P.; Wang, K.; Tapeç, R.; Tan, W. *Analytical Chemistry* **2001**, 73, 4988-4993.
- (133) Montet, X.; Montet-Abou, K.; Reynolds, F.; Weissleder, R.; Josephson, L. *Neoplasia* (New York, N.Y.) **2006**, 8, 214-22.
- (134) Zhou, X.; Zhou, J. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 5302-5312.
- (135) Chi, F.; Guo, Y.-N.; Liu, J.; Liu, Y.; Huo, Q. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 2519-2523.
- (136) Miletto, I.; Gilardino, A.; Zamburlin, P.; Dalmazzo, S.; Lovisolo, D.; Caputo, G.; Viscardi, G.; Martra, G. *Dyes and Pigments* **2009**, 84, 121-127.
- (137) Liu, Q.; Yang, T.; Feng, W.; Li, F. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 5390-5397.
- (138) Piao, Y.; Burns, A.; Kim, J.; Wiesner, U.; Hyeon, T. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18, 3745-3758.
- (139) Yan, F.; Kopelman, R. *Photochemistry and Photobiology* **2003**, 78, 587-591.
- (140) Qian, J.; Wang, D.; Cai, F.; Zhan, Q.; Wang, Y.; He, S. *Biomaterials* **2012**, 33, 4851-4860.
- (141) Santra, S.; Wang, K.; Tapeç, R.; Tan, W. *Journal of Biomedical Optics* **2001**, 6, 160-166.
- (142) Herr, J. K.; Smith, J. E.; Medley, C. D.; Shangguan, D.; Tan, W. *Analytical Chemistry* **2006**, 78, 2918-2924.
- (143) Liong, M.; Lu, J.; Kovoichich, M.; Xia, T.; Ruehm, S. G.; Nel, A. E.; Tamanoi, F.; Zink, J. I. *ACS Nano* **2008**, 2, 889-896.

## Liste des figures

Figure 3-1. Représentation de la morphologie de la silice, en jaune atomes de silicium, en rouge atomes d'oxygène : a) silice cristalline ordonnée, b) silice amorphe désordonnée .....	82
Figure 3-2. Les trois étapes de la méthode de préparation de nanoparticules par Stöber : .....	84
(1) hydrolyse du TEOS ; (2) nucléation ; (3) croissance .....	84
Figure 3-3. Théorie de LaMer appliquée au modèle de monomère addition <sup>77</sup> .....	86
Figure 3-4. A gauche : évolution de la concentration en monomère actifs mesurée par conductimétrie <sup>79</sup> . A droite, processus chimiques responsables des variations de conductivité .....	87
Figure 3-5. Représentation schématique du modèle de l'agrégation contrôlée <sup>80</sup> .....	88
Figure 3-6. Cliché de Microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules de silice (à gauche) et représentation schématique de la structure des nanoparticules de silice (à droite).....	90
Figure 3-7. Transformation chimique présumée responsable de la photoluminescence intrinsèque de la silice <sup>90</sup> .....	92
Figure 3-8. Représentation schématique de la méthode de fabrication de nanoparticules de silice par la méthode de microémulsion inverse .....	93
Figure 3-9. Représentation schématique de la fonctionnalisation de surface par FITC- $\gamma$ -APS (à gauche) et des répartitions possibles de colorants (en bleu) par la méthode de Van Blaaderen et Vrij .....	95
Figure 3-10. Quantités de réactifs (en mL) utilisés dans l'étude de Imhof <sup>102</sup> .....	96
Figure 3-11. Propriétés spectroscopiques des nanoparticules de Imhof <sup>102</sup> .....	97
Figure 3-12. A) Représentation schématique de la synthèse cœur émissif-coquille de silice ; B) Caractérisation du photo-blanchiment : (-) TRITC, (-) cœur émissif, (-) système cœur-coquille, (-) fluorescéine. C) Brillance relative du TRITC, du cœur émissif et du dispositif cœur-coquille. D) Système cœur coquille pour différents colorants : (de gauche à droite) Alexa 350, N-(7-(diméthylamino)-4-méthylcoumarin-3-yl), Alexa 488, FRITC, TRITC, Alexa 555, Alexa 568, Texas Red, Alexa 680 et Alexa 750.....	98
Figure 3-13. Thermogramme de nanoparticules de silice fonctionnalisées avec des quantités croissantes de PEG (c, b, a) et nanoparticules de silice pures (d) <sup>112</sup> .....	100
Figure 3-14. Spectre d'absorption du pyrène (en bleu) dans l'éthanol. Spectre de fluorescence du pyrène dans l'éthanol (pointillés noirs) et dans l'éthanol désoxygéné (pointillés rouges) <sup>114</sup> .....	101
Figure 3-15. (A gauche) Evolution de fluorescence des nanoparticules de silice en cours de formation ( $\lambda_{exc} = 345$ nm) – (encadré) disparition de l'émission du singulet du dioxygène. (A droite) Intensité de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 345$ nm, $\lambda_{émi} = 375$ nm, triangles rouges) au cours de la formation des nanoparticules et évolution du volume des nanoparticules au cours de leur formation (points noirs) <sup>114</sup> .....	102
Figure 3-16. Représentation schématique de la croissance des nanoparticules de silice dopées avec 0.1 % de pyrène <sup>114</sup> .....	103
Figure 3-17. (A gauche) Evolution de fluorescence des nanoparticules de silice en cours de formation ( $\lambda_{exc} = 345$ nm). (A droite) Intensité de fluorescence ( $\lambda_{exc} = 345$ nm : $\lambda_{émi} = 375$ nm, triangles noirs (pyrène monomère) ; $\lambda_{émi} = 480$ nm, triangles rouges (excimères)) au cours de la formation des nanoparticules et évolution du volume des nanoparticules au cours de leur formation (points noirs) <sup>114</sup> .....	103
Figure 3-18. Représentation schématique de la croissance des nanoparticules de silice dopées avec 1 % de pyrène <sup>114</sup> .....	104
Figure 3-19. Spectres normalisés d'excitation et d'émission de fluorescence des molécules de FITC (donneur), R6G et ROX (accepteurs, pH = 7.4) <sup>119</sup> .....	105
Figure 3-20. Echantillons de nanoparticules fonctionnalisées sous irradiation ( $\lambda_{exc} = 300$ nm) avec différents taux de dopage (de gauche à droite) : (FITC :R6G :ROX) (1 :0 :0) ; (0 :1 :0) ; (1 :0 :1) ; (4 :1.5 :3) ;(0.5 :0.5 :0.5) ;(2 :2 :2) ;(0 :1 :1) ;(0.5 :0.5 :4) .....	106
Figure 3-21. Spectres d'émission de fluorescence de nanoparticules co-greffées FITC/(Ru(phen) <sub>3</sub> ) <sup>2+</sup> stimulées à diverses longueurs d'onde. (Encadré) Photographie d'une suspension de nanoparticules excitées à 365 nm (gauche) et à 450 nm (droite) <sup>120</sup> .....	106
Figure 3-22. Modification de l'intensité de fluorescence d'une suspension de nanoparticules fonctionnalisées par un dérivé du dansyl par l'ajout d'une quantité croissante de cuivre Cu <sup>2+</sup> . Conditions : solvant EtOH-H <sub>2</sub> O (2 :1), $\lambda_{exc} = 340$ nm .....	108
Figure 3-23. Interrupteur fluorescent basé sur la détection d'ions zinc par des nanoparticules de silices fonctionnalisées par TSQ <sup>125</sup> . .....	109
Figure 3-24. Représentation schématique des nanoparticules cœur-coquille pour la détection de mercure <sup>127</sup> .....	110

Figure 3-25. Complexe à transfert de charges entre le  $\gamma$ -APS et la TNT en solution (éthanol/acétonitrile, 8 :2) (à gauche) et spectre d'absorption du complexe  $\gamma$ -APS-TNT (-) et spectre de fluorescence de la FITC (-) et de la ROX (-), (à droite)..... 111

Figure 3-26. Evolution du spectre de fluorescence d'une suspension de NP greffées FITC et  $\gamma$ -APS (1), FITC seul (2) [TNT] = 0 - 100  $\mu$ M,  $\lambda_{exc}$  = 470 nm, mesures effectuées dans l'éthanol - Représentation du mécanisme de détection de polluant TNT basée sur un phénomène de transfert d'énergie<sup>130</sup>..... 111

Figure 3-27. Image de cellules neuronales (GT1-7) incubées pendant 24h en présence de nanoparticules fluorescentes (rouge). Les zones vertes représentent la fluorescence des anticorps anti- $\beta$ -TubIII<sup>136</sup> .....113

Figure 3-28. Imagerie in vivo des cellules lymphatiques d'une souris marquées par le système présenté par Li et al<sup>137</sup> .....114

Figure 3-29. Schéma de préparation permettant la thérapie photodynamique (cas A) et l'imagerie biologique (B) sous irradiation infrarouge<sup>140</sup> .....115

## **Chapitre 4 :**

**Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des  
dérivés de tétrazine :  
vers de nouveaux capteurs de polluants riches en  
électrons**

## Introduction

Le chapitre précédent a présenté les nanoparticules de silice et leur fonctionnalisation par des fluorophores mettant en avant leur utilité dans des domaines d'application variés. Dans ce chapitre, nous aborderons la préparation de systèmes émissifs et électroactifs basés sur les propriétés de la molécule de s-tétrazine. L'incorporation de molécules stimulables, sensibles à l'environnement électronique et lumineux représente un enjeu considérable pour des applications dans des dispositifs d'affichage ou des capteurs. L'immobilisation de telles molécules à la surface de nanoparticules de silice a pour but de faciliter leur manipulation et de vérifier une exaltation des propriétés photophysiques. Ainsi, dans un premier temps, nous présenterons les propriétés photophysiques des dérivés de s-tétrazine et leur application en tant que capteurs de polluants riches en électrons. Ensuite, nous aborderons la stratégie adoptée pour la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par plusieurs dérivés de tétrazine et enfin leur application en tant que capteurs.

## 1- La molécule de s-tétrazine.

### 1-1. Présentation et synthèse organique.

La molécule de tétrazine est un analogue du benzène où quatre atomes de carbone ont été remplacés par des atomes d'azote. On distingue trois isomères de la tétrazine (**Figure 4-1.**). L'isomère symétrique, communément appelé s-tétrazine, est une molécule dont la première synthèse organique est publiée à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle par Pinner<sup>144</sup>. Cette synthèse en deux étapes met en jeu la réaction entre un dérivé de nitrile et un équivalent d'hydrazine suivie par une réaction d'oxydation.

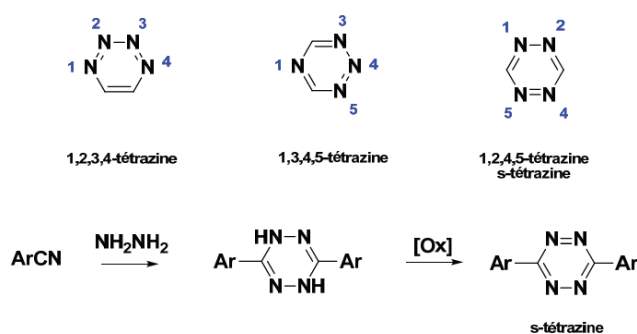


Figure 4-1. (Haut) Structure des trois isomères de la tétrazine. (Bas) Première synthèse de la tétrazine par la méthode de Pinner<sup>144</sup>

Au cours de ces premières études sur la molécule de s-tétrazine, Pinner parvient à préparer plusieurs dérivés de tétrazine sans pour autant se focaliser sur leurs propriétés. Cette méthode ne permet que la synthèse de tétrazines symétriques mais reste encore la méthode la plus employée. Néanmoins, les rendements de synthèse deviennent faibles si le dérivé nitrile est encombré, et nuls si un nitrile aliphatique est utilisé. C'est pourquoi, les dérivés de tétrazine pouvant être préparés par cette méthode sont restés en nombre limité. Ce n'est que très récemment qu'une modification de la synthèse initiale de Pinner a permis de préparer le noyau tétrazine à partir de nitriles aliphatiques. Pour ce faire, Devaraj<sup>145</sup> utilise le triflate de zinc ou de nickel sur des nitriles désactivés pour former une série de tétrazines non symétriques.

Une synthèse plus longue permet à Hiskey<sup>146</sup> de préparer une tétrazine substituée par des pyrazoles.

<sup>144</sup> Pinner, A. *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1871.

<sup>145</sup> Yang, J.; Karver, M. R.; Li, W.; Sahu, S.; Devaraj, N. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5222-5225.

<sup>146</sup> Coburn, M. D.; Buntain, G. A.; Harris, B. W.; Hiskey, M. A.; Lee, K. Y.; Otto, D. G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 2049-2050.

Le dérivé final de tétrazine de cette synthèse sera appelé tétrazine de Hiskey (**Figure 4-2.**).

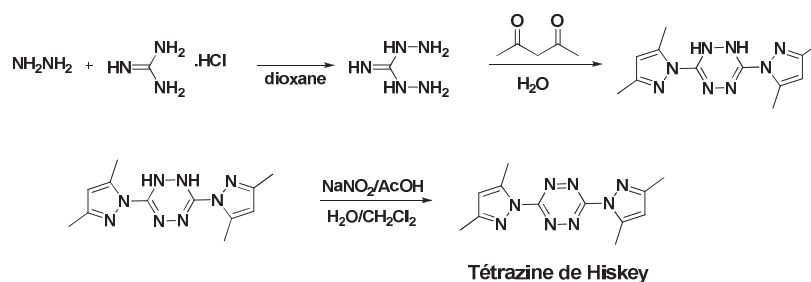


Figure 4-2. Préparation de la tétrazine de Hiskey<sup>146</sup>

La méthode présentée permet la préparation de la tétrazine de Hiskey en trois étapes à partir d'hydrazine, de guanidine et de pentanedione, peu onéreuses et disponibles en grande quantité. Le noyau tétrazine est entouré de deux groupements pyrazoles qui stabilisent la molécule. De plus, ces deux groupements périphériques sont de bons groupes partant vis-à-vis des conditions de substitution nucléophile aromatique. Ainsi, Chavez reporte la synthèse de dichlorotétrazine en deux étapes à partir de la tétrazine de Hiskey : une première réaction avec l'hydrazine aboutit à la formation du composé dihydro-tétrazine instable qui réagit avec le dichlore gazeux pour former la dichlorotétrazine<sup>147, 148</sup>. Plus récemment, Harrity<sup>149</sup> présente une synthèse de la dichlorotétrazine en remplaçant la source de chlore gazeux par l'acide trichloroisocyanurique (**Figure 4-3.**).

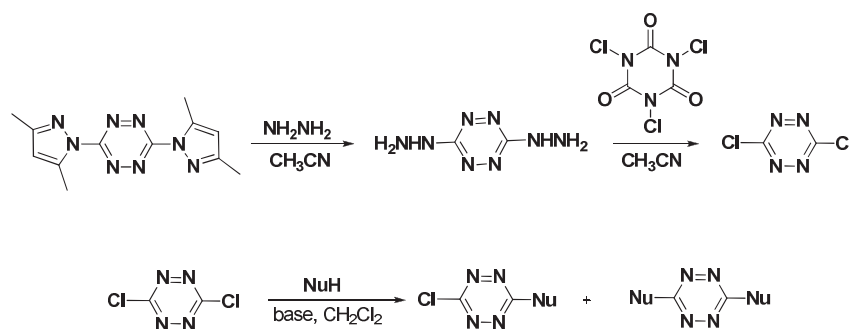


Figure 4-3. Préparation de la dichlorotétrazine proposée par Harrity<sup>149</sup> et réaction de substitution nucléophile aromatique par des alcools, thiols et amines

La molécule de dichlorotétrazine est un synthon clé car elle permet la préparation de tétrazines symétriques ou dissymétriques par réaction de substitution nucléophile aromatique en remplaçant un

<sup>147</sup> Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Energetical Materials* **1999**, *17*, 357.

<sup>148</sup> Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1998**, *35*, 1329-1332.

<sup>149</sup> Helm, M. D.; Plant, A.; Harrity, J. P. A. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, *4*, 4278-4280.

ou deux atomes de chlore par différents nucléophiles (alcools, thiols, amines). La réaction des dérivés soufrés sur la dichlorotétrazine aboutit à la di-fonctionnalisation quantitative du noyau aromatique. Les résultats de synthèse sont différents dans le cas de nucléophiles plus faibles tels que les alcools. En effet, dans des conditions normales de température et de pression, le produit de mono-substitution est le produit majoritaire<sup>150,151</sup>. La seconde substitution nécessite des conditions de réaction plus dures à haute température et/ou haute pression.

De manière générale, la réaction de substitution est initiée par l'ajout d'une base encombrée, faiblement nucléophile. Le risque d'addition de la base sur le noyau aromatique est alors nul. La base utilisée au laboratoire est la 2,4,6- triméthylpyridine (collidine). Dans le cas de l'ajout d'alcools, un faible excès de collidine et de nucléophile est requis pour obtenir des rendements de monosubstitution quasi-quantitatifs (**Figure 4-4**). La réaction peut avoir lieu dans le dichlorométhane ainsi que dans l'acétonitrile pourvu qu'ils soient secs.

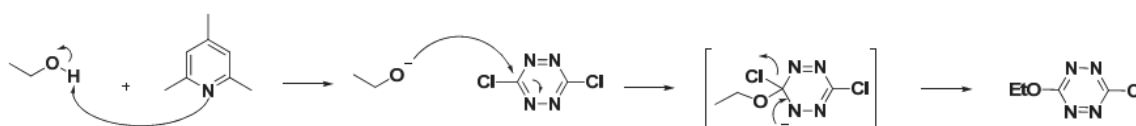


Figure 4-4. Mécanisme supposé de substitution nucléophile aromatique de l'éthanol sur la dichlorotétrazine en présence de collidine

## 1-2. Propriétés électrochimiques : la s-tétrazine, un système électro-actif réversible.

Une des propriétés remarquables de la tétrazine réside dans son aspect électro-déficient. En effet, le remplacement de quatre atomes de carbone sur la molécule de benzène par des atomes d'azote plus électronégatifs rend les molécules de tétrazine attractrices d'électrons. Ainsi, les molécules de tétrazine constituent des systèmes facilement réduits. Au sein du laboratoire, l'équipe du professeur Audebert a montré que les tétrazines, notamment celles substituées par des hétéroatomes<sup>152,153</sup>, pouvaient être réduites réversiblement dans des solvants organiques. Le gain d'un électron par le noyau tétrazine se

<sup>150</sup> Novak, Z.; Bostai, B.; Csekei, M.; Lorincz, K.; Kotschy, A. *Heterocycles* **2003**, *60*, 2653.

<sup>151</sup> Gong, Y.-H.; Miomandre, F.; Méallet-Renault, R.; Badré, S.; Galmiche, L.; Tang, J.; Audebert, P.; Clavier, G. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 6121-6128.

<sup>152</sup> Audebert, P.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Vernières, M.-C.; Badré, S.; Méallet-Renault, R. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 5667-5673.

<sup>153</sup> Qing, Z.; Audebert, P.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Tang, J.; Vu, T. T.; Méallet-Renault, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632*, 39-44.



traduit par la formation d'un radical anion stable. Le potentiel de réduction des dérivés de tétrazine est fonction de l'influence électronique de ses substituants (**Figure 4-5**).

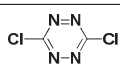
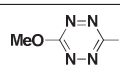
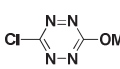
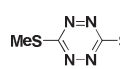
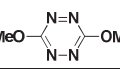
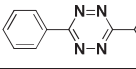
Dérivé de tétrazine	$E^0$ (V)*	Dérivé de tétrazine	$E^0$ (V)
	-0.68 V		-1.23 V
	-0.99 V		-1.20 V
	-1.25 V		-1.21 V

Figure 4-5. Potentiels de réduction de dérivés de tétrazine<sup>152, 153</sup> (référence :  $Fc^+/Fc$ )

La plupart des dérivés de tétrazine peuvent accepter un second électron formant ainsi un di-anion instable qui, de par sa forte basicité, peut réagir avec des traces d'eau résiduelles présentes dans le solvant d'analyse. La formation du di-anion n'est pas réversible. Cependant, une réaction chimique est possible avec toutes les traces d'impuretés protiques formant ainsi une espèce intermédiaire stable qui peut à son tour être oxydée pour former la tétrazine de départ<sup>154</sup> (**Figure 4-6**).

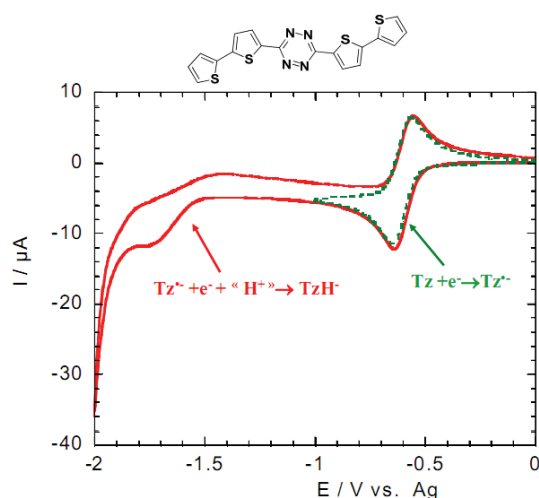


Figure 4-6. Voltamétrie cyclique d'un dérivé de tétrazine : (en vert) réversibilité de la première réduction de la tétrazine ; (en rouge) production non réversible du di-anion

L'espèce mono-anionique formée est stable en l'absence d'impuretés protiques même dans le cas de la dichlorotétrazine. La cinétique de ce processus électrochimique pour des dérivés de chloro-alkoxy tétrazine et dialkoxy tétrazine n'a révélé aucune dépendance avec l'encombrement stérique des

<sup>154</sup> Clavier, G.; Audebert, P. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 3299-3314.

substituants<sup>152</sup>. En 2002, le groupe de Fukuzumi met en évidence que cette réduction peut aussi être favorisée par l'ion scandium. Il est alors possible de produire sélectivement le mono-anion ou la dihydro-tétrazine en modifiant les conditions de réduction<sup>155</sup>.

### 1-3. Propriétés photophysiques des dérivés de la s-tétrazine.

Le spectre UV-visible des dérivés de tétrazine montre deux bandes d'absorption. La moins énergétique apparaît dans le domaine du visible : généralement située entre 510 et 540 nm, elle est responsable de la couleur apparente des tétrazines. Attribuée à une transition de type  $n-\pi^*$ , elle n'est pas influencée par la nature des substituants entourant la tétrazine et ne montre aucun déplacement en fonction de la polarité du solvant d'étude<sup>156</sup>. Enfin cette transition se caractérise par une faible valeur de coefficient d'extinction molaire ( $\epsilon \approx 600-800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). A contrario, une seconde transition plus énergétique est présente dans l'UV. Cette deuxième bande d'absorption fortement dépendante des substituants du noyau tétrazine provient de la transition  $\pi - \pi^*$  et se caractérise par des coefficients d'extinction molaire cinq fois plus élevés<sup>152</sup>. Plus les groupements périphériques sont électronégatifs, plus la transition  $\pi - \pi^*$  est énergétique et induit un déplacement hypsochrome du spectre d'absorption.

Les tétrazines fonctionnalisées par des hétéroatomes (chlore, oxygène et dans une moindre mesure soufre) présentent une émission de fluorescence dont la longueur d'onde d'émission maximale peut varier entre 550 et 590 nm en fonction des substituants. Il est intéressant de noter que les tétrazines substituées par des groupements aromatiques ne présentent pas de fluorescence ou de très courte durée<sup>157</sup> ( $\tau < 500 \text{ ps}$  dans le cas de la diphenyl-tétrazine).

Afin de mieux comprendre l'influence des substituants de la tétrazine sur l'occurrence du phénomène de fluorescence, une étude approfondie des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de la tétrazine a été menée<sup>151</sup>. Ainsi, l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO) correspond à l'orbitale  $\pi^*$  qui est entièrement localisée sur le noyau tétrazine : le niveau énergétique de cette orbitale n'est que très légèrement modifié avec le changement des substituants de la tétrazine. A l'inverse, le niveau énergétique et la nature de l'orbitale moléculaire occupée la plus haute en énergie (HOMO)

<sup>155</sup> Fukuzumi, S.; Yuasa, J.; Suenobu, T. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12566.

<sup>156</sup> Mason, S. F. *Journal of the Chemical Society* **1959**, 1240.

<sup>157</sup> Gückel, F.; Maki, A. H.; Neugebauer, F. A.; Schweitzer, D.; Vogler, H. *Chemical Physics* **1992**, *164*, 217-227.

dépendent fortement des substituants. Ainsi, dans le cas de substituants exerçant un fort effet mésomère donneur (cas des amines ou des substituants aromatiques), l'orbitale HOMO de la tétrazine est de type  $\pi$  (**Figure 4-7**).

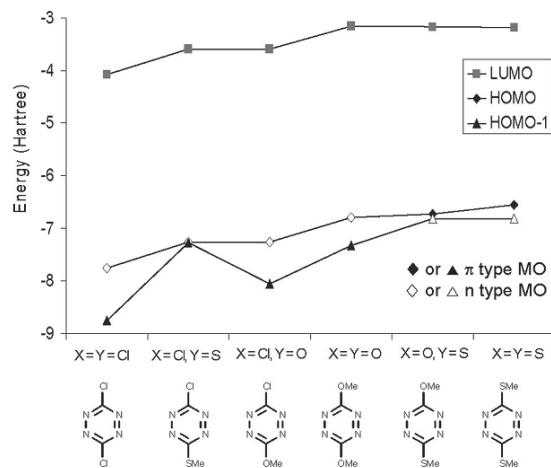


Figure 4-7. Niveaux d'énergie des orbitales LUMO, HOMO et HOMO-1 de six tétrazines<sup>150</sup>

Lorsque le substituant n'est que faiblement donneur d'électrons (cas de l'oxygène ou des halogènes), la nature de la HOMO de la tétrazine change et devient de type n. Ainsi, le phénomène de fluorescence des tétrazines n'est observé que dans le cas d'une HOMO de type n. Dans le cas d'une substitution par un thiol et un alcool, les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 (type n et type  $\pi$ ) sont très proches, et seul un faible rendement quantique de fluorescence est enregistré.

Dans le reste du manuscrit, nous focaliserons notre étude sur le dérivé de tétrazine pour lequel le rendement quantique de fluorescence est, à ce jour, le plus élevé, à savoir la chloroalkoxy tétrazine. A titre d'exemple, les spectres d'absorption et de fluorescence d'une chloroalkoxy-tétrazine sont renseignés en **figure 4-8**. L'émission de fluorescence est centrée à 567 nm et se caractérise par un rendement quantique de fluorescence de 38% dans le dichlorométhane.

Les temps de vie de fluorescence des dérivés de chloroalkoxy tétrazine sont modélisables par un déclin mono-exponentiel avec un temps caractéristique de l'ordre de 160 ns. Cette longue durée de vie peut s'expliquer par le caractère particulier des transitions électroniques mises en jeu lors de l'absorption et l'émission d'un photon par la tétrazine. En effet, la transition n -  $\pi^*$  est interdite pour des raisons de symétrie des orbitales. Ceci explique les faibles valeurs de coefficients d'extinction molaire ainsi que le lent retour à l'état fondamental après excitation du noyau aromatique.

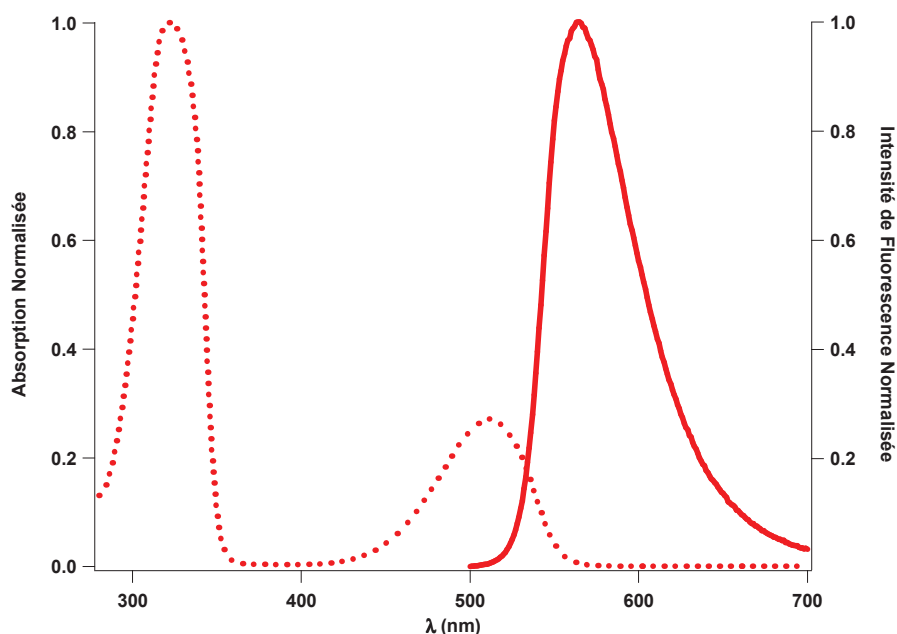


Figure 4-8. Spectre d'absorption (en pointillés) et d'émission (trait continu) de la chlorométhoxy tétrazine dans le dichlorométhane

Une des propriétés remarquables de la tétrazine réside dans la possible modulation de l'émission de fluorescence par le contrôle de l'état redox de la molécule. Ainsi, si la molécule de chlorométhoxy tétrazine présente une émission de fluorescence intense sous excitation UV, l'anion correspondant n'est quant à lui pas fluorescent<sup>158</sup>. Lorsque la tétrazine est incorporée dans un polymère conducteur et insérée entre deux plaques d'ITO, sa fluorescence peut être réversiblement éteinte et allumée en modifiant le potentiel électrique appliqué au dispositif (**Figure 4-9**).

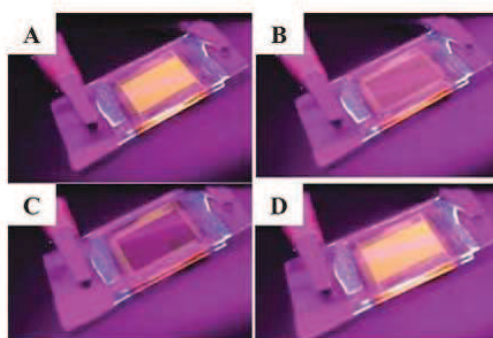


Figure 4-9. Extinction et restitution de la fluorescence de la tétrazine en fonction du potentiel électrique appliqué : (a) fluorescence initiale, 0 V ; (b) -1 V ; (c) -2 V ; (d) +1 V

<sup>158</sup> Kim, Y.; Kim, E.; Clavier, G.; Audebert, P. *Chemical Communications* **2006**, 3612-3614.

#### 1-4. Applications de la s-tétrazine.

La fabrication de matériaux à fort potentiel énergétique est l'une des premières applications des dérivés de la s-tétrazine. Par essence, la molécule de s-tétrazine possède quatre atomes d'azote contre seulement deux carbones. Ainsi, le ratio carbone sur azote est favorable à l'expulsion de deux molécules d'azote lors d'une éventuelle combustion. Ainsi, de nombreuses tétrazines possèdent des propriétés intéressantes pour la fabrication d'explosifs ou d'artifices pyrotechniques<sup>159,160,161</sup> (**Figure 4-10.**).

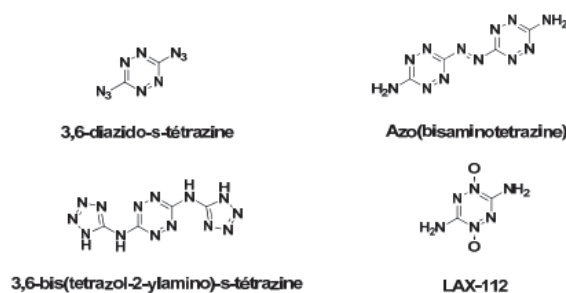


Figure 4-10. Exemples de dérivés de s-tétrazine utilisés en tant que matériaux énergétiques

Outre les applications possibles en matériaux explosifs, la corrélation entre l'état redox de la tétrazine et ses propriétés d'émission de fluorescence permet d'éventuelles applications dans le domaine de capteurs d'analytes par fluorescence. Ainsi, une réaction photo-induite est possible entre une molécule de tétrazine et un polluant riche en électrons. La preuve en est faite en 2005 avec l'extinction de fluorescence constatée d'une solution de tétrazine en présence d'une concentration croissante de polluants riches en électrons<sup>152</sup>. Une corrélation est aussi démontrée entre les constantes de Stern-Volmer associées et les potentiels de réduction respectifs des différents polluants (**Figure 4-11.**).

Ainsi, plus le polluant possède une densité électronique importante (cas de la triphénylamine par exemple), plus l'extinction de fluorescence sera efficace. L'influence de la conformation de la tétrazine

<sup>159</sup> Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Energetic Materials* **1999**, *17*, 357-377.

<sup>160</sup> Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2004**, *29*, 209-215.

<sup>161</sup> Thottempudi, V.; Shreeve, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19982-19992.

est aussi étudiée. Ainsi, un macrocycle de type cyclophane incorporant trois unités s-tétrazines est préparé et soumis à un gradient de polluants riches en électrons<sup>162</sup>.

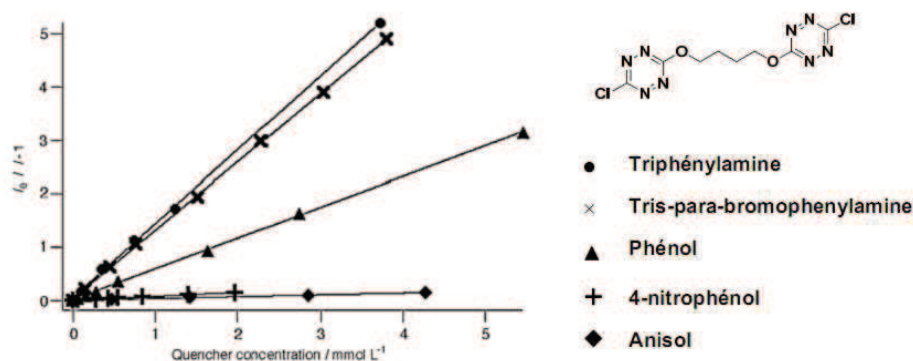


Figure 4-11. Tracé de Stern-Volmer correspondant à l'extinction de la fluorescence d'une solution de tétrazine soumise à un gradient de polluants riches en électrons<sup>152</sup>

Il ressort de cette étude que la conformation en forme fermée influe sur la vitesse du phénomène d'extinction de fluorescence. En effet, en comparant le dérivé cyclophane-s-tétrazine (**Figure 4-12.**) à la forme ouverte correspondante, les auteurs notent une accélération du phénomène de quenching de la fluorescence par un facteur deux.

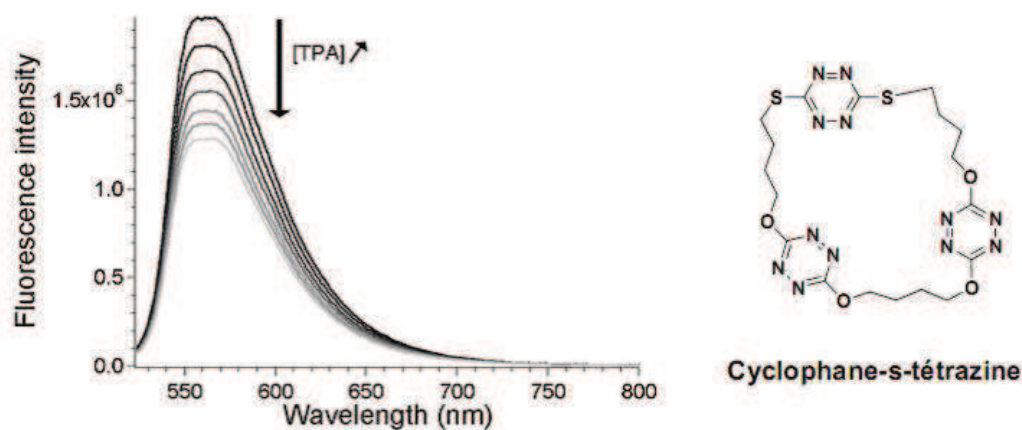


Figure 4-12. Evolution du spectre d'émission de fluorescence de la cyclophane-s-tétrazine avec l'addition de triphénylamine (étude dans le dichlorométhane)<sup>162</sup>

<sup>162</sup> Gong, Y.-H.; Audebert, P.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Tang, J.; Badre, S.; Méallet-Renault, R.; Naidus, E. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1235-1242.

Ainsi, les molécules dérivées de la s-tétrazine montrent de potentielles applications dans le domaine des capteurs fluorescents de polluants organiques. Cependant, l'efficacité d'un tel capteur est fonction de la densité électronique des polluants présents dans le milieu d'étude.

Parmi les autres applications recensées des dérivés de s-tétrazine, nous noterons le regain d'intérêt porté à cette famille de molécules pour des applications directes dans le domaine du photovoltaïque. Le caractère très électro-déficient de la tétrazine induit une grande affinité électronique, plus importante même que celle de molécules communément utilisées dans le photovoltaïque comme le benzothiadiazole<sup>163</sup>. Ainsi, les copolymères tétrazine-cyclopentadithiophène (Tz-CPTD) ont montré de bonnes caractéristiques de conversion de la lumière (5.48 %), en partie grâce à l'utilisation de la tétrazine comme transporteur de trous<sup>164,165</sup>. D'autres systèmes basés sur des copolymères de tétrazine et de dithienosilol<sup>166</sup> ou de bisfuranes<sup>167</sup> ont rencontré des fortunes diverses (4.2 % et 0.8 % de rendement de conversion respectivement).

Dans le domaine des matériaux poreux, l'utilisation de la tétrazine permet la fabrication et la mise en forme de macrostructure pour le stockage de dihydrogène. Ces matériaux prenant la forme de superposition de feuillets<sup>168</sup> ou de matériaux amorphes<sup>169</sup> (**Figure 4-13.**), présentent une bonne stabilité thermique et une monodispersité de la taille des pores ( $\approx 15$  Å). De plus, la taille des pores peut être contrôlée en changeant les conditions de synthèse.

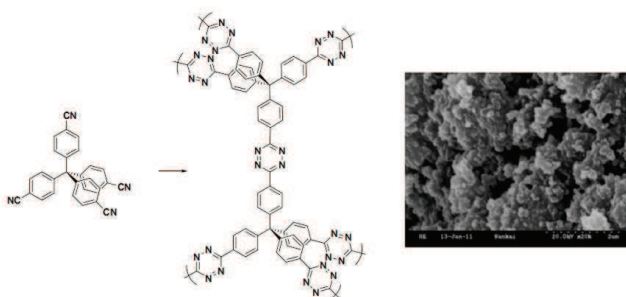


Figure 4-13. (A gauche) Structure d'un matériau poreux à base de tétrazine ; (A droite) Cliché de microscopie optique de la surface du matériau poreux d'étude<sup>168</sup>

<sup>163</sup> Li, Z.; Ding, J.; Song, N.; Du, X.; Zhou, J.; Lu, J.; Tao, Y. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1977-1984.

<sup>164</sup> Li, Z.; Ding, J.; Song, N.; Lu, J.; Tao, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13160-13161.

<sup>165</sup> Zhang, M.; Guo, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4264-4270.

<sup>166</sup> Ding, J.; Song, N.; Li, Z. *Chemical Communications* **2011**, *46*, 8668-8670.

<sup>167</sup> Li, Z.; Ding, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 2260-2267.

<sup>168</sup> Chang, Z.; Zhang, D.-S.; Chen, Q.; Li, R.-F.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 7555-7562.

<sup>169</sup> Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Lv, Y.-B.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. *RSC Advances* **2012**, *2*.

Le dernier exemple d'application des dérivés de tétrazine intéressera les chimistes organiciens de synthèse. En effet, la structure intrinsèque de la molécule de tétrazine appauvrie en électrons a souvent été mise au service de la synthèse de composés hétérocycliques via une réaction de Diels-Alder<sup>170</sup>. Le premier exemple de la réactivité des tétrazines date de 1959, lorsque Carboni et Lindsey démontrent qu'une réaction est possible entre la tétrazine et de nombreux composés insaturés comme les dérivés du styrène, du butadiène, de l'acétylène et d'alcènes cycliques<sup>171</sup> (**Figure 4-14.**). La réaction ne nécessite que l'apport d'énergie d'activation thermique et donne de bons rendements. Ces rendements deviennent excellents lorsque le caractère électro-déficient de la tétrazine est exacerbé en substituant le noyau hétérocyclique par des groupements électro-attracteurs de type fluorés.

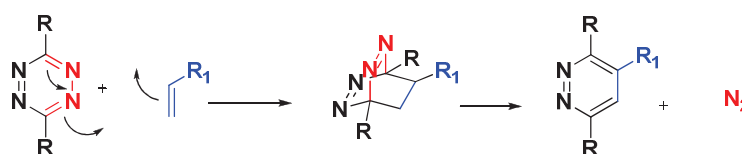


Figure 4-14. Transformation de la tétrazine impliquée dans une réaction de Diels-Alder<sup>171</sup>

Une grande variété de pyridazines est alors accessible avec des rendements quantitatifs à partir du noyau tétrazine. Cette méthode de synthèse est d'autant plus attractive que les alternatives pour préparer les dérivés de pyridazine sont peu nombreuses<sup>172</sup>. Cette méthode a donc été largement utilisée pour la synthèse de produits naturels au cours de ces dernières années. C'est ainsi qu'une famille d'anticancéreux basée sur le cœur phthalazine époxyde<sup>173</sup>, la molécule Ningalin D<sup>174</sup> et l'intermédiaire clé de la synthèse des Psolarènes<sup>175</sup> ont été synthétisés avec succès (**Figure 4-15.**).

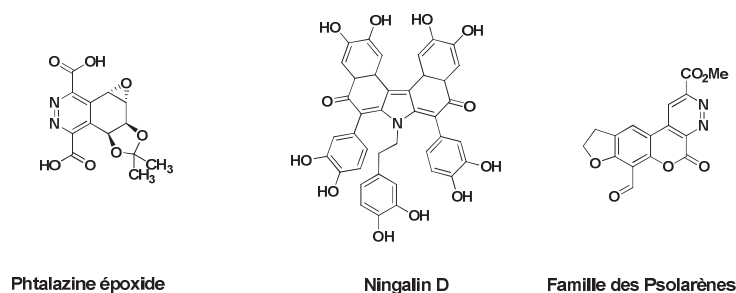


Figure 4-15. Structure de produits naturels synthétisés grâce à la réactivité de la s-tétrazine

<sup>170</sup> Boger, D. L.; Weinreb, S. N. *Hetero Diels-Alder methodology in organic synthesis*; Academic Press: New-York, 1987; Vol. 47.

<sup>171</sup> Carboni, R. A.; Lindsey Jr., R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4342.

<sup>172</sup> Sauer, J.; Heldmann, D. K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J. *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, 2885-2896.

<sup>173</sup> Ozer, G.; Saracoglu, N.; Menzek, A.; Balci, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1545.

<sup>174</sup> Hamasaki, A.; Zimpleman, J. M.; Hwang, I.; Boger, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10767-10770.

<sup>175</sup> Gonzalez-Gomez, J. C.; Santana, L.; Uriarte, E. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4805-4810.



## 2- Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des dérivés de tétrazine.

Dans le chapitre précédent nous avons abordé les précédents bibliographiques décrivant la préparation, les caractérisations photophysiques et les différentes applications des nanoparticules de silice fonctionnalisées par des fluorophores. Puis, les spécificités de la molécule de tétrazine, notamment sa réactivité et ses spécificités photophysiques, ont été renseignées. Dans cette partie, nous présenterons le travail effectué en vue de la fonctionnalisation de nanoparticules de silice par des dérivés de tétrazine.

### 2-1. Contexte – Stratégie.

La fonctionnalisation de nanoparticules de silice peut aboutir dans certains cas à l'exaltation des propriétés photophysiques des fluorophores greffés. Les phénomènes alors mis en jeu ont été décrits dans le chapitre précédent. Un objectif de ce travail est de montrer la faisabilité d'un greffage de la tétrazine sur des nanoparticules de silice et d'étudier les phénomènes photophysiques induits. De plus, les molécules de tétrazine ont montré qu'elles pouvaient agir en tant que capteurs fluorescents de polluants riches en électrons : la mise au point d'un dispositif solide à base de tétrazine gardant les caractéristiques intrinsèques de la tétrazine pourrait alors faciliter l'utilisation en tant que capteur.

La stratégie adoptée repose en partie sur la méthode de Stöber-Van Blaaderen<sup>176</sup> décrite dans le chapitre précédent. Cependant, la molécule de tétrazine n'est pas stable en milieux aqueux et basique. En effet, des risques de réaction d'hydrolyse du noyau tétrazine sont fortement présents. Il est donc nécessaire d'adopter une stratégie reposant sur un greffage catalysé par un acide faible sur des nanoparticules de silice préformées comme préconisé par Nyffenegger<sup>101</sup> *et al.* Ainsi, la méthode de préparation sera divisée en deux étapes. Dans un premier temps, des nanoparticules de silice de taille contrôlée seront préparées en suivant la méthode de Stöber<sup>72</sup>. Parallèlement un dérivé de tétrazine fonctionnalisé par un groupement silane devra être synthétisé. Finalement, les nanoparticules de silice seront fonctionnalisées par la tétrazine préparée en conditions acides (**Figure 4-16**).

<sup>176</sup> Vanblaaderen, A.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, 156, 1-18.

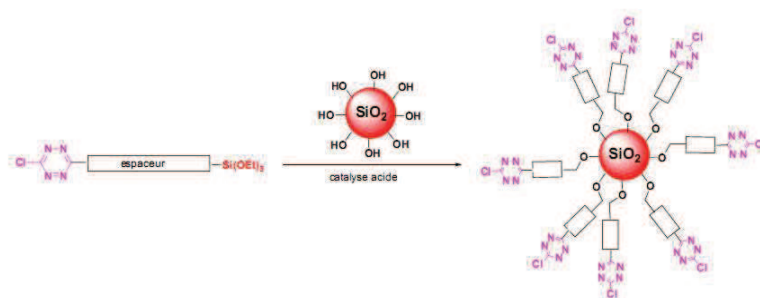


Figure 4-16. Stratégie de fonctionnalisation de nanoparticules de silice par la tétrazine

## 2-2. Préparation de nanoparticules de silice pures.

Les nanoparticules de silice pures sont préparées en suivant la méthode de Stöber<sup>178</sup>. Ainsi, dans un ballon sont mélangés 14.5 mL de tétraéthoxysilane (TEOS), 0.8 mL d'eau déionisée dans 65.7 mL d'éthanol absolu. Afin d'homogénéiser la solution, le mélange est porté à 40°C et agité vigoureusement pendant 20 minutes. Une solution d'ammoniaque dans l'eau est alors ajoutée rapidement dans le milieu réactionnel et la réaction est agitée pendant 6 h à 40°C. Au début de la réaction, le mélange est translucide et homogène. Après 2 h de réaction, on remarque la formation d'un colloïde opalescent synonyme de la présence de nanoparticules diffusant la lumière ambiante.

La taille de ces nanoparticules est contrôlée par des mesures de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Ainsi, après 6 h de formation, la distribution en taille des nanoparticules obtenues est monodisperse et centrée sur 135 nm (**Figure 4-17.**). Dans le cas d'une réaction plus longue, la taille des nanoparticules ne varie plus de manière significative.

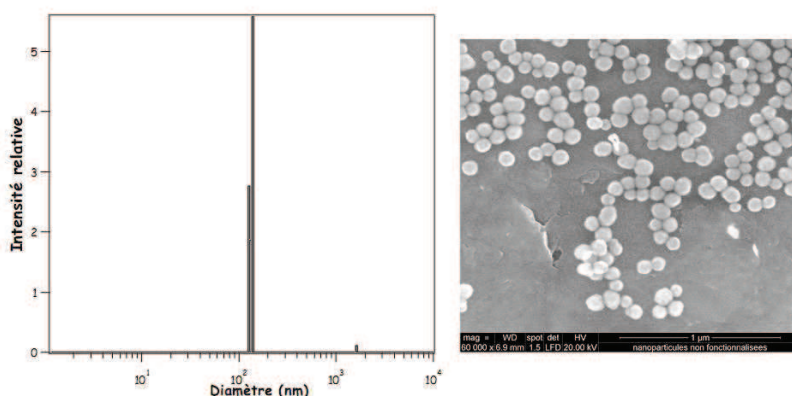


Figure 4-17. (A gauche) Mesure DLS des nanoparticules de silice préparée par la méthode de Stöber :  
diamètre mesuré 135 nm. (A droite) Cliché en microscopie électronique à balayage (MEB) : diamètre  
moyen mesuré 97 nm

L'isolation du milieu réactionnel se fait par lavages successifs et centrifugation. Chaque échantillon est dilué dans l'éthanol absolu et le surnageant est prélevé après centrifugation. Ce faisant, les nanoparticules sont isolées de l'ammoniaque, de l'eau et des molécules de TEOS partiellement hydrolysées restantes en solution. Le contrôle du pH permet de s'assurer de la disparition de l'ammoniaque après six lavages à l'éthanol. Les nanoparticules obtenues sont alors séchées sous vide et conservées sous forme de poudre sans altération de taille.

Des clichés en microscopie électronique à balayage permettent d'avoir une information sur la morphologie des nanoparticules préparées : elles présentent une forme sphérique en accord avec les observations de Stöber. Cependant, une mesure de la taille des nanoparticules aboutit à un diamètre différent de celui obtenu par les mesures de DLS.

Cette différence notable est un phénomène classique lors d'une comparaison entre les deux méthodes de mesure. En effet, la taille mesurée par DLS prend en compte le diamètre hydrodynamique de la particule et inclue la sphère de solvation. Le diamètre réel sera donc en fait plus petit que le résultat donné. Cependant, cette mesure permet bien de quantifier la monodispersité de l'échantillon. Au contraire, les mesures effectuées sur les clichés de microscopie ne donnent qu'une information locale de la taille des nanoparticules. La combinaison des deux mesures permet en définitive d'affirmer que la suspension de nanoparticules de silice est monodisperse et présente une taille proche de 100 nm.

### 2-3. Synthèse des dérivés de tétrazine fonctionnalisés par un groupement silane.

Le greffage à la surface de la nanoparticule de silice nécessite la présence d'un groupement fonctionnel silane. Les molécules cibles sont donc constituées d'une tête à base de tétrazine et d'un pôle fonctionnel silane, espacés d'un lien covalent (**Figure 4-18.**). Ainsi, la première molécule cible présente un espaceur butanediol et un pont carbamate permettant de faire le lien entre la tétrazine et le groupement silane (**Figure 4-18.**): la molécule cible ainsi décrite sera appelée par la suite *monomère court*.

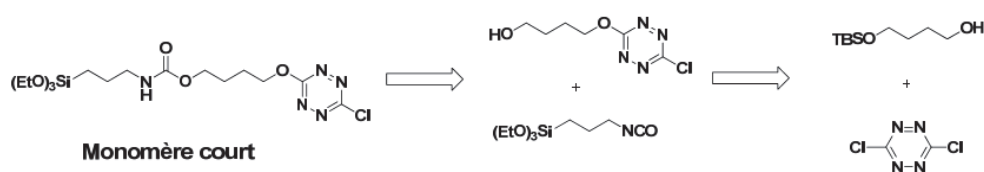


Figure 4-18. Schéma réactionnel proposé pour la préparation du monomère court

Les premiers efforts de synthèse se sont donc tournés vers la formation d'un butanediol monoprotégé par un éther silylé. Les conditions de monoprotection des diols sont très documentées<sup>177</sup> et impliquent une réaction entre le chlorure de *Tert*-butyldiméthylsilyl et le butanediol en présence de triéthylamine dans le dichlorométhane sec. L'alcool mono-protégé ainsi obtenu est alors mis en réaction avec la dichlorotétrazine pour former via une substitution nucléophile aromatique le dérivé alkoxy-tétrazine **7** attendu en 80% de rendement. Cependant, lorsque la molécule **7** est exposée aux conditions classiques de déprotection des éthers silylés (action du fluorure de tétrabutyl ammonium dans le THF<sup>178</sup>), seuls des résidus de décomposition sont isolés (**Figure 4-19.**). Une forte interaction entre les ions fluorures et le noyau tétrazine est suspectée responsable de cette réaction de décomposition.

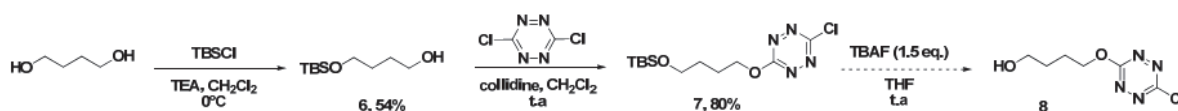


Figure 4-19. Première voie de synthèse explorée

Une alternative proposée repose alors sur la réaction statistique entre le butanediol et la dichlorotétrazine. Ici, deux produits majoritaires sont attendus. Le premier, l'alcool souhaité **8** provient d'une réaction d'une mole de dichlorotétrazine avec une mole de butane diol. Cependant, cet alcool peut réagir une seconde fois avec la dichlorotétrazine pour former la molécule portant deux tétrazines. En utilisant un excès de butanediol (5 équivalents) dans un grand volume de solvant (100 mL), il est possible de forcer les conditions jusqu'à obtenir 60 % de l'alcool voulu **8**.

L'alcool terminal est ensuite mélangé dans le toluène en présence du dérivé commercial de silane : une réaction de condensation est en théorie possible entre l'isocyanate et l'alcool pour former le pont carbamate souhaité (**Figure 4-20.**). La réaction ne donne pourtant pas le produit voulu. En effet, un produit orange non fluorescent est isolé mais une analyse RMN approfondie n'a pas permis d'identifier avec certitude le produit obtenu.

A la lumière des résultats précédents, une troisième voie de synthèse est explorée. Etant donné la sensibilité du noyau tétrazine aux conditions de condensation entre l'alcool et l'isocyanate, une

<sup>177</sup> McDougal, P. G.; Rico, J. G.; Oh, Y. I.; Condon, B. D. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 3388-3390.

<sup>178</sup> Green, T.; Wuts, P. *Protective Groups*; John Wiley & Sons Inc., 2006.

réaction statistique entre le butanediol et l'isocyanate fonctionnalisé par un groupement silane, est menée à reflux du toluène.

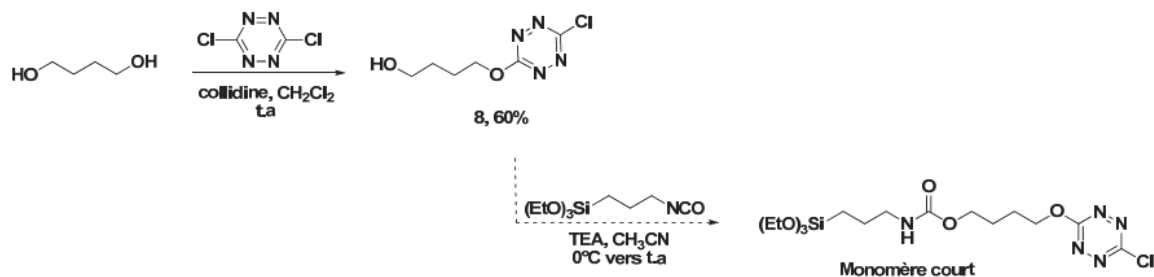


Figure 4-20. Seconde voie de synthèse explorée

Le produit majoritaire isolé avec 63 % de rendement est l'alcool attendu **9** qui peut réagir dans un second temps avec la dichlorotétrazine en présence de collidine pour former le **monomère court** avec 51 % de rendement (Figure 4-21.).

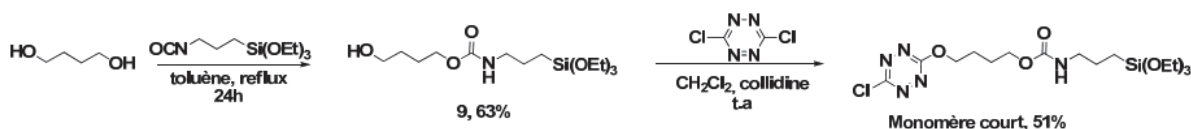


Figure 4-21. Troisième voie de synthèse explorée : synthèse du monomère court

Cette approche est d'autant plus avantageuse qu'elle permet de moduler facilement la longueur de l'espaceur en modifiant très peu la synthèse. C'est ainsi que deux autres molécules sont synthétisées avec la même stratégie : un **monomère long**, avec un espaceur à base de tri-éthylène glycol, et un **monomère rigide**, issu du 1,4-butynediol (Figure 4-22.). Il sera alors possible de corrélérer les propriétés photophysiques des nanoparticules de silice fonctionnalisées par ces trois monomères avec la longueur et la rigidité de l'espaceur.

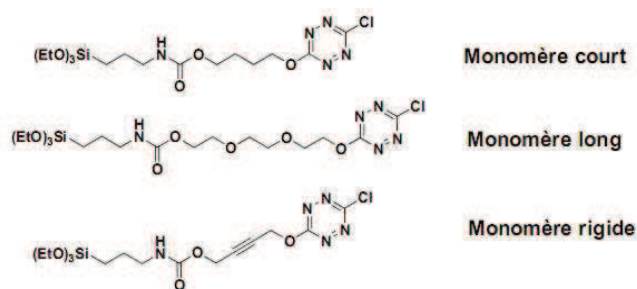


Figure 4-22. Structure des trois monomères étudiés

Les caractéristiques photophysiques et électrochimiques des trois monomères préparés sont similaires aux propriétés des chloroalkoxy tétrazines déjà reportées dans la littérature<sup>152</sup>. Les spectres d'absorption et de fluorescence du monomère court ainsi que les caractéristiques ( $\epsilon$  et  $\Phi_F$ ) pour les trois monomères sont reportés sur la figure suivante (**Figure 4-23.**). Les trois dérivés présentent une émission de fluorescence jaune ( $\lambda_{\text{émi}}=565$  nm).

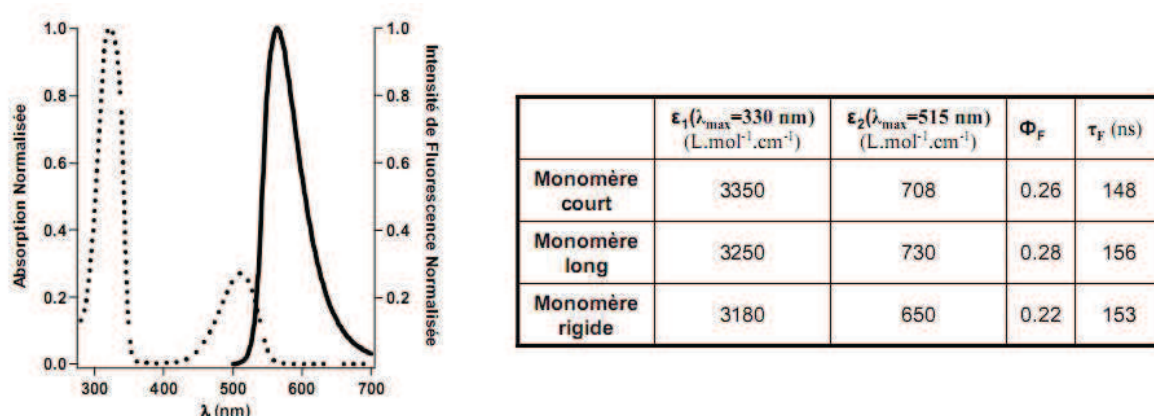


Figure 4-23. (A gauche) Spectre d'absorption (traits pointillés) et spectre de fluorescence (trait continu,  $\lambda_{\text{exc}}=330$  nm) du monomère court dans l'acétonitrile ; (A droite) Tableau récapitulatif des données photophysiques des monomères d'étude dans l'acétonitrile

Les mesures de fluorescence impulsionnelle aboutissent à un déclin mono-exponentiel avec un temps de vie caractéristique de l'ordre de 150 ns pour les trois monomères. Enfin, le potentiel de réduction du monomère court s'élève à - 0.88 V (Ag/Ag<sup>+</sup>) en accord avec cette famille de molécules (**Figure 4-24.**).

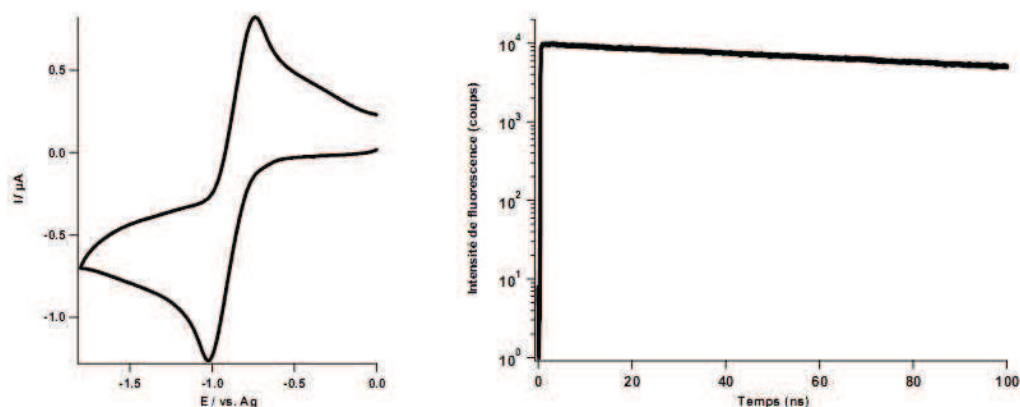


Figure 4-24. (A gauche) Voltampérométrie cyclique du monomère court dans l'acétonitrile ( $E^{\circ}_{\text{red}}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = - 0.88$  V) ; (A droite) Déclin de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile

$$(\tau_F = 148 \text{ ns})$$

## 2-4. Dopage des nanoparticules de silice par la tétrazine.

La stratégie de fonctionnalisation adoptée pour le greffage de tétrazine sur les nanoparticules de silice repose sur la polymérisation des groupements silanes présents sur les différents monomères d'étude avec les groupements silanols à la surface des nanoparticules de silice présentées précédemment.

Le solvant organique de la réaction de greffage doit être suffisamment polaire pour permettre une dispersion stable. Ainsi, les premiers essais de dispersion dans le toluène n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Au contraire, l'usage de l'acétonitrile permet de stabiliser la suspension de nanoparticules. Ainsi, une suspension préparée à partir de 0.6 g de nanoparticules de silice dans 20 mL d'acétonitrile est mélangée avec 0.15 mmol de monomère de tétrazine dilué dans 10 mL d'acétonitrile. A la suspension ainsi formée est ajouté 0.45 mmol d'acide acétique : le mélange obtenu est alors agité à température ambiante.

Afin de vérifier l'occurrence de la réaction de greffage et surveiller son évolution, des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à intervalles réguliers. Chaque prélèvement est lavé par centrifugation et redispersion successive dans l'acétonitrile sec jusqu'à obtenir un surnageant libre de toute trace de monomère non greffé. Le spectre de fluorescence est mesuré à concentration massique constante en nanoparticules pour chaque échantillon (**Figure 4-25**).

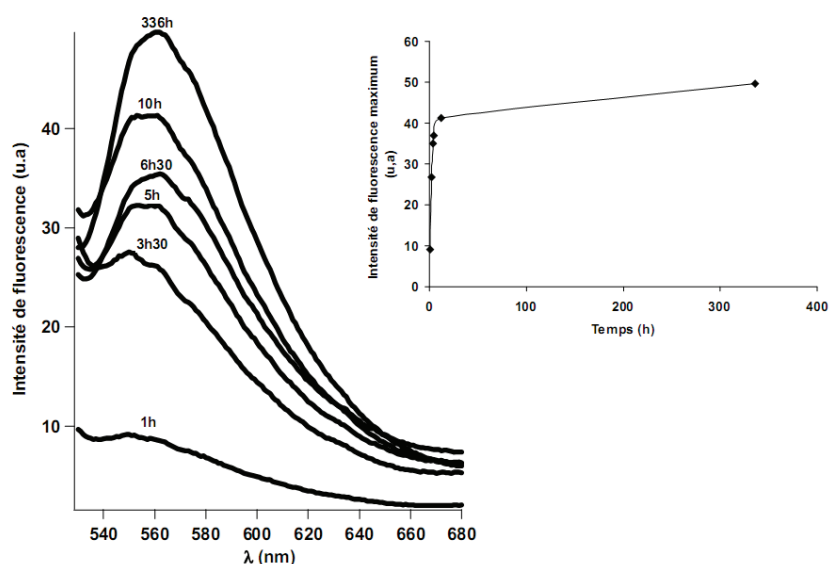


Figure 4-25. Evolution de l'intensité de fluorescence enregistrée à 565 nm au cours de la réaction de greffage du monomère court sur les nanoparticules de silice

On remarque que l'intensité de fluorescence des nanoparticules de silice augmente au cours de la réaction de greffage jusqu'à atteindre un plateau après environ 24 h de réaction. Ainsi la vitesse de greffage en surface est rapide durant les premières heures de réaction puis ralentit progressivement : cette diminution de la cinétique est sans doute causée par l'encombrement stérique de surface dû au greffage d'un trop grand nombre de fluorophores. Par la suite, nous considérerons que la fonctionnalisation se déroule durant les 24 premières heures et que la quantité de fluorophore greffée après cette période est négligeable devant le nombre de tétrazines déjà immobilisées à la surface de la nanoparticule.

Une fois fonctionnalisées par le monomère court, les nanoparticules de silice conservent le caractère monodisperse qui caractérise les systèmes de Stöber. En effet, les analyses DLS effectuées sur les échantillons prélevés au cours de la réaction de greffage (**Figure 4-26.**) ne démontrent que très peu d'altération des dimensions du système et toujours une distribution fine des tailles présentes. Ainsi, des interactions répulsives inter-particules doivent toujours prohiber l'agrégation : en considérant que la majorité des groupements silanols de surface sont désormais saturés par des fluorophores, des arguments de gênes stériques peuvent expliquer la bonne stabilité de ces nanomatériaux.

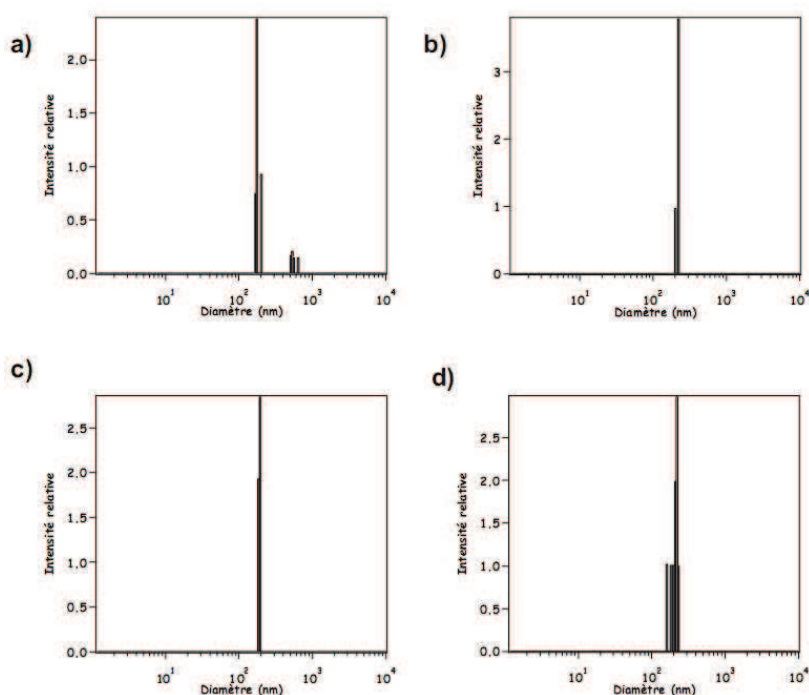
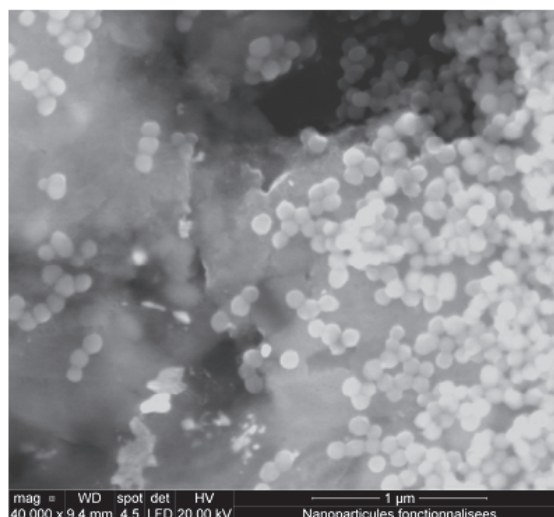


Figure 4-26. Evolution de la distribution de taille des nanoparticules de silice au cours de la réaction de fonctionnalisation par le monomère court : (a) 1 h de réaction ; (b) 2 h de réaction ; (c) 6 h 30 de réaction ; (d) 14 jours de réaction



On remarque cependant que le processus de greffage augmente sensiblement le diamètre des nanoparticules. Initialement de 135 nm, le diamètre moyen prend une valeur de 148 nm. Cette augmentation ne doit pas être attribuée à l'augmentation du rayon due au greffage en surface des fluorophores. En effet, la taille du monomère court ne doit pas excéder la dizaine d'Angströms et n'est par conséquent pas responsable d'une telle différence. Cette variation peut provenir de l'augmentation de la sphère de solvation mesurée par DLS.

De la même manière que pour les nanoparticules de silice nues, des clichés en microscopie à balayage (MEB) confirment que le processus de greffage n'altère pas la morphologie finale de ces nouveaux objets fonctionnalisés : les nanoparticules de silice dopées restent ainsi sphériques même en présence du fluorophore en surface (**Figure 4-27**). La méthode décrite est alors appliquée au monomère long. Ainsi, après 24 h de réaction de greffage, un deuxième système est préparé.



*Figure 4-27. Cliché en microscopie à balayage des nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court*

Le chapitre précédent a mis en avant l'importance du calcul du taux de dopage en fluorophore de ce type de système. Les deux lots de nanoparticules préparés sont alors soumis à une analyse élémentaire dont les résultats sont reportés ci-après. On remarque que la quantité de fluorophore greffé est comparable dans les deux cas ( $0.26 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour le monomère court et  $0.34 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour le monomère long). Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées présentent une teinte rosée caractéristique des matériaux à base de tétrazine. Sous irradiation UV ( $\lambda_{\text{exc}}=365 \text{ nm}$ ) ces nanoparticules montrent une fluorescence jaune vive (**Figure 4-28**).

	Diamètre	Composition %C	Composition %N	Composition %H	Taux de dopage (mmol.g <sup>-1</sup> )
<b>NP dopées:</b> Monomère court	148	3.5	1.6	1.8	0.26
<b>NP dopées:</b> Monomère long	155	6.9	1.7	2.4	0.34

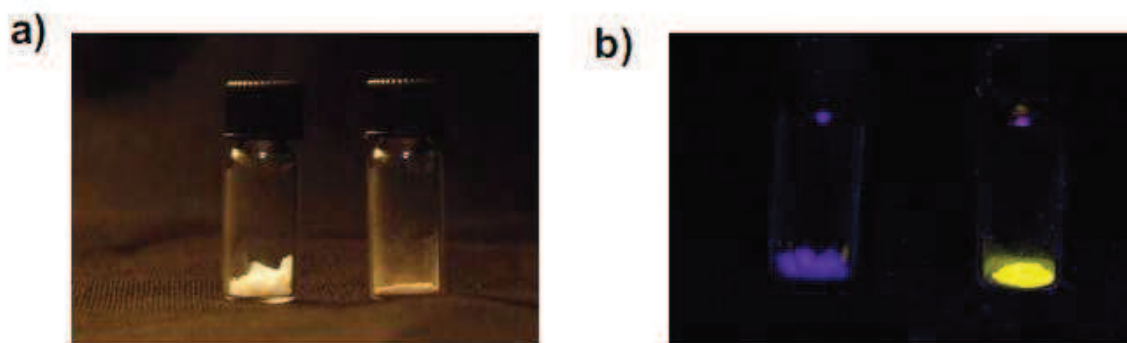


Figure 4-28. (En haut) Composition des nanoparticules fonctionnalisées par les monomères court et long obtenue par analyse élémentaire ; (a) photographie de nanoparticules de silice avant greffage (à gauche) et après greffage (à droite) ; (b) photographie de nanoparticules de silice avant greffage (à gauche) et après greffage (à droite) sous irradiation UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ )

### 3- Caractérisations photophysiques et électrochimiques des nanoparticules de silice dopées par la tétrazine.

#### 3-1. Caractérisation en spectroscopie stationnaire.

Les nanoparticules préparées ont un diamètre d'environ 100 nm. Par conséquent, les mesures en spectroscopie UV-visible se heurtent au phénomène de diffusion de la lumière qui rend impossible une observation des bandes d'absorption en suspension dans l'acétonitrile. Pour contourner ce problème, des mesures en absorption utilisant la sphère d'intégration sont effectuées. Cette technique permet d'augmenter le signal utile par rapport au fond de diffusion. Ainsi, une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court est préparée dans l'acétonitrile et le spectre d'absorption est enregistré (**Figure 4-29.**). Les deux bandes caractéristiques de la tétrazine sont alors observées : la transition  $\pi - \pi^*$  centrée sur 330 nm et la transition  $n - \pi^*$  à 515 nm.

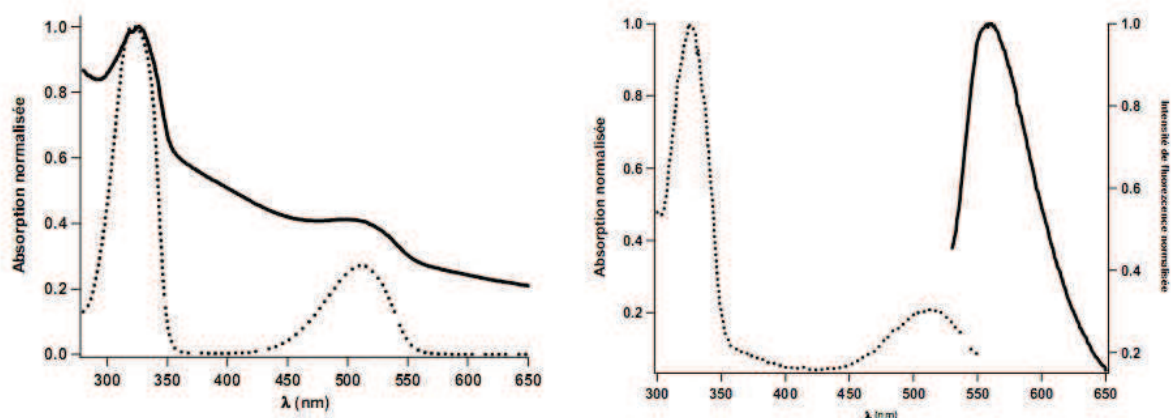


Figure 4-29. (A gauche) Spectre d'absorption de nanoparticules greffées mesuré grâce à la sphère d'intégration (trait continu) et spectre du monomère court correspondant (traits pointillés). (A droite) Spectre d'excitation (traits pointillés) et spectre d'émission de fluorescence (trait plein) de nanoparticules fonctionnalisées par la tétrazine

On remarque que la transition dans le visible est très faible comparée à la transition dans l'UV. Cette alternative montre ainsi sa limite : si la quantité de tétrazine greffée est trop faible et/ou si le coefficient  $\epsilon$  caractéristique de la bande d'absorption est petit, le signal transmis sera faible. Cependant, la mesure présentée ici confirme que la molécule de tétrazine est effectivement greffée à la surface de la silice. Afin de mieux caractériser les phénomènes spectroscopiques, une comparaison

entre les spectres d'absorption UV-visible du monomère en solution et le spectre d'excitation du système nanoparticules greffées est préférable.

On remarque alors une superposition nette des spectres d'absorption et d'excitation. Dès lors, deux conclusions peuvent être tirées. La méthodologie employée est efficace pour greffer la tétrazine à la surface de la silice et les propriétés de spectroscopie UV-visible et de fluorescence ne sont pas modifiées.

L'acquisition du spectre de fluorescence confirme les caractéristiques d'absorption mesurées plus tôt. Ainsi, l'émission de fluorescence est centrée à 565 nm (sous excitation UV ou visible) et reste donc comparable avec le monomère court en solution. Le rendement quantique de fluorescence du système fonctionnalisé ne peut être calculé par des manières conventionnelles. En effet, les mesures classiques nécessitent l'acquisition du spectre d'absorption. Ainsi, pour atteindre cette valeur caractéristique de l'émission de fluorescence, la sphère d'intégration du spectrofluorimètre est utilisée. Grâce à cette technique, la mesure du rendement quantique de fluorescence s'élève à 2.7 %. Dans le cas du monomère court en solution, le rendement quantique de fluorescence s'élève à 26 %. Ainsi, l'immobilisation de tétrazines à la surface de nanoparticules de silice, ne modifie pas la longueur d'onde d'émission mais diminue drastiquement le rendement quantique de fluorescence.

L'origine de cette diminution est potentiellement multiple. En effet, il est plausible que l'accumulation d'un grand nombre de fluorophores à la surface de la silice se traduise par des interactions inter-fluorophores ou avec la silice. Afin de déterminer l'origine de la diminution de l'efficacité de fluorescence, la prochaine partie aborde les expériences de fluorescence transitoire.

### 3-2. Etude de fluorescence résolue en temps en suspension.

Les expériences de fluorescence impulsionnelle permettent de dénombrer les différentes populations d'espèces émissives qui, suite à l'absorption d'un photon, émettent de la lumière. Cette technique est d'autant plus utile qu'elle permet de représenter l'inhomogénéité des populations présentes à la surface de la silice. En effet, les temps de vie de fluorescence varient avec l'environnement direct du fluorophore. Ainsi, un fluorophore possède une cinétique de désexcitation différente selon qu'il est écranté par d'autres fluorophores ou isolé. Il est alors nécessaire de prendre l'exemple du monomère court. La cinétique de retour à l'état fondamental se caractérise par un temps de vie de fluorescence de 148 ns. Le déclin correspondant peut alors être modélisé par une fonction mono-exponentielle. Ainsi,

une seule population de fluorophores émet de la lumière suite à l'absorption d'un photon (**Figure 4-30**).

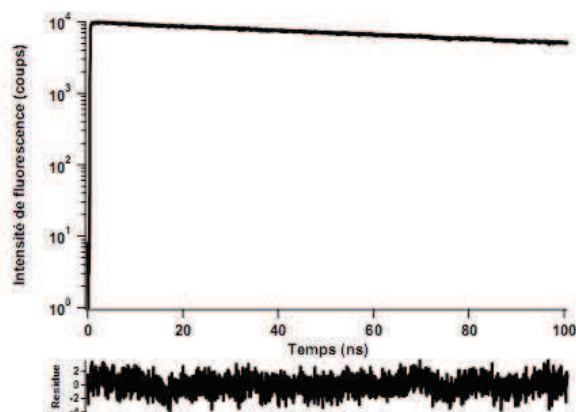


Figure 4-30. Déclin de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc}=340$  nm)

Le traitement numérique du déclin expérimental aboutit à une expression de la fluorescence :

$$I(t) = 0.7 \times \exp\left(-\frac{t}{148}\right) \quad \text{Pour le monomère court en solution}$$

$$I(t) = 0.7 \times \exp\left(-\frac{t}{156}\right) \quad \text{Pour le monomère long en solution}$$

Un travail similaire est réalisé pour les suspensions de nanoparticules de silice respectivement fonctionnalisées par le monomère court et le monomère long. L'allure des déclin de fluorescence est résolument différente de ceux des monomères correspondant en solution dans l'acétonitrile. En effet, si les deux monomères en solution présentent des déclin mono-exponentiels, une fois immobilisés à la surface de la silice, leurs déclin deviennent multi-exponentiels. Les résultats des traitements numériques ainsi que les déclin de fluorescence des deux systèmes sont reportés sur la figure suivante (**Figure 4-31**).

Dans les deux cas de fonctionnalisation, on observe trois composantes synonymes de trois populations de fluorophores émettant de la lumière. La première observation est que le temps de vie moyen de fluorescence des nanoparticules fonctionnalisées par le monomère long est près de trois fois plus long. L'origine de cette différence peut provenir de plusieurs phénomènes.

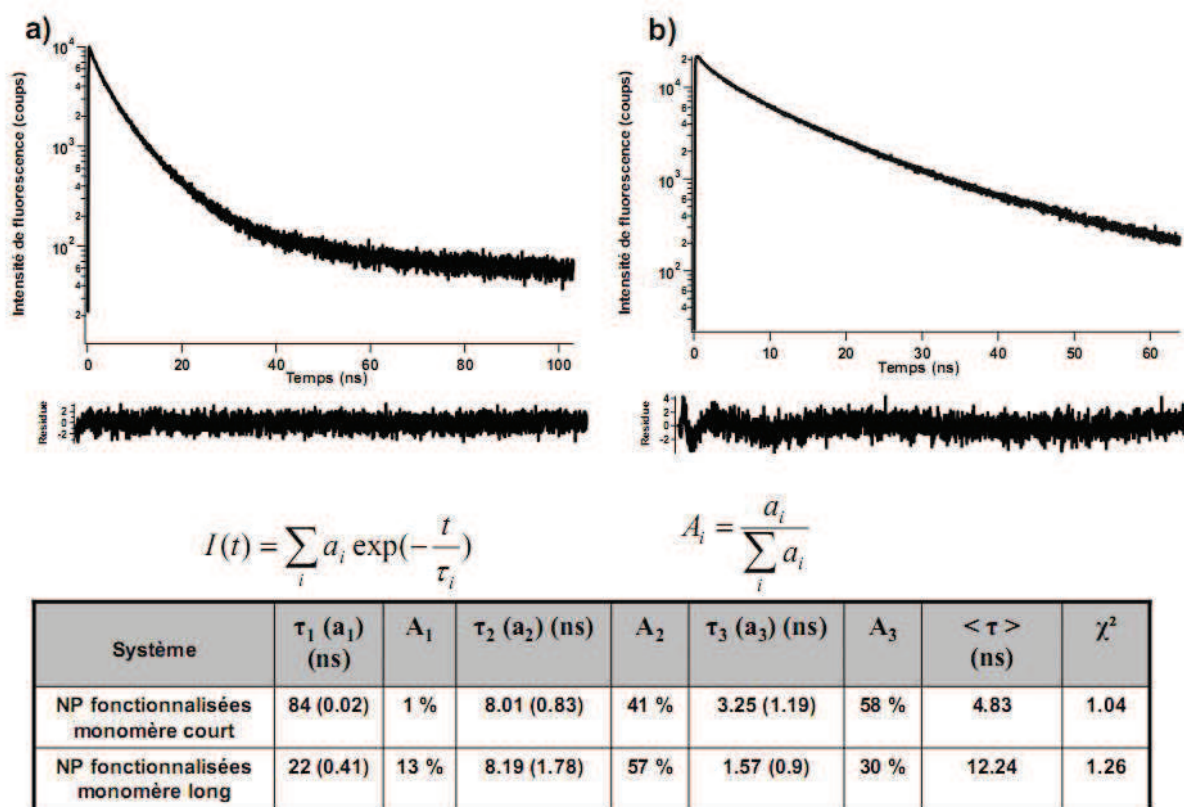


Figure 4-31. (a) Déclin de fluorescence d'une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ ) ; (b) Déclin de fluorescence d'une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère long dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ )

Tout d'abord, des interactions délétères entre la molécule de tétrazine et la silice peuvent engendrer une modification des propriétés d'émission de fluorescence du fluorophore. Cette supposition est confirmée par une expérience simple : une suspension de nanoparticules de silice non fonctionnalisées est préparée dans l'acétonitrile en présence d'une faible quantité de monomère court. Après une courte période d'incubation, le déclin de fluorescence de cette suspension est enregistré et comparé avec le déclin du monomère en solution seul (**Figure 4-32.**). Dans ce cas, la tétrazine n'est pas liée de manière covalente à la silice mais des interactions peuvent tout de même exister entre la surface de la silice et les fluorophores environnants. L'apparition d'une composante bi-exponentielle courte confirme cette hypothèse. En effet, le système ainsi conçu dévie très vite du modèle mono-exponentiel de la tétrazine seule en solution :

$$I(t) = 0.85 \times \exp\left(-\frac{t}{124.5}\right) + 0.23 \times \exp\left(-\frac{t}{7.48}\right) \quad \text{avec } \chi^2 = 1.03$$

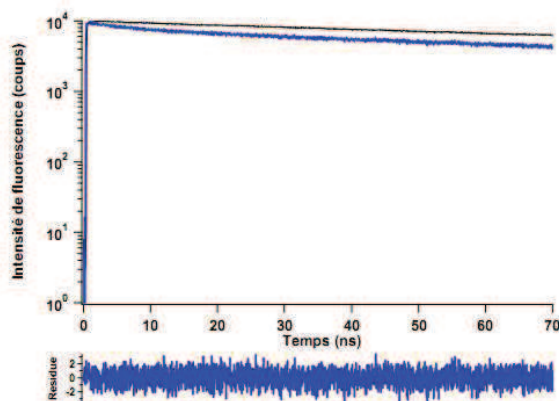


Figure 4-32. Déclin de fluorescence du monomère court en présence de nanoparticules de silice nues

Ainsi, il existe des interactions entre la silice et la tétrazine réduisant le temps de vie de fluorescence total et induisant une déviation du comportement mono-exponentiel de la tétrazine en solution.

Ensuite, la surface de la nanoparticule de silice n'est pas uniforme. Comme précisé dans le chapitre précédent, la périphérie de ces matériaux est creusée par des pores de tailles variées. Ainsi, la concentration en fluorophores est fortement inhomogène et deux populations peuvent coexister. Une première, composée de tétrazines isolées dans les zones peu fonctionnalisées, présente un temps de vie long semblable à la tétrazine seule. A contrario, les zones fortement peuplées en tétrazines peuvent induire des interactions inter-fluorophores réduisant le temps de vie d'ensemble de la zone.

Dès lors, les trois temps de vie mesurés par fluorescence impulsionnelle peuvent représenter les trois populations présentées ci-dessus (**Figure 4-33.**).

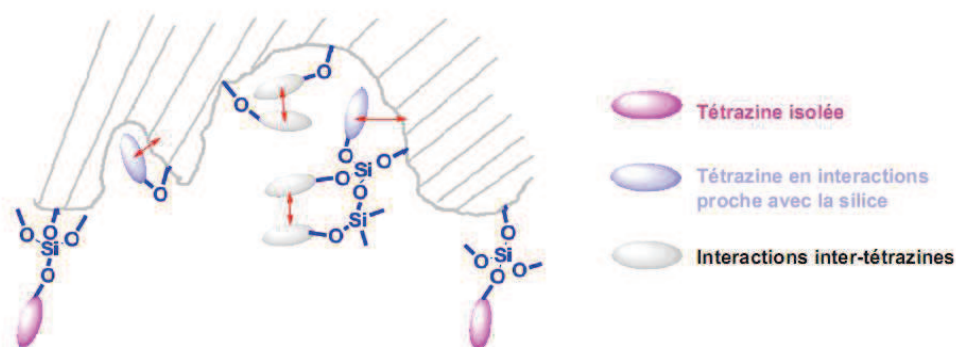


Figure 4-33. Représentation schématique des trois populations de tétrazine présentes à la surface de la silice fonctionnalisée

La fonctionnalisation par le monomère long induit un temps de vie moyen trois fois plus long que le temps de vie du système dopé par le monomère court. Cette augmentation significative montre l'influence de la longueur de l'espaceur entre le noyau tétrazine et la surface de la silice. Ainsi, avec un espaceur plus long, la tétrazine profite d'une plus grande liberté de conformation ce qui diminue statistiquement les probabilités de phénomène d'extinction de fluorescence, soit par contact avec la silice, soit par interactions inter-fluorophores.

La nature de l'espaceur peut-elle aussi jouer un rôle dans le comportement photophysique de la tétrazine immobilisée à la surface de la silice ? Afin de répondre à cette question, un nouveau système est préparé en utilisant les conditions de greffage optimisées précédemment afin de doper les nanoparticules de silice par le monomère rigide. Cette série de nanoparticules présente les mêmes caractéristiques en spectroscopie stationnaire que les précédentes. Le comportement en fluorescence résolue en temps n'aboutit pas à une différence notable entre le monomère court et le monomère rigide. Ainsi, l'immobilisation sur la surface de la silice d'un fluorophore lié à la silice par un espaceur plus rigide, diminuant ainsi le nombre de conformations possibles du fluorophore, n'influe pas sur les propriétés de spectroscopie de fluorescence (**Figure 4-34.**).

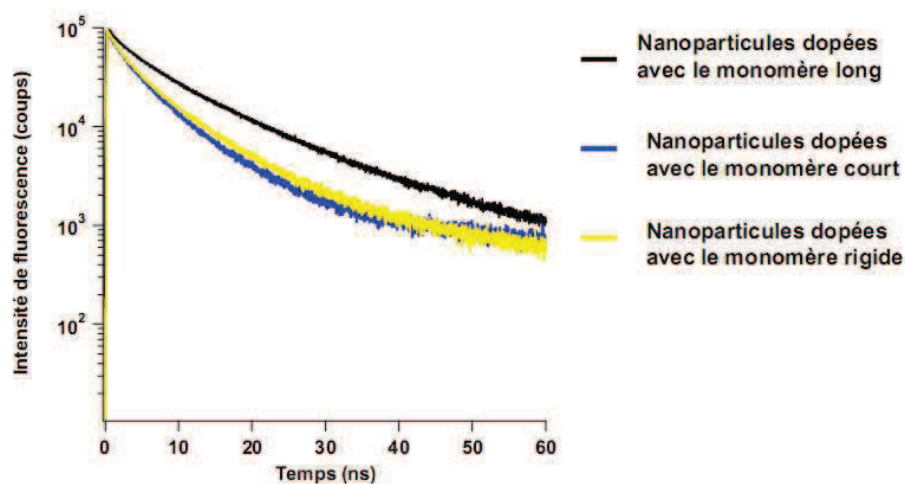


Figure 4-34. Superposition des déclinés de fluorescence des trois systèmes étudiés dans l'acétonitrile  
( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ )

### 3-3. Propriétés électrochimiques des nanoparticules de silice dopées par la tétrazine.

La partie précédente a mis en avant que les molécules de tétrazine sont électroactives et peuvent être réduites de manière réversible en solvant organique. Ainsi, des expériences en voltamétrie cyclique ont



été abordées. Une expérience de voltamétrie cyclique classique nécessite l'utilisation d'un électrolyte support (ou sel de fond), par exemple TBAPF6 (tétrabutylammonium hexafluorophosphate), afin de fixer la force ionique du système et de le rendre plus conducteur. Cependant, l'ajout d'une quantité, même infime, de sel de fond dans une suspension de nanoparticules fonctionnalisées induit instantanément un phénomène de précipitation. Ce phénomène confirme l'observation de Gulari et Matsoukas<sup>75</sup> qui, pour augmenter la force ionique de leur système, avaient ajouté un sel de fond qui provoquait le même phénomène. Dès lors, la mesure du potentiel de réduction des molécules de tétrazine greffées à la surface des nanoparticules ne peut plus se faire par une mesure classique de voltamétrie cyclique. Afin de contourner ce problème, des mesures sur ultramicroélectrodes sont une alternative. En effet, l'utilisation d'électrodes de taille micrométrique permet la mesure de faibles courants sans ajout délibéré de sel de fond<sup>179</sup>. Ainsi, une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées diluée dans l'acétonitrile est mise en contact avec une UME en platine de 50  $\mu\text{m}$  de rayon comme électrode de travail. La demi-vague de réduction constatée est en accord avec les mesures réalisées sur le monomère court en solution (**Figure 4-35**).

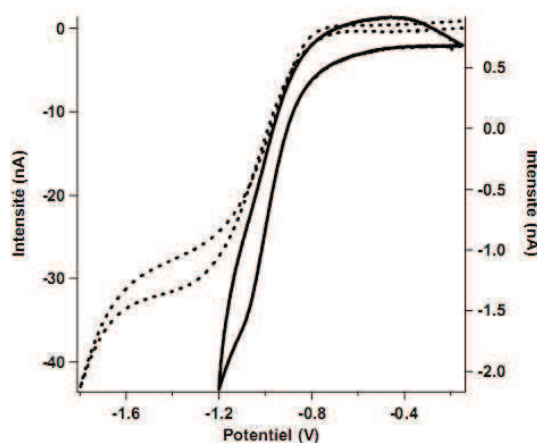


Figure 4-35. Voltamétrie cyclique d'une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court (trait plein) et le monomère libre en solution (traits pointillés)

Ainsi, la réduction de la tétrazine s'effectue au même potentiel que la tétrazine en solution. En effet, le potentiel de réduction des molécules de tétrazine prend une valeur d'environ  $-0.95\text{ V}$  lorsqu'elle est immobilisée à la surface de la silice, contre  $-0.88\text{ V}$  en solution. Le greffage à la surface de la

<sup>179</sup> Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R. In *Electrochimie: Des Concepts aux Applications*; Dunod, Ed. Paris, 2005, p 173-174.

silice n'altère pas les propriétés électrochimiques de la tétrazine. De plus, le système est toujours réversible comme l'indique la ré-oxydation de l'espèce anionique.

Comme indiqué dans les parties précédentes, les nanoparticules de silice dopées présentent une inhomogénéité de fonctionnalisation. Bien que le système nanoparticules – tétrazine soit toujours électroactif, toutes les tétrazines participent-elles aux processus électrochimiques décrits ?

L'expression du courant limite,  $i^{lim}$  pour une ultra micro électrode de rayon  $r$  est reliée à la concentration en espèce électroactive  $C$  selon l'équation suivante (Equation 1) :

$$i^{lim} = 4nFDrC \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec  $F$ , la constante de Faraday et  $D$  la constante de diffusion de l'espèce électroactive. Le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive est fonction du rayon  $r_0$  de l'espèce solvatée et est calculable grâce à l'expression dérivée de l'équation de Nernst-Planck (Equation 2) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\eta$  la viscosité du solvant d'étude.

Les mesures sur UME sont donc réalisées en ajustant la concentration en espèces électroactives à 0.6 mM pour le monomère libre en solution et les nanoparticules fonctionnalisées. Dans cette étude, le taux de dopage obtenu par analyse élémentaire est utilisé pour obtenir la concentration voulue dans le cas des nanoparticules. L'intensité du courant limite prend une valeur de - 33 nA dans le cas de la tétrazine en solution et -2 nA pour les nanoparticules dopées. Le rapport des courants limites pour les nanoparticules et pour le monomère libre mène à l'expression suivante (Equation 3) :

$$\frac{i_{NP}^{lim}}{i_{Tz}^{lim}} = \frac{4nFD_{NP}rC_{NP}}{4nFD_{Tz}rC_{Tz}} = \frac{D_{NP}C_{NP}}{D_{Tz}C_{Tz}} \quad (\text{Eq. 3})$$

L'expression de la quantité d'espèce électroactive greffée à la surface de la nanoparticule s'exprime alors en fonction des coefficients de diffusion, puis en fonction des rayons des espèces solvatées (Equation 4) :

$$C_{NP} = C_{Tz} \frac{i_{NP}^{lim}}{i_{Tz}^{lim}} \frac{D_{Tz}}{D_{NP}} = C_{Tz} \frac{i_{NP}^{lim}}{i_{Tz}^{lim}} \frac{r_0^{NP}}{r_0^{Tz}} = C_{Tz} \frac{2}{33} \frac{75}{2.1} = 2.2 \times C_{Tz} \quad (\text{Eq. 4})$$

L'application numérique aboutit donc à une concentration en espèces greffées 2.2 fois plus grande que la valeur prévue par l'analyse élémentaire. Ainsi, l'équation 4 donne une valeur surestimée en tétrazine dopée. Ce résultat peut s'expliquer par une contribution supplémentaire due à la migration

des espèces chargées non prise en compte dans ce modèle de calcul. Cependant, ces résultats tendent à démontrer que toutes les molécules de tétrazine immobilisées à la surface de la silice sont électroactives. En ce sens, ce système se rapproche des travaux de Speiser<sup>180</sup> et Murray<sup>181</sup> qui montrent que les dérivés du ferrocène immobilisés à la surface de la silice sont électroactifs. Dès lors, ces systèmes ouvrent de potentielles applications dans les domaines des capteurs rédox immobilisés à la surface de nanoparticules de silice.

### 3-4. Etude de fluorescence résolue en temps en phase solide.

Les nanoparticules dopées par la tétrazine sont fluorescentes en suspension dans l'acétonitrile et en phase solide. Afin de vérifier que le comportement en phase solide et en solution concordent, des mesures de fluorescence impulsionnelle en phase solide sont réalisées (**Figure 4-36**). Avec un temps de vie moyen de 4.91 ns, les nanoparticules dopées par le monomère court, présentent un comportement similaire en suspension et en phase solide. La comparaison avec le système où l'espaceur est plus long, aboutit aux mêmes résultats. Fort d'un temps de vie moyen de 10.18 ns, le second système présente une fluorescence plus longue sans doute causée par les mêmes phénomènes décrits en suspension.

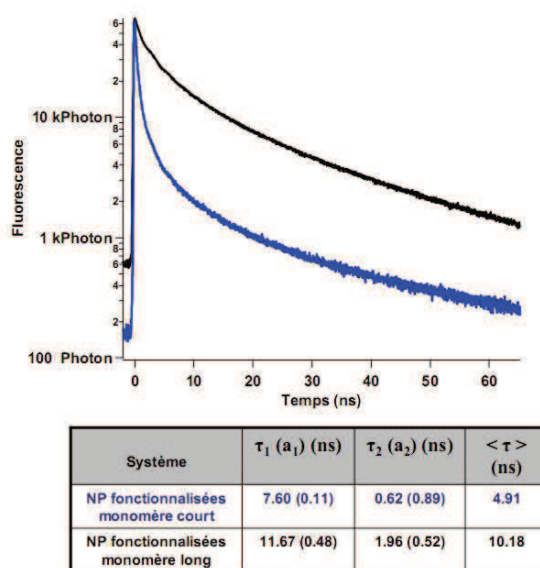


Figure 4-36. Déclins de fluorescence des nanoparticules dopées par le monomère court (trait bleu) et par le monomère long (trait noir) en phase solide ( $\lambda_{exc} = 515$  nm,  $\lambda_{émi} = 565$  nm)

<sup>180</sup> Budny, A.; Novak, F.; Plumeré, N.; Schetter, B.; Speiser, B.; Straub, D.; Mayer, H. A.; Reginek, M. *Langmuir* **2006**, *22*, 10605-10611.

<sup>181</sup> Beasley, C. A.; Murray, R. W. *Langmuir*.**2009**, *25*, 10370-10375.

## **4- Vers de nouveaux nano-senseurs fluorescents : détection de polluants riches en électrons.**

### 4-1. Contexte.

Au sein du laboratoire et de l'équipe du Pr. Audebert, de nombreux travaux ont montré l'utilité des dérivés de tétrazine pour la détection de polluants riches en électrons de types amines aromatiques<sup>151-153</sup>. Ainsi, l'addition d'une quantité croissante de polluants se traduit par une diminution de l'intensité de fluorescence de la solution de tétrazine. Ce phénomène s'explique par un transfert d'électrons photo-induit entre l'état excité fortement oxydant de la tétrazine et le polluant riche en électrons présent en solution. Ainsi, l'extinction de fluorescence est d'autant plus forte que le polluant est riche en électrons.

L'immobilisation à la surface de nanoparticules de silice permet de conserver les propriétés spectroscopiques et électrochimiques des tétrazines tout en facilitant leur manipulation. En effet, l'usage de dispositif solide doit permettre une meilleure maniabilité du système et une application pour la détection de polluants de type gazeux (benzène par exemple).

Dans cette partie sera abordée dans un premier temps l'influence de polluants riches en électrons sur le monomère court en solution comme molécule référence. Des études de fluorescence stationnaire et impulsionnelle permettront de caractériser les phénomènes photophysiques mis en jeu. Dans un second temps, le même travail sera détaillé avec cette fois l'utilisation des nanoparticules de silice dopées par le monomère court d'une part, et par le monomère long d'autre part. Un effort particulier sera porté sur la relation entre la structure des objets et leurs propriétés de fluorescence.

### 4-2. Etudes préliminaires sur le monomère court.

Afin de vérifier que le dérivé de tétrazine étudié est propice à servir de capteurs fluorescents de polluants riches en électrons, une première étude est menée en guise d'introduction. Celle-ci concerne l'influence de l'ajout d'alcools aromatiques sur l'intensité de fluorescence mesurée. Les polluants choisis pour cette première étude sont le phénol et le bisphénol A.

Une cuve en quartz de spectroscopie est remplie de 3 mL d'une solution à 0.12 mM en monomère court (soit 0.36  $\mu\text{mol}$ ). En parallèle, une solution concentrée de polluant est préparée : la concentration en polluant est choisie de façon qu'un ajout de 5  $\mu\text{L}$  de la solution polluante corresponde

à 0.36  $\mu\text{mol}$  (soit 1 équivalent de tétrazine). On opère alors par ajouts successifs jusqu'à dix équivalents de polluants. L'évolution spectrale observée dans le cas du phénol et du bisphénol est reportée sur la figure suivante (**Figure 4-37**). On constate une diminution de l'intensité de fluorescence avec l'augmentation de la concentration en polluant. Cette évolution est plus marquée dans le cas du bisphénol que dans le cas du phénol. Cette différence s'explique par une densité électronique plus importante dans le cas du bisphénol.

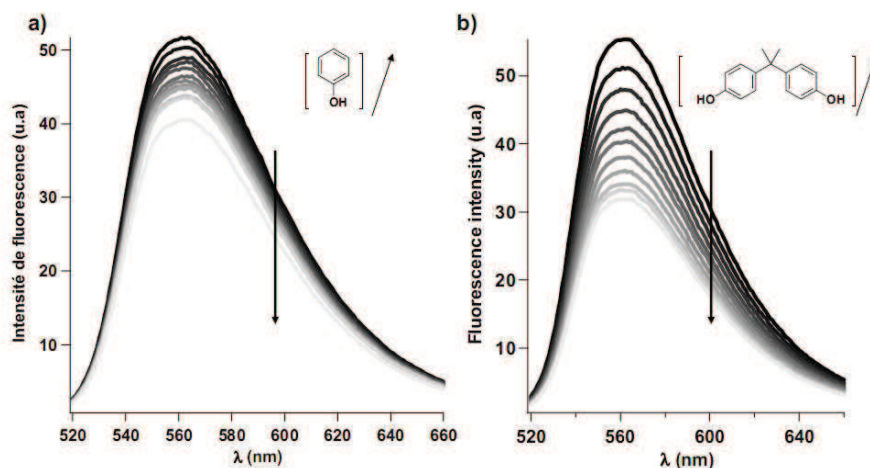


Figure 4-37. Evolution du spectre de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile avec l'ajout successif de polluant : (a) phénol; (b) bisphénol A ;  $[Q] = 0 - 1.2 \text{ mM}$ ,  $[Tz] = 0.12 \text{ mM}$ ,  $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$

La relation de Stern-Volmer (Equation 5) reliant l'intensité de fluorescence à la concentration en polluant permet de quantifier l'efficacité du phénomène de transfert d'électrons. En traçant le rapport de l'intensité de fluorescence initiale sur l'intensité émise après chaque ajout de polluant, une relation linéaire est observée. Le coefficient directeur de cette droite est le coefficient de Stern-Volmer ( $K_{SV}$ )

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} [Q] \quad (\text{Eq. 5})$$

Dans le cas du phénol et du bisphénol A, les constantes de Stern-Volmer associées prennent une valeur de 167  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$  et 639  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivement. Au regard des résultats précédents au sein de notre équipe, d'autres polluants sont alors étudiés. En effet, les faibles constantes de Stern-Volmer obtenues laissent à penser que les dérivés de tétrazine ne sont pas de bons candidats pour la détection de ce type de molécule. Ainsi, des amines aromatiques et aliphatiques sont testées : la diphenylamine, la triphenylamine, la triéthylamine et l'éthanolamine (**Figure 4-38**).

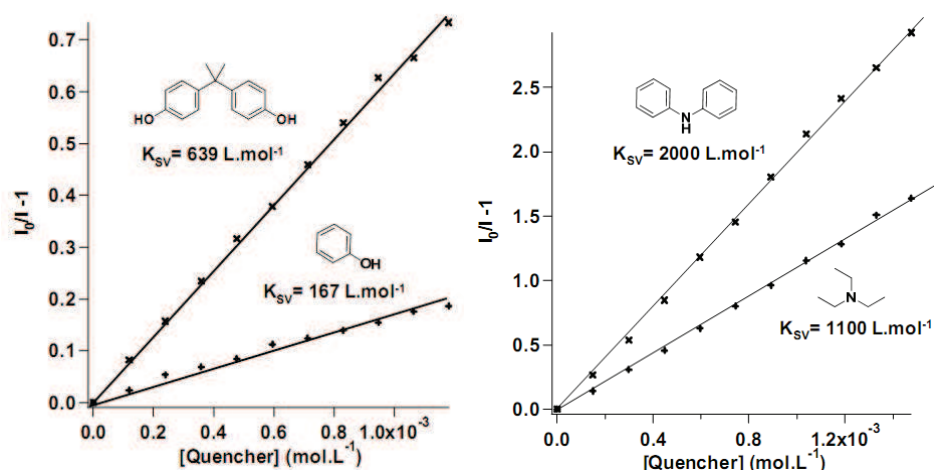


Figure 4-38. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de bisphénol A, de phénol (tracé de gauche) de diphenylamine et de triéthylamine (tracé de droite)

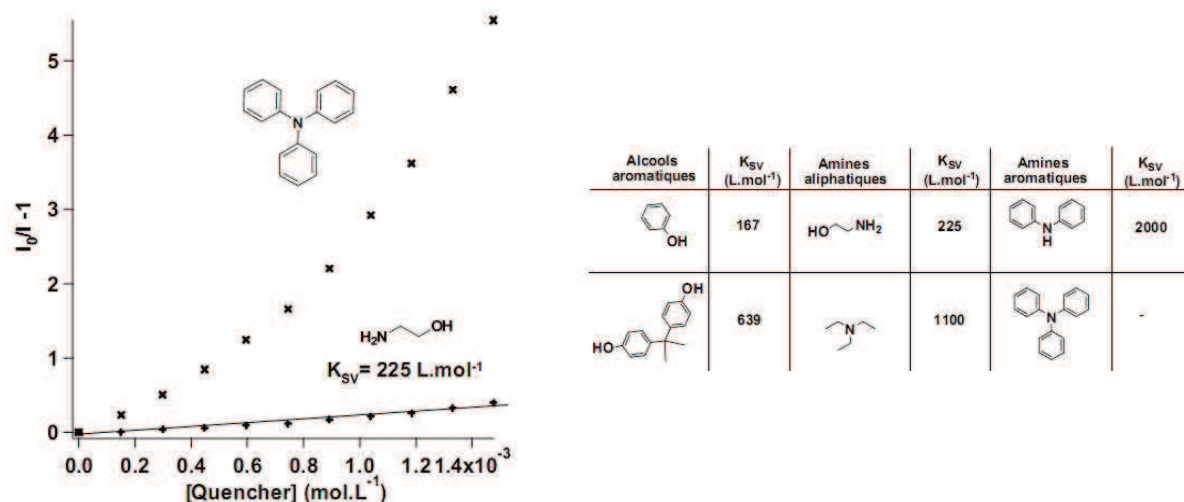


Figure 4-39. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de triphénylamine, d'éthanolamine (tracé de gauche) et tableau des constantes de Stern-Volmer calculées

En présence de chacune de ces quatre amines, la fluorescence d'une solution de monomère court diminue avec l'augmentation de la concentration en polluant. Mis à part le cas de la triphénylamine, tous les polluants présentent une évolution linéaire dans le formalisme de Stern-Volmer. On constate une évolution des constantes associées avec l'augmentation de la densité électronique. Ainsi, la diphenylamine et la triéthylamine induisent une forte extinction de fluorescence tandis que l'éthanolamine a une faible influence sur les propriétés d'émission.

Le cas de la triphénylamine induit des phénomènes qui compliquent l'analyse des déclin de fluorescence. Il ne sera par conséquent pas détaillé dans la suite de ce manuscrit.

Pour la diphenylamine, la triéthylamine et l'éthanolamine, la relation linéaire de Stern-Volmer observée indique que le phénomène de quenching de fluorescence est purement statique ou purement dynamique. Afin de déterminer rigoureusement la nature du phénomène d'extinction, il est nécessaire de mener des expériences en fluorescence résolue en temps. Pour cela, une solution de monomère court est soumise à un gradient de polluant et le déclin de fluorescence est enregistré.

Pour la diphenylamine et la triéthylamine, l'ajout de polluant induit une diminution du temps de vie de fluorescence de la tétrazine sans modification de l'intensité de fluorescence initiale. En ce sens, le phénomène d'extinction de fluorescence est purement dynamique. Dans le cas de l'éthanolamine, les temps de vie de fluorescence restent constants tout au long de l'expérience avec cependant une diminution de l'intensité initiale (**Figure 4-40.**).

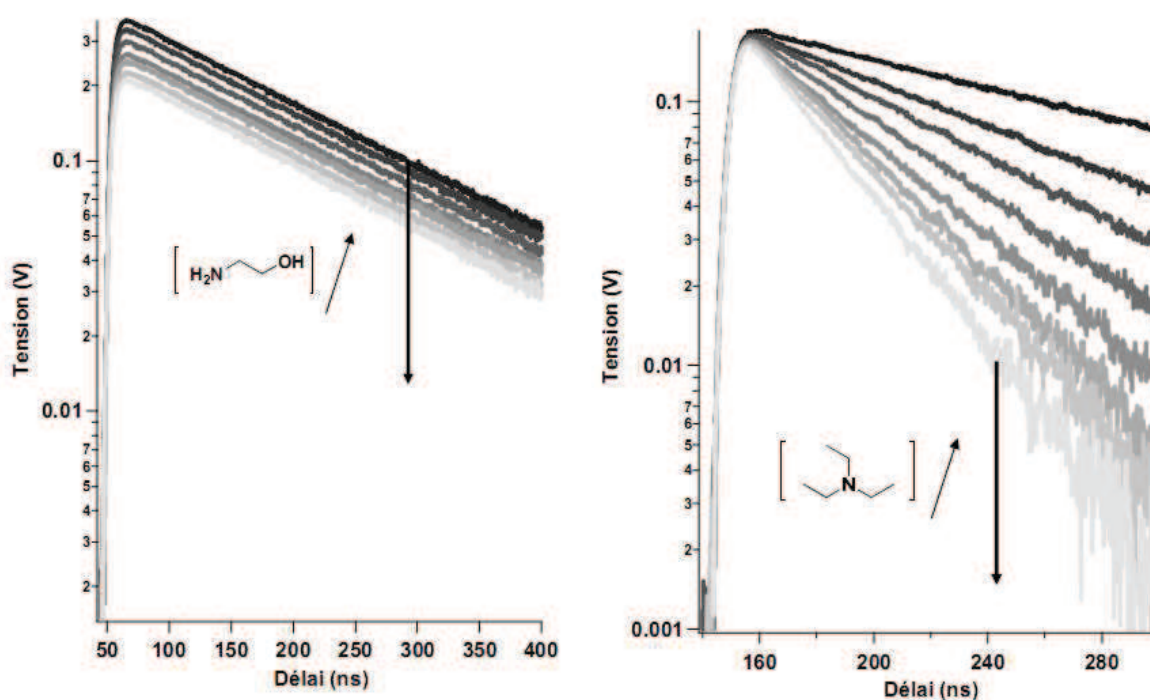


Figure 4-40. Evolution des déclin de fluorescence d'une solution de monomère court lors de l'ajout de triéthylamine (droite) et d'éthanolamine (gauche) :  $[Tz] = 0.8mM$ ,  $[Q] = 0 - 5.6 mM$ ,

$$\lambda_{exc} = 340 nm$$

Les tracés de Stern-Volmer associés à ces courbes de déclin de fluorescence sont regroupés sur la figure suivante (**Figure 4-41.**). On note clairement une évolution linéaire dans les trois cas étudiés.

Les constantes de Stern-Volmer associées sont comparables avec celles obtenues grâce aux expériences en régime stationnaire. Ainsi, ces mesures montrent que le caractère dynamique ou stationnaire des phénomènes de quenching de fluorescence associés à la tétrazine est fonction de la nature du polluant.

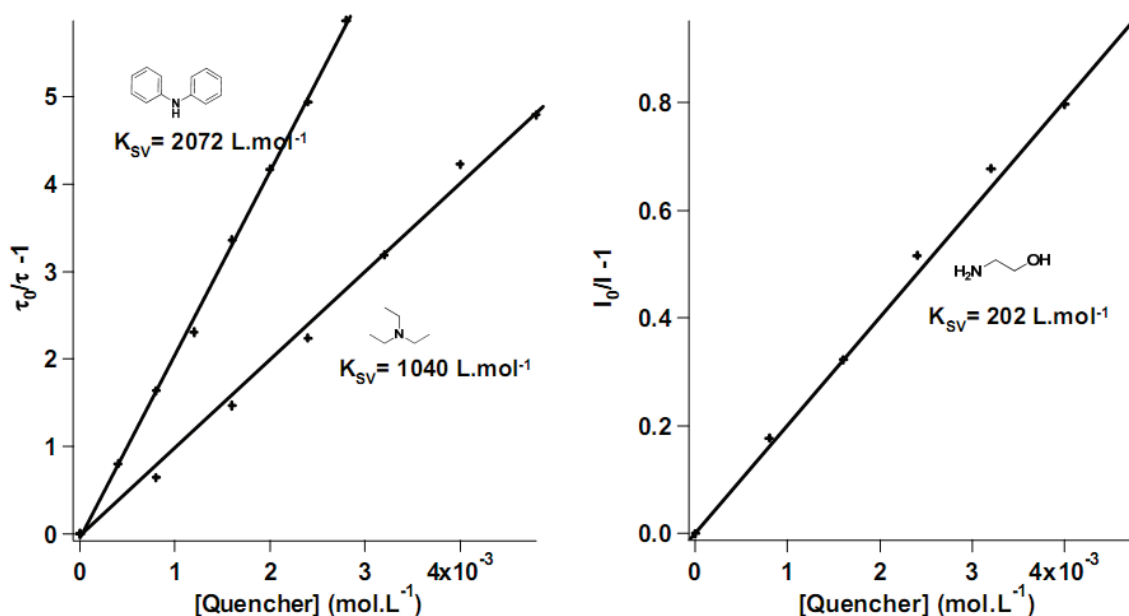


Figure 4-41. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de diphenylamine, de triéthylamine (tracé de gauche) et d'éthanolamine (tracé de droite)

L'origine de cette différence de comportement peut être multiple. La nucléophilie du polluant peut ainsi influencer sur le caractère dynamique ou statique de l'extinction de fluorescence. Il est possible qu'une réaction entre la tétrazine et la fonction amine primaire, très nucléophile, se traduise par un quenching statique de la fluorescence. Des expériences complémentaires sont alors nécessaires pour conclure avec certitude sur les causes de ces différences de comportement.

### 4-3. Etudes des nanoparticules de silice fonctionnalisées.

Afin de comparer le comportement de la tétrazine en solution et celui de la tétrazine immobilisée à la surface de la silice, les spectres de fluorescence de nanoparticules de silice dopées sont enregistrés en présence d'un gradient de polluant. Dans le cadre de cette étude, le comportement des nanoparticules fonctionnalisées par le monomère long sera comparé au système dopé par le monomère court.

Comme l'indique le tracé de Stern-Volmer ci-après (**Figure 4-42.**), le comportement des deux systèmes de nanoparticules dopées vis-à-vis de l'ajout de diphenylamine et de triéthylamine est



toujours linéaire. Cependant, le phénomène d'extinction de fluorescence est plus marqué dans le cas du monomère en solution que lorsque les tétrazines sont immobilisées à la surface de la nanoparticule de silice. En effet, les constantes de Stern-Volmer sont plus élevées dans le cas du monomère libre que dans le cas des nanoparticules dopées. La fonctionnalisation ne permet donc pas d'améliorer le quenching de la fluorescence des tétrazines par la diphenylamine et la triéthylamine. Pire, elle diminue l'efficacité. Les interactions entre tétrazines décrites dans la partie précédente doivent être à l'origine de ce phénomène : si la fluorescence du fluorophore est altérée par des fluorophores voisins, un plus petit nombre de tétrazines peut participer à la détection du polluant. Ainsi, seules les tétrazines isolées détectent l'amine.

Un autre phénomène ressort de l'étude de Stern-Volmer. Alors que l'efficacité de la diphenylamine était plus grande que celle de la triéthylamine dans le cas du monomère libre, cette tendance s'inverse pour les nanoparticules de silice dopées. Cette inversion peut sans doute s'expliquer par des arguments stériques. La diphenylamine, plus volumineuse atteint plus difficilement la tétrazine greffée que la triéthylamine moins encombrée.

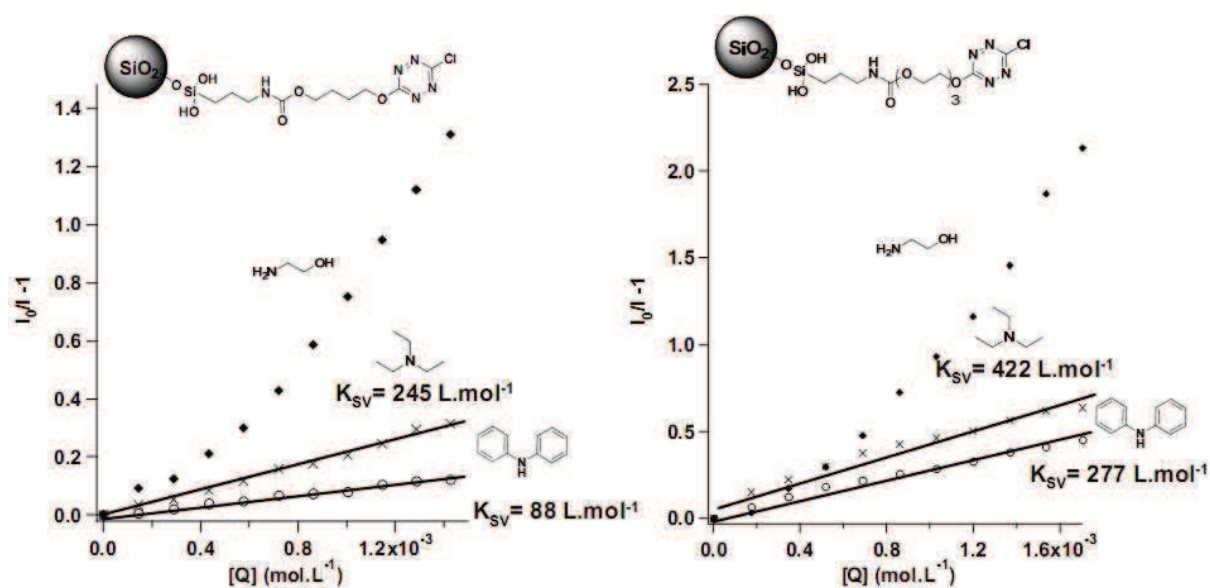


Figure 4-42. Tracé de Stern-Volmer pour une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court (à gauche) et par le monomère long (à droite)

Enfin, les nanoparticules dopées par le monomère long présentent des efficacités de quenching supérieures à leurs homologues dopés avec le monomère court. Cette observation confirme que le système est d'autant plus efficace que les interactions inter-tétrazines à la surface de la silice sont

faibles. Ainsi, dans le cas du monomère long, les interactions néfastes entre tétrazines sont moins nombreuses du fait d'une plus grande liberté de conformation due à l'espaceur plus long. En ce sens, ce système se rapproche du comportement de la tétrazine en solution.

Le cas de l'éthanolamine est ici différent. Dans les deux cas, le tracé de Stern-Volmer n'est pas linéaire et l'efficacité du quenching est augmentée. La non-linéarité des tracés de Stern-Volmer traduit une modification du mécanisme d'extinction de l'émission de la tétrazine par l'éthanolamine dans le cas de nanoparticules dopées. De manière à appréhender les phénomènes mis en jeu, des expériences de quenching résolues en temps sont abordées. Pour ce faire, une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court est soumise à un gradient d'éthanolamine. Les déclinés de fluorescence obtenus sont regroupés sur la figure suivante (**Figure 4-43**).

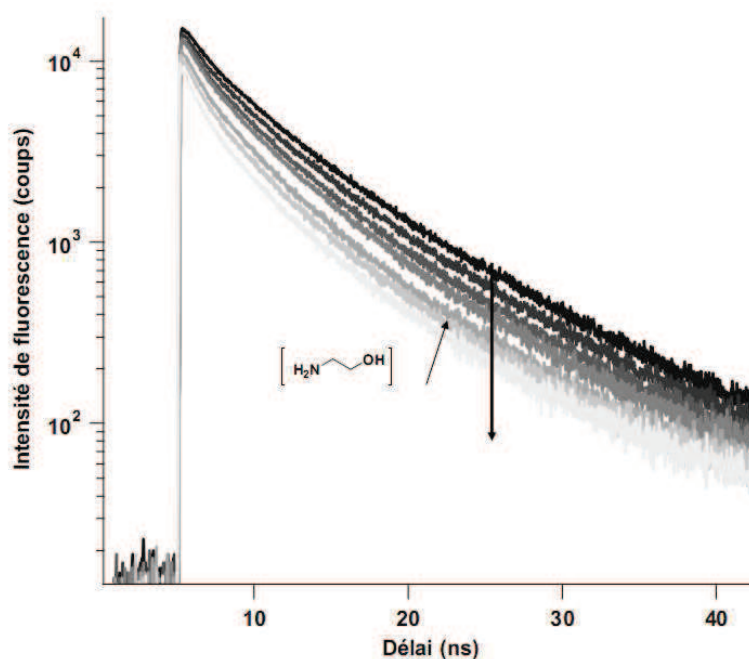


Figure 4-43. Evolution des déclinés de fluorescence d'une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court lors de l'ajout d'éthanolamine :  $[Tz] = 0.2 \text{ mM}$ ,  $[Q] = 0 - 1.5 \text{ mM}$ ,  $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$

L'évolution des déclinés de fluorescence montre clairement un mélange de quenching statique et dynamique. En effet, une diminution de l'intensité initiale est accompagnée d'une modification des temps de vie de fluorescence de l'échantillon. Il est possible de trouver une relation linéaire entre la concentration en quéncher et le temps de vie moyen de fluorescence de la suspension (**Figure 4-44**). Ce résultat permet d'isoler la contribution dynamique du quenching de fluorescence par

l'éthanolamine. Cependant, le même travail pour la variation d'intensité initiale ne permet pas d'aboutir à une corrélation acceptable.

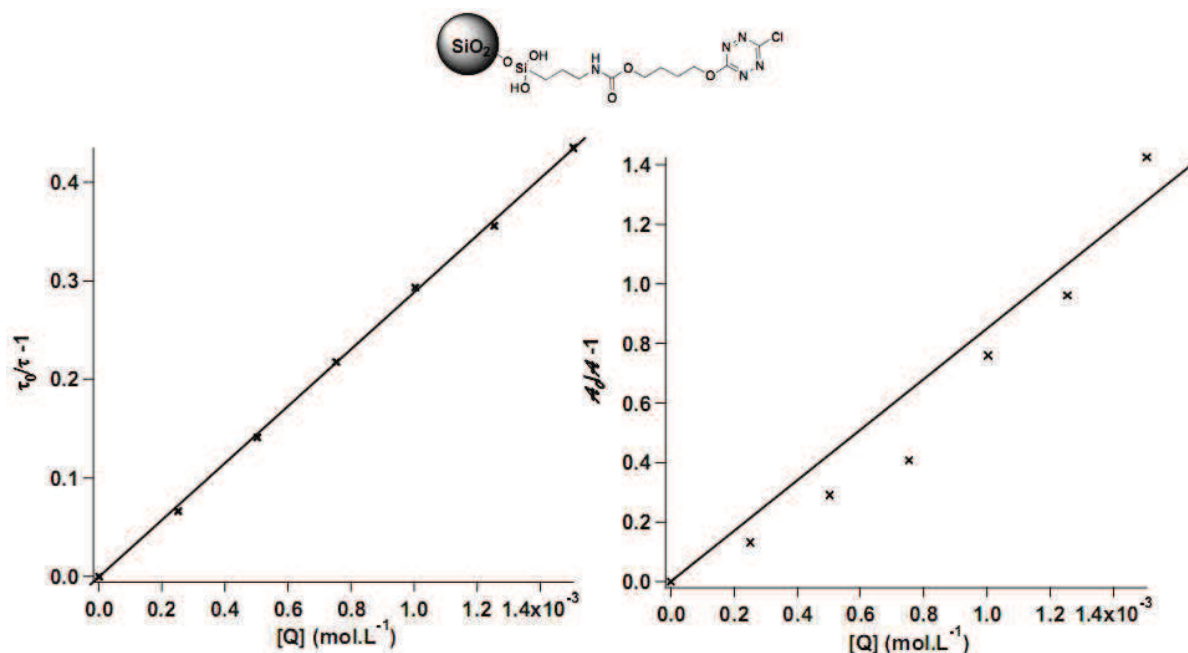


Figure 4-44. Tracés de Stern-Volmer pour une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court en présence d'un gradient d'éthanolamine. (A gauche) Evolution du temps de vie moyen et de l'intensité de fluorescence (Aire sous la courbe de déclin, à droite) en fonction de la concentration en quencher

La composante statique ne peut donc pas être isolée formellement. Des interactions spécifiques doivent modifier la cinétique de quenching. Des réactions entre le polluant et les fonctions silanols libres à la surface ou avec la tétrazine (addition sur le cœur tétrazine) peuvent expliquer ce phénomène. Ces interactions spécifiques peuvent alors se traduire par une amplification du quenching de fluorescence. Dans cet exemple, l'immobilisation des tétrazines à la surface de la silice permet d'exalter ses propriétés de quenching de fluorescence.

#### 4-4. Conclusion.

Les polluants riches en électrons étudiés permettent d'éteindre l'émission de fluorescence de nanoparticules de silice dopées par la tétrazine. Bien que la sensibilité de ces nouveaux objets fluorescents vis-à-vis de polluants comme la diphenylamine et la triéthylamine diminue, une exaltation de quenching est constatée dans le cas de l'éthanolamine. Cette modification peut être liée à

des interactions spécifiques entre le polluant et la tétrazine ou les groupements silanols libres à la surface de la silice.

Dans tous les cas, une preuve de principe est apportée sur la faisabilité d'une telle méthode. Des études plus approfondies pourraient potentiellement permettre d'utiliser ces objets pour détecter des échantillons gazeux (benzène par exemple). De plus, il doit être possible d'élargir le champ de polluants détectables en modifiant le potentiel de réduction de la tétrazine. Enfin, la modification des propriétés spectroscopiques des nanoparticules fluorescentes, notamment l'augmentation du rendement quantique, doit permettre un meilleur contraste. Pour ce faire, une approche de co-fonctionnalisation sera abordée au cours du chapitre suivant.

## Références Bibliographiques

- (144) Pinner, A. *Chem. Ber.* **1897**, *30*, 1871.
- (145) Yang, J.; Karver, M. R.; Li, W.; Sahu, S.; Devaraj, N. K. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 5222-5225.
- (146) Coburn, M. D.; Buntain, G. A.; Harris, B. W.; Hiskey, M. A.; Lee, K. Y.; Ott, D. G. *J. Heterocyclic Chem.* **1991**, *28*, 2049-2050.
- (147) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Energetical Materials* **1999**, *17*, 357.
- (148) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Heterocyclic Chemistry* **1998**, *35*, 1329-1332.
- (149) Helm, M. D.; Plant, A.; Harrity, J. P. A. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2006**, *4*, 4278-4280.
- (150) Novak, Z.; Bostai, B.; Csekei, M.; Lorincz, K.; Kotschy, A. *Heterocycles* **2003**, *60*, 2653.
- (151) Gong, Y.-H.; Miomandre, F.; Méallet-Renault, R.; Badré, S.; Galmiche, L.; Tang, J.; Audebert, P.; Clavier, G. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, *2009*, 6121-6128.
- (152) Audebert, P.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Vernières, M.-C.; Badré, S.; Méallet-Renault, R. *Chemistry – A European Journal* **2005**, *11*, 5667-5673.
- (153) Qing, Z.; Audebert, P.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Tang, J.; Vu, T. T.; Méallet-Renault, R. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632*, 39-44.
- (154) Clavier, G.; Audebert, P. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 3299-3314.
- (155) Fukuzumi, S.; Yuasa, J.; Suenobu, T. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12566.
- (156) Mason, S. F. *Journal Chemical. Society.* **1959**, 1240.
- (157) Gückel, F.; Maki, A. H.; Neugebauer, F. A.; Schweitzer, D.; Vogler, H. *Chemical Physics* **1992**, *164*, 217-227.
- (158) Kim, Y.; Kim, E.; Clavier, G.; Audebert, P. *Chemical Communications* **2006**, 3612-3614.
- (159) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *Journal of Energetic Materials* **1999**, *17*, 357-377.
- (160) Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. *Propellants Explosives Pyrotechnics* **2004**, *29*, 209-215.
- (161) Thottempudi, V.; Shreeve, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19982-19992.

- (162) Gong, Y.-H.; Audebert, P.; Clavier, G.; Miomandre, F.; Tang, J.; Badre, S.; Méallet-Renault, R.; Naidus, E. *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 1235-1242.
- (163) Li, Z.; Ding, J.; Song, N.; Du, X.; Zhou, J.; Lu, J.; Tao, Y. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 1977-1984.
- (164) Li, Z.; Ding, J.; Song, N.; Lu, J.; Tao, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13160-13161.
- (165) Zhang, M.; Guo, X.; Wang, X.; Wang, H.; Li, Y. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 4264-4270.
- (166) Ding, J.; Song, N.; Li, Z. *Chemical Communications* **2011**, *46*, 8668-8670.
- (167) Li, Z.; Ding, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 2260-2267.
- (168) Chang, Z.; Zhang, D.-S.; Chen, Q.; Li, R.-F.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 7555-7562.
- (169) Zhang, D.-S.; Chang, Z.; Lv, Y.-B.; Hu, T.-L.; Bu, X.-H. *RSC Advances* **2012**, *2*.
- (170) Boger, D. L.; Weinreb, S. N. *Hetero Diels-Alder methodology in organic synthesis*; Academic Press: New-York, 1987; Vol. 47.
- (171) Carboni, R. A.; Lindsey Jr., R. V. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81*, 4342.
- (172) Sauer, J.; Heldmann, D. K.; Hetzenegger, J.; Krauthan, J.; Sichert, H.; Schuster, J. *European Journal of Organic Chemistry* **1998**, 2885-2896.
- (173) Ozer, G.; Saracoglu, N.; Menzek, A.; Balci, M. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1545.
- (174) Hamasaki, A.; Zimpleman, J. M.; Hwang, I.; Boger, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 10767-10770.
- (175) Gonzalez-Gomez, J. C.; Santana, L.; Uriarte, E. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 4805-4810.
- (176) Vanblaaderen, A.; Vrij, A. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *156*, 1-18.
- (177) McDougal, P. G.; Rico, J. G.; Oh, Y. I.; Condon, B. D. *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 3388-3390.
- (178) Green, T.; Wuts, P. *Protective Groups*; John Wiley & Sons Inc., 2006.
- (179) Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R. In *Electrochimie: Des Concepts aux Applications*; Dunod, Ed. Paris, 2005, p 173-174.
- (180) Budny, A.; Novak, F.; Plumeré, N.; Schetter, B.; Speiser, B.; Straub, D.; Mayer, H. A.; Reginek, M. *Langmuir* **2006**, *22*, 10605-10611.
- (181) Beasley, C. A.; Murray, R. W. *Langmuir* **2009**, *25*, 10370-10375.

## Liste des figures

Figure 4-1. (Haut) Structure des trois isomères de la tétrazine. (Bas) Première synthèse de la tétrazine par la méthode de Pinner <sup>144</sup> .....	125
Figure 4-2. Préparation de la tétrazine de Hiskey <sup>146</sup> .....	126
Figure 4-3. Préparation de la dichlorotétrazine proposée par Harrity <sup>149</sup> et réaction de substitution nucléophile aromatique par des alcools, thiols et amines .....	126
Figure 4-4. Mécanisme supposé de substitution nucléophile aromatique de l'éthanol sur la dichlorotétrazine en présence de collidine .....	127
Figure 4-5. Potentiels de réduction de dérivés de tétrazine <sup>152, 153</sup> (référence : Fc <sup>+</sup> /Fc).....	128
Figure 4-6. Voltamétrie cyclique d'un dérivé de tétrazine : (en vert) réversibilité de la première réduction de la tétrazine ; (en rouge) production non réversible du di-anion .....	128
Figure 4-7. Niveaux d'énergie des orbitales LUMO, HOMO et HOMO-1 de six tétrazines <sup>150</sup> .....	130
Figure 4-8. Spectre d'absorption (en pointillés) et d'émission (trait continu) de la chlorométhoxy tétrazine dans le dichlorométhane.....	131
Figure 4-9. Extinction et restitution de la fluorescence de la tétrazine en fonction du potentiel électrique appliqué : (a) fluorescence initiale, 0 V ; (b) -1 V ; (c) -2 V ; (d) +1 V .....	131
Figure 4-10. Exemples de dérivés de s-tétrazine utilisés en tant que matériaux énergétiques.....	132
Figure 4-11. Tracé de Stern-Volmer correspondant à l'extinction de la fluorescence d'une solution de tétrazine soumise à un gradient de polluants riches en électrons <sup>152</sup> .....	133
Figure 4-12. Evolution du spectre d'émission de fluorescence de la cyclophane-s-tétrazine avec l'addition de triphénylamine (étude dans le dichlorométhane) <sup>162</sup> .....	133
Figure 4-13. (A gauche) Structure d'un matériau poreux à base de tétrazine ; (A droite) Cliché de microscopie optique de la surface du matériau poreux d'étude <sup>168</sup> .....	134
Figure 4-14. Transformation de la tétrazine impliquée dans une réaction de Diels-Alder <sup>171</sup> .....	135
Figure 4-15. Structure de produits naturels synthétisés grâce à la réactivité de la s-tétrazine .....	135
Figure 4-16. Stratégie de fonctionnalisation de nanoparticules de silice par la tétrazine .....	137
Figure 4-17. (A gauche) Mesure DLS des nanoparticules de silice préparée par la méthode de Stöber : diamètre mesuré 135 nm. (A droite) Cliché en microscopie électronique à balayage (MEB) : diamètre moyen mesuré 97 nm.....	137
Figure 4-18. Schéma réactionnel proposé pour la préparation du monomère court.....	138
Figure 4-19. Première voie de synthèse explorée .....	139
Figure 4-20. Seconde voie de synthèse explorée.....	140
Figure 4-21. Troisième voie de synthèse explorée : synthèse du monomère court .....	140
Figure 4-22. Structure des trois monomères étudiés.....	140
Figure 4-23. (A gauche) Spectre d'absorption (traits pointillés) et spectre de fluorescence (trait continu, $\lambda_{exc}=330$ nm) du monomère court dans l'acétonitrile ; (A droite) Tableau récapitulatif des données photophysiques des monomères d'étude dans l'acétonitrile .....	141
Figure 4-24. (A gauche) Voltampérométrie cyclique du monomère court dans l'acétonitrile ( $E_{red}^0(Ag^+/Ag) = -0.88$ V) ; (A droite) Déclin de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile ( $\tau_F = 148$ ns) .....	141
Figure 4-25. Evolution de l'intensité de fluorescence enregistrée à 565 nm au cours de la réaction de greffage du monomère court sur les nanoparticules de silice .....	142
Figure 4-26. Evolution de la distribution de taille des nanoparticules de silice au cours de la réaction de fonctionnalisation par le monomère court : (a) 1 h de réaction ; (b) 2 h de réaction ; (c) 6 h 30 de réaction ; (d) 14 jours de réaction .....	143
Figure 4-27. Cliché en microscopie à balayage des nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court.....	144
Figure 4-28. (En haut) Composition des nanoparticules fonctionnalisées par les monomères court et long obtenue par analyse élémentaire ; (a) photographie de nanoparticules de silice avant greffage (à gauche) et après greffage (à droite) ; (b) photographie de nanoparticules de silice avant greffage (à gauche) et après greffage (à droite) sous irradiation UV ( $\lambda_{exc} = 365$ nm).....	145
Figure 4-29. (A gauche) Spectre d'absorption de nanoparticules greffées mesuré grâce à la sphère d'intégration (trait continu) et spectre du monomère court correspondant (traits pointillés). (A droite) Spectre d'excitation (traits pointillés) et spectre d'émission de fluorescence (trait plein) de nanoparticules fonctionnalisées par la tétrazine.....	146
Figure 4-30. Déclin de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc}=340$ nm) .....	148
Figure 4-31. (a) Déclin de fluorescence d'une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 340$ nm) ; (b) Déclin de fluorescence d'une suspension	

de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère long dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ )	149
Figure 4-32. Déclin de fluorescence du monomère court en présence de nanoparticules de silice nues	150
Figure 4-33. Représentation schématique des trois populations de tétrazine présentes à la surface de la silice fonctionnalisée.	150
Figure 4-34. Superposition des déclins de fluorescence des trois systèmes étudiés dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$ )	151
Figure 4-35. Voltamétrie cyclique d'une suspension de nanoparticules de silice fonctionnalisées par le monomère court (trait plein) et le monomère libre en solution (traits pointillés)	152
Figure 4-36. Déclins de fluorescence des nanoparticules dopées par le monomère court (trait bleu) et par le monomère long (trait noir) en phase solide ( $\lambda_{exc} = 515 \text{ nm}$ , $\lambda_{emi} = 565 \text{ nm}$ )	154
Figure 4-37. Evolution du spectre de fluorescence du monomère court dans l'acétonitrile avec l'ajout successif de polluant : (a) phénol; (b) bisphénol A ; [Q] = 0 – 1.2 mM, [Tz] = 0.12 mM, $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$	156
Figure 4-38. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de bisphénol A, de phénol (tracé de gauche) de diphenylamine et de triéthylamine (tracé de droite)	157
Figure 4-39. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de triphénylamine, d'éthanolamine (tracé de gauche) et tableau des constantes de Stern-Volmer calculées	157
Figure 4-40. Evolution des déclins de fluorescence d'une solution de monomère court lors de l'ajout de triéthylamine (droite) et d'éthanolamine (gauche) : [Tz] = 0.8mM, [Q] = 0 – 5.6 mM, $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$	158
Figure 4-41. Tracé de Stern-Volmer pour une solution de monomère court dans l'acétonitrile en présence de diphenylamine, de triéthylamine (tracé de gauche) et d'éthanolamine (tracé de droite).	159
Figure 4-42. Tracé de Stern-Volmer pour une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court (à gauche) et par le monomère long (à droite)	160
Figure 4-43. Evolution des déclins de fluorescence d'une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court lors de l'ajout d'éthanolamine : [Tz] = 0.2 mM, [Q] = 0 – 1.5 mM, $\lambda_{exc} = 340 \text{ nm}$	161
Figure 4-44. Tracés de Stern-Volmer pour une suspension de nanoparticules dopées par le monomère court en présence d'un gradient d'éthanolamine. (A gauche) Evolution du temps de vie moyen et de l'intensité de fluorescence (Aire sous la courbe de déclin, à droite) en fonction de la concentration en quencher	162



**Chapitre 5 :**  
**Stratégie de co-fonctionnalisation des nanoparticules  
de silice :**  
**vers de nouvelles particules émissives aux propriétés  
originales**

## Introduction

Le chapitre précédent a mis en avant la faisabilité du greffage de dérivés de tétrazine à la surface de nanoparticules de silice. Ces nouveaux objets émissifs présentent alors des spectres d'absorption et d'émission de fluorescence similaires aux fluorophores en solution. De plus, la tétrazine greffée à la surface de la silice, conserve ses caractéristiques électrochimiques intrinsèques. Il a alors été possible de mettre au point de nouveaux capteurs fluorescents de polluants riches en électrons.

Les mesures de fluorescence impulsionnelle démontrent toutefois que des interactions inter-tétrazines ont un effet dramatique sur la fluorescence. Ainsi, avant même la mise en présence de quencher, les caractéristiques de fluorescence (temps de vie notamment) sont diminuées. Dès lors, un travail approfondi a été mené pour améliorer les propriétés spectroscopiques de ces objets.

La stratégie employée repose alors sur la co-fonctionnalisation des ces nanoparticules avec un second fluorophore pouvant avoir un effet bénéfique sur les propriétés spectroscopiques des tétrazines immobilisées à la surface des nanoparticules. D'une part, le fluorophore partenaire doit pouvoir s'intercaler entre tétrazines voisines diminuant alors les interactions inter-tétrazines néfastes. D'autre part, le choix de la seconde espèce émissive doit permettre d'améliorer les propriétés de fluorescence grâce à des phénomènes de transfert d'énergie.

Le choix du partenaire de fonctionnalisation s'est alors porté sur le fluorophore naphthalimide. Des travaux antérieurs de l'équipe ont mis en avant les bénéfices que procurait ce fluorophore aromatique lorsque mis à proximité de la molécule de tétrazine. Un phénomène de transfert d'énergie de type Förster-Dexter permet d'améliorer les propriétés d'émission de la tétrazine au sein d'une dyade tétrazine-naphthalimide. De plus, ce fluorophore partenaire est électro-déficientaire et possède un potentiel d'oxydation élevé. La fluorescence de la tétrazine ne peut donc pas être éteinte par des phénomènes de transfert d'électrons.

Dans ce chapitre nous rappellerons dans un premier temps les phénomènes photophysiques présents au sein de molécules bichromophoriques naphthalimide-tétrazine. Dans un second temps, la préparation de nanoparticules fonctionnalisées au cœur par un dérivé de naphthalimide sera étudiée : une analyse détaillée des phénomènes liés à l'accumulation de fluorophores au cœur des nanoparticules (formation d'excimères notamment) sera présentée. La co-fonctionnalisation de

surface par les molécules de tétrazine étudiées dans le chapitre précédent, mènera alors à la préparation d'un système à trois bandes d'émission de fluorescence sous excitation d'une seule longueur d'onde. Enfin, des études de colorimétrie montreront que l'addition de ces trois bandes d'émission de fluorescence aboutit à la production d'une source de lumière blanche.

## 1-Le couple s-tétrazine naphthalimide

### 1-1. Présentation de la molécule de naphthalimide

Les dérivés de naphthalimide (**Figure 5-1.**) forment une famille de chromophores aromatiques dont les propriétés électroniques d'absorption et d'émission de fluorescence dépendent étroitement de l'environnement<sup>182</sup>. La structure intrinsèque des naphthalimides, avec notamment la présence des deux doubles liaisons carbone-oxygène au sein de la fonction imide, est responsable des principales propriétés de cette famille. Tout d'abord, la fonction imide est extrêmement robuste et présente une bonne stabilité thermique et photochimique<sup>183</sup>. De plus, les deux groupements carbonyles induisent une faible densité électronique ouvrant la porte à des applications comme transporteurs d'électrons dans les matériaux de type OLED<sup>184</sup> ou comme concentrateurs optiques<sup>185</sup>. Pour la même raison, les propriétés d'émission de fluorescence peuvent varier drastiquement par l'occurrence d'interactions spécifiques avec le solvant<sup>186</sup> (liaisons hydrogènes).

Deux familles de naphthalimides ont fait l'objet d'études poussées au cours des dernières années. La fonctionnalisation du cœur naphthalimide en position 4 (**Figure 5-1.**) par des groupements attracteurs d'électrons aboutit à une famille d'espèces très émissives avec des rendements quantiques de fluorescence quasi-quantitatifs<sup>187</sup>. En revanche, lorsque la position 4 n'est pas fonctionnalisée, l'émission de fluorescence reste limitée avec des rendements quantiques faibles<sup>188,189</sup> ( $\approx 1-5\%$ ).

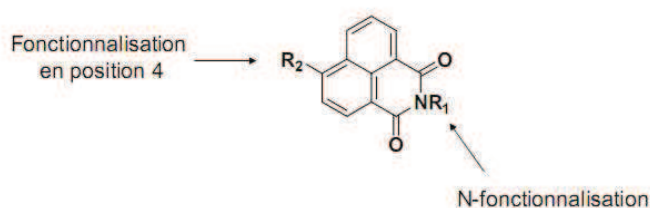


Figure 5-1. Structure de la molécule de naphthalimide et possibilités de substitution

<sup>182</sup> Martin, E.; Weigand, R.; Pardo, A. *Journal of Luminescence* **1996**, *68*, 157-164.

<sup>183</sup> Karamancheva, I.; Tadjer, A.; Philipova, T.; Madjarova, G.; Ivanova, C.; Grozeva, T. *Dyes and Pigments* **1998**, *36*, 273-285.

<sup>184</sup> Grabchev, I.; Moneva, I.; Bojinov, V.; Guittonneau, S. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1291-1296.

<sup>185</sup> Xuhong, Q.; Zhenghua, Z.; Kongchang, C. *Dyes and Pigments* **1989**, *11*, 13-20.

<sup>186</sup> Saha, S.; Samanta, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 4763-4771.

<sup>187</sup> Grabchev, I.; Meallier, P.; Konstantinova, T.; Popova, M. *Dyes and Pigments* **1995**, *28*, 41-46.

<sup>188</sup> Grabchev, I.; Philipova, T.; Méallier, P.; Guittonneau, S. *Dyes and Pigments* **1996**, *31*, 31-34.

<sup>189</sup> Ramachandram, B.; Saroja, G.; Sankaran, B.; Samanta, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11824-11832.

La molécule de naphthalimide non fonctionnalisée présente une fluorescence bleue induite par la transition  $\pi-\pi^*$  de l'état singulet avec des temps de vie caractéristiques très courts de l'ordre de la nanoseconde<sup>190</sup>. Dans certains cas, l'émission de l'état triplet est enregistrée : fonctionnalisé par un groupement comportant des atomes lourds (brome par exemple), il est possible d'observer la phosphorescence du noyau naphthalimide avec des rendements quantiques élevés<sup>191</sup>.

A l'instar des molécules aromatiques du type pyrène, les dérivés de naphthalimide peuvent induire la formation d'excimères. Ce phénomène est mis en avant dans l'étude menée par Majima qui lie deux dérivés de naphthalimide par un lien covalent<sup>192</sup>. L'étude de la longueur de l'espaceur entre les deux fluorophores met en avant l'apparition d'une bande de fluorescence centrée aux environs de 470 nm. (Figure 5-2.).

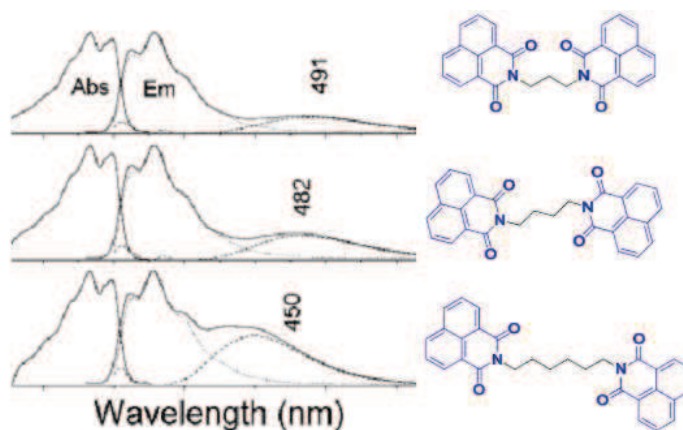


Figure 5-2. Mise en évidence de la formation d'excimères entre deux naphthalimides liés de manière covalente<sup>192</sup>

Malgré les faibles rendements quantiques de fluorescence des naphthalimides non fonctionnalisés en position 4, ces fluorophores ont été largement étudiés pour leurs propriétés d'absorption. En effet, ils peuvent jouer le rôle d'antenne à photons et transférer leur énergie à un fluorophore partenaire via le phénomène de transfert d'énergie résonant (FRET). Ainsi, Pischel *et al*<sup>193</sup>, préparent une molécule bichromophorique en liant de manière covalente un pôle naphthalimide et une unité dansyl. Ils

<sup>190</sup> Yoon, U. C.; Oh, S. W.; Lee, S. M.; Cho, S. J.; Gamlin, J.; Mariano, P. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 4411-4418.

<sup>191</sup> Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Demeter, A.; Biczok, L.; Berges, T. *New Journal of Chemistry* **1996**, *20*, 1149-1158.

<sup>192</sup> Cho, D. W.; Fujitsuka, M.; Sugimoto, A.; Majima, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7208-7213.

<sup>193</sup> Abad, S.; Kluciar, M.; Miranda, M. A.; Pischel, U. *Journal of Organic Chemistry*. **2005**, *70*, 10565-10568.

parviennent alors à mettre en œuvre un transfert d'énergie entre le naphthalimide (donneur) et le dansyl (accepteur) sensible au pH. Lorsque le dansyl est sous sa forme neutre, le transfert d'énergie n'a pas lieu et la molécule émet une fluorescence bleue. Cependant, lorsque le dansyl est protoné, un phénomène de transfert d'énergie intervient et le spectre de fluorescence présente alors la fluorescence liée à la tête dansyl. La brillance de ce système est supérieure à celle du dansyl seul, montrant ainsi l'utilité de l'antenne naphthalimide.

Enfin, le dernier atout de cette famille de fluorophore réside dans la facilité avec laquelle il est préparé. En effet, à partir de l'anhydride naphthalique commercial il est possible de fonctionnaliser à loisir la partie imide. Si la substitution en position 4 est requise, les dérivés fonctionnalisés par des amines sont commerciaux.

## 1-2. Etude de la dyade naphthalimide-tétrazine

A la vue des propriétés chimiques et photophysiques des dérivés de naphthalimide, le couplage avec la molécule de tétrazine est prometteur. En effet, le naphthalimide, de part sa faible densité électronique, ne peut pas être oxydé par la tétrazine portée à son état excité<sup>189</sup>. De plus, le fort coefficient d'extinction molaire du naphthalimide doit pouvoir compenser les faibles propriétés d'absorption de la tétrazine et augmenter ainsi ses propriétés de brillance. C'est ainsi qu'au sein du laboratoire, Zhou *et al.* préparent une molécule bichromophorique constituée de tétrazine et de naphthalimide séparés par deux atomes de carbone<sup>194,195</sup>. A partir de naphthalimide, une réaction de substitution nucléophile sur le bromo-éthanol permet d'obtenir le naphthalimide N-fonctionnalisé par un groupement hydroxyethyl. Dès lors, la réaction de substitution nucléophile aromatique est possible avec la dichlorotétrazine pour obtenir le bichromophore attendu, NITZ (**Figure 5-3.**).

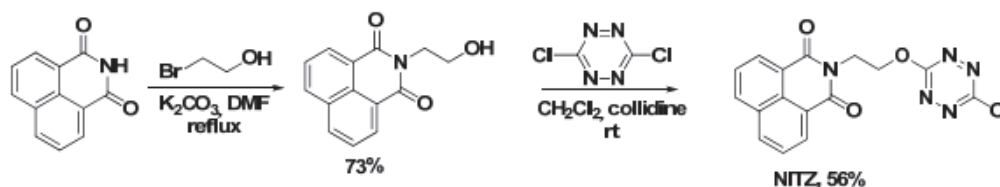


Figure 5-3. Synthèse en deux étapes de la dyade naphthalimide-tétrazine, NITZ

<sup>194</sup> Qing, Z.; Audebert, P.; Clavier, G.; Meallet-Renault, R.; Miomandre, F.; Tang, J. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1678-1682.

<sup>195</sup> Zhou, Q.; Audebert, P.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R.; Miomandre, F.; Shaukat, Z.; Vu, T.-T.; Tang, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 21899-21906.

Les propriétés spectroscopiques de cette nouvelle molécule sont alors analysées dans le dichlorométhane. De cette étude, il ressort qu'un faible recouvrement spectral existe entre le spectre d'émission du naphthalimide et la bande UV-visible n- $\pi^*$  de la tétrazine. Ainsi, un transfert d'énergie est possible entre le naphthalimide (donneur) et la tétrazine (accepteur) : confirmation est alors obtenue en excitant la molécule NITZ à 355 nm, longueur d'onde à laquelle seule le naphthalimide absorbe de manière efficace. La fluorescence du naphthalimide est alors inexistante tandis que l'émission caractéristique de la tétrazine centrée à 565 nm est bien présente (**Figure 5-4**).

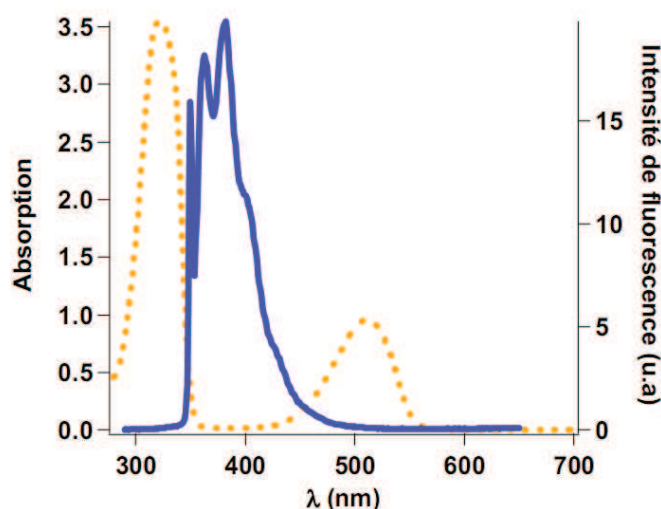


Figure 5-4. Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du naphthalimide (bleu) et le spectre d'absorption de la tétrazine (pointillés orange)

La disparition presque totale de la fluorescence du naphthalimide augure d'un transfert d'énergie très efficace vers la tétrazine. Le calcul de l'efficacité de transfert peut s'effectuer grâce aux valeurs des rendements quantiques de fluorescence du donneur en présence et en absence d'accepteur ou grâce aux valeurs de temps de vie de fluorescence correspondants (Equation 1, voir chapitre 1)

$$\Phi_{ET} = 1 - \frac{\Phi_{donneur}}{\Phi_{NITZ}} = 1 - \frac{\tau_{donneur}}{\tau_{NITZ}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Le calcul aboutit alors à une efficacité de transfert supérieure à 95%. Cette valeur particulièrement élevée est suspecte au vu d'un transfert d'énergie purement de type Förster. En effet, l'efficacité d'un transfert d'énergie de type Förster est proportionnelle au recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. En ce sens, le rendement du transfert devrait être faible étant donné le faible recouvrement spectral mentionné plus haut. Cette hypothèse est confirmée par le calcul du rayon de Förster théorique du système qui s'élève à 8,5 Å. Cette valeur doit être comparée à la

distance effective entre le naphthalimide et la tétrazine au sein de la molécule NITZ qui est de 9,3 Å. Ainsi, si un transfert purement de type Förster était mis en jeu, l'efficacité de ce transfert devrait s'élever à 63%. Dès lors, la nature du transfert mis en évidence ici doit être un mélange Dexter-Förster.

Pour finir, une comparaison visuelle est effectuée entre une solution de chloroalkoxy-tétrazine classique et une solution de NITZ. A même concentration, une augmentation flagrante de la brillance est constatée (**Figure 5-5.**), confirmant que l'utilisation de la molécule de naphthalimide comme antenne à photons permet l'amélioration des propriétés spectroscopiques de la tétrazine.



*Figure 5-5. Emission de fluorescence d'une solution de chloroalkoxy tétrazine (à gauche) et d'une solution de NITZ (à droite) à la même concentration ( $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans le dichlorométhane*

*( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ , lampe à main UV)*



## 2-Préparation de nanoparticules fonctionnalisées cœur-coquille

### 2-1. Stratégie et objectifs

Dans cette partie nous décrirons le travail mené dans le but de co-fonctionnaliser les nanoparticules de silice par un dérivé de naphthalimide et par le monomère court. L'objectif ici est double. Les mesures de fluorescence résolue en temps sur les nanoparticules greffées tétrazine ont mis en avant l'existence d'interactions inter-tétrazines néfastes à la fluorescence. En incorporant des molécules de naphthalimide entre les tétrazines, il doit être possible de diminuer les interactions inter-tétrazines. De plus, ce nouveau système doit vérifier la possibilité de reproduire les phénomènes observés sur la molécule NITZ, au sein d'un système de nanoparticules co-greffées. Ainsi, une augmentation de la brillance serait alors observée.

### 2-2. Synthèse organique du dérivé de naphthalimide utilisé

Afin de doper les nanoparticules de silice au cœur, il est d'abord nécessaire de préparer un dérivé de naphthalimide portant une fonction triéthoxysilane. Une légère modification est alors apportée à la synthèse réalisée pour la préparation de NITZ. L'anhydride naphthalique est mis en présence d'un excès d'éthanolamine à reflux de l'éthanol donnant ainsi le composé N-hydroxyéthyl naphthalimide, **15**. De manière analogue au chapitre précédent, la molécule cible provient alors de la condensation de l'alcool avec l'isocyanate portant le groupement triéthoxysilane, en présence de triéthylamine. Le dérivé de naphthalimide ainsi formé sera nommé par la suite **Napht** (Figure 5-6.).

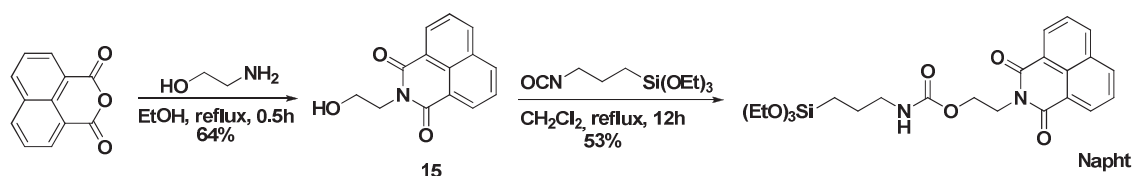


Figure 5-6. Synthèse organique de la naphthalimide fonctionnalisée par la triéthoxysilane (**Napht**)

Les propriétés photophysiques du composé **Napht** sont alors analysées dans l'acétonitrile. Ainsi, le spectre d'absorption UV-visible présente deux bandes d'absorption peu résolues centrées en 332 et 344 nm avec des coefficients d'absorption molaire de 12400 et 11430 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> respectivement. Le spectre de fluorescence montre deux bandes d'émission bleues à 361 et 377 nm. A l'instar de la famille

des naphthalimides, le rendement quantique de fluorescence atteint 2,9 %. De manière analogue, l'étude résolue en temps met en avant un déclin de fluorescence très court avec un temps de vie caractéristique de 0,28 ns. Une comparaison avec le précurseur alcool (molécule **5**) montre que l'incorporation de la fonction silane terminale ne modifie pas le rendement quantique de fluorescence ( $\Phi = 2,4\%$ ) mais augmente légèrement la cinétique de retour à l'état fondamental ( $\tau = 0,18$  ns). Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs reportées dans la littérature. Il est à noter que le monomère court présente, lui, un déclin de fluorescence environ 1000 fois plus long.

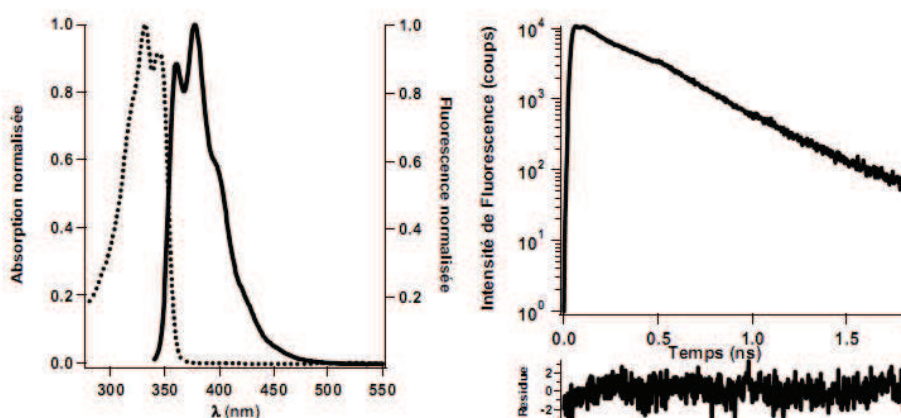


Figure 5-7. (A gauche) Spectres d'absorption UV-vis et de fluorescence de Napht dans  $CH_3CN$  ( $\lambda_{exc} = 330$  nm). (A droite) Déclin de fluorescence de Napht dans  $CH_3CN$  ( $\lambda_{exc} = 330$  nm,  $\lambda_{émi} = 377$  nm)

### 2-3. Fonctionnalisation de nanoparticules de silice par un dérivé de naphthalimide

La stabilité chimique des molécules de naphthalimide, notamment vis-à-vis des conditions basiques, permet d'incorporer ce fluorophore à l'intérieur des nanoparticules de silice. L'obtention de **Napht** permet alors d'envisager l'utilisation du protocole de Van-Blaaderen<sup>99</sup> pour préparer les nanoparticules dopées : en mélangeant des quantités appropriées de TEOS, d'ammoniaque d'eau et de **Napht**, il est alors possible d'obtenir le nanomatériau voulu.

La méthode de préparation suit cependant les recommandations de Tan *et al*<sup>119</sup> qui préconisent une pré-hydrolyse par l'ammoniaque du fluorophore avant même l'ajout de TEOS. Cette étape doit permettre une proximité spatiale des fluorophores encapsulés et augmenter le taux de dopage des nanoparticules. Ainsi, le fluorophore **Napht** dilué dans l'éthanol est mis en présence d'ammoniaque et

d'eau en quantité catalytique pendant 1 h. Dans un second temps, le TEOS est ajouté dans le milieu réactionnel et la réaction est agitée à 40°C pendant 6 h.

La quantité de fluorophore utilisée et notamment le ratio TEOS/fluorophore choisi, suit les recommandations de Prodi pour former un cœur riche en chromophore<sup>114</sup>. En effet, pour obtenir une telle dispersion de pyrène, Prodi recommande de mélanger au moins 1 % en quantité de matière de fluorophore par rapport au TEOS. Ici, 3,1 % de naphthalimide est utilisé : ainsi, on s'assure qu'un maximum de fluorophore sera incorporé dans la nanoparticule. Après 6 h de réaction, le milieu réactionnel est débarrassé des fluorophores non greffés par centrifugations et re-dispersions successives dans l'acétonitrile.

Une fois isolées, les nanoparticules ainsi préparées présentent un diamètre moyen de 77 nm, mesuré par DLS. De plus, sous irradiation UV, ce système montre une fluorescence verte intense. La comparaison avec la faible émission bleue du naphthalimide seul indique qu'un phénomène lié à l'encapsulation du fluorophore dans la nanoparticule modifie les propriétés spectroscopiques de l'espèce émissive. Ces observations sont confirmées par l'enregistrement du spectre d'émission de fluorescence d'une suspension de nanoparticules dans l'acétonitrile : avec une excitation à 330 nm, le système présente deux bandes de fluorescence résolues à 390 et 472 nm (**Figure 5-8**). Par la suite, ces nanoparticules seront appelées **NPo**.

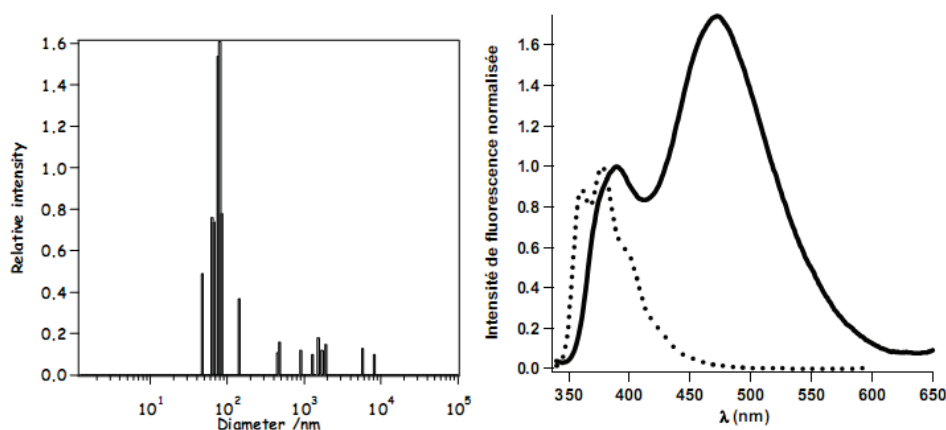


Figure 5-8. (A gauche) Distribution de taille des nanoparticules NPo mesurée par DLS. (A droite) Superposition des spectres d'émission de fluorescence de Napht (traits pointillés) et NPo (trait plein) dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 330$  nm). Les spectres de fluorescence sont normalisés par rapport à la première bande d'émission de fluorescence

La première bande émettant dans le bleu ( $\lambda_{\text{émi}} = 390 \text{ nm}$ ) se rapproche de la fluorescence du naphthalimide seul en solution ( $\lambda_{\text{émi}} = 377 \text{ nm}$ ). La modification de l'environnement du fluorophore, notamment l'augmentation de la polarité locale due à l'encapsulation dans la matrice de silice, doit être dans ce cas responsable d'une stabilisation de l'état émissif et donc d'un déplacement vers les longueurs d'ondes moins énergétiques. La seconde bande d'émission ( $\lambda_{\text{émi}} = 472 \text{ nm}$ ) est beaucoup plus large et plus intense : l'origine de cette émission doit alors être étudiée. La première explication provient de l'accumulation d'une grande quantité de naphthalimides au cœur de la nanoparticule favorable à la formation de dimères émissifs à l'état excité. La seconde explication est la formation d'agrégats de type J : de tels dimères se formant à l'état fondamental peuvent aussi induire un déplacement de la longueur d'onde d'émission.

Une façon de différencier un excimère d'un agrégat J implique le spectre d'excitation de la bande d'émission étudiée. Ainsi, si le spectre d'excitation recouvre parfaitement le spectre d'absorption du naphthalimide seul, l'émission de fluorescence centrée en 472 nm provient de la formation d'un dimère à l'état excité (excimère). Au contraire, si le spectre d'excitation ne se superpose pas avec le spectre d'absorption du monomère libre, cela signifie que des interactions sont déjà présentes à l'état fondamental synonyme de la formation d'un agrégat. Dans le cas présent, le spectre d'excitation de NPO ( $\lambda_{\text{émi}} = 472 \text{ nm}$ ) se superpose avec l'absorption du monomère en solution (**Figure 5-9.**). Il persiste tout de même un léger décalage, sans doute lié à l'environnement polaire de la silice.

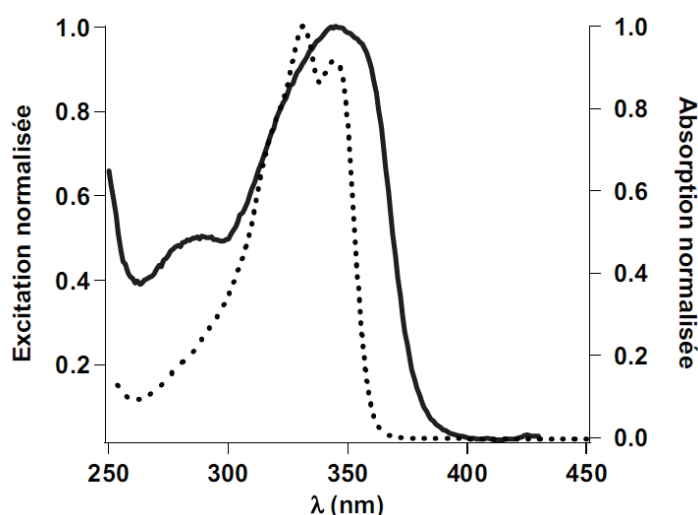


Figure 5-9. Superposition du spectre d'absorption de Napht (traits pointillés) et du spectre d'excitation d'une suspension de NPO ( $\lambda_{\text{émi}} = 472 \text{ nm}$ ) dans l'acétonitrile

Afin d'affirmer avec certitude la nature excimérique de l'émission à 472 nm, l'acquisition des spectres d'absorption est indispensable. Cependant, les nanoparticules étudiées provoquent de la diffusion de la lumière : l'enregistrement classique du spectre UV-visible est alors impossible. En revanche, des précédents de la littérature montrent que les dérivés de naphthalimide peuvent former des excimères avec une longueur d'onde d'émission de fluorescence proche de 472 nm. En conclusion, l'intense bande de fluorescence étudiée sera attribuée à la très forte émission d'excimères de naphthalimide. Une conséquence directe de cette contribution à la fluorescence du système est alors un accroissement notable du rendement quantique d'émission qui s'élève alors à 20 % pour **NPO**.

Les études de fluorescence impulsionnelle menées dans l'acétonitrile pour les deux bandes de fluorescence du système **NPO** apportent une information supplémentaire. En effet, le temps de vie caractéristique de la première bande de fluorescence (notée NPO-1) peut être modélisé par un déclin tri-exponentiel dont le temps de vie moyen s'élève à 0,79 ns. Cette valeur très faible se rapproche du temps de vie obtenu pour le monomère libre en solution ( $\tau = 0,28$  ns).

La seconde bande de fluorescence centrée à 472 nm (notée NPO-2) peut être modélisée par une bi-exponentielle dont le temps de vie moyen s'élève à 19,74 ns. Toutes les caractéristiques de la modélisation de ces déclins ainsi que les profils d'extinction sont regroupés sur la figure suivante (**Figure 5-10**).

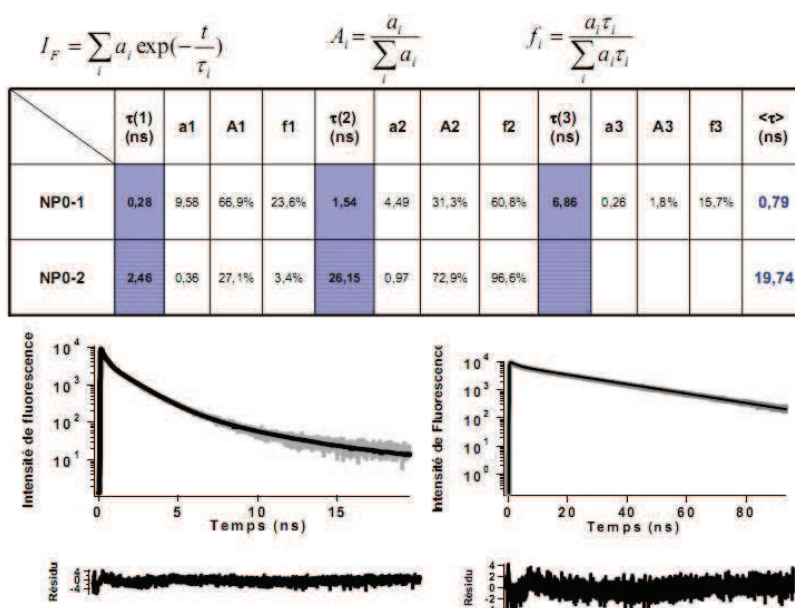


Figure 5-10. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPO-1 (bas-gauche) et NPO-2 (bas-droite)

Les conditions de dopage favorisent la formation d'un cœur riche en excimères avec cependant la persistance de naphthalimides non appariés près de la surface. Cette hypothèse peut être confirmée par les données de fluorescence résolue en temps.

La bande de fluorescence NPO-1 présente trois temps de vie de fluorescence pour autant d'espèces émissives différentes. Sachant que l'émission de fluorescence du naphthalimide peut-être éteinte par le dioxygène dissout dans le solvant, il peut être conjecturé que les temps de vie de fluorescence les plus courts caractérisent les fluorophores les plus proches de la surface. Ainsi, 67% des naphthalimides non-excimeriques sont présents à la surface de la nanoparticule et présentent un temps de vie de 0,28 ns. Ces fluorophores de surface sont peu fluorescents et représentent seulement 24% de l'émission de la population des naphthalimides non appariés. Il existe ensuite deux autres populations de naphthalimides libres se trouvant plus profondément dans la nanoparticule. Dès lors, ces fluorophores sont de moins en moins en interaction avec l'environnement de la silice et présentent ainsi un temps de vie de plus en plus long. La population d'espèce émissive présentant le temps de vie le plus long (6,86 ns) n'est constituée que de seulement 1,8 % des naphthalimides libres. Fixés profondément dans la silice, ils sont alors totalement protégés du dioxygène présent dans le solvant. Leur faible nombre tend donc à confirmer que le cœur de **NPO** est majoritairement dopé par des excimères de naphthalimide.

Le même raisonnement peut s'appliquer pour la bande excimerique (NPO-2). Ainsi, près de 73% des naphthalimides excimeriques sont présents au cœur de la silice avec un temps de vie long de 26,15 ns. Cette émission de cœur compte alors pour 96% de l'émission de l'excimère. Localement, des excimères peuvent aussi se former près de la surface de la nanoparticule avec un temps de vie plus court car plus en interaction avec le dioxygène et le solvant.

Ce raisonnement n'est qu'une hypothèse de travail et mériterait d'être approfondi. En effet, il doit être précisé que les bandes d'émission NPO-1 et NPO-2 ne sont pas totalement résolues. Ainsi, une partie de la fluorescence de l'excimère ( $\lambda_{\text{émi}}=472$  nm) peut polluer le signal attribué aux naphthalimides non appariés ( $\lambda_{\text{émi}}=390$  nm). Cependant, cette hypothèse concorde avec les conditions expérimentales choisies (étape de pré-hydrolyse) et les rapports d'expériences de l'équipe de Prodi<sup>114</sup>.

Ces études résolues en temps n'ont pas permis d'enregistrer de temps de montée de fluorescence pour l'espèce excimère. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible distance entre les fluorophores

naphtalimides à l'état fondamental. Ainsi, le temps de montée doit exister mais il est très court, bien en deçà du seuil de détection des appareillages utilisés.

Dès lors, la répartition spatiale des fluorophores non appariés et excimères peut être représentée comme ci-dessous (**Figure 5-11**).

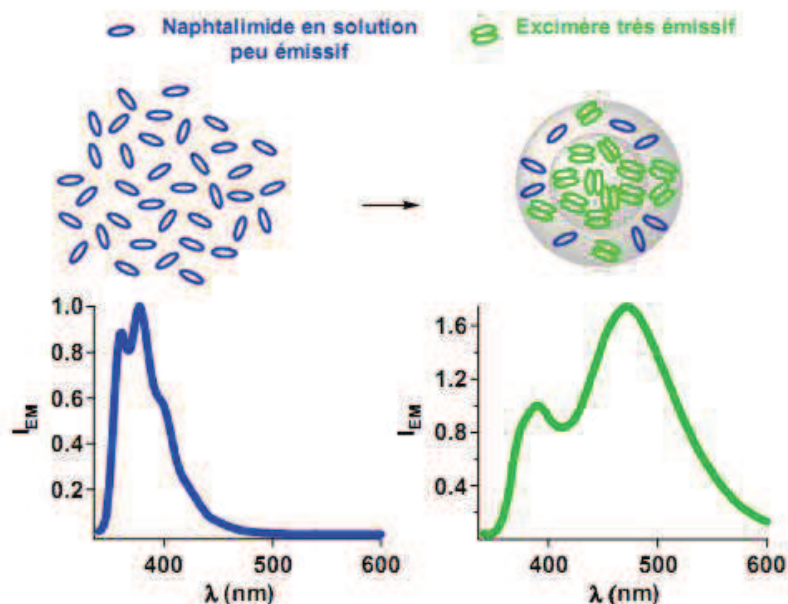


Figure 5-11. Représentation schématique de la répartition spatiale des fluorophores au sein de la nanoparticule de silice NPO

#### 2-4. Fonctionnalisation de surface des nanoparticules NPO

Les nanoparticules **NPO** fonctionnalisées par le dérivé naphtalimide présentent néanmoins des groupements silanols en surface, disponibles pour une post-fonctionnalisation. Ainsi, le monomère court peut être fixé à la surface créant ainsi un système bichromophorique aux propriétés originales.

Pour ce faire, une suspension de **NPO** est préparée dans l'acétonitrile, et mis en présence de monomères courts et d'un excès d'acide acétique. En suivant la méthodologie décrite dans le chapitre précédent, un lien covalent peut alors se former entre la nanoparticule et la tétrazine. Trois échantillons sont prélevés et lavés par centrifugation au cours du greffage après 2, 24 et 48 h de réaction de post-greffage. Ces nanoparticules sont respectivement nommées **NPA**, **NPB** et **NPC**. La réaction de greffage de la tétrazine est en partie confirmée par la teinte rose que prennent les nanoparticules tout au long de la réaction de greffage.

La distribution de taille des nanoparticules tout au long du post-greffage reste fine et centrée sur une valeur moyenne qui augmente sensiblement au cours de la réaction. Initialement de 77 nm de diamètre moyen, les nanoparticules présentent un diamètre de 102 nm après 48 h. Il est à rappeler que cette augmentation ne doit pas être imputée à un accroissement formel de la taille des nanoparticules mais plutôt à une modification de la sphère de solvation mesurée par la DLS (**Figure 5-12.**).

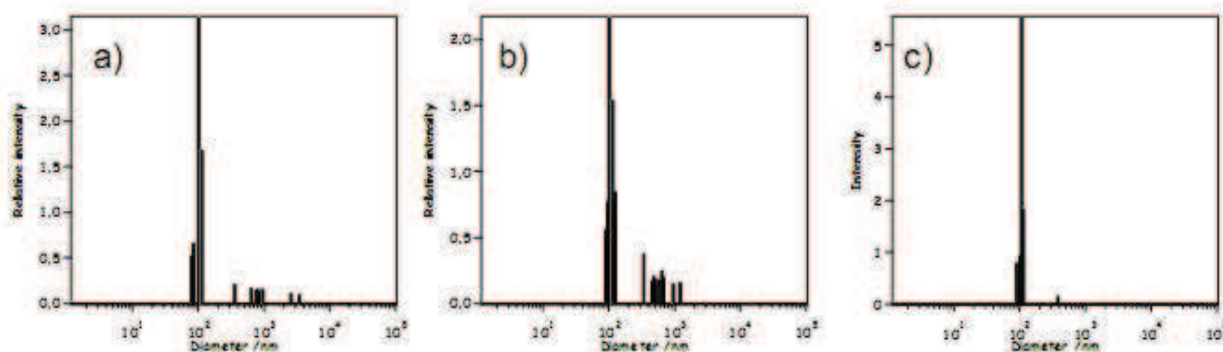


Figure 5-12. Distribution des tailles de nanoparticules au cours de la réaction de post-greffage : a) NPA, b) NPB et c) NPC

La composition de **NPO**, ainsi que des nanoparticules bi-chromophoriques **NPA**, **NPB** et **NPC**, est déterminée par des mesures en analyse thermogravimétrique (ATG). Pour ce faire, le programme de température appliqué comporte cinq étapes :

- (1) Isotherme de température à 35°C pendant 5 minutes
- (2) Gradient de température jusqu'à 130°C (20°C.min<sup>-1</sup>)
- (3) Isotherme de température à 130°C pendant 45 minutes
- (4) Gradient de température jusqu'à 450°C (10°C.min<sup>-1</sup>)
- (5) Isotherme de température à 450°C pendant 45 min

La première augmentation de température et le pallier à 130°C permettent de désorber les molécules de solvant présentes dans les nanoparticules. Ensuite, le système est porté à une température finale de 450°C. La diminution de masse enregistrée lors de cette étape ne peut être attribuée qu'à une perte de matière organique et donc de fluorophore. Enfin, le pallier à 450°C assure la dégradation totale des fluorophores.

Pour l'échantillon **NPO**, la perte de masse observée est directement liée à la quantité de naphthalimide incorporée dans la nanoparticule (**Figure 5-13.**). Le calcul du taux de dopage  $T_x$  s'effectue en divisant



la perte de masse ( $\Delta m$ ) par la masse molaire de l'échantillon ( $MW_x$ ) (Equation 2). Le résultat est alors multiplié par un facteur 1000, pour exprimer le résultat en  $\text{mmol.g}^{-1}$  :

$$T_x = \frac{\Delta m}{MW_x} \times 1000 \quad (\text{Eq.2})$$

Le taux de dopage issu du calcul pour le système **NPO** aboutit à une valeur de  $0.180 \text{ mmol.g}^{-1}$ .

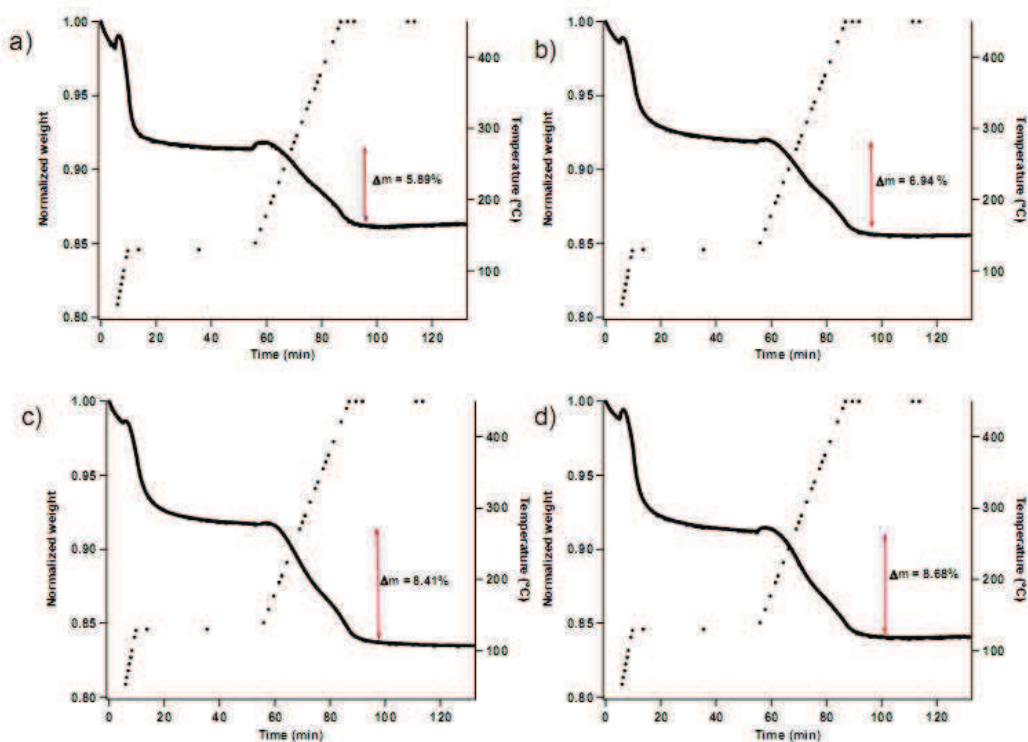


Figure 5-13. Thermogramme pour les échantillons NPO (a), NPA (b), NPB (c) et NPC (d) (traits continus), le programme de température est indiqué à titre informatif en pointillés

Dès lors, le calcul du taux de dopage en tétrazine utilise la même équation en soustrayant la contribution du naphthalimide dans la perte de masse. La concentration en tétrazine augmente en fonction du temps de réaction et les valeurs de ces concentrations sont reportées dans la figure suivante.

Système	Perte de masse relative	Taux de dopage (Napht / Tz) ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )
NPO	5,89 %	0,180 / -
NPA	1,05 %	0,180 / 0,035
NPB	2,53 %	0,180 / 0,083
NPC	2,79 %	0,180 / 0,092

Figure 5-14. Taux de dopage mesurés pour les quatre systèmes étudiés

En fin de greffage, la concentration en tétrazine atteint  $0.092 \text{ mmol.g}^{-1}$ . Ainsi, dans le système final, la concentration en naphthalimide est deux fois plus importante que la concentration en tétrazine. Aussi, le taux de dopage en tétrazine est dans ce cas plus faible que dans le cas de nanoparticules greffées seulement en surface (cf chapitre 4): des arguments de gênes stériques peuvent ici expliquer cette différence.

## 2-5. Spectroscopie des nanoparticules bichromophoriques naphthalimide-tétrazine

Les propriétés de fluorescence stationnaire de ce nouveau système sont étudiées en suspension dans l'acétonitrile. Les spectres de **NPA**, **NPB** et **NPC** présentent tous une bande de fluorescence caractéristique de la tétrazine ( $\lambda_{\text{émi}} = 565 \text{ nm}$ ). L'intensité de cette bande d'émission augmente avec le taux de dopage durant la réaction (**Figure 5-15.**).

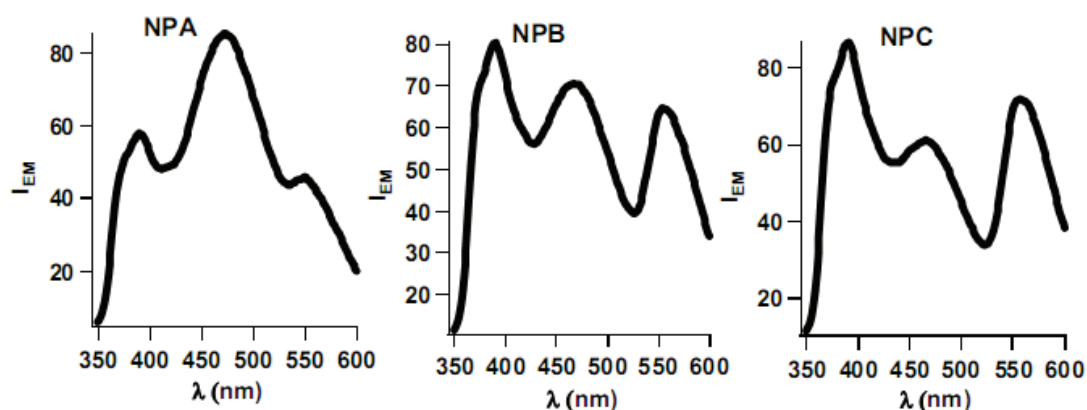


Figure 5-15. Spectre d'émission de fluorescence de NPA, NPB et NPC dans l'acétonitrile

$$(\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm})$$

Les bandes de fluorescence obtenues ici concordent avec l'émission des fluorophores libres en solution. Ainsi, la première bande de fluorescence correspond à l'émission du naphthalimide, la seconde, à l'excimère et la troisième à la molécule de tétrazine (**Figure 5-16.**). Avec l'augmentation de la bande de la tétrazine, la bande excimérique diminue drastiquement : la présence de la tétrazine doit provoquer des phénomènes photophysiques aboutissant à l'extinction de fluorescence de l'excimère. De manière analogue avec la molécule **NITZ** étudiée plus haut, un transfert d'énergie est suspecté. La superposition des spectres d'émission de **NPo** et d'absorption de la tétrazine met en évidence

l'existence d'un fort recouvrement spectral. Ainsi, un transfert d'énergie efficace peut avoir lieu entre l'excimère de naphthalimide (donneur) et la tétrazine greffée en surface (accepteur).

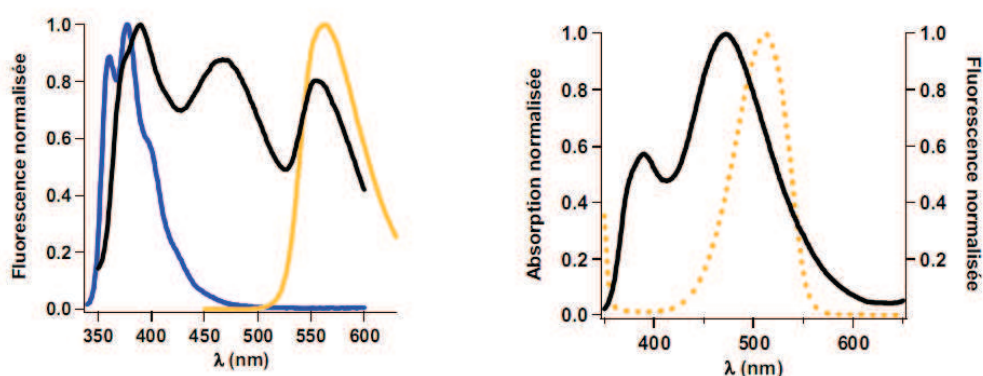


Figure 5-16. (A gauche) Correspondance spectrale entre NPB, Napht et le monomère court ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) ; (A droite) Recouvrement spectral entre le spectre d'émission de NPO (en noir) et l'absorption de la tétrazine (en orange)

Dans le cas de ce système, le recouvrement spectral est plus important que dans le cas de la dyade **NITZ**. La formation de l'excimère et son émission décalée dans le rouge permettent un meilleur recouvrement avec la bande  $n-\pi^*$  de la tétrazine. L'excitation de NPC à 355 nm (donneur seul) aboutit à l'émission de fluorescence de la tétrazine (Figure 5-17.). De fait, le phénomène de transfert d'énergie a bien lieu. Cependant, l'émission du naphthalimide persiste, signifiant que les fluorophores naphthalimides libres dans la nanoparticule ne prennent pas, ou peu, part au transfert d'énergie. Seuls les excimères avec un meilleur recouvrement spectral jouent le rôle de donneur.

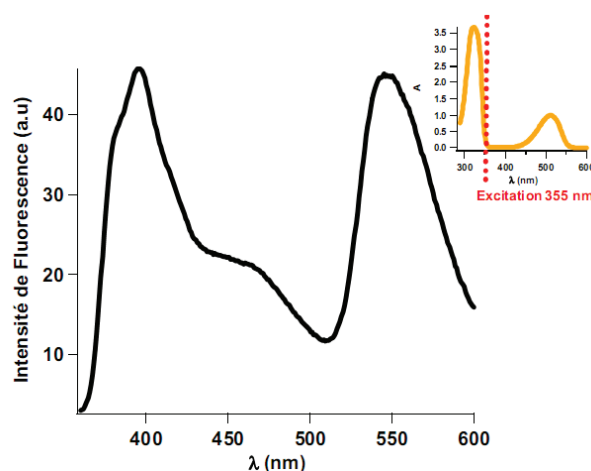


Figure 5-17. Emission de fluorescence de NPC dans l'acétonitrile ( $\lambda_{exc} = 355$  nm) et spectre d'absorption UV-vis du monomère court correspondant

De la même façon que pour la molécule NITZ, il est possible de quantifier le rendement du transfert d'énergie en mesurant la diminution du rendement quantique de fluorescence du donneur en présence et en absence d'accepteur (tétrazine). Pour mesurer le rendement quantique de l'excimère, des mesures en sphère d'intégration sont utilisées : en bornant l'émission de fluorescence autour de la bande à 470 nm ( $430 \text{ nm} < \lambda_{\text{émi}} < 520 \text{ nm}$ ), il est possible d'isoler la contribution de l'excimère et ainsi calculer l'efficacité du transfert dans le cas de **NPA**, **NPB** et **NPC** ( $\lambda_{\text{exc}}=340 \text{ nm}$ ). Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure suivante (**Figure 5-18**).

Système	Temps de réaction	$\Phi_F$ (global)	$\Phi_F$ (excimère)	$\Phi_{ET}$
<b>NP0</b>	Initial	20.0 %	<b>12.4 %</b>	-
<b>NPA</b>	2 h	21.0 %	<b>9.8 %</b>	<b>21.0 %</b>
<b>NPB</b>	24 h	17.0 %	<b>6.2 %</b>	<b>50.0 %</b>
<b>NPC</b>	40 h	16.0 %	<b>3.9 %</b>	<b>68.5 %</b>

*Figure 5-18. Rendements quantiques de fluorescence de la bande excimérique et efficacités de transferts d'énergie respectifs pour les systèmes NPA, NPB et NPC*

Ainsi, on constate une diminution du rendement quantique de fluorescence de la bande d'émission de l'excimère avec l'augmentation du nombre de tétrazines greffées en surface. Les rendements de transfert d'énergie doivent ici être considérés avec précaution. En effet, les valeurs de rendements quantiques ne sont pas obtenues rigoureusement car il semble difficile d'isoler complètement la bande de fluorescence de l'excimère de celles du naphthalimide libre et de la contribution de la tétrazine. Il sera nécessaire de comparer ces valeurs avec les mesures de fluorescence résolue en temps étudiées dans la partie suivante.

Le rayon de Förster du système excimère-tétrazine peut être calculé (Equation 3). L'intégrale de recouvrement spectral est obtenue grâce au logiciel PhotoChemCad<sup>®</sup>. Dans le cas de nanoparticules de silice la valeur du facteur d'orientation  $\kappa^2$  peut prendre la valeur de 0,476. Enfin, le choix de la valeur de l'indice de réfraction peut ici poser problème. En effet, il paraît difficile de mesurer concrètement un tel indice pour un milieu si inhomogène que la nanoparticule de silice. Cependant, le choix de cet indice n'influe pas de manière significative. Ainsi, l'indice de réfraction de l'acétonitrile est choisi pour le calcul ( $n = 1,34$ ).

$$R_0^6 = \frac{9000(\ln 10)\kappa^2\Phi_D^0}{128\pi^5 N_A n^4} \int_0^\infty I_D(\lambda)\epsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (\text{Eq. 3})$$

Le calcul aboutit à une valeur de 1,74 nm pour le rayon de Förster. Cette grandeur signifie que lorsque les fluorophores donneurs et accepteurs sont distants de 1,74 nm, le rendement du transfert d'énergie s'élève à 50%. Pour NPC,  $\Phi_{ET}$  prend la valeur de 63%, ce qui correspond à une distance interchromophorique plus faible que le rayon de Förster. Au vu des dimensions de NPC (d=100 nm), plusieurs explications permettent de comprendre un rendement si élevé. Tout d'abord, de part les conditions opératoires, les excimères de naphthalimide vont être concentrés au cœur de la nanoparticule et restent fluorescents. Cependant, certains peuvent être présents à la périphérie, et donc plus proches du fluorophore accepteur. De plus, la vision parfaitement sphérique de la nanoparticule n'est qu'une approximation déjà discutée (voir chapitre 3). Ainsi, la tétrazine n'est pas bornée à la surface de la silice et peut donc être enfouie dans la silice. Encore ici, l'inhomogénéité des nanoparticules dopées peut expliquer l'efficacité d'un transfert d'énergie pourtant peu efficace de nature.

En conclusion, l'étape de fonctionnalisation de surface a permis la fabrication d'un système bichromophorique présentant trois longueurs d'onde d'émission distinctes stimulables simultanément. La répartition spatiale de ces différents fluorophores ne peut pas être déterminée formellement. Cependant, une vision simplifiée (**Figure 5-19.**) permet de comprendre les interactions possibles entre les différents fluorophores.

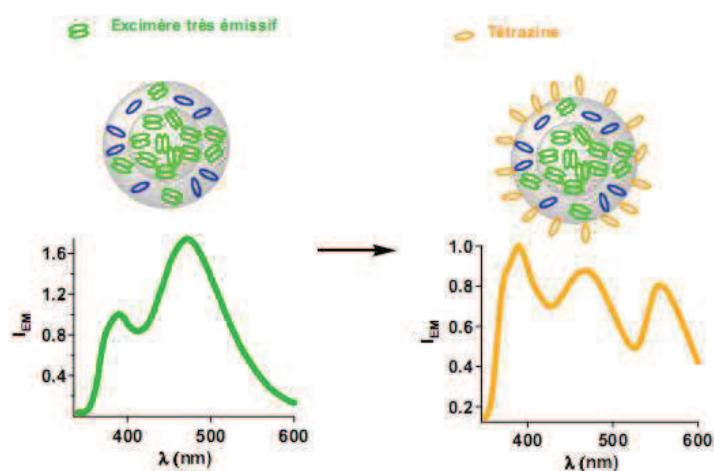


Figure 5-19. Représentation schématique de la répartition spatiale des fluorophores au sein de la nanoparticule de silice NPB

## 2-6. Etude résolue en temps du système bichromophorique naphthalimide-tétrazine

L'étude résolue en temps a pour but ici de confirmer les résultats obtenus en fluorescence stationnaire. En effet, le phénomène de transfert d'énergie peut être mis en évidence de deux manières. Premièrement, une diminution du temps de vie de fluorescence du donneur (excimère) en fonction de l'augmentation du taux de dopage démontre l'occurrence du transfert d'énergie. De plus, l'hypothèse selon laquelle le fluorophore naphthalimide non apparié ne prend pas part au transfert d'énergie peut être mise en évidence, si ses caractéristiques transitoires sont inchangées tout au long du greffage en surface. Enfin, l'enregistrement « d'un temps de montée » dans le déclin de fluorescence de l'accepteur permet d'affirmer avec certitude l'existence d'un phénomène de transfert d'énergie.

Au sein du système bichromophorique, la contribution du naphthalimide non apparié se caractérise par une émission de fluorescence centrée sur 390 nm. Cette bande sera appelée NPX-1, avec X représentant les étapes de formation du système final. Ainsi, X prendra la valeur de O, A, B ou C.

Les déclins de fluorescence NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1 présentent tous un profil tri-exponentiel synonyme d'une inhomogénéité de la nature du fluorophore naphthalimide encapsulé au sein de la silice. Le temps de vie moyen de ces quatre systèmes garde le même ordre de grandeur au cours de la réaction de post-greffage (**Figure 5-20.**). Ainsi, l'ajout en surface de molécules de tétrazine influe peu sur la fluorescence des fluorophores de naphthalimide non appariés. Cette observation confirme l'hypothèse que le transfert d'énergie ne met pas en jeu cette population de fluorophores.

Système	$\tau_1$ (ns)	$a_1$	$A_1$ (%)	$f_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$a_2$	$A_2$ (%)	$f_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$a_3$	$A_3$ (%)	$f_3$ (%)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
NPO-1	0,28	9,58	66,9	23,6	1,54	4,49	31,3	60,8	6,86	0,26	1,8	15,7	0,79
NPA-1	0,28	5,98	48,1	12,7	1,53	6,14	49,4	71,3	6,81	0,31	2,5	16,0	1,06
NPB-1	0,29	5,56	45,8	12,0	1,52	6,24	51,4	70,8	6,57	0,35	2,9	17,2	1,10
NPC-1	0,32	5,12	43,3	11,6	1,57	6,35	53,7	71,8	6,31	0,36	3,0	16,4	1,17

Figure 5-20. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1

Les déclins de fluorescence des systèmes NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1 sont regroupés sur la figure suivante (**Figure 5-21.**).

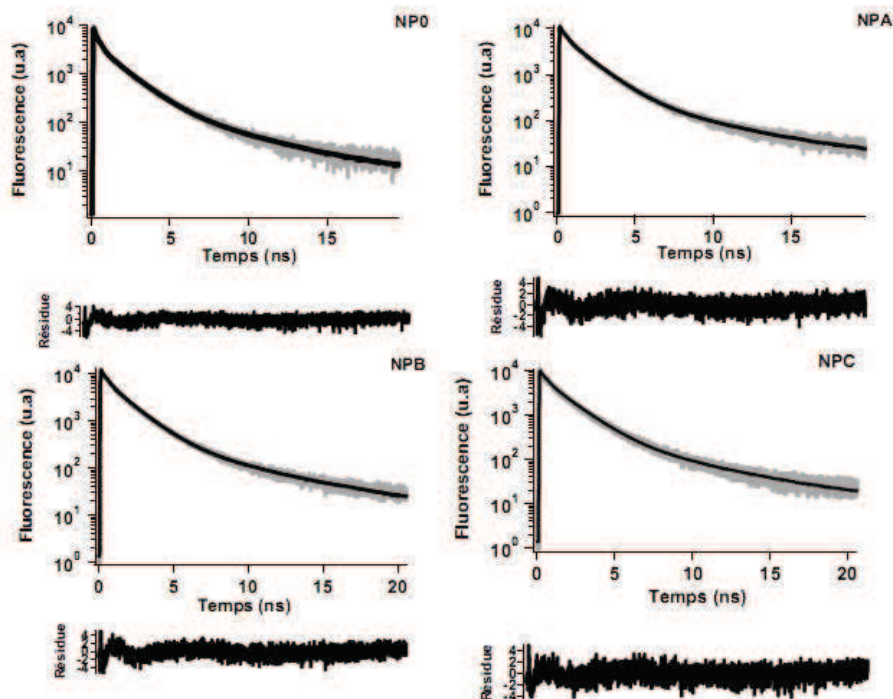


Figure 5-21. Déclins de fluorescence des systèmes NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1 dans l'acétonitrile  
( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{émi} = 390 \text{ nm}$ )

Les bandes de fluorescence NPX-2 montrent des caractéristiques plus intéressantes. En effet, les caractéristiques de fluorescence stationnaire montraient une diminution de l'intensité de fluorescence au cours de la réaction de greffage. Ce changement se traduit alors par une diminution significative des temps de vie moyens de cette bande (**Figure 5-22.**) ainsi qu'une modification des déclins de fluorescence (**Figure 5-23.**). Initialement de 19,74 ns, le temps de vie moyen tombe à 7,87 ns en fin de post-fonctionnalisation.

Système	$\tau_1$ (ns)	$a_1$	$A_1$ (%)	$f_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$a_2$	$A_2$ (%)	$f_2$ (%)	$\tau_3$ (ns)	$a_3$	$A_3$ (%)	$f_3$ (%)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
NP0-2	2,46	0,36	27,1	3,4	26,15	0,97	72,9	96,9					19,74
NPA-2	1,50	0,48	31,0	3,2	25,11	0,73	47,1	82,7	9,18	0,34	21,9	14,1	14,30
NPB-2	1,33	0,90	46,2	6,8	23,75	0,53	27,2	71,7	7,24	0,52	26,7	21,5	9,00
NPC-2	1,19	1,05	50,5	7,6	23,88	0,49	23,6	71,4	6,35	0,54	26,0	20,9	7,87

Figure 5-22. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NP0-2, NPA-2, NPB-2 et NPC-2

A l'instar de la diminution du rendement quantique développée dans la partie précédente (cf **Figure 5-18.**), cette diminution peut être reliée à l'efficacité du transfert d'énergie entre l'excimère

et la tétrazine de surface, en calculant le rapport des temps de vie en présence et en absence de tétrazine. Ce calcul aboutit à un rendement de transfert d'énergie comparable à celui calculé avec les rendements quantiques de fluorescence (**Figure 5-24.**). En effet, pour le système NPC, le rendement de transfert s'élève à 60,1% alors qu'il prenait la valeur de 69,1% en se basant sur les rendements quantiques de fluorescence.

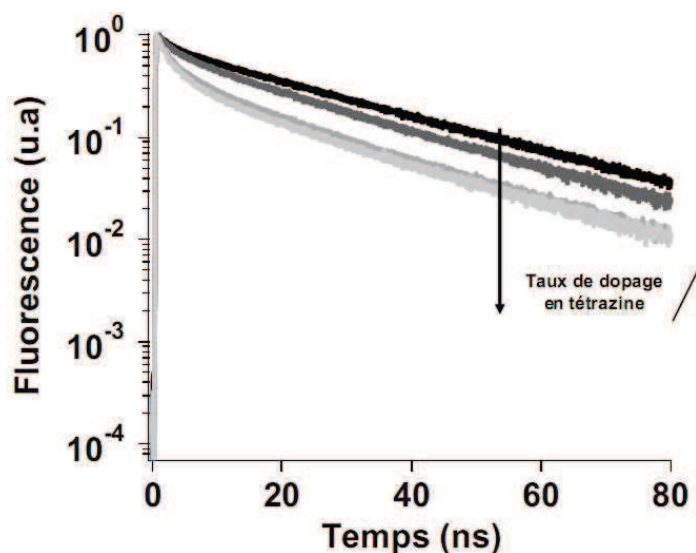


Figure 5-23. Evolution des déclin de fluorescence de la bande NPX-2 avec l'ajout de tétrazine en surface des nanoparticules ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 472 \text{ nm}$ )

Système	Temps de réaction	$\langle \tau_F \rangle$ (ns)	$\Phi_{ET}$
NP0	Initial	19,74	-
NPA	2h	14,30	27,6 %
NPB	20h	9,00	54,4 %
NPC	40h	7,87	60,1 %

Figure 5-24. Temps de vie moyens de fluorescence de la bande excimérique et efficacités de transfert d'énergie respectifs pour les systèmes NPA, NPB et NPC

Les mesures résolues en temps effectuées sur la bande excimérique montrent que les excimères au cœur de la nanoparticule gardent un temps de vie long ( $\tau_2$ ) tout au long du greffage. A contrario, les excimères proches de la surface, présentent un temps de vie plus court qui diminue avec l'augmentation du taux de dopage en tétrazine.



Ces deux séries de mesures montrent que le transfert d'énergie a lieu entre les excimères de naphthalimides et la tétrazine de surface. Les fluorophores non appariés ne participent donc pas au transfert.

La dernière série de mesures concerne la bande centrée à 565 nm provenant des molécules de tétrazine greffées en surface de la nanoparticule. Ces mesures se révèlent plus compliquées notamment pour mesurer le temps de montée de fluorescence. Les déclin de fluorescence (**Figure 5-25.**) ainsi que les caractéristiques des modélisations correspondantes (**Figure 5-26.**) sont présentés ci-après.

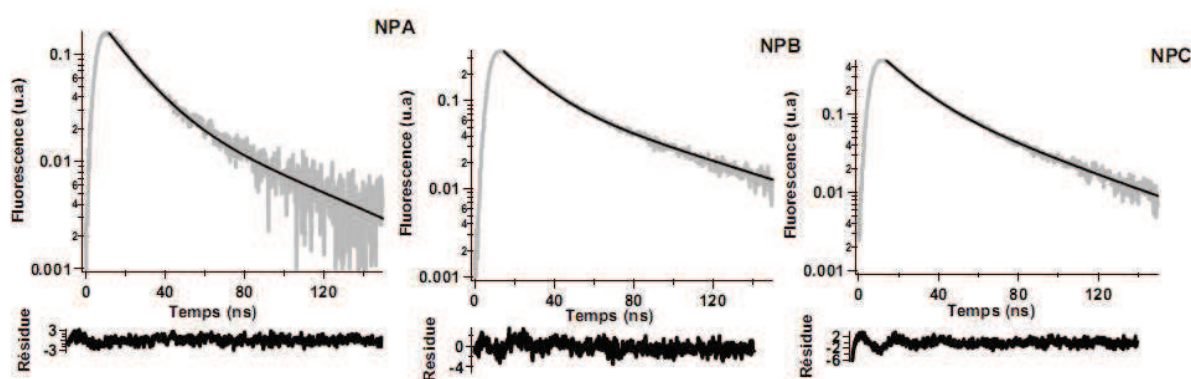


Figure 5-25. Evolution des déclin de fluorescence de la bande NPX-3 avec l'ajout de tétrazine en surface des nanoparticules ( $\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{émi} = 565 \text{ nm}$ )

Système	$\tau_1$ (ns)	$A_1$	$A_1$ (%)	$f_1$ (%)	$\tau_2$ (ns)	$a_2$	$A_2$ (%)	$f_2$ (%)	$\langle \tau \rangle$ (ns)
NPA-3	15,78	0,13	81,3	50,9	66,15	0,03	18,7	49,1	25,20
NPB-3	15,78	0,26	71,4	37,3	66,15	0,11	28,6	62,7	30,21
NPC-3	14,90	0,32	66,5	39,0	46,26	0,16	33,5	61,0	25,39

Figure 5-26. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclin de fluorescence des bandes NPA-3, NPB-3 et NPC-3

La première observation concerne les temps de vie moyens de fluorescence de la tétrazine. Ceux-ci varient peu tout au long du greffage. Une comparaison avec les temps de vie de fluorescence de la tétrazine à la surface de la silice nue démontre que la co-fonctionnalisation induit une augmentation notable de la durée de vie de la fluorescence de la tétrazine. En effet, alors que le monomère court montre un temps de vie moyen de 4,83 ns à la surface de la silice (chapitre 4), la même molécule possède un temps de vie cinq fois plus long lorsque la nanoparticule est bi-fonctionnalisée. Ainsi, la

présence des naphthalimides induit la diminution drastique des interactions inter-tétrazines et améliore les caractéristiques dynamiques de l'émission de fluorescence.

Afin de confirmer l'occurrence du phénomène de transfert d'énergie, il est nécessaire de détecter un temps de montée de fluorescence. Pour cela, il est nécessaire de modifier les paramètres d'acquisition des déclin de fluorescence. Lorsque les nanoparticules sont stimulées à 330 nm, la tétrazine est excitée directement et via le transfert d'énergie. Ainsi, le temps de montée de fluorescence, typiquement très court, est noyé dans le déclin long de la tétrazine et donc difficilement détectable.

Une suspension de nanoparticules **NPB** est excitée à 360 nm (donneur seul) et l'émission de fluorescence est enregistrée à 600 nm. De ce fait, la fluorescence de la tétrazine n'est induite que par le transfert d'énergie et le signal obtenu n'est pas perturbé par un éventuel résidu de fluorescence de l'excimère. De plus, la fenêtre d'acquisition est bornée aux 25 premières nanosecondes afin d'obtenir la meilleure précision sur les temps courts.

Avec ces paramètres, il est possible d'enregistrer un temps de montée de fluorescence. Comme suspecté, ce temps de montée est très court, 0,53 ns, comparé aux temps de vie de la tétrazine (**Figure 5-27.**). Les temps longs obtenus au cours de cette expérience sont différents de ceux précédemment mesurés. Ce phénomène s'explique par la fenêtre d'acquisition plus courte qui induit une incertitude sur les temps de vie longs.

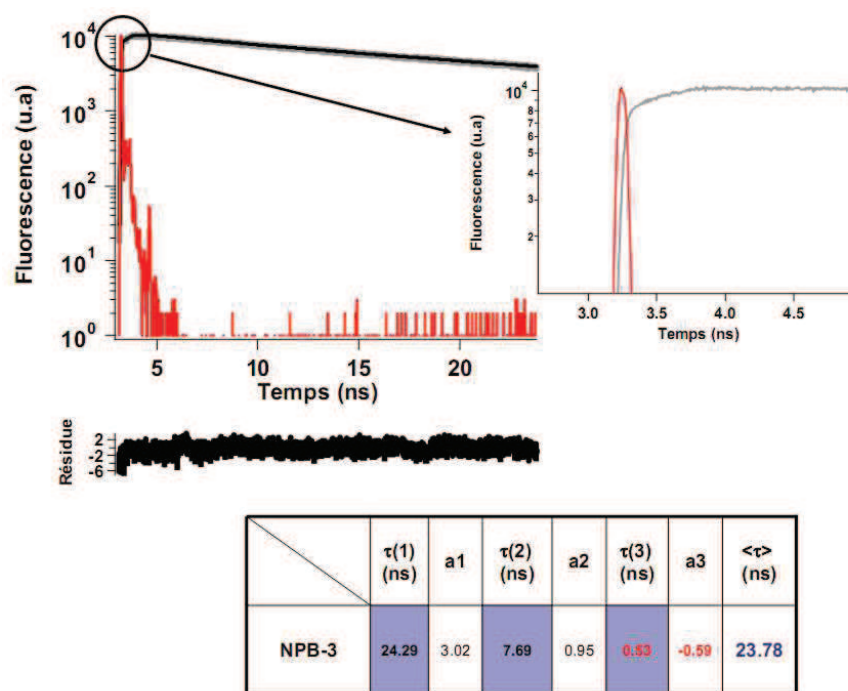


Figure 5-27. (Haut) Déclin de fluorescence d'une suspension de NPB ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{emi} = 600 \text{ nm}$ ).

(Bas) Temps de vie de fluorescence de NPB obtenus au cours de l'expérience

Cette partie a montré les différentes étapes de préparation de nanoparticules de silice fonctionnalisées par un cœur riche en naphthalimide et une surface dopée en tétrazine. La méthode de fabrication choisie induit une forte concentration en naphthalimide, favorisant ainsi la formation d'un cœur excimérique. Ces objets présentent alors trois bandes d'émission de fluorescence stimulables par une seule longueur d'onde. Un transfert d'énergie partiel entre l'excimère et la tétrazine permet alors d'améliorer les propriétés de brillance des tétrazines. De plus, la co-fonctionnalisation permet d'écranter les tétrazines et de diminuer les interactions inter-tétrazines néfastes.

L'addition des trois contributions émissives, à savoir celle des naphthalimides non appariés ( $\lambda_{\text{émi}}=390$  nm), celle de l'excimère ( $\lambda_{\text{émi}}=472$  nm) et celle de la tétrazine ( $\lambda_{\text{émi}}=565$  nm), permet l'émission d'une lumière d'apparence blanche. Afin de caractériser la couleur de l'émission ainsi détectée, des expériences de colorimétrie sont décrites dans la partie suivante.

## 3-Emission de fluorescence blanche : un cas rare de nanoparticules émissives

### 3-1. Contexte

De nombreuses études se sont focalisées sur la fabrication de matériaux organiques émissifs durant les dernières décennies, notamment pour de nombreuses applications dans les domaines des dispositifs d'affichage et des sources de lumière<sup>196,197</sup>. Cependant, la plupart des fluorophores étudiés montrent une unique longueur d'onde d'émission de fluorescence. Ainsi, afin de moduler la couleur d'émission de fluorescence d'un matériau, il est nécessaire de mélanger plusieurs fluorophores dont les contributions d'émission pourront s'additionner, aboutissant alors à la couleur de fluorescence voulue<sup>198</sup>. En particulier, la fabrication de matériaux présentant une émission de fluorescence blanche est très difficile à mettre en œuvre<sup>199</sup>. En effet, elle nécessite le mélange de trois fluorophores ayant une fluorescence bleue, verte et rouge ou de deux fluorophores émettant dans le bleu et le jaune<sup>200</sup>. La difficulté réside ici dans le contrôle des mélanges de fluorophores : si une couleur est prédominante, l'émission finale ne sera pas satisfaisante.

Les nanoparticules de silice dopées par plusieurs fluorophores sont alors une alternative crédible pour la production de nouvelles sources de fluorescence blanche puisque des systèmes présentant plusieurs bandes d'émission de fluorescence et stimulables par une seule longueur d'onde sont accessibles<sup>201</sup>.

Cette partie aborde donc les moyens de caractériser la couleur d'émission de fluorescence et notamment le cahier des charges pour une émission de fluorescence blanche. Dans un second temps, des exemples bibliographiques montreront les différentes stratégies pour la fabrication de tels matériaux. Enfin, les caractéristiques colorimétriques des nanoparticules cœur naphthalimide – coquille tétrazine seront étudiées.

<sup>196</sup> Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750-753.

<sup>197</sup> Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied. Physcal. Letters*. **1987**, *51*, 913-915.

<sup>198</sup> Hebner, T. R.; Sturm, J. C. *Applied. Physcal. Letters*. **1998**, *73*, 1775-1777.

<sup>199</sup> Shiraishi, Y.; Ichimura, C.; Sumiya, S.; Hirai, T. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 8324-8332.

<sup>200</sup> Melucci, M.; Zambianchi, M.; Barbarella, G.; Manet, I.; Montalti, M.; Bonacchi, S.; Rampazzo, E.; Rambaldi, D. C.; Zattoni, A.; Reschiglian, P. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*.

<sup>201</sup> Gao, D.; Wang, Z.; Liu, B.; Ni, L.; Wu, M.; Zhang, Z. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 8545-8553.

### 3-2. La lumière blanche selon la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)

Afin de caractériser la couleur, la norme CIE 1931 est la plus répandue. L'objectif ici n'est pas de détailler rigoureusement le modèle mathématique impliqué, mais de présenter brièvement la méthode de construction d'un tel diagramme de colorimétrie.

La norme CIE 1931 s'appuie majoritairement sur les travaux précurseurs de Guild<sup>202</sup>. Ces travaux consistent en la comparaison de deux couleurs. La première est issue d'une source référence monochromatique pure et est comparée à un mélange de deux sources primaires rouge, verte ou bleue. L'expérience est alors renouvelée 152 fois avec un intervalle de cinq nanomètres pour la longueur d'onde de référence.

Ainsi sont obtenues les fonctions colorimétriques<sup>203</sup>  $\bar{x}$  (contribution du rouge),  $\bar{y}$  (contribution du vert) et  $\bar{z}$  (contribution du bleu) représentées sur la figure suivante (**Figure 5-28**).

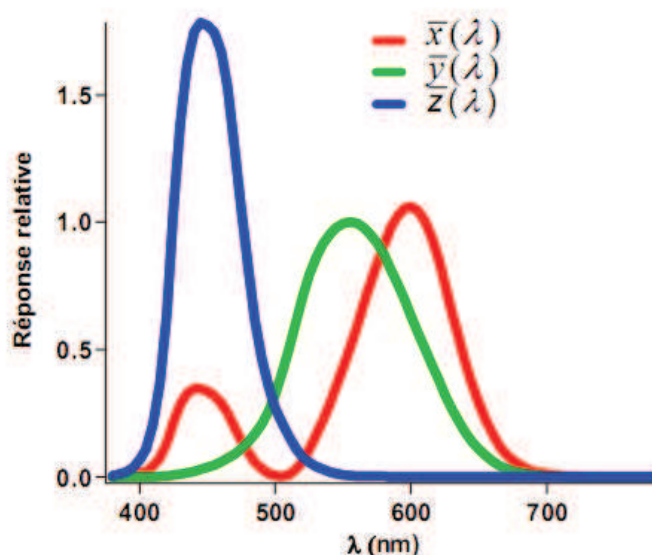


Figure 5-28. Fonctions colorimétriques de la CIE représentant des contributions rouge ( $\bar{x}$ ), verte ( $\bar{y}$ ) et bleue ( $\bar{z}$ )

Le diagramme CIE 1931 est alors construit avec ces fonctions colorimétriques en utilisant le système d'équation suivant (Equation 4) :

<sup>202</sup> Guild, J. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Containing Papers of a Biological Character* **1931**, 108, 576-576.

<sup>203</sup> The CIE Colour Space, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>.

$$\begin{aligned}
 X &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\
 Y &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\
 Z &= \int_0^{\infty} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4}$$

Ces valeurs représentent le recouvrement spectral entre le spectre de fluorescence à caractériser  $I(\lambda)$  et les fonctions colorimétriques  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$  et  $\bar{z}$ . Les valeurs obtenues doivent être ensuite normalisées pour aboutir aux coordonnées chromatiques x, y et z désirées (Equation 5).

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\
 y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\
 z &= \frac{Z}{X + Y + Z}
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 5}$$

La condition de normalisation facilite la caractérisation de la couleur. En effet, seules deux coordonnées sont nécessaires pour pleinement caractériser une couleur. Le diagramme CIE se présente alors sous sa forme finale (**Figure 5-29**).

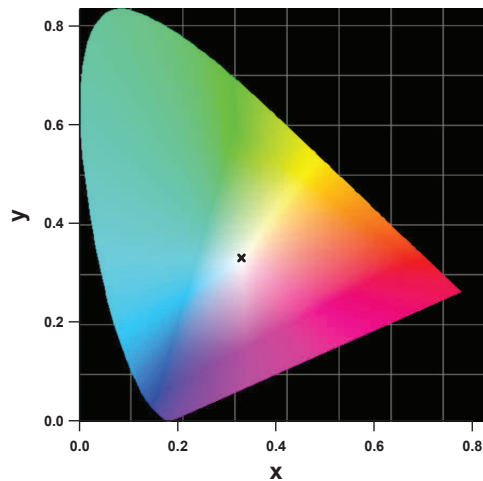


Figure 5-29. Diagramme CIE 1931

La norme CIE 1931 définit la couleur blanche avec des contributions égales des fonctions chromatiques, à savoir  $x = y = z = 0.33$ .

### 3-3. Précédents bibliographiques

La préparation de matériaux émettant une fluorescence blanche nécessite une émission de lumière simultanée des trois couleurs primaires (rouge, vert et bleu) ou de deux couleurs complémentaires (orange et bleu par exemple). Cependant, lorsque deux fluorophores sont mélangés, il existe une probabilité pour que des phénomènes photophysiques perturbent leurs émissions respectives (transfert d'énergie, agrégation, ...). Ainsi, la difficulté majeure dans ce type de matériaux est de contrôler scrupuleusement ces éventuels transferts d'énergie mais aussi la concentration de chaque fluorophore en termes de ratios radiatifs<sup>204</sup>.

La figure suivante (**Figure 5-30.**) regroupe les approches majeures employées pour la réalisation de matériaux présentant une fluorescence blanche. Dans le cas idéal de la molécule unique, l'émission blanche peut provenir de la fluorescence intrinsèque du fluorophore et d'une bande d'émission supplémentaire issue de phénomènes photophysiques intermoléculaires tels que la formation d'excimères ou d'agrégats fluorescents. Dans ce cas précis, l'observation de fluorescence blanche peut être dépendante de la concentration en fluorophore (cas 1a). Les systèmes constitués de deux fluorophores liés peuvent aussi présenter une émission de fluorescence blanche à la condition qu'aucun transfert d'énergie ne perturbe les émissions respectives (cas 1b).

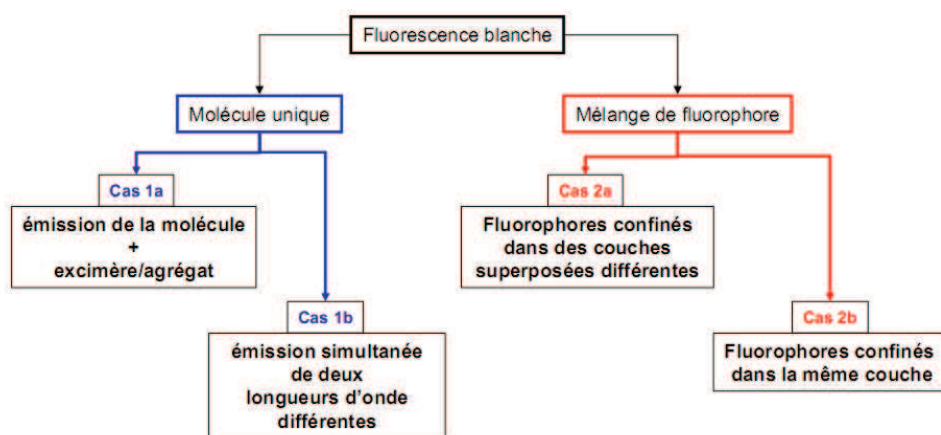


Figure 5-30. Approches référencées dans la littérature pour la fabrication de matériaux émettant une fluorescence blanche<sup>204</sup>

Dans le cas de plusieurs fluorophores émettant simultanément, ils peuvent être séparés physiquement dans diverses couches. Ainsi, toute communication inter-fluorophores est impossible.

<sup>204</sup> Farinola, G. M.; Ragni, R. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3467-3482.

En 2011, Liu *et al.*<sup>205</sup> présentent une méthode de production de fluorescence blanche basée sur l'agrégation photo-induite de molécules de rhodamine (RhB). En solution, le fluorophore présente une émission de fluorescence jaune majoritaire ( $\lambda_{em}=575$  nm dans le THF) et une bande minoritaire ( $\lambda_{em}=475$  nm). Sous irradiation UV ( $\lambda_{irr}=365$  nm), un phénomène d'agrégation induit la formation de nanoparticules modifiant drastiquement les propriétés d'émission du système (**Figure 5-31**). Ainsi, la bande de fluorescence jaune diminue, induisant un équilibre dans les bandes de fluorescence du système jusqu'à obtenir une émission de fluorescence blanche. L'intérêt de cette méthode réside dans la réversibilité du système : lorsque l'irradiation est stoppée, le système retourne à sa couleur initiale après 20 minutes. Cependant, ce phénomène présenté comme un avantage peut aussi être considéré comme une instabilité du système. De plus, cette étude souffre du manque d'études colorimétriques.

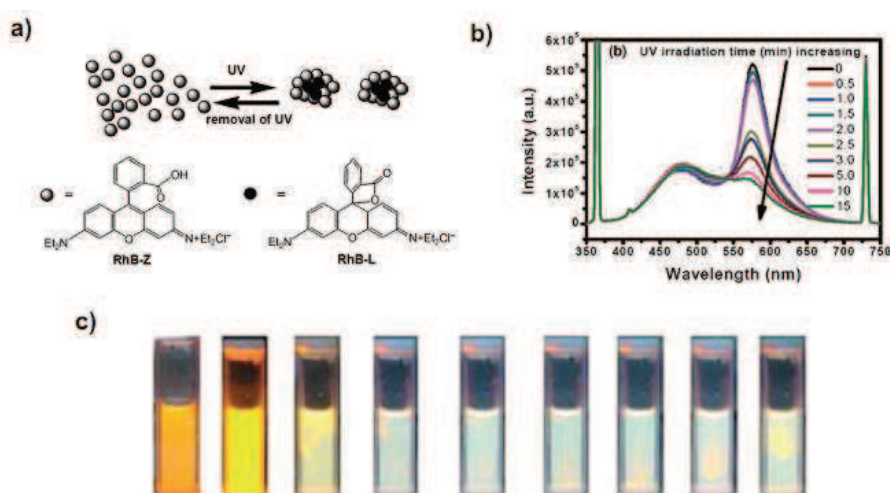


Figure 5-31. a) Agrégation photo-induite de la molécule de rhodamine ; b) Modification du spectre d'émission avec l'irradiation UV ( $\lambda_{irr}=365$  nm) ; c) Photographie d'échantillons de rhodamine au cours de l'irradiation<sup>205</sup>

Le cas référence de la molécule unique présentant une émission de fluorescence blanche est présenté par Park *et al.*<sup>206</sup>. La dyade présentée est composée de deux fluorophores connectés par un lien éther : le premier fluorophore émet dans le bleu (HPI,  $\lambda_{em1}= 470$  nm) tandis que le second émet dans le jaune (HPNI,  $\lambda_{em1}= 570$  nm) (**Figure 5-32**).

<sup>205</sup> Hsu, C.-Y.; Liu, Y.-L. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 5522-5525.

<sup>206</sup> Park, S.; Kwon, J. E.; Kim, S. H.; Seo, J.; Chung, K.; Park, S.-Y.; Jang, D.-J.; Medina, B. M.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14043-14049.



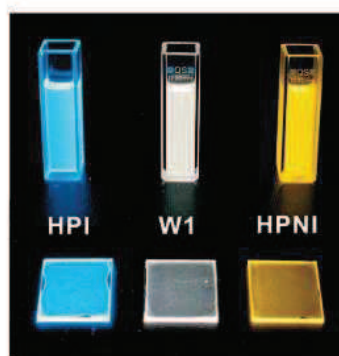
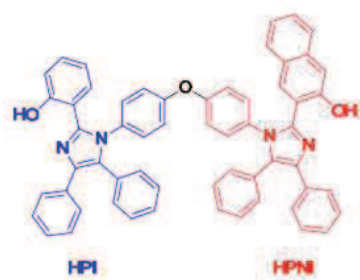


Figure 5-32. (A gauche) Structure de la dyade (W1) ; (A droite) Emissions de fluorescence des fluorophores (HPI et HPNI) constitutifs de la dyade prises séparément et au sein de W1<sup>206</sup>

La molécule n'est pas plane et par conséquent ne peut pas former d'excimères à l'état solide. De plus, aucun transfert d'énergie n'est possible du fait du choix judicieux des unités impliquées dans la dyade : les deux fluorophores choisis absorbent dans la même gamme de longueurs d'onde et ne présentent pas de recouvrement spectral entre leurs spectres d'émission et d'absorption. Enfin, l'intérêt majeur de cette étude est que la couleur de fluorescence apparente n'est pas fonction de la concentration et que la molécule est photostable. L'étude colorimétrique du système aboutit à des coordonnées chromatiques très proches du blanc parfait :  $x = 0,33$  ;  $y = 0,37$ .

L'approche utilisant plusieurs fluorophores émettant simultanément est très souvent utilisée pour la fabrication de diodes électroluminescentes (OLED)<sup>207</sup>. Ainsi, Wong présente un système utilisant deux complexes d'iridium émettant dans le bleu (FIrpic,  $\lambda_{ém}=472, 496$  nm)) et dans le orange (IrL3,  $\lambda_{ém}=560$  nm)<sup>208</sup> (**Figure 5-33**). Ces deux colorants sont introduits à des concentrations appropriées dans deux matrices distinctes favorisant le transport de trous et incorporés dans un système multicouches. L'application d'une tension électrique induit l'émission de fluorescence simultanée des deux couches dopées par les complexes d'iridium : le résultat global est une émission blanche provenant de la combinaison des contributions orange et bleue.

<sup>207</sup> D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1585-1595.

<sup>208</sup> Yu, X.-M.; Kwok, H.-S.; Wong, W.-Y.; Zhou, G.-J. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5097-5103.

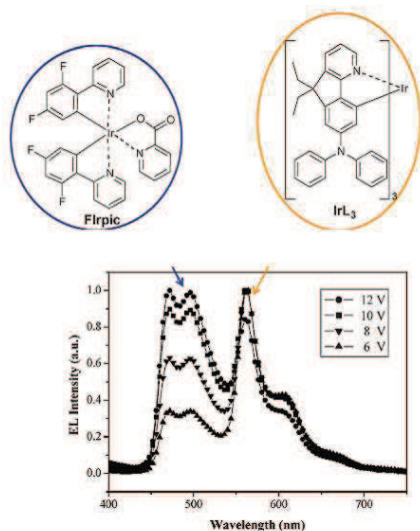


Figure 5-33. (En haut) Structure des deux complexes d'iridium utilisés par Wong et al.<sup>208</sup> pour la fabrication d'une OLED présentant une fluorescence blanche. (En bas) Modification du spectre d'émission avec la tension appliquée au système

L'étude colorimétrique aboutit aux coordonnées chromatiques se rapprochant du blanc ( $x = 0.31$  ;  $y = 0.41$ ) avec un potentiel appliqué de 10 V. L'inconvénient de ce type de matériaux est le contrôle des concentrations de chaque dopant pour obtenir une émission équilibrée entre les deux dopants.

Enfin, le dernier exemple portera sur le mélange de plusieurs fluorophores dans la même matrice pour obtenir une émission de fluorescence blanche. Très récemment, l'équipe de Nakanishi démontre qu'il est possible de mélanger un complexe d'aluminium ( $\text{Alq}_3$ ) avec un colorant aromatique (rubrène) dans une matrice liquide à base d'oligomère de para-phénylène-vinylène (OPV) afin d'obtenir une fluorescence blanche<sup>209</sup> (**Figure 5-34**). L'introduction de longues chaînes alkyles sur les oligomères de la matrice modifie le comportement du colorant en phase gel et inhibe toute interaction  $\pi$ - $\pi$  entre les molécules d'OPV. Dès lors, l'émission de fluorescence des dopants, stimulables dans l'UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ), n'est pas perturbée par la formation d'excimères et d'agrégats. Ainsi, la matrice et les dopants émettent leur fluorescence indépendamment de leurs voisins et le système présente une fluorescence blanche ( $x = 0.33$  ;  $y = 0.35$ ). Dans ce cas, le contrôle des ratios de chaque dopant est encore une fois crucial.

<sup>209</sup> Santhosh Babu, S.; Aimi, J.; Ozawa, H.; Shirahata, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Ajayaghosh, A.; Möhwald, H.; Nakanishi, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 3391-3395.

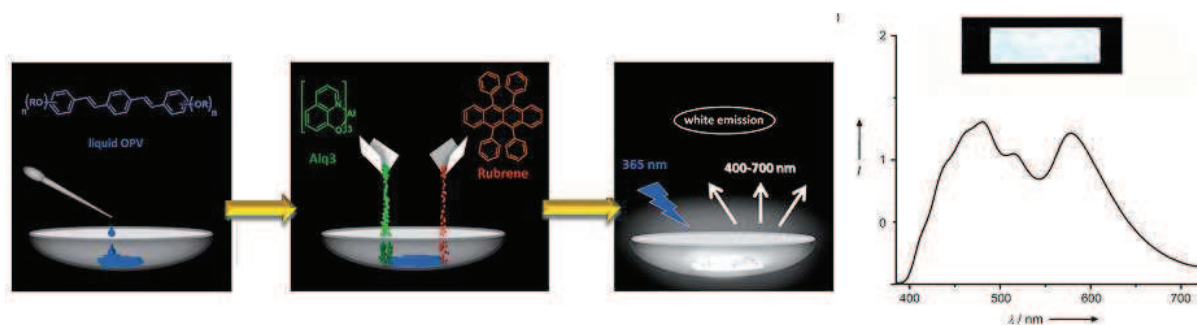


Figure 5-34. (A gauche) Principe de la méthode de Nakanishi pour la formation d'un gel émettant une lumière blanche. (A droite) Spectre d'émission du système présenté ( $\lambda_{exc} = 360 \text{ nm}$ )<sup>209</sup>

Les quatre exemples présentés ici sont représentatifs des méthodes employées pour la préparation de matériaux présentant une émission de fluorescence blanche. Le spectre d'émission présenté dans le dernier exemple n'est pas sans rappeler les spectres d'émissions de fluorescence des nanoparticules de silice dopées naphthalimide-tétrazine. Ainsi, la partie suivante se penchera sur l'étude colorimétrique des nanoparticules de silice bichromophoriques.

### 3-4. Etude colorimétrique du système bichromophorique naphthalimide-tétrazine

Sous irradiation UV ( $\lambda_{exc}=365 \text{ nm}$ , lampe à main), les nanoparticules de silice co-greffées présentent une fluorescence blanche en apparence (**Figure 5-35**). La tétrazine en solution montre une fluorescence de couleur jaune intense ( $x = 0.47$ ;  $y = 0.52$ ) localisée sur le bord extérieur du diagramme CIE 1931 (**Figure 5-36**). A l'inverse, la suspension de nanoparticules NPO émet une fluorescence bleu-verte ( $x = 0.16$ ;  $y = 0.19$ ) présente à l'opposée de la tétrazine. Ainsi, au cours du processus de formation du système co-fonctionnalisé, la couleur d'émission de fluorescence se déplace vers le centre du diagramme.

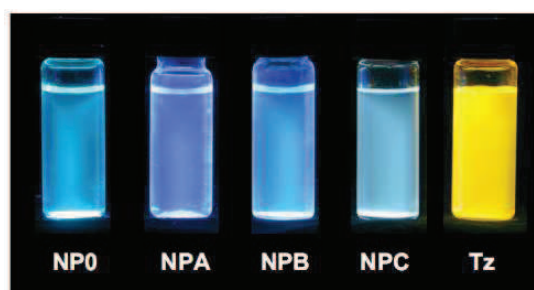


Figure 5-35. Suspensions de nanoparticules NPO, NPA, NPB, NPC et tétrazine ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ )

Alors que NPA reste dans la région bleue du diagramme CIE ( $x = 0.20$  ;  $y = 0.24$ ), NPB se rapproche de la région blanche ( $x = 0.27$  ;  $y = 0.29$ ) et NPC montre des caractéristiques colorimétriques proches du blanc parfait ( $x = 0.29$  ;  $y = 0.32$ ).

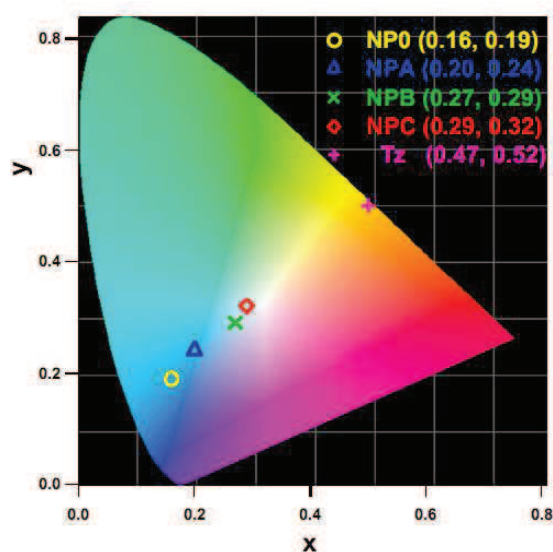


Figure 5-36. Diagramme CIE 1931 correspondant aux suspensions NPO, NPA, NPB, NPC et à la tétrazine libre en solution

Ce résultat spectaculaire doit s'ajouter aux rares cas de fluorescence blanche de nanoparticules dopées par des fluorophores<sup>200, 210, 211</sup>.

### 3-5. Conclusion et perspectives.

Dans ce chapitre il a été démontré la faisabilité de la co-fonctionnalisation de nanoparticules de silice par un dérivé de naphthalimide et de tétrazine. Les conditions expérimentales utilisées induisent une forte concentration en naphthalimide au cœur de la silice favorisant la formation d'un excimère très émissif. Lorsque la tétrazine est greffée en surface de ces nouvelles nanoparticules, un transfert d'énergie partiel est possible grâce au fort recouvrement spectral entre l'émission de l'excimère (donneur) et l'absorption de la tétrazine (accepteur). Le système dans son ensemble présente alors trois bandes de fluorescence induites par les molécules de naphthalimide libres ne formant pas d'excimères ( $\lambda_{\text{ém}} = 390$  nm), l'excimère très émissif ( $\lambda_{\text{ém}} = 470$  nm) et la tétrazine ( $\lambda_{\text{ém}} = 565$  nm). Ces

<sup>210</sup> Hsu, C.-Y.; Liu, Y.-L. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 350, 75-82.

<sup>211</sup> Zhang, D.; Tang, D.; Wang, X.; Qiao, Z.-a.; Li, Y.; Liu, Y.; Huo, Q. *Dalton Transactions* **2011**, 40.

trois fluorescences sont stimulables sous irradiation UV ( $\lambda_{exc} = 330$  nm) et la fluorescence globale du système est blanche ( $x = 0.29$  ;  $y = 0.32$ ).

La répartition spatiale des fluorophores montre ici toute son importance sur les propriétés d'émission de fluorescence. Des essais préliminaires montrent en effet que lorsque les naphthalimides et les tétrazines sont greffées à la surface de nanoparticules préformées, les phénomènes photophysiques sont radicalement différents. En effet, la bande excimérique est alors beaucoup moins intense et le transfert d'énergie apparaît plus efficace (disparition de la bande d'émission à 390 nm) (**Figure 5-37**).

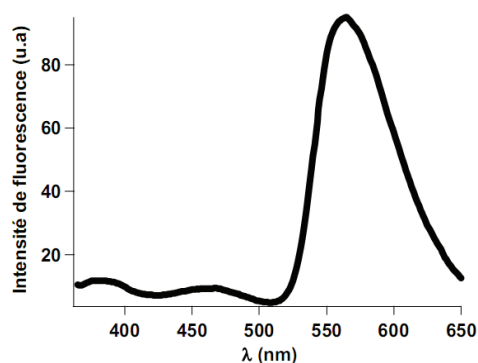


Figure 5-37. Emission de fluorescence d'une suspension de nanoparticules co-greffées naphthalimide-tétrazine en surface ( $\lambda_{exc} = 355$  nm)

L'émission de la tétrazine est ici prépondérante. Des expériences de fluorescence résolue en temps permettraient de caractériser le phénomène de transfert d'énergie ici induit entre la naphthalimide et la tétrazine. Enfin, il serait intéressant d'étudier l'influence de polluants riches en électrons sur le système cœur-coquille. L'occurrence d'un transfert d'électron photo-induit entre le polluant et la tétrazine pourrait provoquer une modification de la couleur d'émission de fluorescence du blanc vers le bleu-vert du fait de « l'indisponibilité » de la tétrazine comme accepteur dans les phénomènes de transferts d'énergie décrits tout au long de ce chapitre.

## Références Bibliographiques

- (182) Martin, E.; Weigand, R.; Pardo, A. *Journal of Luminescence* **1996**, *68*, 157-164.
- (183) Karamancheva, I.; Tadjer, A.; Philipova, T.; Madjarova, G.; Ivanova, C.; Grozeva, T. *Dyes and Pigments* **1998**, *36*, 273-285.
- (184) Grabchev, I.; Moneva, I.; Bojinov, V.; Guittonneau, S. *Journal of Materials Chemistry* **2000**, *10*, 1291-1296.
- (185) Xuhong, Q.; Zhenghua, Z.; Kongchang, C. *Dyes and Pigments* **1989**, *11*, 13-20.
- (186) Saha, S.; Samanta, A. *The Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 4763-4771.
- (187) Grabchev, I.; Meallier, P.; Konstantinova, T.; Popova, M. *Dyes and Pigments* **1995**, *28*, 41-46.
- (188) Grabchev, I.; Philipova, T.; Méallier, P.; Guittonneau, S. *Dyes and Pigments* **1996**, *31*, 31-34.
- (189) Ramachandram, B.; Saroja, G.; Sankaran, B.; Samanta, A. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 11824-11832.
- (190) Yoon, U. C.; Oh, S. W.; Lee, S. M.; Cho, S. J.; Gamlin, J.; Mariano, P. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 4411-4418.
- (191) Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Demeter, A.; Biczok, L.; Berges, T. *New Journal of Chemistry* **1996**, *20*, 1149-1158.
- (192) Abad, S.; Kluciar, M.; Miranda, M. A.; Pischel, U. *Journal of Organic Chemistry*. **2005**, *70*, 10565-10568.
- (193) Cho, D. W.; Fujitsuka, M.; Sugimoto, A.; Majima, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112*, 7208-7213.
- (194) Qing, Z.; Audebert, P.; Clavier, G.; Meallet-Renault, R.; Miomandre, F.; Tang, J. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 1678-1682.
- (195) Zhou, Q.; Audebert, P.; Clavier, G.; Méallet-Renault, R.; Miomandre, F.; Shaukat, Z.; Vu, T.-T.; Tang, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 21899-21906.
- (196) Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2000**, *403*, 750-753.
- (197) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Applied. Physical Letters* **1987**, *51*, 913-915.
- (198) Hebner, T. R.; Sturm, J. C. *Applied. Physical Letters* **1998**, *73*, 1775-1777.
- (199) Shiraishi, Y.; Ichimura, C.; Sumiya, S.; Hirai, T. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 8324-8332.

- (200) Melucci, M.; Zambianchi, M.; Barbarella, G.; Manet, I.; Montalti, M.; Bonacchi, S.; Rampazzo, E.; Rambaldi, D. C.; Zattoni, A.; Reschiglian, P. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*.
- (201) Gao, D.; Wang, Z.; Liu, B.; Ni, L.; Wu, M.; Zhang, Z. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 8545-8553.
- (202) Guild, J. *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Containing Papers of a Biological Character* **1931**, *108*, 576-576.
- (203) The CIE Colour Space, <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/vision/cie.html>.
- (204) Farinola, G. M.; Ragni, R. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3467-3482.
- (205) Hsu, C.-Y.; Liu, Y.-L. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 5522-5525.
- (206) Park, S.; Kwon, J. E.; Kim, S. H.; Seo, J.; Chung, K.; Park, S.-Y.; Jang, D.-J.; Medina, B. M.; Gierschner, J.; Park, S. Y. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14043-14049.
- (207) D'Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1585-1595.
- (208) Yu, X.-M.; Kwok, H.-S.; Wong, W.-Y.; Zhou, G.-J. *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5097-5103.
- (209) Santhosh Babu, S.; Aimi, J.; Ozawa, H.; Shirahata, N.; Saeki, A.; Seki, S.; Ajayaghosh, A.; Möhwald, H.; Nakanishi, T. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 3391-3395.
- (210) Hsu, C.-Y.; Liu, Y.-L. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, *350*, 75-82.
- (211) Zhang, D.; Tang, D.; Wang, X.; Qiao, Z.-a.; Li, Y.; Liu, Y.; Huo, Q. *Dalton Transactions* **2011**, *40*.

## Liste des figures

Figure 5-1. Structure de la molécule de naphthalimide et possibilités de substitution .....	171
Figure 5-2. Mise en évidence de la formation d'excimères entre deux naphthalimides liés de manière covalente <sup>192</sup> .....	172
Figure 5-3. Synthèse en deux étapes de la dyade naphthalimide-tétrazine, NITZ.....	173
Figure 5-4. Recouvrement spectral entre le spectre d'émission du naphthalimide (bleu) et le spectre d'absorption de la tétrazine (pointillés orange) .....	174
Figure 5-5. Emission de fluorescence d'une solution de chloroalkoxy tétrazine (à gauche) et d'une solution de NITZ (à droite) à la même concentration (5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ) dans le dichlorométhane ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ , lampe à main UV) .....	175
Figure 5-6. Synthèse organique de la naphthalimide fonctionnalisée par la triéthoxysilane ( <b>Napht</b> )..	176
Figure 5-7. (A gauche) Spectres d'absorption UV-vis et de fluorescence de Napht dans $\text{CH}_3\text{CN}$ ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ). (A droite) Déclin de fluorescence de Napht dans $\text{CH}_3\text{CN}$ ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{émi}} = 377 \text{ nm}$ ).....	177
Figure 5-8. (A gauche) Distribution de taille des nanoparticules NPO mesurée par DLS. (A droite) Superposition des spectres d'émission de fluorescence de Napht (traits pointillés) et NPO (trait plein) dans l'acétonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ). Les spectres de fluorescence sont normalisés par rapport à la première bande d'émission de fluorescence.....	178
Figure 5-9. Superposition du spectre d'absorption de Napht (traits pointillés) et du spectre d'excitation d'une suspension de NPO ( $\lambda_{\text{émi}} = 472 \text{ nm}$ ) dans l'acétonitrile.....	179
Figure 5-10. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPO-1 (bas-gauche) et NPO-2 (bas-droite).....	180
Figure 5-11. Représentation schématique de la répartition spatiale des fluorophores au sein de la nanoparticule de silice NPO.....	182
Figure 5-12. Distribution des tailles de nanoparticules au cours de la réaction de post-greffage : a) NPA, b) NPB et c) NPC .....	183
Figure 5-13. Thermogramme pour les échantillons NPO (a), NPA (b), NPB (c) et NPC (d) (traits continus), le programme de température est indiqué à titre informatif en pointillés .....	184
Figure 5-14. Taux de dopage mesurés pour les quatre systèmes étudiés.....	184
Figure 5-15. Spectre d'émission de fluorescence de NPA, NPB et NPC dans l'acétonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ) .....	185
Figure 5-16. (A gauche) Correspondance spectrale entre NPB, Napht et le monomère court ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ ) ; (A droite) Recouvrement spectral entre le spectre d'émission de NPO (en noir) et l'absorption de la tétrazine (en orange).....	186
Figure 5-17. Emission de fluorescence de NPC dans l'acétonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$ ) et spectre d'absorption UV-vis du monomère court correspondant.....	186
Figure 5-18. Rendements quantiques de fluorescence de la bande excimérique et efficacités de transferts d'énergie respectifs pour les systèmes NPA, NPB et NPC .....	187
Figure 5-19. Représentation schématique de la répartition spatiale des fluorophores au sein de la nanoparticule de silice NPB .....	188
Figure 5-20. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1 .....	189
Figure 5-21. Déclins de fluorescence des systèmes NPO-1, NPA-1, NPB-1 et NPC-1 dans l'acétonitrile ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{émi}} = 390 \text{ nm}$ ).....	190
Figure 5-22. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPO-2, NPA-2, NPB-2 et NPC-2 .....	190
Figure 5-23. Evolution des déclins de fluorescence de la bande NPX-2 avec l'ajout de tétrazine en surface des nanoparticules ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{émi}} = 472 \text{ nm}$ ).....	191
Figure 5-24. Temps de vie moyens de fluorescence de la bande excimérique et efficacités de transfert d'énergie respectifs pour les systèmes NPA, NPB et NPC .....	191
Figure 5-25. Evolution des déclins de fluorescence de la bande NPX-3 avec l'ajout de tétrazine en surface des nanoparticules ( $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{émi}} = 565 \text{ nm}$ ).....	192
Figure 5-26. Tableau récapitulatif des caractéristiques de modélisation des déclins de fluorescence des bandes NPA-3, NPB-3 et NPC-3 .....	192
Figure 5-27. (Haut) Déclin de fluorescence d'une suspension de NPB ( $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ , $\lambda_{\text{émi}} = 600 \text{ nm}$ ). (Bas) Temps de vie de fluorescence de NPB obtenus au cours de l'expérience.....	193



Figure 5-28. Fonctions colorimétriques de la CIE représentant des contributions rouge ( $\bar{x}$ ), verte ( $\bar{y}$ ) et bleue ( $\bar{z}$ ) .....	196
Figure 5-29. Diagramme CIE 1931 .....	197
Figure 5-30. Approches référencées dans la littérature pour la fabrication de matériaux émettant une fluorescence blanche <sup>204</sup> .....	198
Figure 5-31. a) Agrégation photo-induite de la molécule de rhodamine ; b) Modification du spectre d'émission avec l'irradiation UV ( $\lambda_{irr}=365$ nm) ; c) Photographie d'échantillons de rhodamine au cours de l'irradiation <sup>205</sup> .....	199
Figure 5-32. (A gauche) Structure de la dyade (W1) ; (A droite) Emissions de fluorescence des fluorophores (HPI et HPNI) constitutifs de la dyade prises séparément et au sein de W1 <sup>206</sup> .....	200
Figure 5-33. (En haut) Structure des deux complexes d'iridium utilisés par Wong et al. <sup>208</sup> pour la fabrication d'une OLED présentant une fluorescence blanche. (En bas) Modification du spectre d'émission avec la tension appliquée au système .....	201
Figure 5-35. Suspensions de nanoparticules NPO, NPA, NPB, NPC et tétrazine ( $\lambda_{exc} = 365$ nm) .....	202
Figure 5-36. Diagramme CIE 1931 correspondant aux suspensions NPO, NPA, NPB, NPC et à la tétrazine libre en solution .....	203
Figure 5-37. Emission de fluorescence d'une suspension de nanoparticules co-greffées naphthalimide-tétrazine en surface ( $\lambda_{exc} = 355$ nm) .....	204

## **Chapitre 6 :**

### **Architectures à base de polydiacétylène : vers de nouveaux matériaux intelligents**

---

## Introduction

Les polydiacétylènes (PDA) forment une famille de polymères conjugués aux propriétés singulières. La synthèse de tels polymères résulte de l'organisation supramoléculaire semi-cristalline ou cristalline de monomères diacétylènes (DA). Sous irradiation UV (ou rayons  $\gamma$ ), les monomères diacétyléniques auto-assemblés peuvent alors polymériser en phase solide sans ajouts de catalyseurs ou d'initiateurs. Cette polymérisation photo-induite requiert cependant une organisation spatiale stricte qui sera discutée au cours de ce chapitre. Les PDA possèdent une structure enyne, alternant les doubles et les triples liaisons carbone-carbone : cette structure conjuguée permet une délocalisation électronique tout au long de la structure.

Les propriétés remarquables des PDA résultent notamment de l'existence d'une transition de couleur détectable à l'œil nu : initialement de couleur bleue, les PDA deviennent rouges sous l'influence de stimuli extérieurs tels que des changements de pH, de température, de solvant ou l'existence de stress mécanique. De plus, la phase rouge est émissive et permet ainsi de nombreuses applications comme détecteurs fluorescents.

Dans ce chapitre seront présentées dans un premier temps les voies de synthèse majeures des monomères diacétyléniques, ainsi que les caractéristiques d'organisation spatiale requises pour la polymérisation photo-induite. Ensuite, l'origine de la transition chromatique sera discutée en précisant les propriétés spectroscopiques des PDA sous la forme bleue et la forme rouge. Enfin, diverses applications des matériaux à base de PDA seront détaillées.

## 1- Préparation de matériau polydiacétylène : une polymérisation topotactique

### 1-1. Le monomère diacétylène

Il existe deux voies de synthèse majeures pour les monomères DA. Le couplage de Glaser, permet la préparation de DA symétriques via l'homocouplage de deux alcynes terminaux sous catalyse basique<sup>212</sup>. Le désavantage intrinsèque de cette méthode réside dans l'impossibilité de préparer des substrats non-symétriques. L'alternative à cette voie de synthèse est le couplage de Cadiot-Chodkiewicz permettant le couplage entre un bromo-alcyne et un alcyne terminal, catalysé par un sel de cuivre<sup>213</sup>. Dès lors, la préparation de DA non-symétriques est possible dans des conditions de réaction douces (**Figure 6-1.**).

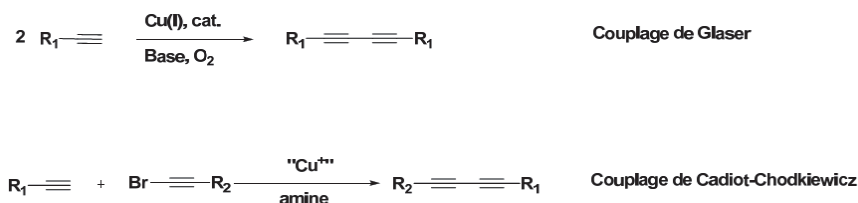


Figure 6-1. Couplage de Glaser et de Cadiot-Chodkiewicz : voies principales de synthèse des DA

Dans la suite du manuscrit, la méthode de synthèse utilisée sera le couplage de Cadiot-Chodkiewicz. Ainsi, les caractéristiques (mécanismes, conditions opératoires) du couplage de Glaser ne seront pas détaillées. Le mécanisme réactionnel du couplage de Cadiot-Chodkiewicz est semblable aux couplages assistés au palladium de type Sonogashira. Il implique une quantité catalytique de sel de cuivre qui permet la formation d'une liaison carbone sp<sup>1</sup>- sp<sup>1</sup> entre un alcyne terminal et un bromo-alcyne (**Figure 6-2.**). Deux types de sels de cuivre sont majoritairement utilisés dans la littérature : le chlorure de cuivre (CuCl) et l'iodure de cuivre (CuI) donnent tous deux de bons résultats. Au cours de la réaction, le Cu(I) est oxydé en Cu(II). Une faible quantité d'hydroxylamine est alors utilisée pour reformer l'espèce active Cu<sup>+</sup> *in situ*.

La réactivité des alcynes terminaux repose sur la formation d'un acétylure. En milieu faiblement basique, cet intermédiaire peut être formé sans ajout de base forte<sup>214</sup>. Cette étape est cinétiquement

<sup>212</sup> Glaser, C. *Chemische Berichte* **1869**, *2*, 422.

<sup>213</sup> Cadiot, P.; Chodkiewicz, W. In *Chemistry Of Acetylenes*, Viehe, H. G. Ed. 1969, p 597-647.

<sup>214</sup> Asano, Y.; Ito, H.; Hara, K.; Sawamura, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 5984-5996.

déterminante et le dérivé cuivreux est stable : sa formation peut donc se réaliser à température ambiante. Il existe de nombreux exemples de la littérature utilisant des alcynes aliphatiques<sup>215</sup>, aromatiques<sup>216</sup> et hydrophiles (alcools<sup>217</sup>, amides<sup>218</sup> ou acides carboxyliques<sup>219</sup>). Les dérivés bromo-alcynes sont les plus utilisés. En effet, les homologues chlorés sont trop peu réactifs tandis que les iodures sont trop oxydants vis-à-vis de l'ion cuivreux et favorisent l'homocouplage. La préparation des bromo-alcynes est largement décrite dans la littérature et peut se faire par l'action du dibrome dans l'eau en présence d'un excès de potasse<sup>220</sup> ou en présence de NBS dans l'acétone sous catalyse de nitrate d'argent<sup>221</sup>.

La réaction de Cadiot-Chodkiewicz peut être conduite dans de nombreux solvants comme le méthanol<sup>216</sup>, le DMF<sup>215</sup>, l'isopropylamine<sup>222</sup>, le dichlorométhane<sup>223</sup> ou la pyrrolidine<sup>222</sup>. Une bonne solubilité des composés acétyléniques est requise. De manière générale, l'ajout d'un excès d'amine aqueux est nécessaire : la réaction se déroule donc en milieu biphasique. L'intérêt de l'amine est double : elle piège l'acide hydrobromique formé au cours de la réaction et permet une meilleure complexation du sel de cuivre facilitant l'oxydation de l'intermédiaire acétylide.

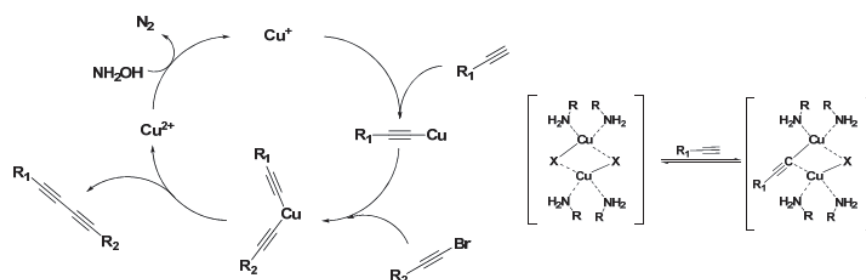


Figure 6-2. (A gauche) Mécanisme postulé du couplage de Cadiot-Chodkiewicz. (A droite)

Complexation de l'acétylide de cuivre par les molécules d'amines environnantes

- <sup>215</sup> Shi Shun, A. L. K.; Tykwinski, R. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1034-1057.
- <sup>216</sup> Witulski, B.; Schweikert, T.; Schollmeyer, D.; Nemkovich, N. A. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2953-2955.
- <sup>217</sup> Carpita, A.; Braconi, S.; Rossi, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2501-2508.
- <sup>218</sup> Bayer, A.; Maier, M. E. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6665-6677.
- <sup>219</sup> Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2632-2657.
- <sup>220</sup> Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741-11748.
- <sup>221</sup> Ouyang, X.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12400-12401.
- <sup>222</sup> Berná, J.; Goldup, S. M.; Lee, A.-L.; Leigh, D. A.; Symes, M. D.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4392-4396.
- <sup>223</sup> Cho, E. J.; Lee, D. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6692-6693.

L'usage d'une amine primaire est recommandé en comparaison d'une amine tertiaire trop encombrée qui pourrait ralentir la réaction, voire la stopper. Dans certains cas, l'usage d'amines « trop complexantes » comme l'éthanolamine ou l'hydrazine se traduit par des rendements de synthèse nuls. Ainsi, le couplage de Cadiot-Chodkiewicz permet la préparation de DA non symétriques avec une grande variété de groupes fonctionnels accessibles.

## 1-2. Une polymérisation en phase solide

En 1969, Wegner<sup>224</sup> démontre que le monomère 1,4-diacétylène peut polymériser en phase solide via une polymérisation topotactique. En effet, la polymérisation n'est possible que si l'organisation des monomères actifs correspond à la distance entre deux unités de répétition<sup>225</sup> du polymère (**Figure 6-3**). Dans de nombreux cas de polymérisation, l'organisation requise est atteinte de façon fortuite. Dès lors, l'étude de DA fonctionnalisés par des groupements structurants permettant l'organisation propice à la polymérisation, est devenue un axe de recherche très documenté<sup>226</sup>.

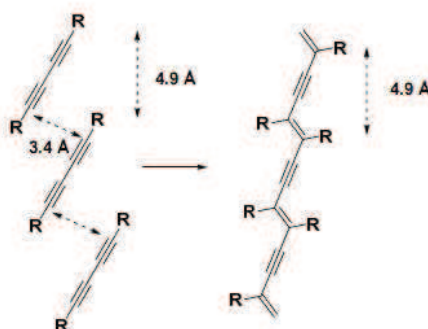


Figure 6-3. Organisation spatiale requise pour la polymérisation topochimique de DA

Les contraintes géométriques requises pour la polymérisation des DA ne sont compatibles qu'avec des milieux très ordonnés comme dans le cas d'une polymérisation en phase solide, en films de Langmuir ou en vésicules. Cependant, il est possible de favoriser la réaction de polymérisation en incorporant au squelette diacétylénique des groupes structurants. Ces groupes fonctionnels peuvent induire la formation de liaisons hydrogènes (fonctions amides ou urée par exemple), favoriser un empilement aromatique («  $\pi$  stacking ») ou provoquer des interactions de types électrostatiques inter-

<sup>224</sup> Wegner, G. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* **1969**, B 24, 824.

<sup>225</sup> Baughman, R. H. *Journal of Polymer Science* **1974**, 12, 1511-1535.

<sup>226</sup> Lauher, J. W.; Fowler, F. W.; Goroff, N. S. *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, 1215-1229.

chaines. Le choix des groupes structurants est donc ici crucial car il influera sur la morphologie de l'assemblage supramoléculaire et donc de la réussite ou de l'échec de la polymérisation. Dans cette partie, trois approches seront décrites. Chacune permettra de modifier la morphologie de l'assemblage moléculaire pour aboutir à des polymères PDA nanostructurés en une, deux ou trois dimensions.

### 1-3. Les polydiacétylènes unidimensionnels

Prédire la géométrie d'un assemblage de molécules est très difficile. Ainsi, la découverte de dérivés DA formant de manière préférentielle des nanostructures unidimensionnelles révèle bien souvent d'un coup de chance ! C'est ainsi que l'équipe dirigée par Russel découvre par hasard un système permettant la fabrication de nanotubes stables en milieux aqueux<sup>227</sup>. Pour ce faire, il prépare un DA comportant une queue hydrophobe (longue chaîne alkyle) et une tête polaire à base d'amine secondaire protonée (**Figure 6-4., DA1**). Sous irradiation UV, les monomères DA polymérisent avec les monomères adjacents et forment alors des nanotubes multicouches d'une épaisseur de 100 nm et d'une longueur de 1  $\mu\text{m}$ .

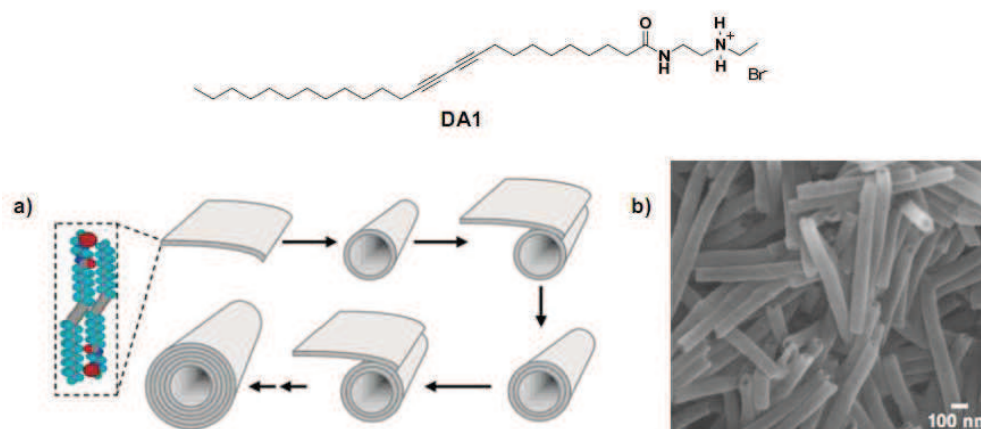


Figure 6-4. Formation spontanée de nanotubes grâce à la polymérisation de DA1, a) mécanisme de formation des nanotubes, b) cliché de microscopie électronique des nanotubes<sup>227</sup>

Ainsi, l'incorporation de groupes favorisant la formation de liaisons H permet l'organisation et la fabrication de fibres unidimensionnelles de PDA. L'incorporation d'un dérivé d'acide aminoisophtalique, donneur de liaisons H, sur le DA commercial PCDA (acide pentacosadiynoïque) permet la formation de nanofibres organiques (**Figure 6-5., DA2**). Dans ce cas précis, l'auto-organisation du

<sup>227</sup> Lee, S. B.; Koepsel, R.; Stolz, D. B.; Warriner, H. E.; Russell, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13400-13405.

système est induite par le refroidissement lent d'une solution de **DA2** dans l'éthanol suivi par une irradiation sous UV<sup>228</sup>. De la même manière, l'incorporation d'un groupement urée permet la formation de fortes liaisons H. L'organisation supramoléculaire pourra alors être favorisée dans le cas de la molécule **DA3**. Dès lors, la fabrication d'organogels à base de PDA est possible et montre des propriétés spectroscopiques intéressantes<sup>229</sup>, notamment des transitions colorimétriques réversibles, qui seront discutées dans la partie suivante.

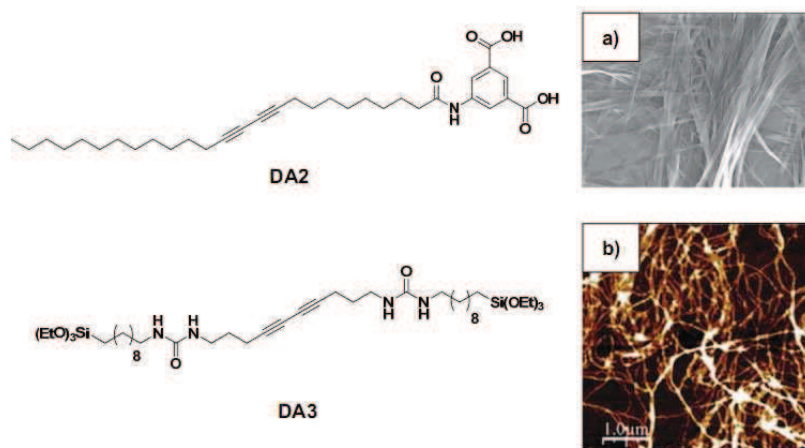


Figure 6-5. Formules et clichés de microscopie électronique relatifs aux molécules **DA2**<sup>228</sup> et **DA3**<sup>229</sup>

Le dernier exemple permet de démontrer que la fabrication de fibres unidimensionnelles de PDA est aussi possible en utilisant des dendrimères de DA. L'équipe de Kim parvient à préparer un dendrimère contenant 4 unités DA dans la même molécule (**Figure 6-6., DA4**). Ce faisant, il est possible de synthétiser des assemblages unidimensionnels lorsqu'un solvant organique comme le toluène est utilisé dans l'étape d'organisation de la supramolécule. De manière analogue, la même molécule s'organise sous forme de vésicule (organisation en 3D) lorsque le toluène est remplacé par l'eau<sup>230</sup>. Dans ce cas précis, la polymérisation topochemique se traduit par une stabilisation de l'édifice supramoléculaire et permet la préparation de nanostructures stables dont la forme peut être modulée en modifiant la nature du solvant.

<sup>228</sup> Lee, J. S.; Lee, S.; Kim, J. M. *Macromolecules. Research.* **2008**, *16*, 73-75.

<sup>229</sup> Dautel, O. J.; Robitzer, M.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16213-16223.

<sup>230</sup> Kim, C.; Lee, S. J.; Lee, I. H.; Kim, K. T.; Song, H. H.; Jeon, H.-J. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3638-3642.



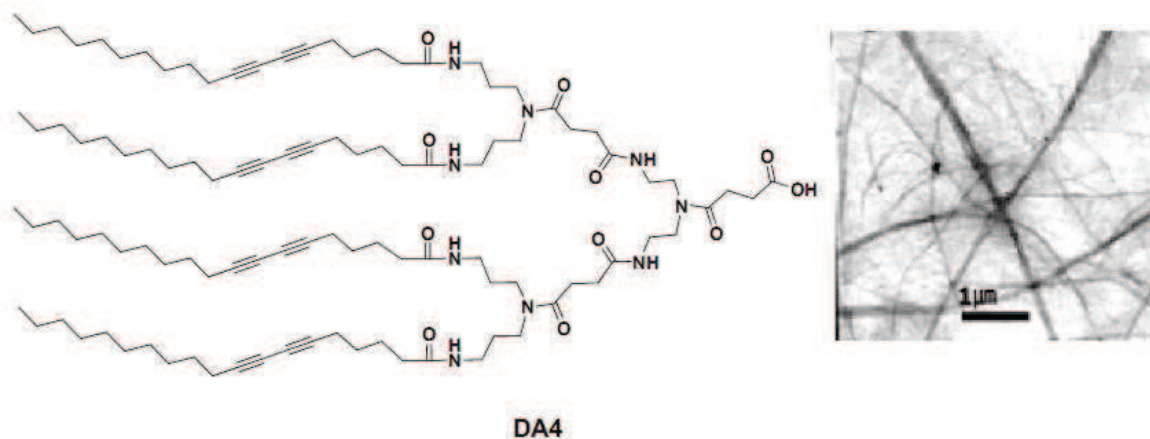


Figure 6-6. Structure dendritique du **DA4** et cliché en microscopie électronique du dendrimère polymérisé<sup>230</sup>

#### 1-4. Les assemblages bidimensionnels de polydiacétylènes : les films de Langmuir

Il existe plusieurs méthodes pour la préparation d'empilements bidimensionnels de polydiacétylènes<sup>231</sup>. Bien que la méthode basée sur les films de Langmuir soit la plus utilisée, il est nécessaire sinon de les décrire rigoureusement, de citer les voies alternatives.

La méthode de dépôts de couches moléculaires (« *Molecular Layer Deposition, MLD* ») permet l'obtention de réseaux 2D de PDA présentant une bonne stabilité par dépôts successifs de couches de monomères diacétyléniques. Chaque couche peut alors être espacée d'une couche inorganique (oxyde de zinc<sup>232</sup> par exemple) permettant de les lier entre elles. Ainsi, la déformation de la couche organique liée au phénomène de polymérisation (apparition de tensions ou rotations au sein de la chaîne polymère) peut être compensée par la souplesse de la couche d'oxyde métallique.

Une seconde méthode alternative permet de préparer des couches de monomères par centrifugation (« *spin-coating* »). Cette méthode se heurte à la faible solubilité des composés DA dans les solvants organiques et à leur faible poids moléculaire. Afin de pallier ce problème, des composés DA peuvent être fonctionnalisés par des unités donneuses de liaisons H (fonction acide carboxylique) et mélangés avec des polymères lourds comme le poly(4-vinylpyridine)<sup>233</sup> par exemple. Ce faisant, il est possible de

<sup>231</sup> Yarimaga, O.; Jaworski, J.; Yoon, B.; Kim, J.-M. *Chemical Communications* **2012**, 48, 2469-2485.

<sup>232</sup> Cho, S.; Han, G.; Kim, K.; Sung, M. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50, 2742-2746.

<sup>233</sup> Wu, S.; Shi, F.; Zhang, Q.; Bubeck, C. *Macromolecules* **2009**, 42, 4110-4117.

préparer une couche bidimensionnelle de DA qui pourra alors être polymérisée à la suite d'une exposition aux UV.

Enfin, d'autres méthodes telles que la déposition de DA par électrophorèse<sup>234</sup> ou l'impression par jet d'encre<sup>235</sup>, permettent de moduler la structure des réseaux bidimensionnels de PDA.

L'étude en films de Langmuir est de loin la plus répandue. Au contraire des techniques présentées précédemment, cette méthode permet de préparer facilement des monocouches. La formation d'un film de Langmuir de DA stable nécessite l'alignement des molécules organiques à l'interface eau-air. Cette organisation en film est favorisée par la structure des molécules étudiées : une tête polaire hydrophile et une queue hydrophobe contenant l'unité diacétylène.

Une solution de monomère DA est préparée dans un solvant non miscible à l'eau : une goutte de cette solution est alors déposée à la surface de l'eau. A ce stade, la distance entre molécules de DA est grande et la pression surfacique mesurable est faible (cas 1, **Figure 6-7.**). La couche organique est alors progressivement compressée jusqu'à mesurer un maxima de pression surfacique (cas 2). A ce stade, les molécules organiques sont sous la forme d'une monocouche de Langmuir dont l'épaisseur équivaut à la taille de la molécule.

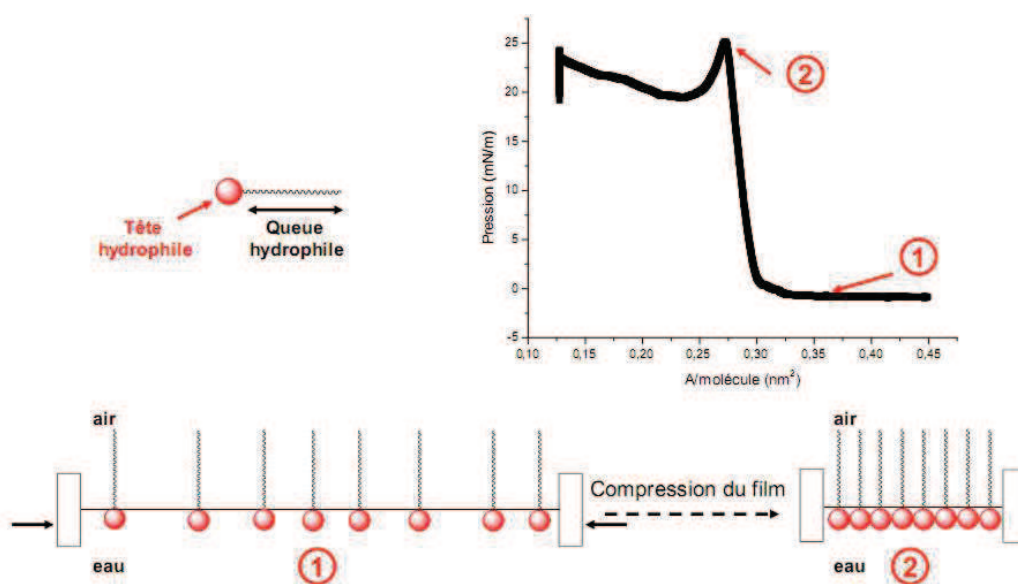


Figure 6-7. Schéma simplifié du fonctionnement d'une cuve de Langmuir et exemple d'isotherme de Langmuir

<sup>234</sup> Yarimaga, O.; Yoon, B.; Ham, D.-Y.; Lee, J.; Hara, M.; Choi, Y.-K.; Kim, J.-M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18605-18612.

<sup>235</sup> Yoon, B.; Ham, D.-Y.; Yarimaga, O.; An, H.; Lee, C. W.; Kim, J.-M. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5492-5497.

Lorsque la compression de la couche est encore accentuée, les monomères à la surface peuvent former des structures bicouches ou tricouches. La réversibilité du système peut aussi être caractérisée dans le cas de cycle de compression-relâchement de la couche organique : si les courbes d'isotherme de Langmuir se superposent, la monocouche est dite réversible.

Au sein de la monocouche, les DA sont dans une position favorable à la réaction de polymérisation photo-induite. En effet, les interactions de type van der Waals entre chaînes hydrophobes et les forces d'attractions entre groupements polaires de tête de DA adjacents permettent de maintenir une cohésion spatiale propice à la polymérisation. Cependant, les changements structuraux induits par la polymérisation (tensions le long de la chaîne polymère) peuvent se traduire par une instabilité de la couche de Langmuir. Pour répondre à ce problème Tieke étudie l'influence de la position du diacétylène au sein de la queue hydrophobe ainsi que sa distance de la tête polaire<sup>236</sup>. La stabilité de films de Langmuir de PDA est alors testée en utilisant différents acides carboxyliques (**Figure 6-8**).

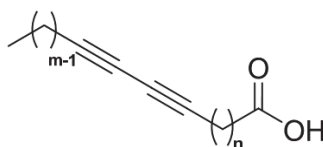


Figure 6-8. Dérivés d'acides diynoïques étudiés par Tieke<sup>236</sup>

Il démontre alors que si l'unité diacétylène est positionnée au milieu de la chaîne aliphatique, la monocouche de PDA sera peu stable. De manière analogue, lorsque le diacétylène est proche de la tête polaire, la monocouche de polymère formée montre une grande stabilité. Il attribue ce phénomène à une plus faible énergie du réseau cristallin formé par les longues chaînes aliphatiques. De plus, la proximité du diacétylène avec l'acide carboxylique tend à augmenter l'acidité de la tête polaire. La stabilité des monocouches de PDA peut aussi être augmentée par la présence de cations métalliques dans la phase aqueuse<sup>237</sup> (ions cadmium par exemple) avec cependant une diminution notable du taux de polymérisation<sup>235</sup>. Enfin, la stabilité des films de PDA peut être améliorée en augmentant le nombre de liaisons H possibles au niveau de la tête polaire. C'est ainsi que Leblanc *et al.*<sup>238</sup> améliorent la

<sup>236</sup> Tieke, B.; Lieser, G. *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, *88*, 471-486.

<sup>237</sup> Geiger, E.; Hug, P.; Keller, B. A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2422-2431.

<sup>238</sup> Huo, Q.; Russell, K. C.; Leblanc, R. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3972-3980.

stabilité d'une monocouche d'acide 10,12-pentacosadiyonique (10,12-PCDA) en modifiant le groupement terminal par un groupement triazine ou par un dipeptide<sup>239</sup>.

Les films de Langmuir ont montré tout leur intérêt dans la compréhension des phénomènes spectroscopiques inhérents aux PDA qui seront discutés dans la partie suivante. De plus, il est possible de transférer les monocouches de PDA formées sur des substrats solides différents (graphite, or) pour former des films de Langmuir-Blodgett<sup>240</sup> ou des films de Langmuir-Schaefer<sup>241</sup>.

### 1-5. Les vésicules de polydiacétylène

A l'instar des films de Langmuir, la structure 3D formée de PDA la plus étudiée est celle des vésicules ou liposomes<sup>242</sup>. Le terme liposome se réfère aux structures sphériques composées de bicouches à base de DA. Ce type de structuration permet de mimer la membrane biologique<sup>243</sup> et possède une grande stabilité chimique<sup>244</sup>. De manière générale, la formation de liposomes de PDA est liée à l'auto-organisation spontanée de DA en milieu aqueux après sonication<sup>245</sup> (**Figure 6-9**).

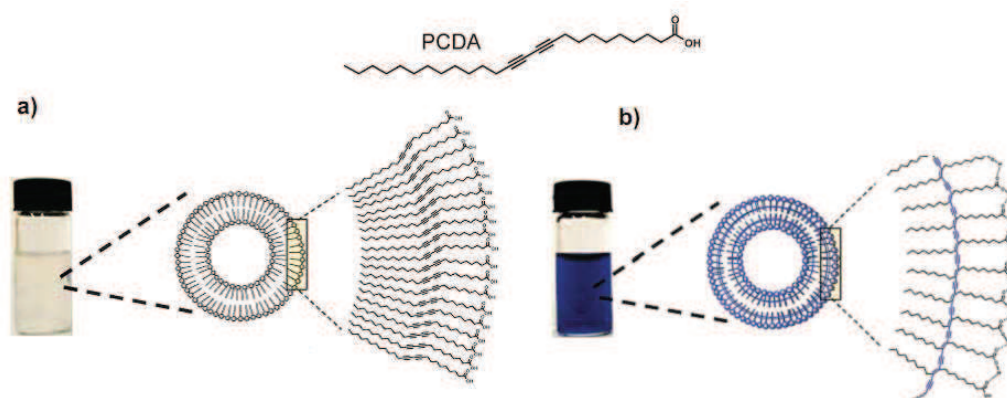


Figure 6-9. Formation spontanée de liposomes de DA en milieu aqueux (a) et polymérisation photo-induite sous irradiation UV (b)<sup>235, 246</sup>

<sup>239</sup> Huo, Q.; Wang, S.; Pisseloup, A.; Verma, D.; M. Leblanc, R. *Chemical Communications* **1999**, 1601-1602.

<sup>240</sup> Mino, N.; Tamura, H.; Ogawa, K. *Langmuir* **1991**, 7, 2336-2341.

<sup>241</sup> Toma, L. M.; Gengler, R. Y. N.; Prinsen, E. B.; Gournis, D.; Rudolf, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12, 12188-12197.

<sup>242</sup> Reppy, M. A.; Pindzola, B. A. *Chemical Communications* **2007**, 4317-4338.

<sup>243</sup> O'Brien, D. F.; Armitage, B.; Benedicto, A.; Bennett, D. E.; Lamparski, H. G.; Lee, Y.-S.; Srisiri, W.; Sisson, T. M. *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31, 861-868.

<sup>244</sup> Hupfer, B.; Ringsdorf, H.; Schupp, H. *Chemistry and Physics of Lipids* **1983**, 33, 355-374.

<sup>245</sup> Seo, D.; Kim, J. *Advanced Functional Materials* **2010**, 20, 1397-1403.

Sous irradiation UV, les liposomes de DA peuvent polymériser à condition que les monomères soient suffisamment organisés dans l'espace. Pour ce faire, l'ajout de groupements structurants (fonctions amides ou urées) est parfois nécessaire. Il est alors possible de fonctionnaliser en surface ces liposomes en incorporant aux DA une fonction alcyne terminale. Dans ce cas, une post fonctionnalisation par réaction *click* est possible permettant la préparation de liposomes de polymères fluorescents<sup>246</sup>.

### 1-6. Suivi de polymérisation – Rendements de polymérisation

La polymérisation photo-induite des DA peut être constatée à l'œil nu par un changement de couleur du matériau. De manière générale, le monomère diacétylénique est incolore et apparaît bleu après polymérisation. Ce changement chromatique peut être aisément caractérisé et quantifié avec l'apparition d'une bande d'absorption entre 620 et 680 nm selon les PDA<sup>247</sup>. Dès lors, l'occurrence et l'efficacité de la polymérisation sont systématiquement obtenues par des mesures spectroscopiques.

A titre d'exemple, une étude de DA fonctionnalisés par des peptides<sup>248</sup> permet une polymérisation photo-induite. La polymérisation peut être suivie par l'augmentation de la bande d'absorption à 660 nm (**Figure 6-10**).

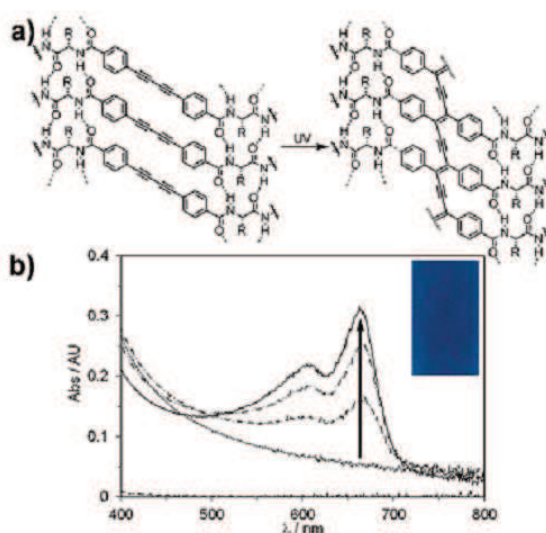


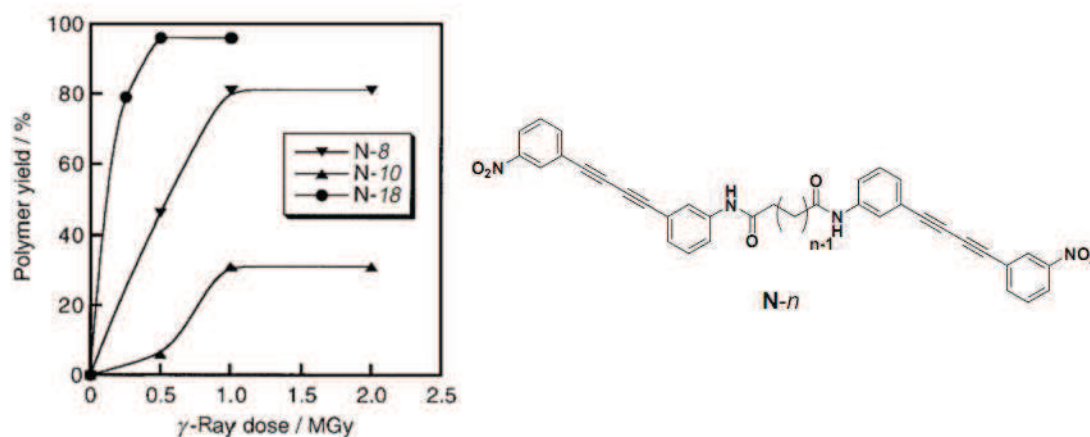
Figure 6-10. (a) Structure des DA fonctionnalisés par un peptide et polymérisation photo-induite ;  
(b) Augmentation de la bande bleue ( $\lambda_{abs}=660$  nm) synonyme de la polymérisation<sup>248</sup>

<sup>246</sup> Leal, M. P.; Assali, M.; Fernández, I.; Khiar, N. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 1828-1836.

<sup>247</sup> Sun, X.; Chen, T.; Huang, S.; Li, L.; Peng, H. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4244-4257.

<sup>248</sup> Diegelmann, S. R.; Hartman, N.; Markovic, N.; Tovar, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2028-2031.

Les rendements de polymérisation sont fonction du temps et de la puissance d'irradiation mais aussi de l'organisation spatiale des DA dans la maille cristalline. Ainsi, les rendements de polymérisation reportés dans la littérature peuvent être quantitatifs dans le cas de formation de cristaux présentant une parfaite organisation<sup>249</sup>. Le rendement de polymérisation peut aussi être amélioré en augmentant l'énergie apportée au système sous forme de rayonnement (rayons  $\gamma$  par exemple, **Figure 6-11**).



Les auteurs de l'étude précisent qu'il existe une corrélation entre le caractère pair ou impair de  $n$  et la polymérisabilité des monomères DA correspondants. Ainsi, les DA de cette famille possédant un nombre impair de méthyles entre les deux fonctions amides seront moins polymérisables. Cette conclusion rejoint les travaux ultérieurs de Matsumoto qui indique le même phénomène pour des DA fonctionnalisés par des groupements uréthanes<sup>250</sup>.

Il est aussi possible de substituer les DA afin de former un gel organique polymérisable. Bien que non-cristallines, les molécules de DA peuvent s'organiser sous forme de fibres hautement structurées, permettant une polymérisation efficace sous irradiation UV<sup>251</sup>. Des clichés de microscopie électronique permettent de montrer l'évolution de l'organisation des unités diacétyléniques avant et après polymérisation (**Figure 6-12**). Une polymérisation quasi-quantitative est alors mise en évidence par

<sup>249</sup> Okada, S.; Ohsugi, M.; Masaki, A.; Matsuda, H.; Takaragi, S.; Nakanishi, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1990**, *183*, 81-90.

<sup>250</sup> Nagahama, S.; Matsumoto, A. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12176-12181.

<sup>251</sup> Néabo, J. R.; Tohondjona, K. I. S.; Morin, J.-F. *Organic Letters* **2011**, *13*, 1358-1361.

la perte de l'organisation sous forme de fibre. Le rendement de polymérisation s'élève dans ce cas à 75% avec une masse molaire moyenne de 27.9 kDa et un indice de polydispersité de 1.8.

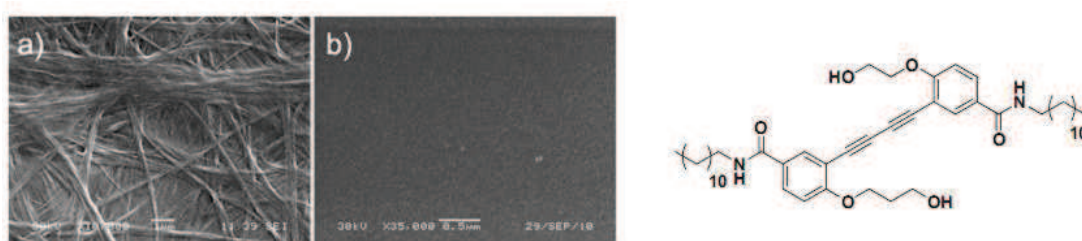


Figure 6-12. Cliché en microscopie électronique de l'organogel avant (a) et après irradiation (b) pendant 24 h ( $\lambda_{irr}=254$  nm)

## 2- La couleur des matériaux à base de PDA

### 2-1. Introduction

Le chapitre précédent a indiqué que l'apparition d'une bande d'absorption entre 630 et 640 nm mettait en évidence l'occurrence de la polymérisation de DA. Dans ce cas, le polymère présente une couleur bleue, détectable à l'œil nu : on parle alors de phase bleue. Les matériaux à base de PDA peuvent aussi présenter des bandes d'absorption à 550 et 500 nm induisant une couleur rouge. Dans ce cas, on parle de phase rouge. Alors que la phase bleue des PDA n'est pas fluorescente, la phase rouge présente deux bandes d'émission de fluorescence<sup>252</sup> ( $\lambda_{em}$ =560, 600 nm ; **Figure 6-13**).

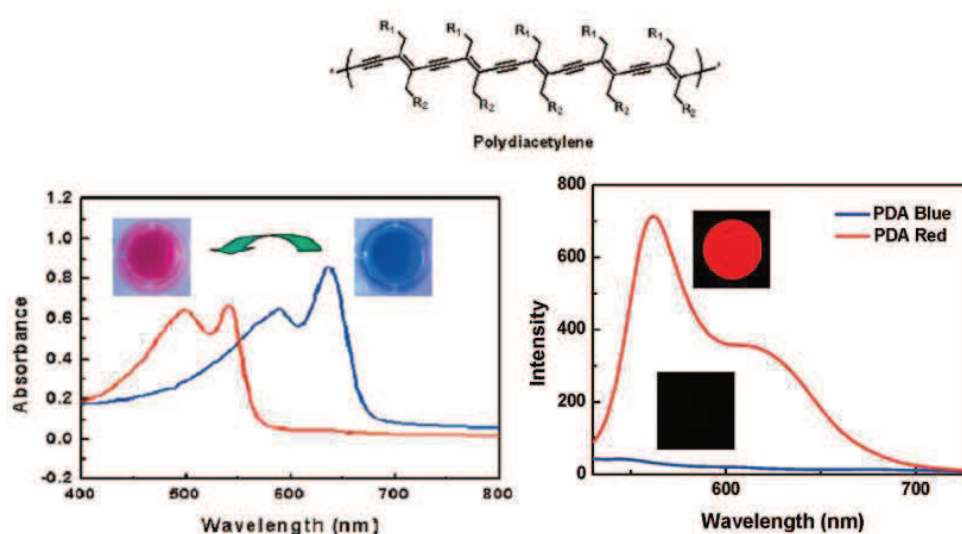


Figure 6-13. (A gauche) spectre d'absorption d'une phase rouge et d'une phase bleue de PDA ; (A droite) spectre d'émission de fluorescence de la phase rouge de PDA<sup>252</sup>

Une troisième phase est aussi observable avec un maximum d'absorption vers 590 nm qui procure une couleur violette au polymère. Cette couleur est postulée comme étant intermédiaire entre les phases rouge et bleue. Dans ce cas, on parle de phase violette (pourpre). Dans quelques rares exemples, les PDA présentent des bandes d'absorption différentes. Citons par exemple une bande d'absorption à 450 nm (phase verte<sup>253</sup>) et une autre possible à 440 nm (phase jaune<sup>254</sup>) dans le cas de PDA isolés en solution. Cette partie étudiera les mécanismes régissant les modifications de couleurs des PDA en s'appuyant sur les travaux de la littérature.

<sup>252</sup> Ahn, D. J.; Kim, J.-M. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 805-816.

<sup>253</sup> Exarhos, G. J.; Risen, W. M.; Baughman, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 481-487.

<sup>254</sup> Chu, B.; Xu, R. *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24*, 384-389.



## 2-2. La transition bleu-rouge : une incompréhension entre physiciens et chimistes<sup>249</sup>

Les matériaux PDA peuvent subir une modification de couleur due à l'application d'un stimulus extérieur. Une augmentation de la température (thermochromisme), de la polarité du solvant (solvatochromisme), de l'action d'analytes biologiques, tels que les bactéries (biochromisme) ou encore de l'application d'une tension mécanique (mécanochromisme) sont les stimuli les plus étudiés<sup>255</sup>. De manière générale, les propriétés optiques des matériaux PDA sont le reflet du squelette conjugué du polymère. Ainsi, le phénomène d'absorption est relié à la promotion d'un électron d'une orbitale  $\pi$  à une orbitale  $\pi^*$  de la chaîne linéaire conjuguée<sup>256</sup>.

Le monomère DA se présente le plus souvent sous la forme d'un solide incolore. Sous irradiation UV, et si les conditions géométriques sont réunies, la polymérisation est amorcée. Le phénomène est alors détectable par une couleur la plupart du temps bleue.

Lorsqu'un polymère PDA passe de la phase bleue à la phase rouge, on parle de transition de phase ou transition chromatique. L'origine des transitions de phase des PDA reste un débat toujours en cours entre physiciens et chimistes<sup>257</sup>.

Une des hypothèses avancées reposait sur la modification structurale de la chaîne polymère. Eckhardt et *al* suspectaient alors le passage photo-induit d'une structure de type ène-yne à une succession d'unités butatriéniques<sup>258</sup> (**Figure 6-14.**). Cependant, des données cristallographiques ont rapidement mis à mal cette hypothèse<sup>259</sup>.

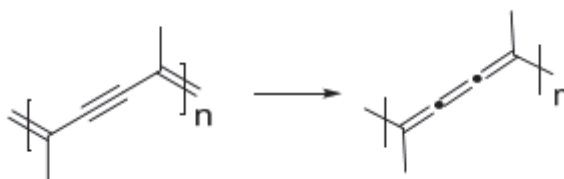


Figure 6-14. Origine supposée de la transition chromatique bleu-rouge par Eckhardt<sup>258</sup>

<sup>255</sup> Carpick, R. W.; Sasaki, D. Y.; Marcus, M. S.; Burns, A. R. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2000**, *16*, R679-R697.

<sup>256</sup> Bloor, D.; Chance, R. R. *Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties*, (Dordrecht: Martinus Nijhoff), 1985.

<sup>257</sup> Lee, D.-C.; Sahoo, S. K.; Cholli, A. L.; Sandman, D. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4347-4355.

<sup>258</sup> Eckhardt, H.; Eckhardt, C. J.; Yee, K. C. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 5498-5502.

<sup>259</sup> Bäessler, H.; Sixl, H.; Enkelmann, V. *Advances in Polymer Science*, (Berlin: Springer), **1984**.

Dès lors, de nombreux groupes de recherche ont tenté de comprendre l'origine de cette transition chromatique. La piste privilégiée implique alors l'influence de l'angle de rotation autour de la liaison simple carbone-carbone de la chaîne polymère (**Figure 6-15.**). En effet, une rotation de quelques degrés seulement se traduit par une modification de l'intégrale de recouvrement des orbitales  $\pi$  du squelette conjugué et donc des propriétés spectroscopiques (spectre d'absorption notamment). De plus, la rotation de cette liaison induit une modification de la conformation des groupements fonctionnels latéraux de la chaîne polymère. L'apparition d'interactions stériques couplées à la tension interne au polymère permet alors de développer un premier modèle encore défendu aujourd'hui.

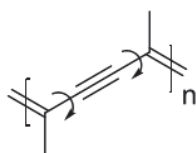


Figure 6-15. Rotation autour de la liaison simple carbone-carbone pouvant expliquer les transitions chromatiques

Les travaux de Dautel *et al.*<sup>229</sup> permettent de comprendre les phénomènes physiques précédant les transitions chromatiques. Un dérivé DA fonctionnalisé par des unités silanes est irradié sous UV ( $\lambda_{\text{irr}}=254$  nm) pendant 30 minutes afin de synthétiser le PDA correspondant (Figure 6-16.). Le polymère est ainsi obtenu sous sa phase bleue ( $\lambda_{\text{abs}}=675$  nm, étape 1).

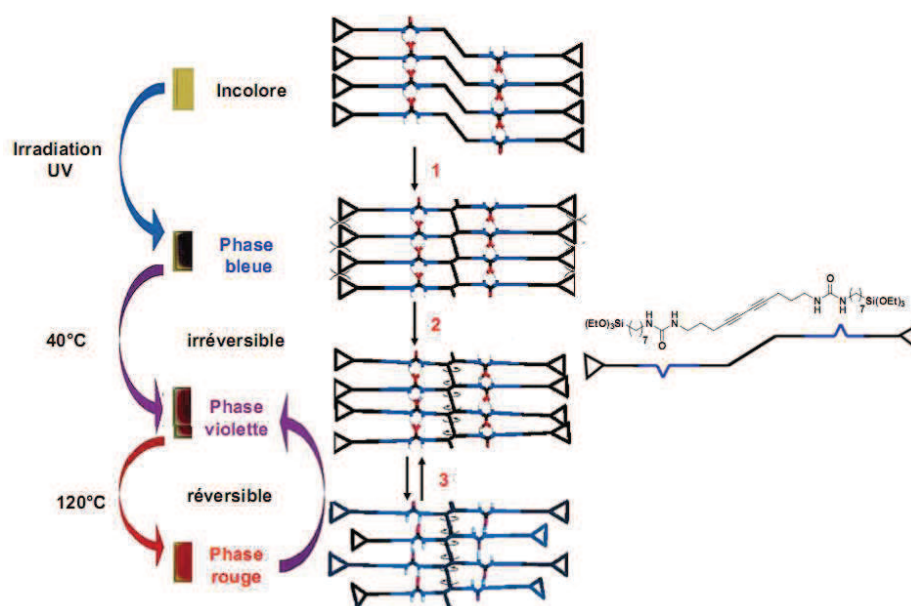


Figure 6-16. Modèle de l'organisation moléculaire précisant l'origine des transitions de phase<sup>229</sup>

Au cours de l'étape 2, l'encombrement stérique induit par les chaînes latérales (dans ce cas les unités silanes), provoque une relaxation de la chaîne polymère. A travers une légère rotation autour de la triple liaison du polymère, le PDA atteint un état thermodynamiquement stable. Les liaisons H intramoléculaires ne sont pas modifiées et les interactions stériques des groupements latéraux sont minimisées. Cette légère distorsion induirait alors une diminution irréversible de la longueur de conjugaison qui serait responsable de l'apparition de la phase violette ( $\lambda_{\text{abs}} = 610 \text{ nm}$ ).

Si le polymère est soumis à une température plus élevée ( $40^\circ\text{C} < T < 120^\circ\text{C}$ ), les groupements latéraux subissent de fortes déformations liées à l'agitation thermique. Ces mouvements se traduisent par une déformation réversible des liaisons H intramoléculaires permettant alors une relaxation du squelette conjugué (étape 3). La modification des liaisons H est alors visible par des mesures en infrarouge : la différence de fréquence d'oscillations des protons de la fonction urée entre la phase violette et la phase rouge s'élève alors à  $20 \text{ cm}^{-1}$ . La forte stabilité de ces liaisons inter-chaînes explique alors la réversibilité de cette étape.

Si la température est augmentée ( $T > 130^\circ\text{C}$ ), l'énergie thermique apportée est trop grande et les liaisons H se cassent. Les chaînes latérales induisent une trop grande déformation. A cette étape, le processus n'est plus réversible : l'état thermodynamiquement le plus stable doit induire la formation de liaisons H entre urées de différentes fibres de polymères. Ainsi, l'encombrement stérique déstabilisant est minimisé tandis que l'énergie de stabilisation des urées est maximale. La longueur de conjugaison est alors minime.

Ce modèle repose donc sur l'action des chaînes latérales du polymère qui modifie l'arrangement du squelette carboné par la formation de liaisons hydrogènes (cas d'étude précédent) ou d'interactions de type van der Waals dans le cas d'une substitution par de longues chaînes alcanes<sup>260</sup>. La transition chromatique proviendrait alors d'une modification de la longueur de conjugaison de la chaîne aromatique induite par une relaxation entropique du polymère. De nombreux chimistes, notamment dans le domaine des matériaux, invoquent ce modèle pour expliquer les transitions chromatiques observées dans les PDA<sup>261</sup>.

<sup>260</sup> Nagasawa, J.; Kudo, M.; Hayashi, S.; Tamaoki, N. *Langmuir* **2004**, *20*, 7907-7916.

<sup>261</sup> Dei, S.; Matsumoto, A.; Matsumoto, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2467-2473.

### 2-3. L'étude de la molécule unique : une contradiction du modèle existant

L'étude de la molécule unique permet d'apporter un regard différent sur l'origine des transitions chromatiques au sein des PDA. En l'occurrence, l'étude d'une chaîne isolée de poly-3-BCMU ou poly-4-BCMU (**Figure 6-17.**) permet de tirer des conclusions différentes. Ces systèmes permettent, en effet, d'isoler et d'étudier une chaîne de polymère rouge au sein de cristaux de chaînes bleues et inversement<sup>262</sup>.

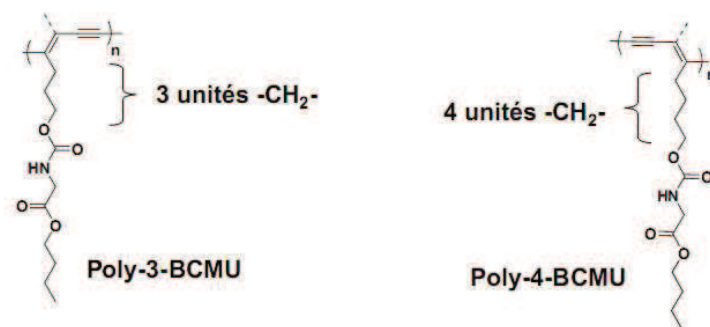


Figure 6-17. Structure du poly-3-BCMU et du poly-4-BCMU

Au cours de ces études le concept, selon lequel la couleur des PDA est gouvernée par la longueur de conjugaison de la chaîne polymérique, est mis à mal. En effet, la notion de longueur de conjugaison réfère à la longueur d'un oligomère qui absorbe à la même longueur d'onde que le polymère considéré. Un oligomère possédant trois unités de répétition devrait alors absorber la lumière à une longueur d'onde différente qu'un oligomère constitué de sept unités de répétition. Or, les spectres d'absorption des PDA sont bien résolus et possèdent des longueurs d'onde d'absorption propres ( $\lambda_{\text{abs}}=675$  nm pour une phase bleue et  $\lambda_{\text{abs}}=500$  et  $550$  nm, pour une phase rouge). La conclusion directe serait alors que tous les oligomères (ou polymères) de PDA étudiés jusqu'à présent possèdent le même nombre d'unités de répétition (la même « longueur »). Cette supposition semble peu probable<sup>263</sup> et toute relation directe entre longueurs des polymères de DA et énergie de transition devient alors hasardeuse.

Des études de micro-photoluminescence sur une chaîne rouge de poly-3-BCMU isolée au sein d'une matrice bleue démontrent que le PDA sous sa forme rouge est un fil quantique parfait<sup>264</sup>. Or, dans ce genre de systèmes conjugués unidimensionnels, la taille de l'exciton (ou Rayon de Bohr), est de l'ordre

<sup>262</sup> Schott, M. In *Photophysic of Molecular Materials*; Lanzani, G., Ed.; Wiley-VCH: Berlin: 2006, p 49.

<sup>263</sup> Schott, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15864-15868.

<sup>264</sup> Schott, M. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 739-742.

de 2 à 3 nm<sup>265</sup>. Les dimensions de l'exciton sont alors similaires à celles d'une chaîne de polymère d'une demi-douzaine d'unités monomères. Or, les longueurs de chaînes de PDA sont généralement de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres, bien au-delà de la taille de l'exciton. Ainsi, dans le cas hypothétique où la polymérisation serait stoppée avant d'avoir atteint les dimensions de l'exciton, à savoir environ six monomères, il existerait une corrélation entre la longueur de la chaîne et l'énergie de transition. Dans la plupart des cas, les dimensions du polymère sont telles que, du point de vue de l'exciton, la chaîne est infinie. Il n'y a donc pas de rapport entre la longueur du polymère et la transition électronique.

La chaîne isolée de poly-3-BCMU apporte une information supplémentaire. L'énergie de l'exciton rouge (exciton au sein d'une chaîne isolée de PDA rouge) s'élève à 2.282 eV tandis que l'exciton bleu est moins énergétique, 1.901 eV. Cette différence peut s'expliquer par une non-coplanarité entre deux unités de répétition successives. Cette géométrie se traduit alors par une modification de l'intégrale de recouvrement des orbitales  $\pi$  du système conjugué (**Figure 6-18**).

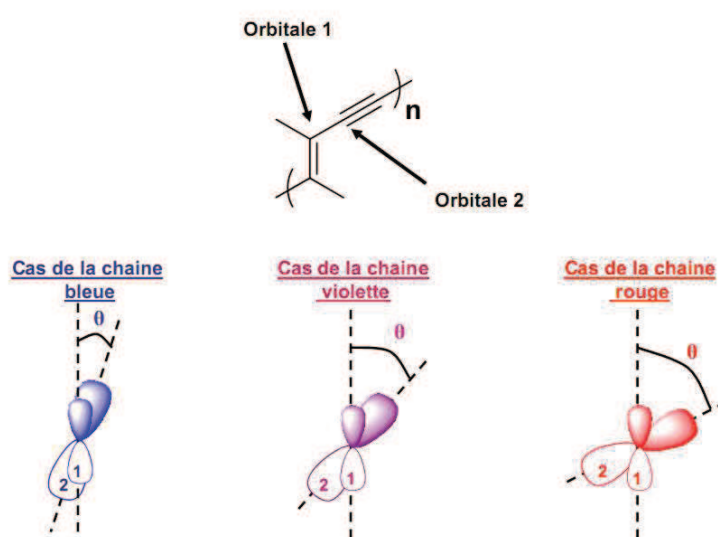


Figure 6-18. Origine possible de l'augmentation de l'énergie de l'exciton

Ainsi, plus l'angle  $\theta$  est grand, plus l'intégrale de recouvrement du système conjugué est faible, et par conséquent l'énergie de l'exciton élevée. La chaîne de PDA pourrait être représentée alors par une succession d'unités monomériques non coplanaires entre elles, alternativement tiltées d'un angle  $\pm \theta$ . Ce type de structure confirme des observations faites sur des cristaux de PDA en RMN du solide<sup>266</sup>.

<sup>265</sup> Combescot, M.; Guillet, T. *European Physical Journal B* **2003**, *34*, 9-24.

<sup>266</sup> Tanaka, H.; Gomez, M. A.; Tonelli, A. E.; Thakur, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1208-1215.

Des calculs théoriques<sup>267,268</sup> approuvent cette structure et remarquent que l'énergie de l'exciton est fonction de l'angle de torsion  $\theta$ . Aussi, il existe plusieurs minima énergétique métastables et un unique minimum absolu ( $\theta = 0^\circ$ , phase bleue). Or, les formes rouges et violettes existent et sont stables. Donc, la modification de la géométrie du squelette conjugué, et notamment l'angle de torsion  $\theta$ , n'explique pas à lui seul l'origine de la transition chromatique. Les groupements latéraux doivent ici jouer un rôle non négligeable sans pour autant invoquer la notion de désordre.

#### 2-4. Emission de fluorescence des matériaux PDA

La fluorescence de chaînes bleues est insignifiante : elle peut être détectée en utilisant des techniques de spectroscopie de fluorescence femtoseconde<sup>269,270</sup>. Dans ce cas, la relaxation de l'état excité d'une chaîne de poly-4-BCMU est ultra-rapide avec un temps de vie de 160 fs. Ces phénomènes qui dépassent le cadre de ce manuscrit, ne seront pas abordés<sup>271</sup>.

Au contraire, les PDA rouges sont fluorescents et détectable à l'œil nu. L'étude d'une chaîne rouge isolée de poly-3-BCMU à basse température montre que le rendement quantique de fluorescence de la chaîne rouge s'élève à 0.3 et des temps de vie de fluorescence de l'ordre de 60 ps.<sup>272</sup> Le cas du cristal n'est pas une exception. L'apparition de fluorescence est aussi mesurable pour toutes les mises en forme de PDA. Ainsi, sous forme de couches minces, de films de Langmuir ou d'agrégats, la fluorescence de la phase rouge est vérifiée. L'influence de la température semble cruciale. En effet, les premières mesures de rendement quantique de fluorescence de chaînes rouges de PDA démontrent des rendements quantiques faibles, de l'ordre de 0.02.<sup>273</sup> à température ambiante. Ainsi, l'agitation thermique induite par une élévation de la température semble favoriser l'apparition de chemins de désexcitation non radiatifs.

---

<sup>267</sup> Filhol, J.-S.; Deschamps, J.; Dutremez, S. G.; Boury, B.; Barisien, T.; Legrand, L.; Schott, M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6976-6988.

<sup>268</sup> Sears, J. S.; Chance, R. R.; Brédas, J.-L. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13313-13319.

<sup>269</sup> Kobayashi, T.; Yasuda, M.; Okada, S.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. *Chemical Physics Letters* **1997**, *267*, 472-480.

<sup>270</sup> Yoshizawa, M.; Kubo, A.; Saikan, S. *Physical Review B* **1999**, *60*, 15632-15635.

<sup>271</sup> Yoshizawa, M.; Nishiyama, K.; Fujihira, M.; Kobayashi, T.; *Chemical Physics Letters* **1993**, *207*, 461-467.

<sup>272</sup> Lécuyer, R.; Berréhar, J.; Lapersonne-Meyer, C.; Schott, M.; Ganiere, J. D. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 255-260.

<sup>273</sup> Olmsted, J.; Strand, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4790-4792.

Dans certains cas, la fluorescence des chaînes rouges se manifeste par deux bandes d'émission à 560 et 640 nm. L'intensité relative de ces deux bandes d'émission peut être fonction du taux de polymérisation ainsi que de la distance entre le cœur conjugué du polymère et la tête polaire d'acides gras utilisés (**Figure 6-19**).<sup>242</sup> De plus, l'efficacité de polymérisation est fonction du temps d'irradiation de l'échantillon. L'augmentation du taux de polymère se manifeste alors, dans un premier temps, par l'accroissement de la bande d'émission la plus énergétique ( $\lambda_{\text{emi}} = 560$  nm). Avec la hausse du taux de polymérisation, la seconde bande d'émission ( $\lambda_{\text{emi}} = 640$  nm) devient alors plus intense. Les auteurs expliquent que la dépendance entre la concentration en polymère et l'intensité d'émission de fluorescence à 640 nm provient d'un phénomène de transfert d'énergie inter-chaînes.

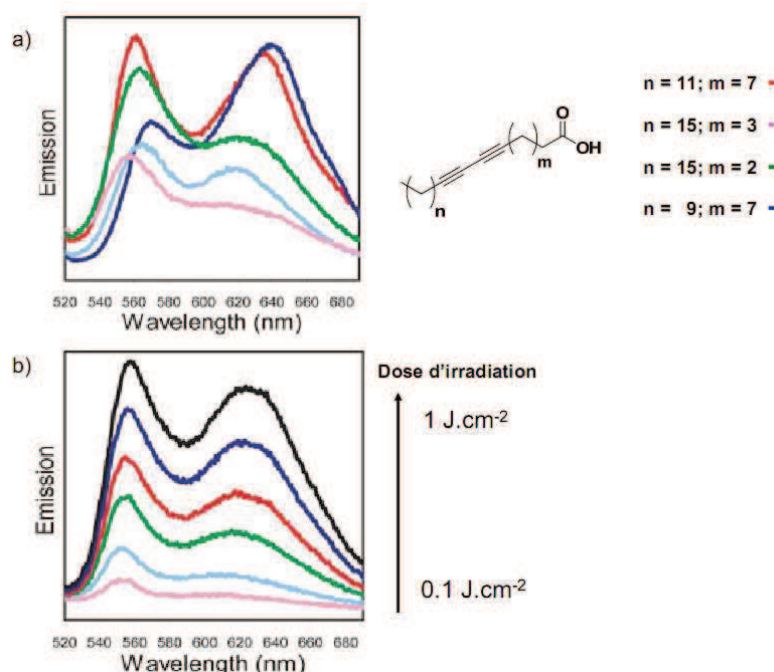


Figure 6-19. a) Intensité relative des bandes d'émission de fluorescence en fonction de la structure du monomère utilisé mis en forme de liposome ; (b) Intensité des bandes d'émission en fonction du taux de polymérisation (puissance d'irradiation aux UV du monomère) d'un liposome de poly(10,12) PCDA

## 2-5. Conclusion

Cette partie présente les deux modèles expliquant l'origine des transitions de couleur au sein des matériaux PDA ainsi que les propriétés d'émission de fluorescence des chaînes rouges. Bien que

l'argument de la diminution de la longueur de conjugaison ne soit plus recevable, les deux modèles reconnaissent que les groupements latéraux jouent un rôle crucial dans la formation de polymères rouges ou bleus. Ainsi, même si l'état le plus stable de la chaîne polymère semble être la phase bleue ( $\theta = 0^\circ$ ), quelques exemples montrent le contraire. C'est le cas notamment de chaînes de poly-4-BCMU sous forme de gel<sup>274</sup> dont la forme la plus stable est la phase rouge tandis que son homologue poly-3-BCMU est bleu dans les mêmes conditions. L'unique différence entre ces deux polymères est le nombre de groupements méthyles dans la chaîne latérale. Ainsi, une légère modification dans la composition des chaînes latérales peut provoquer une inversion de phases énergétiquement stables. Dans le cas de la famille des *n*-BCMU, l'origine de cette inversion provient de l'inversion du sens de la liaison hydrogène créée.

Alors que la fluorescence des chaînes bleues est insignifiante, les chaînes rouges se caractérisent par une émission ( $\lambda_{\text{émi}} = 560$  et  $640$  nm) avec des rendements quantiques fortement dépendants de la température.

---

<sup>274</sup> Rawiso, M.; Aime, J. P.; Fave, J. L.; Schott, M.; Muller, M. A.; Schmidt, M.; Baumgartl, H.; Wegner, G. *Journal De Physique* **1988**, 49, 861-880.



## 3- Application des matériaux PDA : de nouveaux senseurs chromatiques

### 3-1.Introduction

Les matériaux à base de PDA présentent deux phases distinctes caractérisées par des couleurs différentes. Rappelons que les transitions chromatiques sont attribuées à une modification de géométrie de la chaîne polymère et influées par la structure des groupements périphériques. Cette transition chromatique est à la base de la plupart des applications des matériaux PDA étudiées actuellement. Au cours de cette partie, des exemples bibliographiques montreront l'étendue des stimuli pouvant entraîner la modification chromatique rencontrée précédemment. Un large éventail de facteurs extérieurs, incluant la température, le stress mécanique mais aussi la présence d'ions métalliques, de molécules organiques polluantes et de micro-organismes biologiques, induit une modification de la couleur. Ces matériaux « intelligents » trouvent alors tout naturellement des applications dans le domaine des capteurs.

### 3-2. Les matériaux PDA utilisés en détection d'espèces biologiques

En 1993, Charych *et al.* apportent une preuve de principe qui va inspirer les axes de recherche explorés depuis.<sup>275</sup> Leurs travaux font état de l'insertion d'un récepteur spécifique au virus de la grippe (*Influenza virus*) au sein d'une matrice de DA sous forme d'une monocouche. Après irradiation, le dérivé de PDA se présente sous sa forme bleue. L'exposition à une souche du virus de la grippe se traduit alors par une transition de la phase bleue vers la phase rouge du polymère dans son ensemble.

Dès lors, de nombreux groupes de recherche se sont inspirés de ces travaux fondateurs pour mettre au point de nouveaux capteurs de virus, de protéines ou de bactéries. Cette partie donne un aperçu des travaux effectués dans ce domaine.

Jiang *et al.* mettent au point une méthode de détection colorimétrique de la bactérie *Escherichia coli* basée sur la transition de couleur de vésicules de PDA<sup>276,277</sup>. Pour ce faire, un récepteur spécifique

---

<sup>275</sup> Charych, D. H.; Nagy, J. O.; Spevak, W.; Bednarski, M. D. *Science* **1993**, *261*, 585-588.

<sup>276</sup> Ma, Z.; Li, J.; Liu, M.; Cao, J.; Zou, Z.; Tu, J.; Jiang, L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12678-12679.

<sup>277</sup> Ma, Z.; Li, J.; Jiang, L.; Cao, J.; Boullanger, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 7801-7804.

(DGG) de la bactérie cible est incorporé au sein d'une matrice de DA polymérisable. Sous irradiation UV ( $\lambda_{\text{irr}}=254$  nm), les vésicules de PDA sont obtenues sous la forme bleue. En présence d'une solution saline d'*Escherichia coli*, la couleur des vésicules devient instantanément rouge (**Figure 6-20.**). Des expériences de contrôle montrent que la transition chromatique est inexistante lorsqu'une solution saline seule est exposée ou que la bactérie est remplacée par un aminoacide. Ainsi, ils parviennent à préparer un capteur colorimétrique spécifique à *Escherichia coli* dont le fonctionnement n'est pas altéré par la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

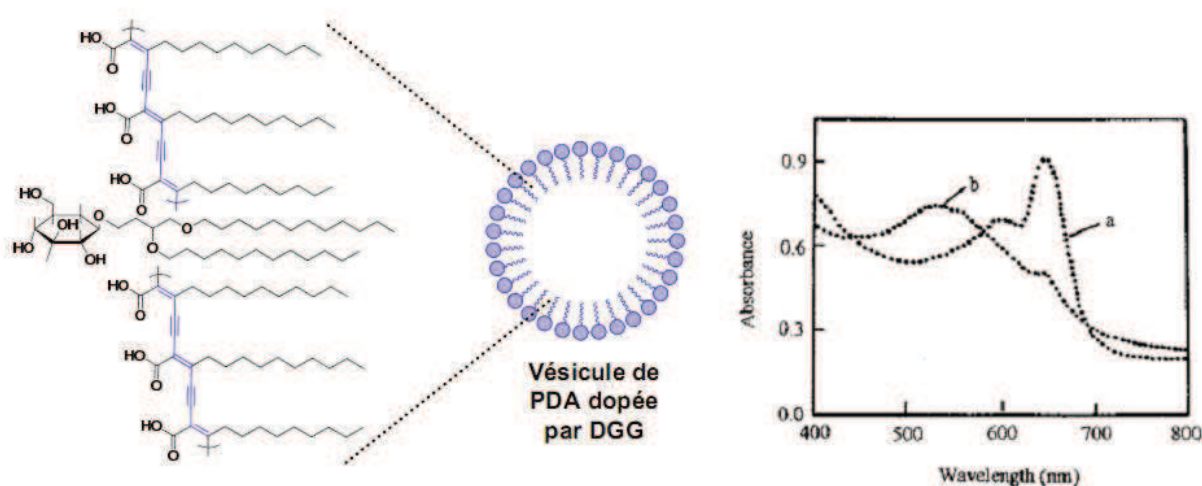


Figure 6-20. (A gauche) Structure de la vésicule de PDA dopée par DGG ; (à droite) Evolution du spectre d'absorption des vésicules avec l'addition d'une solution saline d'*Escherichia coli* : (a) avant ajout de bactéries (phase bleue du PDA), (b) après ajout de bactéries (phase rouge du PDA)

De fait, la fonctionnalisation de DA polymérisable par des récepteurs spécifiques est une approche modulable qui permet de doser un grand nombre d'entités biologiques. Les mécanismes spécifiques gouvernant la transition chromatique ne sont pas totalement compris à l'heure actuelle. Cependant, cette approche a été utilisée avec succès pour la détection d'agents pathogènes<sup>278</sup>, de toxines<sup>279</sup> de bactéries<sup>280,281</sup> ou de nucléotides<sup>282,283</sup>.

<sup>278</sup> Song, J.; Cheng, Q.; Zhu, S.; Stevens, R. C. *Biomedical Microdevices* **2002**, *4*, 213-221.

<sup>279</sup> Ma, G.; Cheng, Q. *Langmuir* **2005**, *21*, 6123-6126.

<sup>280</sup> Rangin, M.; Basu, A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5038-5039.

<sup>281</sup> Silbert, L.; Ben Shlush, I.; Israel, E.; Porgador, A.; Kolusheva, S.; Jelinek, R. *Applied and Environmental Microbiology* **2006**, *72*, 7339-7344.

<sup>282</sup> Wang, C.; Ma, Z. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *382*, 1708-1710.

<sup>283</sup> Deng, J. L.; Sheng, Z. H.; Zhou, K.; Duan, M. X.; Yu, C. Y.; Jiang, L. *Bioconjugate Chemistry*. **2009**, *20*, 533-537.

### 3-3. Les matériaux PDA utilisés en détection d'espèces organiques et métalliques

A l'instar des exemples précédents, des espèces chimiques diverses telles que les polluants organiques et les espèces cationiques peuvent être détectées grâce aux matériaux à base de PDA.

En 2008, Kim *et al.* présentent un détecteur colorimétrique de l'ion potassium<sup>284</sup>. Leur approche consiste à préparer des vésicules de DA constituées à parts égales d'acide pentacosadiynoïque (PCDA) et d'un analogue fonctionnalisé pour un couplage peptidique (**Figure 6-21**). La vésicule ainsi formée réagit avec un récepteur spécifique du potassium (G-DNA) qui se greffe alors en surface du liposome. Le choix de ce récepteur est d'autant plus judicieux qu'il permet de discriminer les ions potassium des ions sodium, présents en plus large concentration dans le milieu physiologique humain. Sous irradiation UV, les liposomes polymérisent sous leur forme bleue et sont déposés à la surface d'une lame de verre modifiée.

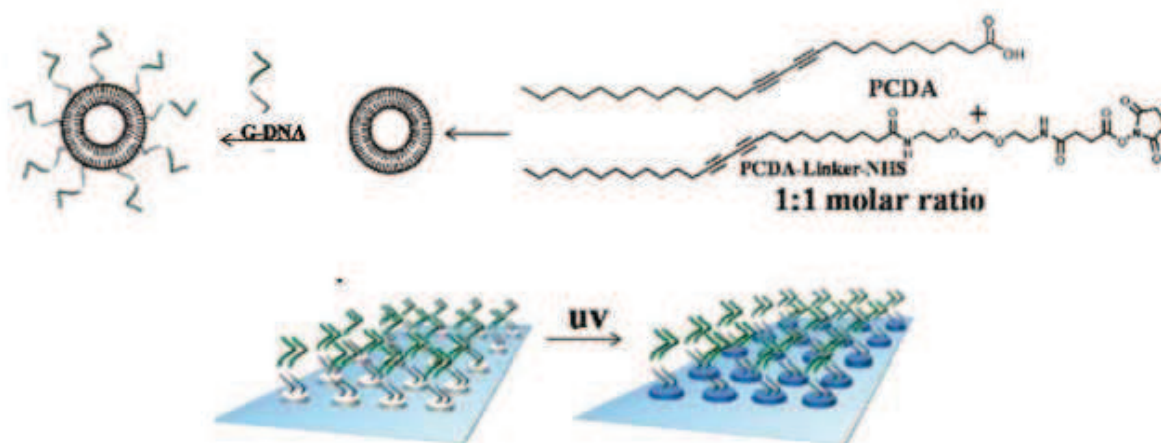


Figure 6-21. Schéma de préparation des liposomes polymérisés fonctionnalisés par une sonde spécifique au potassium

En présence d'ions potassium, la sonde G-DNA est connue pour former une cage autour de l'espèce cationique via la formation de liaisons hydrogènes<sup>285</sup>. Ainsi, lorsque les vésicules fonctionnalisées sont en contact avec une solution de potassium, la cage moléculaire se forme à la surface. Les contraintes stériques et les répulsions électrostatiques liées à ce phénomène, se traduisent alors par une modification de la géométrie de la chaîne polymère et d'une transition chromatique (**Figure 6-22**).

<sup>284</sup> Lee, J.; Kim, H.-J.; Kim, J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5010-5011.

<sup>285</sup> He, F.; Tang, Y.; Wang, S.; Li, Y.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12343-12346.

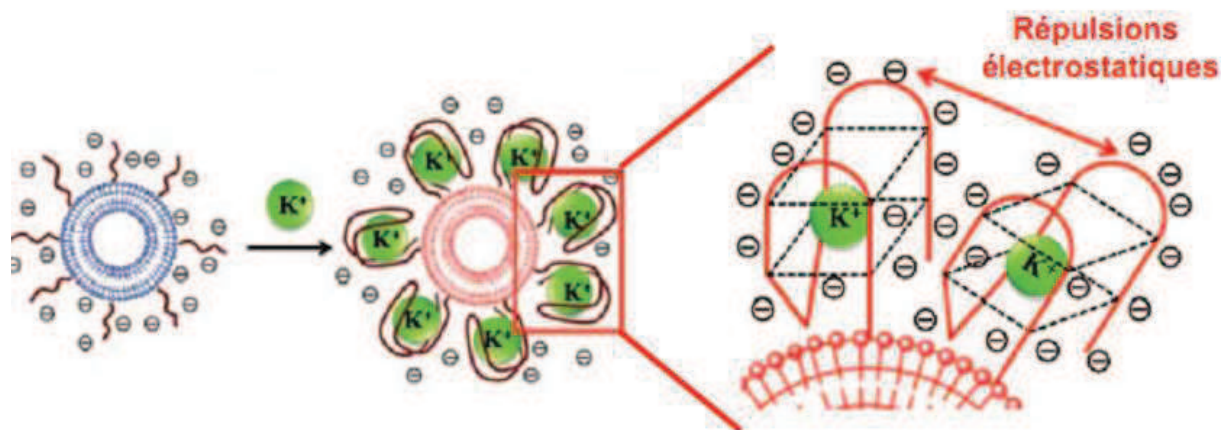


Figure 6-22. Mécanisme de détection de l'ion potassium par formation d'une cage moléculaire induisant la transition chromatique de la vésicule de PDA

Des stratégies similaires ont été adoptées pour la détection de nombreux autres cations métalliques tels que les ions mercure (II)<sup>286</sup> ou les ions plomb (II)<sup>287</sup>.

La détection d'espèces organiques est aussi un enjeu crucial. L'usage des matériaux à base de PDA a été largement détaillé dans la littérature notamment pour la détection de composés aromatiques comme les explosifs<sup>288</sup>, des traces de combustible<sup>289</sup> mais aussi des vapeurs de gaz (vapeurs d'acide chlorhydrique notamment<sup>290</sup>).

Entre tous ces exemples bibliographiques, l'exemple suivant mérite d'être détaillé. En 2010, Yoon *et al.* présentent un nouveau polymère fonctionnalisé par un imidazolium<sup>291</sup> (**Figure 6-23**). La structure de ce polymère se traduit par la formation spontanée de films minces de PDA. Ces films se présentent alors sous leur forme bleue. L'action de surfactants, tels que le dodécyl sulfate de sodium (SDS) ou le sulfonate dedodécylique de benzène (SDBS) se traduit alors par une modification de la couleur du matériau. En effet, l'ajout de ces espèces chargées négativement, perturbe profondément

<sup>286</sup> Lee, J.; Jun, H.; Kim, J. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3674.

<sup>287</sup> Lee, K. M.; Chen, X.; Fang, W.; Kim, J.-M.; Yoon, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 497-500.

<sup>288</sup> Kim, T. H.; Lee, B. Y.; Jaworski, J.; Yokoyama, K.; Chung, W.-J.; Wang, E.; Hong, S.; Majumdar, A.; Lee, S.-W. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2824-2830.

<sup>289</sup> Lee, J.; Balakrishnan, S.; Cho, J.; Jeon, S. H.; Kim, J. M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2648-2655.

<sup>290</sup> Jeon, H.; Lee, J.; Kim, M. H.; Yoon, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 972-976.

<sup>291</sup> Chen, X.; Kang, S.; Kim, M. J.; Kim, J.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Chi, B.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoon, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1422-1425.

les interactions entre les groupements latéraux de la chaîne polymère. Cette modification induit alors une rotation possible de la chaîne polymérique et un changement colorimétrique spectaculaire.



*Figure 6-23. Modification colorimétrique induite par l'ajout de surfactant sur un polymère PDA fonctionnalisé par un imidazolium : (de gauche à droite)  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ , CTAC, Triton X-100, SDS, SDC, SDP et SDBS*

Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il permet la détection de ces espèces anioniques à l'œil nu et que les différences chromatiques entre deux échantillons de polymère traités par des surfactants différents permettent une identification formelle.

### 3-4. Conclusion

Dans cette partie, de nombreuses applications liées au matériau PDA ont été décrites. La grande variété d'applications provient de la modularité qu'autorise cette famille de matériaux. En effet, la fonctionnalisation de récepteurs spécifiques sur des DA polymérisables ou au sein de matrices PDA déjà polymérisées, permet la préparation de capteurs colorimétriques sensibles. L'interaction entre le substrat à doser et son récepteur spécifique induit une modification nanométrique (polarité, encombrement stérique, stress mécanique) qui se propage tout au long de la chaîne polymérique. Ce changement se traduit alors par une modification macroscopique de la couleur du PDA, détectable à l'œil nu.

Les mécanismes régissant la transmission de l'information du récepteur vers la chaîne polymérique ne sont pas totalement compris. Etant donné le nombre de stimuli influençant la couleur des PDA, l'identification d'un mécanisme commun semble difficilement identifiable.

## Références Bibliographiques

- (212) Glaser, C. *Chemische Berichte* **1869**, *2*, 422.
- (213) Cadiot, P.; Chodkiewicz, W. In *Chemistry Of Acetylenes*, Viehe, H. G. Ed. 1969, p 597-647
- (214) Asano, Y.; Ito, H.; Hara, K.; Sawamura, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 5984-5996.
- (215) Shi Shun, A. L. K.; Tykwinski, R. R. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1034-1057.
- (216) Witulski, B.; Schweikert, T.; Schollmeyer, D.; Nemkovich, N. A. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 2953-2955.
- (217) Carpita, A.; Braconi, S.; Rossi, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 2501-2508.
- (218) Bayer, A.; Maier, M. E. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6665-6677.
- (219) Siemsen, P.; Livingston, R. C.; Diederich, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2632-2657.
- (220) Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741-11748.
- (221) Ouyang, X.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12400-12401.
- (222) Berná, J.; Goldup, S. M.; Lee, A.-L.; Leigh, D. A.; Symes, M. D.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4392-4396.
- (223) Cho, E. J.; Lee, D. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6692-6693.
- (224) Wegner, G. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete* **1969**, *B 24*, 824.
- (225) Baughman, R. H. *Journal of Polymer Science* **1974**, *12*, 1511-1535.
- (226) Lauher, J. W.; Fowler, F. W.; Goroff, N. S. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1215-1229.
- (227) Lee, S. B.; Koepsel, R.; Stolz, D. B.; Warriner, H. E.; Russell, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 13400-13405.
- (228) Lee, J. S.; Lee, S.; Kim, J. M. *Macromolecules Research* **2008**, *16*, 73-75.
- (229) Dautel, O. J.; Robitzer, M.; Lère-Porte, J.-P.; Serein-Spirau, F.; Moreau, J. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 16213-16223.
- (230) Kim, C.; Lee, S. J.; Lee, I. H.; Kim, K. T.; Song, H. H.; Jeon, H.-J. *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 3638-3642.
- (231) Yarimaga, O.; Jaworski, J.; Yoon, B.; Kim, J.-M. *Chemical Communications* **2012**, *48*, 2469-2485.
- (232) Cho, S.; Han, G.; Kim, K.; Sung, M. M. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 2742-2746.
- (233) Wu, S.; Shi, F.; Zhang, Q.; Bubeck, C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4110-4117.
- (234) Yarimaga, O.; Yoon, B.; Ham, D.-Y.; Lee, J.; Hara, M.; Choi, Y.-K.; Kim, J.-M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 18605-18612.
- (235) Yoon, B.; Ham, D.-Y.; Yarimaga, O.; An, H.; Lee, C. W.; Kim, J.-M. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5492-5497.

- (236) Tieke, B.; Lieser, G. *Journal of Colloid and Interface Science* **1982**, *88*, 471-486.
- (237) Geiger, E.; Hug, P.; Keller, B. A. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 2422-2431.
- (238) Huo, Q.; Russell, K. C.; Leblanc, R. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3972-3980.
- (239) Huo, Q.; Wang, S.; Pisseloup, A.; Verma, D.; M. Leblanc, R. *Chemical Communications* **1999**, 1601-1602.
- (240) Mino, N.; Tamura, H.; Ogawa, K. *Langmuir* **1991**, *7*, 2336-2341.
- (241) Toma, L. M.; Gengler, R. Y. N.; Prinsen, E. B.; Gournis, D.; Rudolf, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 12188-12197.
- (242) Reppy, M. A.; Pindzola, B. A. *Chemical Communications* **2007**, 4317-4338.
- (243) O'Brien, D. F.; Armitage, B.; Benedicto, A.; Bennett, D. E.; Lamparski, H. G.; Lee, Y.-S.; Srisiri, W.; Sisson, T. M. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 861-868.
- (244) Hupfer, B.; Ringsdorf, H.; Schupp, H. *Chemistry and Physics of Lipids* **1983**, *33*, 355-374.
- (245) Seo, D.; Kim, J. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1397-1403.
- (246) Leal, M. P.; Assali, M.; Fernández, I.; Khiar, N. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 1828-1836.
- (247) Sun, X.; Chen, T.; Huang, S.; Li, L.; Peng, H. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4244-4257.
- (248) Diegelmann, S. R.; Hartman, N.; Markovic, N.; Tovar, J. D. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2028-2031.
- (249) Okada, S.; Ohsugi, M.; Masaki, A.; Matsuda, H.; Takaragi, S.; Nakanishi, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics* **1990**, *183*, 81-90.
- (250) Nagahama, S.; Matsumoto, A. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 12176-12181.
- (251) Néabo, J. R.; Tohondjona, K. I. S.; Morin, J.-F. *Organic Letters* **2011**, *13*, 1358-1361.
- (252) Ahn, D. J.; Kim, J.-M. *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 805-816.
- (253) Exarhos, G. J.; Risen, W. M.; Baughman, R. H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, *98*, 481-487.
- (254) Chu, B.; Xu, R. *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24*, 384-389.
- (255) Carpick, R. W.; Sasaki, D. Y.; Marcus, M. S.; Burns, A. R. *Journal of Physics Condensed Mater* **2004**, *16*, R679-R697.
- (256) Bloor, D.; Chance, R. R. *Polydiacetylenes: Synthesis, Structure and Electronic Properties*, (Dordrecht: Martimus Nijhoff), 1985.
- (257) Lee, D.-C.; Sahoo, S. K.; Cholli, A. L.; Sandman, D. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4347-4355.
- (258) Eckhardt, H.; Eckhardt, C. J.; Yee, K. C. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 5498-5502.
- (259) Bässler, H.; Sixl, H.; Enkelmann, V. *Advances in Polymer Science*, (Berlin: Springer), **1984**.
- (260) Nagasawa, J.; Kudo, M.; Hayashi, S.; Tamaoki, N. *Langmuir* **2004**, *20*, 7907-7916.
- (261) Dei, S.; Matsumoto, A.; Matsumoto, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2467-2473.
- (262) Schott, M. In *Photophysic of Molecular Materials*; Lanzani, G., Ed.; Wiley-VCH: Berlin: **2006**, p 49.
- (263) Schott, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 15864-15868.

- (264) Schott, M. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 739-742.
- (265) Combescot, M.; Guillet, T. *European. Physical Journal B* **2003**, *34*, 9-24.
- (266) Tanaka, H.; Gomez, M. A.; Tonelli, A. E.; Thakur, M. *Macromolecules* **1989**, *22*, 1208-1215.
- (267) Filhol, J.-S.; Deschamps, J.; Dutremez, S. G.; Boury, B.; Barisien, T.; Legrand, L.; Schott, M. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6976-6988.
- (268) Sears, J. S.; Chance, R. R.; Brédas, J.-L. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 13313-13319.
- (269) Kobayashi, T.; Yasuda, M.; Okada, S.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. *Chemical Physics Letters* **1997**, *267*, 472-480.
- (270) Yoshizawa, M.; Kubo, A.; Saikan, S. *Physical Review B* **1999**, *60*, 15632-15635.
- (271) Yoshizawa, M.; Nishiyama, K.; Fujihira, M.; Kobayashi, T. *Chemical Physics Letters* **1993**, *207*, 461-467.
- (272) Lécuyer, R.; Berréhar, J.; Lapersonne-Meyer, C.; Schott, M.; Ganiere, J. D. *Chemical Physics Letters* **1999**, *314*, 255-260.
- (273) Olmsted, J.; Strand, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 4790-4792.
- (274) Rawiso, M.; Aime, J. P.; Fave, J. L.; Schott, M.; Muller, M. A.; Schmidt, M.; Baumgartl, H.; Wegner, G. *Journal De Physique* **1988**, *49*, 861-880.
- (275) Charych, D. H.; Nagy, J. O.; Spevak, W.; Bednarski, M. D. *Science* **1993**, *261*, 585-588.
- (276) Ma, Z.; Li, J.; Liu, M.; Cao, J.; Zou, Z.; Tu, J.; Jiang, L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12678-12679.
- (277) Ma, Z.; Li, J.; Jiang, L.; Cao, J.; Boullanger, P. *Langmuir* **2000**, *16*, 7801-7804.
- (278) Song, J.; Cheng, Q.; Zhu, S.; Stevens, R. C. *Biomedical Microdevices* **2002**, *4*, 213-221.
- (279) Ma, G.; Cheng, Q. *Langmuir* **2005**, *21*, 6123-6126.
- (280) Rangin, M.; Basu, A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5038-5039.
- (281) Silbert, L.; Ben Shlush, I.; Israel, E.; Porgador, A.; Kolusheva, S.; Jelinek, R. *Applied and Environmental Microbiology* **2006**, *72*, 7339-7344.
- (282) Wang, C.; Ma, Z. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2005**, *382*, 1708-1710.
- (283) Deng, J. L.; Sheng, Z. H.; Zhou, K.; Duan, M. X.; Yu, C. Y.; Jiang, L. *Bioconjugate Chemistry* **2009**, *20*, 533-537.
- (284) Lee, J.; Kim, H.-J.; Kim, J. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5010-5011.
- (285) He, F.; Tang, Y.; Wang, S.; Li, Y.; Zhu, D. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12343-12346.
- (286) Lee, J.; Jun, H.; Kim, J. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3674-+.
- (287) Lee, K. M.; Chen, X.; Fang, W.; Kim, J.-M.; Yoon, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 497-500.
- (288) Kim, T. H.; Lee, B. Y.; Jaworski, J.; Yokoyama, K.; Chung, W.-J.; Wang, E.; Hong, S.; Majumdar, A.; Lee, S.-W. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2824-2830.
- (289) Lee, J.; Balakrishnan, S.; Cho, J.; Jeon, S. H.; Kim, J. M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2648-2655.
- (290) Jeon, H.; Lee, J.; Kim, M. H.; Yoon, J. *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 972-976.



(291) Chen, X.; Kang, S.; Kim, M. J.; Kim, J.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Chi, B.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoon, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 1422-1425.

## Liste des figures

Figure 6-1. Couplage de Glaser et de Cadiot-Chodkiewicz : voies principales de synthèse des DA .....	211
Figure 6-2. (A gauche) Mécanisme postulé du couplage de Cadiot-Chodkiewicz. (A droite) Complexation de l'acétylide de cuivre par les molécules d'amines environnantes .....	212
Figure 6-3. Organisation spatiale requise pour la polymérisation topochimique de DA .....	213
Figure 6-4. Formation spontanée de nanotubes grâce à la polymérisation de DA1, a) mécanisme de formation des nanotubes, b) cliché de microscopie électronique des nanotubes <sup>227</sup> .....	214
Figure 6-5. Formules et clichés de microscopie électronique relatifs aux molécules <b>DA2</b> <sup>228</sup> et <b>DA3</b> <sup>229</sup> .....	215
Figure 6-6. Structure dendritique du <b>DA4</b> et cliché en microscopie électronique du dendrimère polymérisé <sup>230</sup> .....	216
Figure 6-7. Schéma simplifié du fonctionnement d'une cuve de Langmuir et exemple d'isotherme de Langmuir .....	217
Figure 6-8. Dérivés d'acides diynoïques étudiés par Tieke <sup>236</sup> .....	218
Figure 6-9. Formation spontanée de liposomes de DA en milieu aqueux (a) et polymérisation photo-induite sous irradiation UV (b)) <sup>235, 246</sup> .....	219
Figure 6-10. (a) Structure des DA fonctionnalisés par un peptide et polymérisation photo-induite ; (b) Augmentation de la bande bleue ( $\lambda_{\text{abs}}=660$ nm) synonyme de la polymérisation <sup>248</sup> .....	220
Figure 6-11. (A gauche) Rendement de polymérisation de la famille <b>N-n</b> en fonction de la dose de rayon $\gamma$ utilisée pour l'irradiation et de $n$ <sup>250</sup> .....	221
Figure 6-12. Cliché en microscopie électronique de l'organogel avant (a) et après irradiation (b) pendant 24 h ( $\lambda_{\text{irr}}=254$ nm) .....	222
Figure 6-13. (A gauche) spectre d'absorption d'une phase rouge et d'une phase bleue de PDA ; (A droite) spectre d'émission de fluorescence de la phase rouge de PDA <sup>252</sup> .....	223
Figure 6-14. Origine supposée de la transition chromatique bleu-rouge par Eckhardt <sup>258</sup> .....	224
Figure 6-15. Rotation autour de la liaison simple carbone-carbone pouvant expliquer les transitions chromatiques .....	225
Figure 6-16. Modèle de l'organisation moléculaire précisant l'origine des transitions de phase <sup>229</sup> .....	225
Figure 6-17. Structure du poly-3-BCMU et du poly-4-BCMU .....	227
Figure 6-18. Origine possible de l'augmentation de l'énergie de l'exciton .....	228
Figure 6-19. a) Intensité relative des bandes d'émission de fluorescence en fonction de la structure du monomère utilisé mis en forme de liposome ; (b) Intensité des bandes d'émission en fonction du taux de polymérisation (puissance d'irradiation aux UV du monomère) d'un liposome de poly (10,12) PCDA .....	230
Figure 6-20. (A gauche) Structure de la vésicule de PDA dopée par DGG ; (à droite) Evolution du spectre d'absorption des vésicules avec l'addition d'une solution saline d'Escherichia coli : (a) avant ajout de bactéries (phase bleue du PDA), (b) après ajout de bactéries (phase rouge du PDA) .....	233
Figure 6-21. Schéma de préparation des liposomes polymérisés fonctionnalisés par une sonde spécifique au potassium .....	234
Figure 6-22. Mécanisme de détection de l'ion potassium par formation d'une cage moléculaire induisant la transition chromatique de la vésicule de PDA .....	235
Figure 6-23. Modification colorimétrique induite par l'ajout de surfactant sur un polymère PDA fonctionnalisé par un imidazolium : (de gauche à droite) $\text{NO}_3^-$ , $\text{HPO}_4^{2-}$ , $\text{SCN}^-$ , CTAC, Triton X-100, SDS, SDC, SDP et SDBS .....	236

## **Chapitre 7 :**

# **Synthèse et étude de dyades tétrazine-diacétylène**

---

## Introduction

Le chapitre précédent a passé en revue les propriétés singulières des matériaux à base de polydiacétylène (PDA). La méthode de préparation des PDA, basée sur une réaction de polymérisation photo-initiée de monomères diacétylène (DA), procure un avantage majeur vis-à-vis des autres méthodes de polymérisation. L'absence d'initiateurs chimiques doit permettre la synthèse de polymères conjugués facilement purifiés. Cependant, le processus de polymérisation des DA nécessite une orientation spatiale stricte qui peut être atteinte grâce à une substitution judicieuse du monomère. De nombreux exemples démontrent que la fonctionnalisation du monomère DA par des groupements donneurs de liaisons hydrogènes (groupements uréthanes par exemple) ou par des longues chaînes aliphatiques hydrophobes se traduit par une auto-organisation propice à la polymérisation.

L'intérêt porté aux PDA est motivé par les caractéristiques optiques de ces matériaux. L'occurrence d'une transition chromatique réversible sous application d'un stimulus extérieur (modification du pH, de la température, de la contrainte mécanique) permet alors de préparer des capteurs colorimétriques.

Bien que la phase rouge des PDA soit fluorescente, les propriétés d'émission de ces matériaux souffrent de faibles rendements quantiques. Ainsi, ce chapitre traitera de la synthèse de molécules bichromophoriques tétrazine-diacétylène.

Deux objectifs principaux ont motivé ces travaux. L'incorporation de tétrazine au sein de PDA doit permettre d'accentuer la sensibilité des capteurs à base de PDA. En effet, il est probable que la phase bleue des PDA soit responsable d'une extinction de la fluorescence de la tétrazine (possible transfert d'énergie). Ainsi, la transition de phase propre aux PDA induite par l'action d'un stimulus extérieur, pourrait être détectée non seulement de manière colorimétrique mais aussi par fluorescence. Un second aspect, plus fondamental, visera à étudier les transferts d'énergies inhérents à deux systèmes macromoléculaires unidimensionnels. Pour ce faire, les propriétés des polymères PDA-tétrazine pourront être comparées à celle d'un empilement de tétrazines auto-organisé.

Ce chapitre abordera la synthèse des dérivés de tétrazine ainsi que les travaux préliminaires en vue de la polymérisation de monomères DA-tétrazine en couche de Langmuir ainsi qu'à l'état solide (cristaux). En parallèle, l'étude photophysique d'une organisation 1D de tétrazine sera abordée. Toutes les expériences de photophysiques ont été effectuées au sein de l'Institut des Nanosciences de Paris.

## 1- Stratégie de synthèse

### 1-1. Etude en films de Langmuir

La mise en forme de monocouches de Langmuir est propice au processus de polymérisation des monomères diacétyléniques. En effet, la proximité spatiale imposée entre monomères DA se traduit par une polymérisation plus efficace. Cependant, pour la préparation de monocouches de Langmuir stables, il est nécessaire de fonctionnaliser le monomère DA par une tête polaire, en contact avec la phase aqueuse, et une queue hydrophobe (généralement une longue chaîne alkyle, voir chapitre 6). La présence de la chaîne hydrophobe se traduit alors par des interactions inter-chaînes favorisant l'organisation en films<sup>236</sup>. La nature de l'unité polaire hydrophile peut être multiple. Ainsi de nombreux exemples utilisant des fonctions acides carboxyliques ou esters sont détaillés dans la littérature.

Le cadre de cette étude implique l'utilisation du fluorophore tétrazine comme unité polaire. Cependant, les dérivés de tétrazine ne présentent en général qu'une faible stabilité en contact avec l'eau<sup>154</sup> : l'hydrolyse de la molécule de dichlorotétrazine est très rapide et forme un dérivé non fluorescent. Lorsque le fluorophore est monosubstitué par un alcool, le risque d'hydrolyse, bien que toujours présent, est moindre. Une expérience préliminaire consiste donc à synthétiser une tétrazine fonctionnalisée par un alcool comportant une longue chaîne alkyle.

Pour ce faire, la dichlorotétrazine est engagée dans une réaction de substitution nucléophile aromatique avec le 1-octadécanol (**Figure 7-1.**) en présence de collidine.

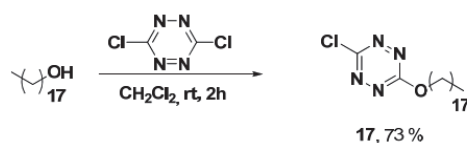


Figure 7-1. Synthèse de la octadécanoxy-tétrazine **17**

Le fluorophore **17** se présente sous une forme de poudre fluorescente. Une solution concentrée de tétrazine est alors préparée dans le chloroforme et déposée sur une surface d'eau au sein d'une cuve de Langmuir. Le film organique est alors compressé progressivement jusqu'à l'obtention d'une monocouche. L'isotherme de Langmuir obtenu confirme la préparation du film avec une surface de 0,27 nm<sup>2</sup> par molécule de tétrazine (**Figure 7-2.**). La monocouche ainsi obtenue est stable et reproductible après plusieurs cycles de compression-dilatation du même système.

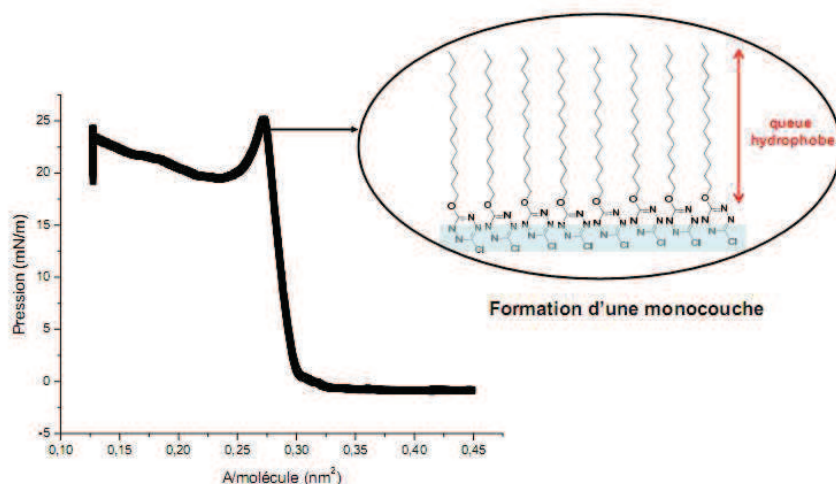


Figure 7-2. Isotherme de Langmuir obtenu par compression d'une solution de **17** dans le chloroforme sur l'eau

Cette expérience simple montre que l'entité tétrazine peut jouer le rôle de tête polaire pour la formation de couche de Langmuir. Dès lors, diverses stratégies seront abordées afin de préparer des dérivés de DA fonctionnalisés par la tétrazine.

### 1-2. Structure générale des composés cibles

L'effort de synthèse mené se focalisera alors sur deux familles de composés.

La première famille de molécules doit permettre l'étude de l'influence de l'espaceur entre la tétrazine et l'entité diacétylénique sur le processus éventuel de polymérisation ainsi que sur un possible transfert d'énergie. Ainsi, quatre composés seront synthétisés. Une première série comportera un unique atome de carbone entre l'unité tétrazine et le DA (Composés SQ-X, **Figure 7-3.**) tandis que la seconde s'organisera autour d'un espaceur plus long (SQ'-X).

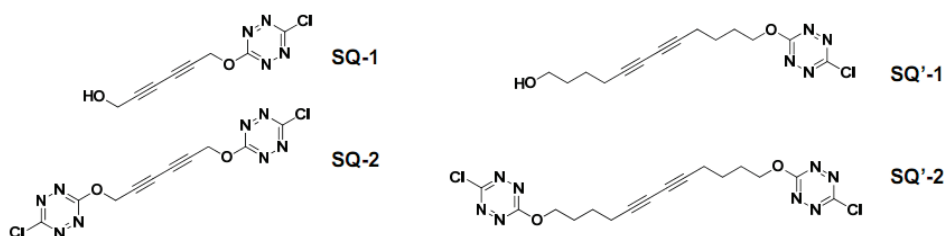


Figure 7-3. Schéma général des molécules **SQ-X** et structures de **SQ-1**, **SQ-2**, **SQ'-1** et **SQ'-2**

Les composés SQ-1 et SQ'-1 devront mettre en lumière l'influence de la longueur de l'espaceur entre le DA et la tétrazine sur l'occurrence de la polymérisation. Ces deux composés possèdent en bout de chaîne un groupement hydroxyle susceptible d'induire une organisation favorable à la polymérisation sous forme de cristaux.

La seconde famille comporte l'unité tétrazine (tête polaire), la fonction DA polymérisable et un groupe structurant. Par la suite cette famille sera nommée LQ-X. Trois molécules seront présentées : LQ-1 utilisant une longue chaîne alkyle comme groupement structurant, LQ-2 comportant un groupement carbamate, donneur de liaisons hydrogènes, et LQ-3 fonctionnalisée par un groupement triéthoxysilane (**Figure 7-4**).

La molécule de LQ-1 possède une architecture optimisée pour des études sous forme de couche de Langmuir. Des études en cristaux pourront aussi être abordées. La présence du groupement uréthane sur LQ-2 doit potentiellement induire une organisation propice à l'étude de la polymérisation sous forme de cristaux. Enfin, LQ-3 possèdent un groupement triéthoxysilane pour un éventuel greffage sur des nanoparticules de silice préformées. L'organisation spatiale à la surface de la nanoparticule peut potentiellement être propice au phénomène de polymérisation.

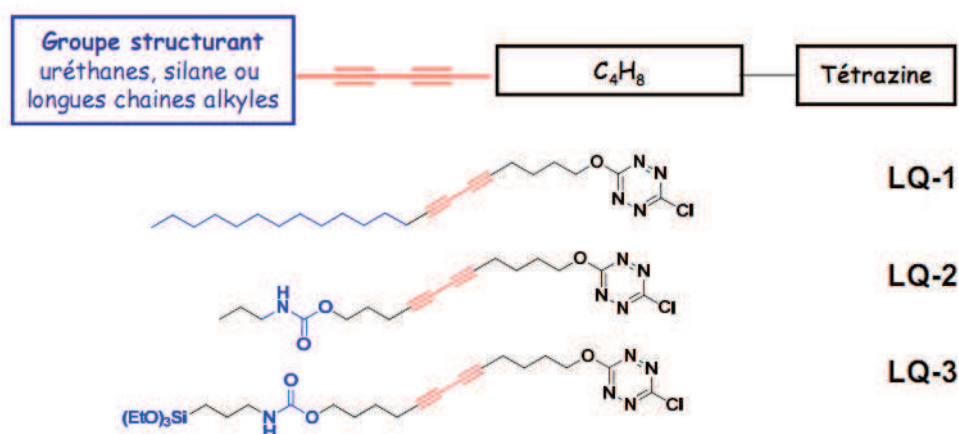


Figure 7-4. Schéma général des molécules cibles et structure de LQ-1, LQ-2 et LQ-3

Afin d'étudier un empilement unidimensionnel de tétrazine, une molécule test sera synthétisée. Substituée par deux groupements uréthane, cette molécule devrait spontanément s'organiser sous la forme d'un fil organique pur. Il sera alors possible de comparer les propriétés photophysiques de cet empilement avec l'organisation au sein des PDA fonctionnalisés par la tétrazine

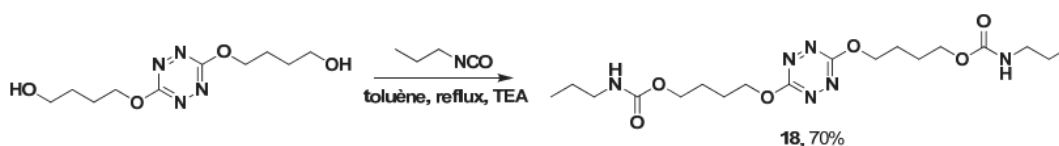
## 2- La molécule de tétrazine bis-uréthane

### 2-1. Synthèse d'un dérivé de tétrazine auto-organisé

Le premier fluorophore synthétisé est fonctionnalisé par deux groupements uréthane (**Figure 7-5.**). Ces groupes structurants doivent imposer une organisation supramoléculaire via la formation de liaisons hydrogènes entre fluorophores. L'objectif est de parvenir à des empilements unidimensionnels de tétrazine formant l'équivalent parfaitement ordonné d'agrégats J.

Au sein de la molécule choisie, deux groupes uréthanes peuvent former des lignes de liaisons hydrogène parallèles, imposant une organisation régulière des tétrazines qu'ils entourent. Il est cependant difficile de prévoir la nature de la conformation du fluorophore au sein du cristal. Il existe un risque de former une organisation au sein de laquelle des interactions néfastes à l'émission de fluorescence soit dominantes. Il est nécessaire que les fluorophores soient inclinés par rapport à leur direction d'empilement afin de minimiser les interactions  $\pi$  responsables de la formation d'agrégat H non fluorescents.

Le fluorophore di-substitué par deux groupements donneurs de liaisons H est alors préparé (**Figure 7-5.**). La tétrazine di-substituée par le 1,4-butanediol, précédemment synthétisée au sein du laboratoire<sup>151</sup>, réagit avec l'isocyanate de propyle en présence d'un équivalent de triéthylamine dans le toluène, permettant d'isoler le produit **18** attendu avec 70 % de rendement. Le produit se présente alors sous forme d'une poudre fluorescente.



*Figure 7-5. Synthèse du composé **18***

Le composé **18** reste fluorescent et s'organise sous forme de micro-cristaux. Bien que les structures cristallines n'aient pas été prises, des clichés de microscopie en transmission et en fluorescence montrent que les cristaux ainsi obtenus sont fluorescents (**Figure 7-6.**).



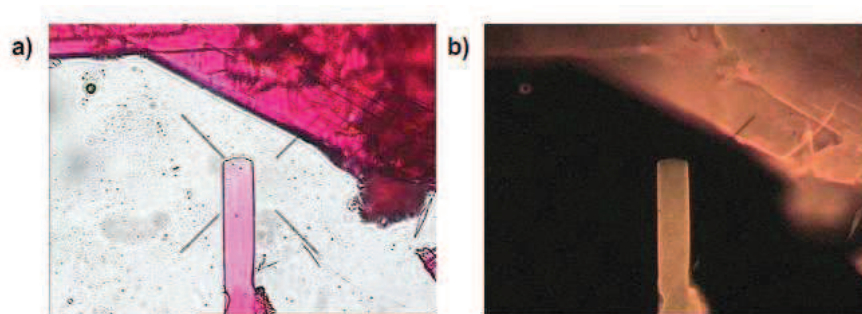


Figure 7-6. Clichés de cristaux du composé **18** en microscopie image en transmission (a) et en émission (b,  $\lambda_{exc} = 512 \text{ nm}$ )

Ce premier résultat est encourageant. En effet, si la structure de la molécule induit la formation d'un agrégat, celui-ci reste fluorescent.

## 2-2. Etude spectroscopique à basse température de la tétrazine bis-uréthane

En phase solide et à température ambiante, ce dérivé de tétrazine possède une émission de fluorescence centrée sur 578 nm. Le spectre d'émission subit de grandes modifications lorsque la température de l'échantillon est abaissée à 4 K (**Figure 7-7.**). Avec la diminution de la température de l'échantillon, le spectre se présente sous forme de fines raies représentatives des transitions vibrationnelles favorisées. Dans la zone de plus basse énergie, un massif est alors présent. Cette émission peut être attribuée à l'émission provenant de l'état triplet ( $T_1$ ,  $\lambda_{emi} = 717 \text{ nm}$ ). Les mesures de temps de vie de fluorescence ne sont pour le moment pas terminées. Néanmoins, les résultats préliminaires démontrent que le temps de vie correspondant est de l'ordre de la milliseconde. Ainsi, l'hypothèse de l'émission de l'état triplet semble vérifiée.

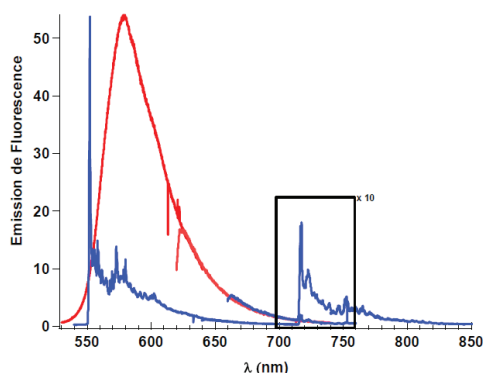


Figure 7-7. Emission de la tétrazine bis-carbamate en phase solide, à température ambiante (rouge) et à 4 K ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ )

Le phénomène de détection de la phosphorescence de la tétrazine n'est pas une nouveauté. En effet, plusieurs rapports font état de l'émission provenant du triplet<sup>292,293</sup>.

L'évolution du spectre de fluorescence (émission centrée à 578 nm) montre que lorsque la température décroît au dessous de 15 K, la distribution des raies d'émission est drastiquement modifiée (**Figure 7-8**).

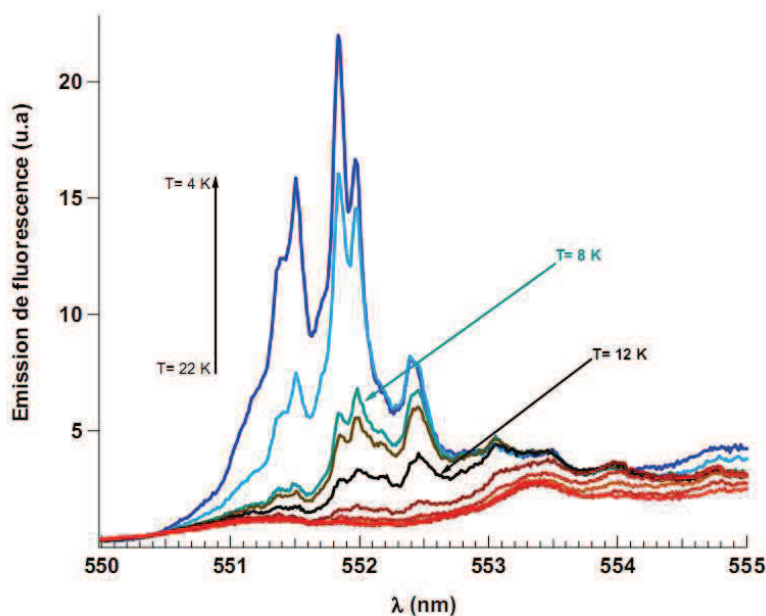


Figure 7-8. Modification du spectre d'émission de fluorescence de la tétrazine bis-uréthane avec la diminution de la température ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ,  $22 \text{ K} < T < 4 \text{ K}$ )

Au cours du refroidissement de l'échantillon, une nouvelle émission ( $\lambda_{émi} = 552 \text{ nm}$ ) se superpose à l'émission de fluorescence initiale qui persiste. Ce phénomène suggère l'apparition de nouveaux sites luminescents qui s'accompagne d'une augmentation de l'intensité de fluorescence globale. Les temps de vie de fluorescence apportent des informations complémentaires. Des mesures effectuées à 300 K, mettent en évidence un déclin long d'environ 20 ns. Au contraire, lorsque la température atteint 15 K, le temps de vie de fluorescence varie en fonction de la longueur d'onde d'émission. Ainsi, pour une émission de longueur d'onde supérieure à 560 nm, le temps de vie de fluorescence est semblable à celui mesuré à 300 K. Au contraire, les déclins enregistrés pour des longueurs d'ondes proches de 552 nm ( $\lambda_{émi} = 552 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ) sont de l'ordre de quelque nanosecondes.

<sup>292</sup> Hochstrasser, R. M.; King, D. S. *Chemical Physics* **1974**, *5*, 439-447.

<sup>293</sup> Gückel, F.; Maki, A. H.; Neugebauer, F. A.; Schweitzer, D.; Vogler, H. *Chemical Physics*.**1992**, *164*, 217-227.

En résumé, la diminution de la température implique l'apparition de fines raies d'émission de fluorescence dont le temps de vie est court au regard de l'émission initiale. La luminescence globale est alors exaltée. Ces phénomènes peuvent être expliqués par la formation d'agrégats J. Néanmoins, des travaux plus approfondies, résolution de la structure cristalline notamment, sont nécessaires pour apporter une preuve formelle.

### 2-3. Interprétation

Comment expliquer ces phénomènes ? Pourquoi les molécules de tétrazine forment-elles des agrégats à basse température ?

La transition électronique vers 500 nm de la molécule de la tétrazine est faible. En effet, cette transition est interdite pour des raisons de symétrie des orbitales (voir chapitre 4). Par conséquent, les moments de transitions associés sont eux aussi très faibles. Or, au sein d'un agrégat J, le couplage entre les moments de transitions de plusieurs fluorophores est responsable de l'émission d'ensemble, caractérisée par des raies d'émission fines et intenses. Lorsque la température est élevée, l'agitation thermique désorganise les molécules et ne permet pas un couplage entre les moments de transitions électroniques : l'excitation collective est alors impossible. Cependant, lorsque la température diminue, la contribution de l'agitation thermique diminue, rendant possible le couplage entre les molécules de l'agrégat. En clair, l'émission collective de l'agrégat ne sera pas favorisée tant que l'énergie thermique est plus importante que l'énergie d'interaction entre les tétrazines.

Cette explication n'est qu'une conjecture et des travaux plus approfondis sont nécessaires.

### 3- Synthèse organique de la famille SQ

#### 3-1. Introduction

Les réactions de chimie organique mises en jeu pour la préparation de cette famille de composés consistent essentiellement en des réactions de substitutions nucléophiles aromatiques. En effet, les voies de rétrosynthèse choisies impliquent des dérivés diacétyléniques commerciaux (**Figure 7-9.**) ou disponibles en grande quantité dans le laboratoire partenaire du projet.

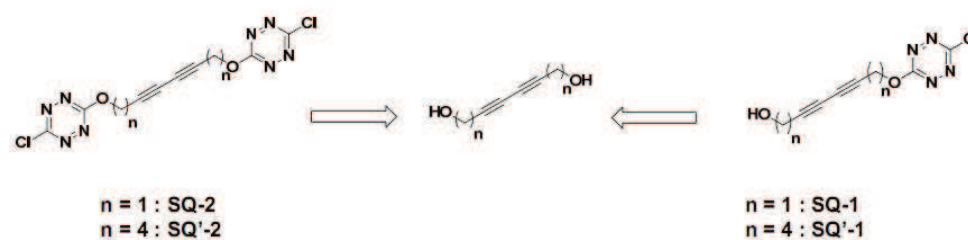


Figure 7-9. Schéma général des molécules cibles de la famille SQ

La principale difficulté de ces synthèses réside dans la mise au point des conditions expérimentales des réactions statistiques requises pour les composés SQ-1 et SQ'-1. De plus, il sera nécessaire de protéger les produits finaux des radiations lumineuses.

#### 3-2. Préparation des composés SQ-1 et SQ'-1 : une réaction statistique

Afin de maximiser la production des produits de mono-substitution (SQ-1 et SQ'-1), le diol de départ est ajouté en large excès dans un volume de solvant conséquent.

Ainsi, 4.5 mmol de l'hexa-2,4-diyne diol sont solubilisées dans 100 mL de dichlorométhane à température ambiante. La dichlorotétrazine et la collidine sont alors ajoutées en défaut (1.5 mmol, 0.3 équivalent). La réaction est alors agitée à température ambiante et stoppée avant la disparition totale de la dichlorotétrazine (40 minutes de réaction). Le produit désiré, **SQ-1**, est alors isolé avec un rendement de 31 % et se présente sous la forme d'une poudre orange fluorescente.

Les mêmes conditions opératoires permettent de convertir le dodéca-5,7-diyne-1,12-diol en son analogue monosubstitué par une tétrazine, **SQ'-1**, avec 40 % de rendement. Contrairement au produit précédent, cette dyade tétrazine-diacétylène se présente sous la forme d'une huile rouge fluorescente (**Figure 7-10.**)

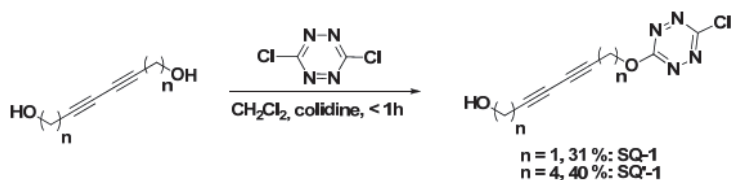


Figure 7-10. Production statistique de **SQ-1** et de **SQ'-1**

Les analogues di-substitués, **SQ-2** et **SQ'-2**, sont préparés dans des conditions opératoires en utilisant cette fois deux équivalents de tétrazine et de collidine. Le composé **SQ-2** est isolé très facilement du milieu réactionnel et ne requiert pas de purification sur colonne de silice : après une heure de réaction, **SQ-2** précipite du milieu réactionnel quantitativement. Au contraire, **SQ'-2** nécessite une purification sur colonne et le rendement de réaction tombe à 18 %. Le composé est cependant isolé sous forme d'une poudre orange fluorescente (**Figure 7-11.**).

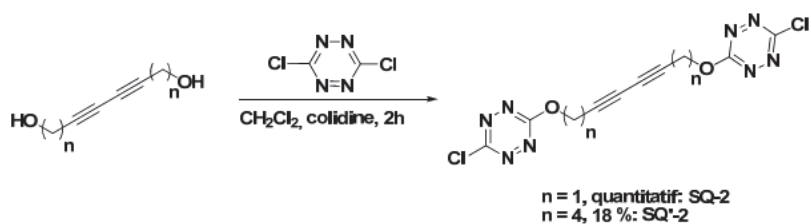


Figure 7-11. Synthèse de **SQ-2** et de **SQ'-2**

### 3-3. Conclusion

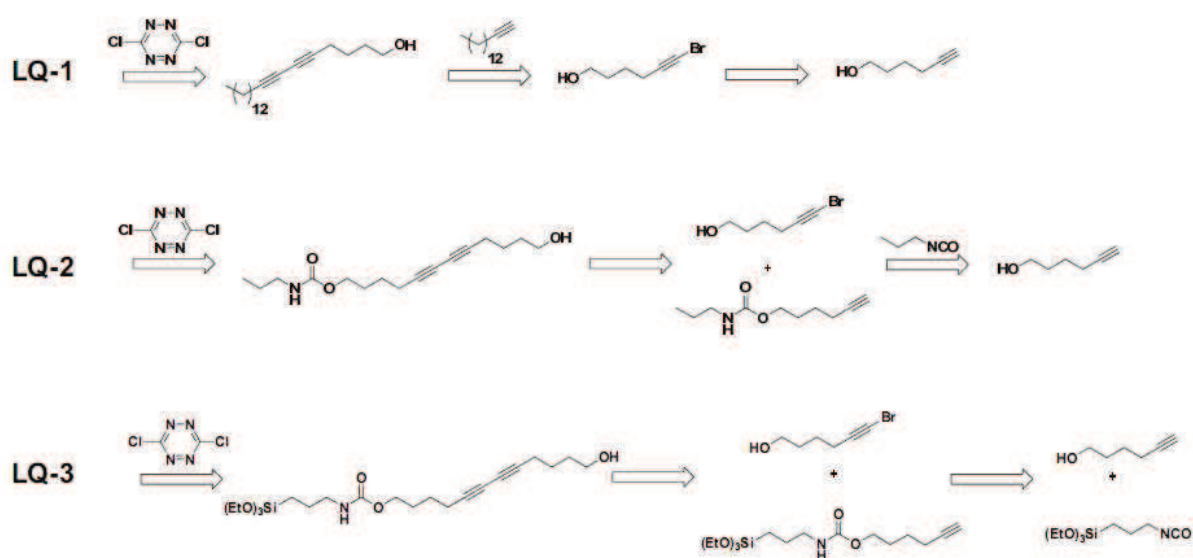
Bien que les conditions n'aient pas été optimisées, la synthèse des produits ciblés est réussie. L'irradiation de ces échantillons mis en forme de cristaux ne permet malheureusement pas la formation de polymère. Plusieurs raisons peuvent être avancées. Premièrement, les membres de la famille SQ ne possèdent pas de groupes structurants propres. C'est le cas des dyades symétriques (**SQ-2** et **SQ'-2**). Ainsi, un défaut d'organisation au sein du cristal peut rendre la polymérisation impossible. Il est aussi possible que les radicaux produits lors de l'initiation de la polymérisation soient piégés par la tétrazine. Cette possibilité inquiétante semble cependant peut probable étant donné la distance entre le DA et la tétrazine, notamment dans la molécule **SQ'-2**.

## 4- Synthèse organique de la famille LQ

### 4-1. Introduction

Contrairement à la famille SQ, dont la synthèse ne présente pas de difficultés majeures, la famille LQ nécessite des synthèses multi-étapes. La réaction de couplage de Cadiot-Chodkiewicz<sup>213</sup> se présente comme la réaction clé, permettant la préparation de DA non symétriques.

La stratégie de synthèse choisie repose sur la formation du cœur diacétylénique fonctionnalisé par le groupe structurant dans un premier temps et l'ajout de l'unité tétrazine en fin de synthèse (**Figure 7-12.**).



A l'image des composés synthétisés précédemment, il sera nécessaire de protéger les membres de la famille LQ de la lumière pour éviter d'initier une éventuelle polymérisation. En tant que réaction clé, le couplage de Cadiot-Chodkiewicz sera étudié afin de trouver les meilleures conditions opératoires. La synthèse de LQ-1 permettra à ce titre, d'explorer cette réaction de couplage.

## 4-2. Etude de la molécule LQ-1

### 4-2-1. Synthèse de LQ-1

La réaction de Cadiot-Chodkiewicz implique le couplage entre un alcyne vrai et un bromo-alcyne. Ainsi, il est possible de réaliser le couplage dans deux sens différents. En effet, il est possible d'effectuer une réaction de bromation sur le pentadécyne commercial, puis de réaliser le couplage en présence de 5-hexyn-1-ol (voie 1). La seconde possibilité implique dans un premier temps la bromation du 5-hexyn-1-ol suivi du couplage de Cadiot-Chodkiewicz (voie 2).

La bromation du pentadécyne peut s'effectuer par l'action du NBS en présence d'une quantité catalytique de nitrate d'argent dans l'acétone<sup>294</sup> avec un rendement de 65 % (composé **19**). Concernant la bromation du 5-hexyn-1-ol, une méthode plus directe nécessite l'ajout de dibrome dans une solution aqueuse de potasse<sup>295</sup>. Dans ce cas, les rendements sont quantitatifs et le bromoalcyne formé (composé **20**) peut être utilisé sans purification (**Figure 7-13**).

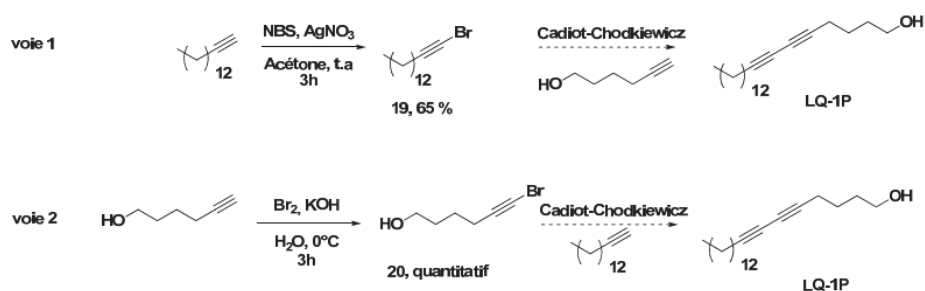


Figure 7-13. Les deux voies de bromation : préparation des composés **19** et **20**

La réaction suivante est le couplage de Cadiot-Chodkiewicz. Comme précisé dans le chapitre précédent (Chapitre 6), cette réaction de couplage nécessite une quantité catalytique de sel de cuivre pour initier le couplage entre alcyne et bromoalcyne. De manière générale, cette réaction s'effectue en milieu biphasique : la phase aqueuse doit permettre une bonne dissolution du sel de cuivre tandis que la phase organique permet la dissolution de l'alcyne vrai. L'influence du solvant est cruciale. Il doit permettre une bonne dissolution du bromoalcyne, ainsi que de l'intermédiaire acétylide. Plusieurs conditions opératoires sont alors testées avec des fortunes diverses (**Figure 7-14**).

<sup>294</sup> Ouyang, X.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12400-12401.

<sup>295</sup> Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741-11748.

L'usage d'un mélange eau/dichlorométhane (entrée 1, voie 1) permet d'isoler le produit attendu, **LQ-1P**, avec un rendement modeste de 26 %. Si l'acétone est utilisée comme phase organique, les rendements peuvent atteindre 63 % (entrée 2) mais sont difficilement répétables. Ainsi, l'utilisation d'un solvant plus polaire doit augmenter les rendements de manière significative, cependant l'utilisation de la N-méthyl-2-pyrrolidone ne permet pas d'initier la réaction (entrée 3).

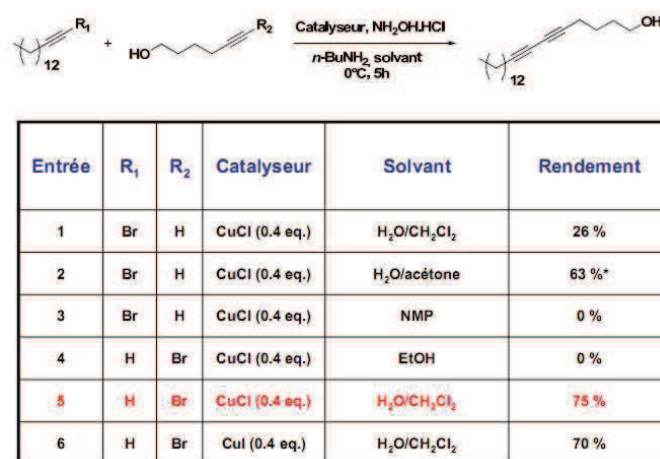


Figure 7-14. Tests des conditions opératoires pour le couplage de Cadiot-Chodkiewicz

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque la voie 2 est explorée. Même si l'utilisation de l'éthanol ne donne aucun résultat (entrée 4), un mélange eau/dichlorométhane permet d'isoler **LQ-1P** avec 75 % de rendement. Si le chlorure de cuivre est remplacé par l'iodure de cuivre, les résultats restent similaires (entrée 6).

Ainsi, il semble que l'utilisation de la voie 2 permet l'obtention de **LQ-1P** avec de meilleurs rendements. Ce résultat s'explique par une possible meilleure solubilité de l'acétylide dérivé de **20** dans le milieu réactionnel. Ce choix est d'autant plus judicieux qu'il permet l'utilisation de **20** pour les synthèses de **LQ-2** et **LQ-3**.

Le produit **LQ-1P** se présente sous la forme d'une poudre blanche dont la couleur change très rapidement lorsque des précautions ne sont pas prises pour le protéger de la lumière. Après une exposition, même brève, à la lumière, **LQ-1P**, prend une teinte bleue, synonyme de polymérisation du DA (**Figure 7-15**).





Figure 7-15. Photographie d'une poudre de **LQ-1P** avant (a) et après (b) exposition à la lumière

La dernière étape de synthèse implique la substitution nucléophile aromatique de la dichlorotétrazine sur l'alcool terminal de **LQ-1P**. Ainsi, la dichlorotétrazine est ajoutée à une solution de **LQ-1P** dans le dichlorométhane sec en présence de collidine (**Figure 7-16.**). Le produit attendu, **LQ1**, est isolé avec un rendement de 35%. Ce rendement modéré peut s'expliquer par une polymérisation partielle du produit de départ. **LQ1** se présente sous la forme d'une poudre orange, fluorescente.

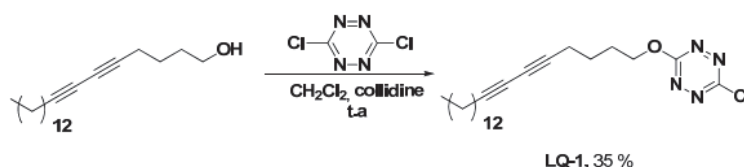


Figure 7-16. Dernière étape de préparation de **LQ-1**

Au contraire de **LQ-1P** dont le changement de couleur augure une polymérisation, la couleur intrinsèque de **LQ-1** (orange) ne permet pas d'effectuer ce simple examen visuel.

#### 4-2-2. Etude de la photopolymérisation de **LQ1-P**

Sous irradiation de la lampe à main ( $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ ), la molécule de **LQ1-P** change instantanément de couleur. Initialement blanc, l'échantillon devient bleu. Cette modification chromatique indique que le phénomène de polymérisation est effectif.

Afin d'étudier la polymérisation, une expérience préliminaire est menée. Une couche de **LQ1-P** est préparée entre deux lames de quartz et irradiée au sein d'un spectrophotomètre UV-visible. La longueur d'onde d'irradiation est de 254 nm. Le flux d'irradiation est cependant faible. Ainsi, il est

possible d'observer les modifications spectrales dues à la polymérisation. L'irradiation se déroule en 24 étapes jusqu'à une durée totale d'irradiation de 3 h 32 min.

Le premier spectre enregistré est celui du monomère non irradié (**Figure 7-17**).

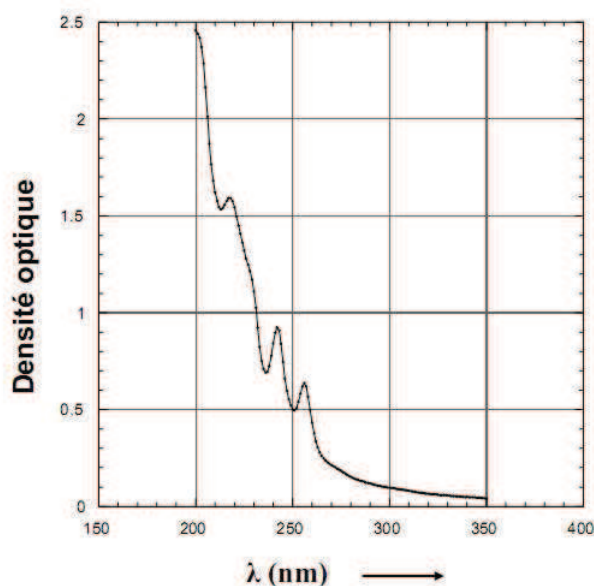


Figure 7-17. Spectre d'absorption de LQ1-P non irradié

La forme du spectre, avec notamment un fond d'absorption très intense, doit provenir de l'absorption de la fonction alcool. Il est toutefois possible d'identifier deux bandes d'absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 256 \text{ nm}$  et  $242 \text{ nm}$ ). Ces transitions correspondent à l'absorption du motif DA. Les valeurs enregistrées ici concordent avec les valeurs observées notamment par Berréhar *et al.* dans le cas du monomère 3-BCMU<sup>296</sup>. Les deux bandes d'absorption permettent de déterminer approximativement l'épaisseur de matériau déposé sur la lame : l'ordre de grandeur de l'épaisseur est de  $4 \mu\text{m}$ .

Une première irradiation d'une minute aboutit à une modification du spectre d'absorption. La différence entre le spectre brut après irradiation et le spectre du monomère non irradié (**Figure 7-18**), montre l'apparition de deux bandes d'absorption ( $\lambda_{\text{abs}} = 590 \text{ nm}$  et  $643 \text{ nm}$ ). Ces bandes d'absorption sont caractéristiques d'un polymère de PDA bleu pur.

<sup>296</sup> Berrehar, J.; Lapersonne-Meyer, C.; Schott, M.; Weiser, G. *Chemical Physics*. **2004**, *303*, 129-136.

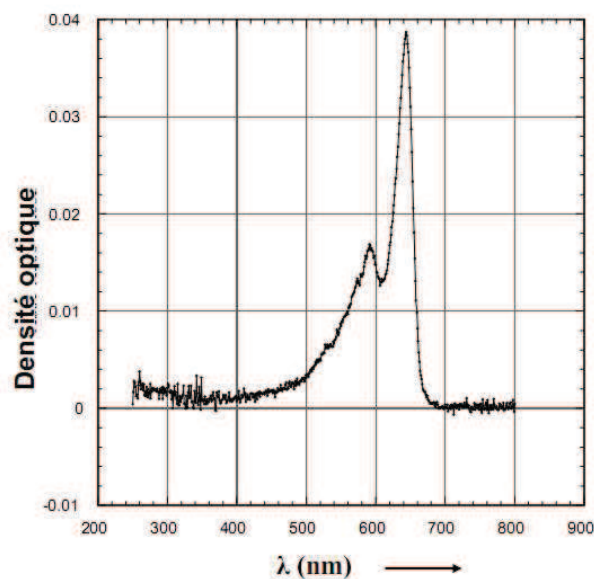


Figure 7-18. Différence du spectre d'absorption d'une couche de LQ1-P irradiée pendant 1 minute et de la même couche non irradiée

En irradiant l'échantillon plus longtemps, la forme du spectre d'absorption est progressivement modifiée. (**Figure 7-19.**) Cette modification est une conséquence de l'augmentation du taux de polymère. En effet, au sein du cristal, la matrice dans son ensemble est stabilisée par des liaisons hydrogène latérales. L'augmentation du taux de polymère induit des contraintes mécaniques qui finissent par rompre les liaisons hydrogènes. La modification des spectres traduit en fait l'apparition de désordre au sein du cristal.

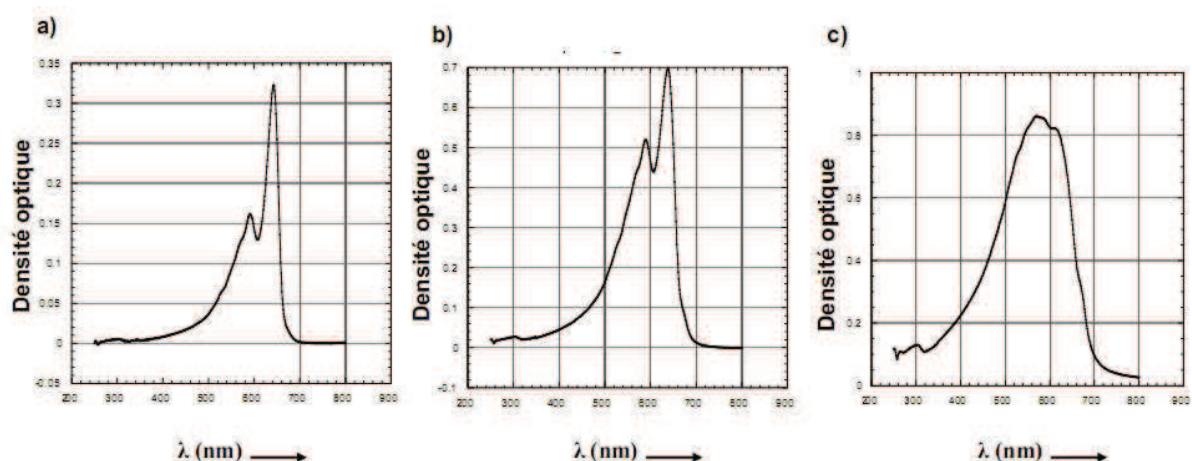


Figure 7-19. Evolution des bandes d'absorption de l'échantillon après 11 minutes (a), 48 minutes et 271 minutes (c) d'irradiation ( $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$ )

En regardant attentivement les spectres d'absorption présentés, on remarque l'apparition d'une bande d'absorption à 310 nm. Dans le cas de cristaux de poly-3-BCMU, cette transition est attribuée à l'absorption de l'exciton UV par les chaînes de polymère bleues. En considérant un parallèle entre ces deux systèmes, on peut tirer les mêmes conclusions sur l'origine de cette transition dans le cas de **LQ1-P**.

En mesurant l'évolution de la densité optique de cette transition à 310 nm en fonction du temps, on trouve une relation de proportionnalité. Ainsi, la vitesse de formation des chaînes bleues reste, aux erreurs expérimentales près, constante tout au long de l'irradiation. De plus, bien que le spectre d'absorption des chaînes formées varie au cours du temps (modification de l'intensité relative des bandes à 590 et 643 nm), le spectre de l'exciton UV reste le même.

Ces expériences ne sont que des résultats préliminaires et il semble hasardeux de tirer des conclusions quantitatives sur les rendements de polymérisation. Des expériences complémentaires sont nécessaires notamment en utilisant un échantillon d'épaisseur connue précisément.

#### 4-2-3. Influence de la température

Lors de la synthèse de LQ1-P, des propriétés intéressantes avaient été mise en avant. Outre le changement de couleur quasi-instantané lors de l'exposition aux UV, la transition vers la phase rouge avait pu être constatée en chauffant l'échantillon. Une petite quantité de LQ1-P diluée dans le dichlorométhane est déposée à la surface d'une lame de verre. Après évaporation du solvant, la lame est exposée aux rayons UV d'une lampe à main ( $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ ). Dans un second temps, la température de la lame est augmentée sur une plaque chauffante (**Figure 7-20.**).

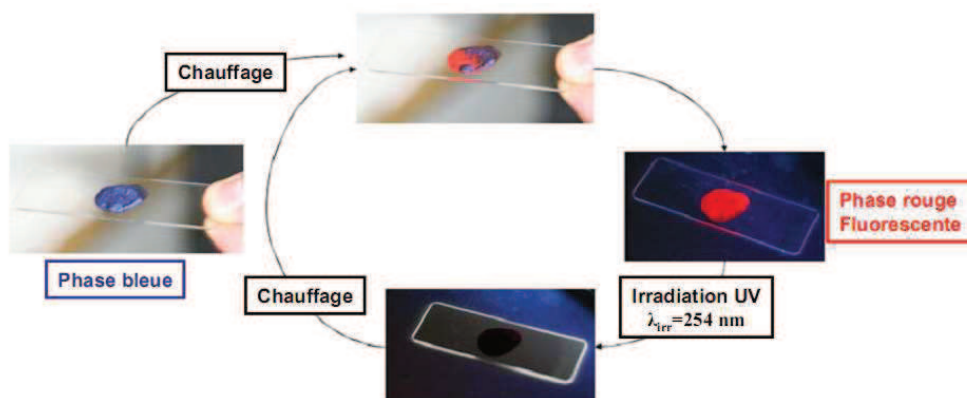


Figure 7-20. Transitions chromatiques observée sur un échantillon de LQ1-P

Afin d'observer ces transitions chromatiques en absorption UV, l'échantillon ayant subi 271 minutes d'irradiation (partie précédente), est soumis à une augmentation graduelle de la température. De la même façon, les spectres présentés sont la différence entre le spectre après chauffage et le spectre avant chauffage.

Après chauffage à 30°C pendant 5 minutes le spectre d'absorption est modifié en profondeur (**Figure 7-21.**). On observe déjà l'apparition de deux bandes d'absorption centrées sur 500 et 544 nm, synonymes de la formation d'une phase rouge. Le changement n'est ici que très partiel. En effet, la densité optique des chaînes rouges ne correspond qu'à environ 10 % du polymère total.

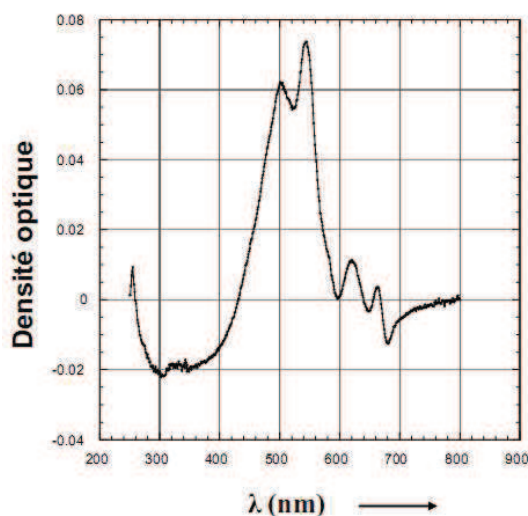


Figure 7-21. Spectre différence d'absorption de LQ1-P polymérisé et chauffé à 30°C

En plus de l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de la phase rouge des PDA, la bande d'absorption de l'exciton UV bleu ( $\lambda_{\text{abs}} = 310 \text{ nm}$ ) a diminué. Ce phénomène s'explique par la formation de chaînes rouges qui possèdent un exciton plus énergétique (absorption confondu avec celle du monomère).

Lorsque la température est augmentée, la transition de phase est complète ( $T \approx 40 \text{ °C}$ ). Cependant, la température de fusion du monomère est très vite atteinte et le polymère n'est pas soluble dans une solution de **LQ1-P** ce qui complique l'interprétation des spectres d'absorption suivants.

#### 4-2-4. Conclusion

LQ1-P polymérise efficacement sous irradiation UV. Les caractéristiques d'absorption sont similaires à celles du poly-3-BCMU. L'apparition de la bande d'absorption de l'exciton UV ( $\lambda_{\text{abs}} = 310 \text{ nm}$ ) au cours de l'irradiation et sa disparition lors du chauffage démontre que le phénomène de polymérisation favorise la formation spontanée de chaînes bleues. Comme dans le cas de poly-3-BCMU, il est tout de même possible de déceler la présence de chaînes rouges isolées au sein d'une matrice composée très majoritairement de chaînes bleues. Cette propriété doit permettre de mener des expériences sur la molécule unique. Des clichés de microphotoluminescence permettent de mesurer la longueur de ces chaînes isolées. La longueur est de  $8 \mu\text{m}$  (Figure 7-22.)

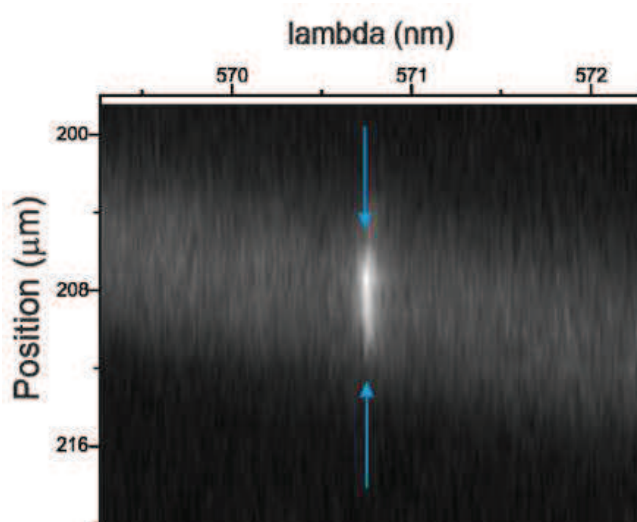


Figure 7-22. Cliché en micro-photoluminescence d'une chaîne rouge de LQ1-P isolée au sein d'une matrice de chaînes bleues

Ce résultat est prometteur. LQ1-P est le second DA (après 3-BCMU) polymérisant de façon spontanée sous sa forme bleue et permettant d'isoler localement quelques chaînes rouges.

Ces travaux préliminaires sont encourageants et devront être approfondis afin notamment de mesurer le rendement de polymérisation et d'améliorer la qualité des échantillons utilisés lors des études.

Concernant la molécule LQ-1, des tests de polymérisations sous irradiation UV n'ont pas permis d'enregistrer le moindre changement spectral. Ainsi, l'introduction du fluorophore tétrazine doit perturber la géométrie au sein du cristal et inhiber la polymérisation.

### 4-3. Etude de LQ-2

#### 4-3-1. Synthèse de LQ-2

La préparation du second membre de la famille **LQ** s'appuie sur le travail présenté pour la préparation de son homologue **LQ-1**. Le chemin de synthèse effectué comporte toutefois une étape supplémentaire, nécessaire pour l'incorporation du groupement structurant carbamate.

Ainsi, le 5-hexyn-1-ol réagit en présence d'isocyanate de propyle pour former l'intermédiaire attendu, **21** avec 60 % de rendement. Afin de créer le lien diacétylénique, les conditions optimisées de couplage de Cadiot-Chodkiewicz sont utilisées (**Figure 7-22**).

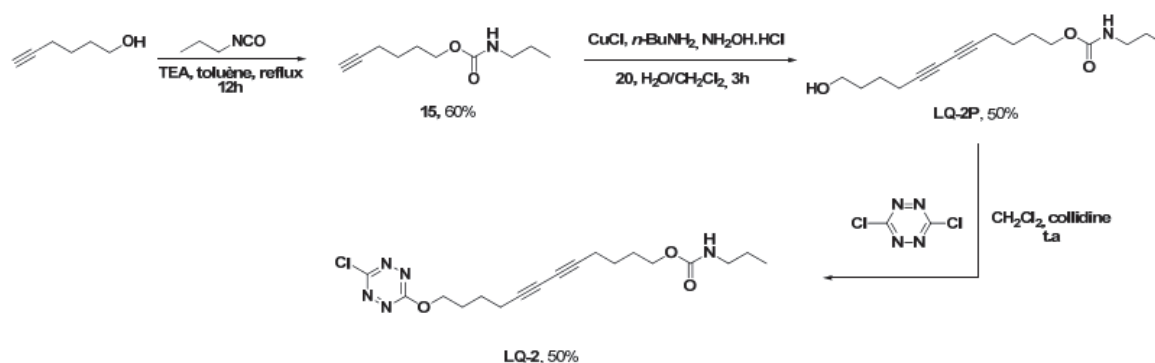


Figure 7-22. Synthèse de LQ-2

L'alcyne bromé **20**, précédemment préparé, est alors dilué dans un mélange eau/dichlorométhane en présence de chlorure de cuivre et de *n*-butylamine. L'acétylide ainsi formé réagit alors avec **20** pour former le DA, **LQ-2P**, attendu avec 50 % de rendement. Enfin, le produit final **LQ-2** est obtenu via la substitution nucléophile aromatique de la fonction hydroxyle libre de **LQ-2P** sur la dichlorotétrazine dans les conditions standards précédemment détaillées.

A l'instar de son homologue **LQ-1P**, l'intermédiaire **LQ-2P** se présente sous la forme d'une poudre blanche qui change de couleur lorsqu'exposé aux radiations UV. Cependant, la polymérisation responsable de cette transition chromatique, semble être moins efficace. Le composé final, **LQ-2**, est un solide orange fluorescent.

### 4-3-2. Etude de la polymérisation de LQ-2

Cette partie concerne les travaux préliminaires sur la molécule **LQ-2**. Une couche mince d'épaisseur contrôlée est déposée sur une lame de quartz. L'échantillon est ensuite refroidi à 10 K et le spectre d'absorption est enregistré (**Figure 7-23**).

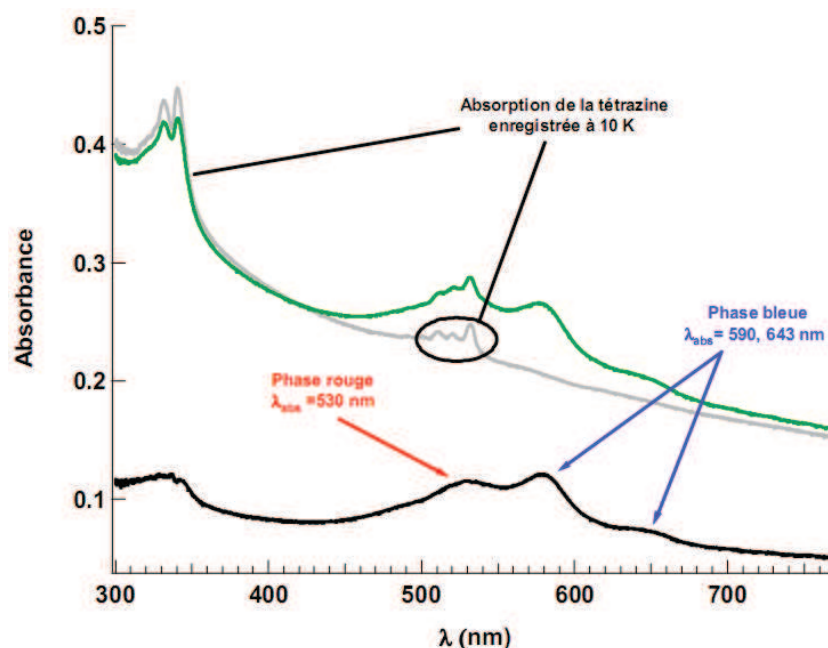


Figure 7-23. Spectres d'absorption de LQ-2 à 10 K : lame de LQ-2 sans irradiation (en gris), lame de LQ-2 irradiée ( $\lambda_{irr} = 250$  nm, 105 min. en vert) et spectre d'absorption obtenu en retranchant le spectre gris au spectre vert (en noir)

Sous irradiation à température ambiante ( $\lambda_{irr} = 250$  nm) pendant 105 minutes, la molécule **LQ2** polymérise. Le spectre noir permet de retirer les contributions de la tétrazine et d'une partie du fond de diffusion. Il apparaît alors trois nouvelles bandes d'absorption. Deux bandes, caractéristiques d'une phase bleue, centrée à 590 et 643 nm prouvent que le phénomène de polymérisation a bien lieu. Un épaulement centré à 530 nm traduit une coexistence entre la phase bleue du polymère et sa phase rouge.

Des mesures de luminescence en phase solide apportent des informations supplémentaires sur les caractéristiques photophysiques du polymère. Pour ce faire, une lame de verre est recouverte d'une fine couche de **LQ-2**. Une partie de la lame est recouverte d'un cache permettant de filtrer l'irradiation incidente. Ainsi, il est possible de préparer sur une même lame un gradient de polymère de **LQ-2** (**Figure 7-24**).



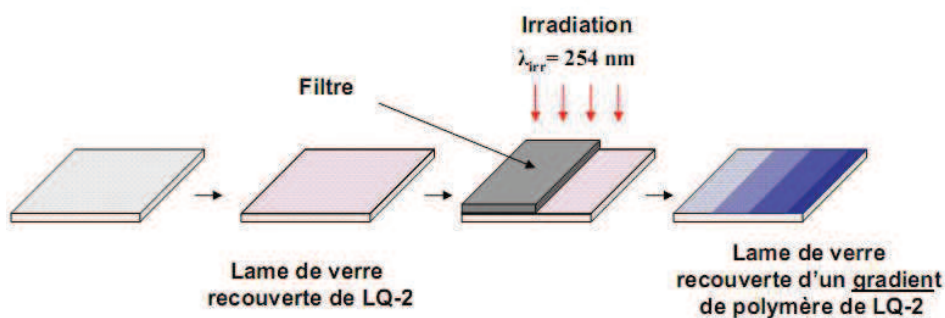


Figure 7-24. Schéma de préparation de la couche de LQ-2 polymérisée

L'émission de fluorescence de la couche est obtenue en déplaçant le faisceau d'excitation ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ) de la zone non polymérisée vers la zone polymérisée. Les spectres obtenus sont regroupés sur la figure suivante (Figure 7-25.).

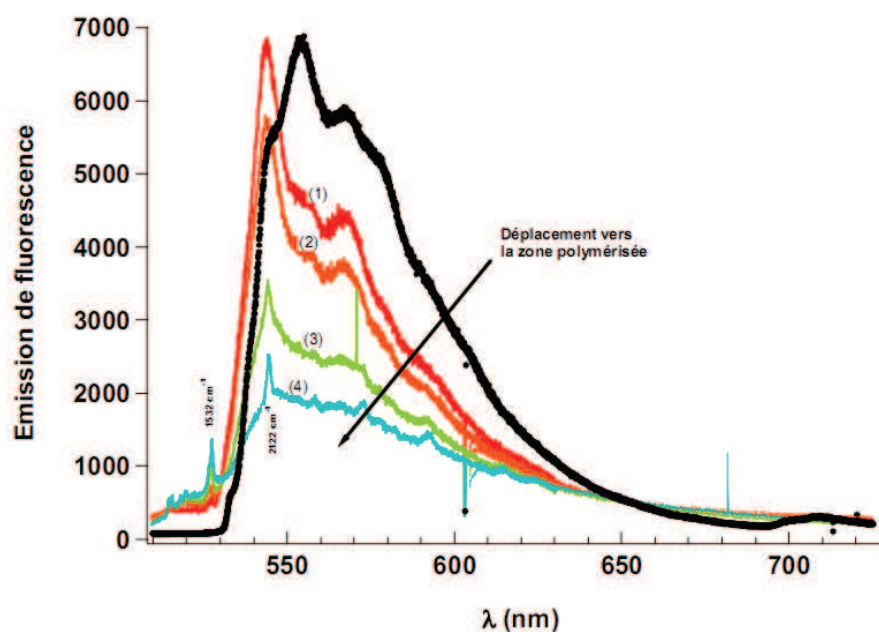


Figure 7-25. Spectre d'émission de la lame de LQ-2 graduellement polymérisée : déplacement du faisceau d'excitation d'une zone non irradiée (tracé noir), vers des zones de plus en plus exposées (1 - >4)

Cette expérience montre que la formation du polymère de LQ-2 induit une extinction de la fluorescence. L'origine de cette extinction n'est pas encore déterminée. Il peut être supposé l'occurrence d'un transfert d'énergie entre la tétrazine (donneur) et la chaîne de polymère (accepteur). Lorsque l'intensité d'émission est minimale, il est possible d'observer les raies d'émission Raman de la

double liaison ( $1532\text{ cm}^{-1}$ ) et de la triple liaison ( $2122\text{ cm}^{-1}$ ) démontrant avec certitude la formation du polymère conjugué.

Ces expériences préliminaires démontrent qu'il est possible de préparer des monomères de DA-tétrazine polymérisables sous UV. Bien que le polymère obtenu manque de caractérisation (rendement de polymérisation par exemple), il donne une preuve de principe sur la méthode employée. Le phénomène d'extinction de fluorescence de la tétrazine n'est pas encore parfaitement compris et mérite donc d'être approfondi.

#### 4-4. Synthèse de LQ-3

La première voie de synthèse de **LQ-3** envisagée est similaire à **LQ-2**. La première étape implique la formation du lien carbamate via la réaction entre le 5-hexyn-1-ol et l'isocyanate fonctionnalisé par un silane. L'alcyne attendu, **22**, est synthétisé avec 66 % de rendement. Cependant, le couplage de Cadiot-Chodkiewicz entre **22** et le bromo alcyne **20** ne permet pas d'isoler le produit voulu (**Figure 7-26.**).

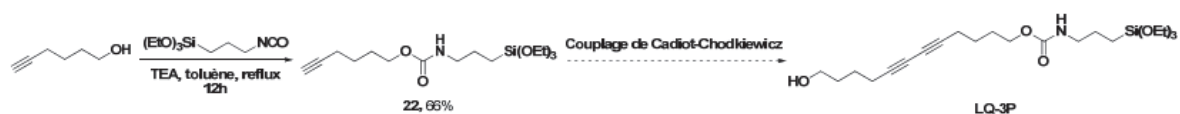
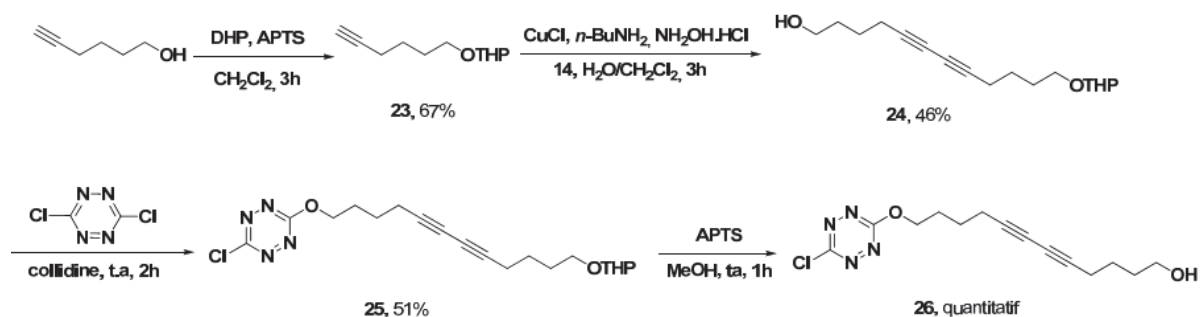


Figure 7-26. Première tentative de synthèse de **LQ-3**

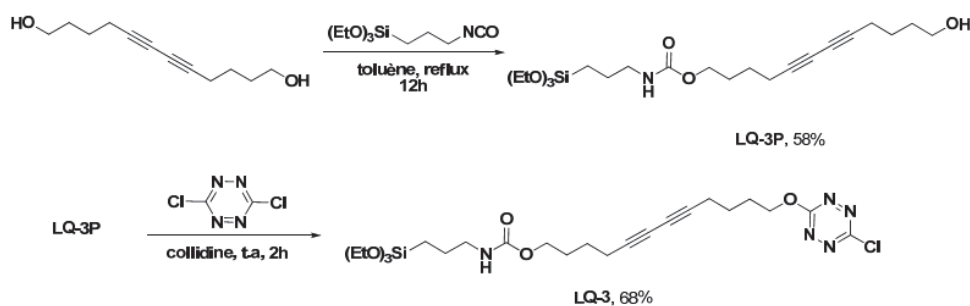
Les conditions de couplage semblent provoquer l'hydrolyse partielle du groupement silane en cours de réaction. De plus, l'hydroxylamine utilisée pour la réduction des ions cuivre (II) contient une part non négligeable d'acide, susceptible de catalyser la réaction d'hydrolyse. Plusieurs tentatives utilisant un solvant organique seul (ether diéthylique, éthanol) n'ont pas permis de contourner le problème.

Une seconde voie de synthèse est alors explorée. Elle consiste à éviter d'exposer le groupement silane aux conditions de couplage de Cadiot-Chodkiewicz. Pour ce faire, le 5-hexyn-1-ol est tout d'abord protégé par un groupement tétrahydropyrane (THP) en présence d'acide paratoluène sulfonique (APTS) dans le dichlorométhane. Le produit protégé **23**, est alors isolé avec un rendement de 67 % (**Figure 7-27.**). Un couplage de Cadiot-Chodkiewicz est alors mené en utilisant les conditions opératoires optimisées. La réaction entre **23** et **20** permet alors d'isoler le DA **24** avec 46 % de rendement. L'alcool libre de **24** peut ensuite réagir avec la dichlorotétrazine pour former le produit **25** avec 51 % de rendement.

Figure 7-27. Chemin synthétique vers **LQ-3**

La déprotection de **25** en présence d'acide para-toluène sulfonique dans le méthanol permet d'isoler **26** de manière quantitative. La dernière étape consiste à la condensation de l'alcool terminal avec l'isocyanate fonctionnalisé par un silane. Cependant, la réaction ne permet pas d'isoler le produit attendu : la réaction même menée dans des conditions douces (température faible, absence de base) ne permet pas de produire **LQ-3**.

La dernière tentative doit permettre de contourner les problèmes rencontrés avec une réaction statistique entre le dodéca-5,7-diyne-1,12-diol et l'isocyanate fonctionnalisé par le silane. Un mélange de ces deux réactifs dans le toluène à reflux pendant 12 h permet d'isoler **LQ-3P** en 58 % de rendement. Enfin, la réaction de **LQ-3P** avec la dichlorotétrazine aboutit à la dyade tétrazine-diacétylène **LQ-3** avec 68 % de rendement (Figure 7-28.).

Figure 7-28. Synthèse de **LQ-3**

Contrairement aux autres membres de la famille LQ, les composés **LQ-3P** et **LQ-3** se présentent sous la forme d'huiles. Cette morphologie doit être induite par la présence du groupement silane.

## Conclusion

Ce chapitre a détaillé la préparation de deux familles de dyade tétrazine-diacétylène. La première famille, **SQ**, devait permettre l'étude de l'influence de la distance entre la tétrazine et l'unité diacétylène sur l'occurrence de la polymérisation. Les synthèses mises en jeu sont directes et sont basées sur des réactions statistiques entre la dichlorotétrazine et les diols, l'hexa-2,4-diyne diol et le dodeca-5,7-diyne-1,12-diol. Cependant, aucun membre de la famille **SQ** ne polymérise sous irradiation UV.

La seconde famille a nécessité plus de travail de synthèse, notamment une optimisation des conditions de couplage de Cadiot-Chodkiewicz. Le précurseur **LQ-1P** polymérise très facilement aux UV. Bien que des études plus approfondies permettrait de quantifier le taux de polymérisation, ce DA se comporte comme le 3-BCMU. Il pourrait donc se montrer utile dans l'étude de chaînes de polymère rouges isolées dans une matrice de chaînes bleues. L'ajout de la tétrazine inhibe la polymérisation. Il est probable que le remplacement de la fonction alcool par le fluorophore se traduise par une désorganisation du cristal. Dès lors, la géométrie nécessaire à la polymérisation n'est plus respectée.

Le composé **LQ-2** polymérise sous irradiation UV. Ce résultat préliminaire est encourageant car il démontre que la tétrazine est compatible avec le phénomène de polymérisation des DA. Cependant, la tétrazine ne présente plus d'émission lorsque le DA est polymérisé. Bien que ce phénomène ne soit pas totalement compris, il est possible qu'un transfert d'énergie ait lieu entre la tétrazine (donneur) et le PDA (accepteur).

Enfin, le composé **LQ-3** n'a pas subi de tests de polymérisation. Une expérience préliminaire de greffage à la surface de la silice ne permet pas de conclure sur l'occurrence de la polymérisation.

## Références Bibliographiques

- (292) Hochstrasser, R. M.; King, D. S. *Chemical Physics* **1974**, *5*, 439-447.
- (293) Gückel, F.; Maki, A. H.; Neugebauer, F. A.; Schweitzer, D.; Vogler, H. *Chemical Physics*.**1992**, *164*, 217-227.
- (294) Ouyang, X.; Fowler, F. W.; Lauher, J. W. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12400-12401.
- (295) Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11741-11748.
- (296) Berrehar, J.; Lapersonne-Meyer, C.; Schott, M.; Weiser, G. *Chemical Physics*.**2004**, *303*, 129-136.

## Liste des figures

Figure 7-1. Synthèse de la octadécanoxy-tétrazine <b>17</b> .....	244
Figure 7-2. Isotherme de Langmuir obtenu par compression d'une solution de <b>17</b> dans le chloroforme sur l'eau.....	245
Figure 7-3. Schéma général des molécules <b>SQ-X</b> et structures de <b>SQ-1</b> , <b>SQ-2</b> , <b>SQ'-1</b> et <b>SQ'-2</b> .....	245
Figure 7-4. Schéma général des molécules cibles et structure de <b>LQ-1</b> , <b>LQ-2</b> et <b>LQ-3</b> .....	246
Figure 7-5. Synthèse du composé <b>18</b> .....	247
Figure 7-6. Clichés de cristaux du composé <b>18</b> en microscopie image en transmission (a) et en émission (b, $\lambda_{exc} = 512$ nm) .....	248
Figure 7-7. Emission de la tétrazine bis-carbamate en phase solide, à température ambiante (rouge) et à 4 K ( $\lambda_{exc} = 488$ nm).....	248
Figure 7-8. Modification du spectre d'émission de fluorescence de la tétrazine bis-uréthane avec la diminution de la température ( $\lambda_{exc} = 488$ nm, $22\text{ K} < T < 4\text{ K}$ ) .....	249
Figure 7-9. Schéma général des molécules cibles de la famille <b>SQ</b> .....	251
Figure 7-10. Production statistique de <b>SQ-1</b> et de <b>SQ'-1</b> .....	252
Figure 7-11. Synthèse de <b>SQ-2</b> et de <b>SQ'-2</b> .....	252
Figure 7-12. Chemins de synthèse choisis pour la préparation de <b>LQ-1</b> , <b>LQ-2</b> et <b>LQ-3</b> .....	253
Figure 7-13. Les deux voies de bromation : préparation des composés <b>19</b> et <b>20</b> .....	254
Figure 7-14. Tests des conditions opératoires pour le couplage de Cadiot-Chodkiewicz .....	255
Figure 7-15. Photographie d'une poudre de <b>LQ-1P</b> avant (a) et après (b) exposition à la lumière .....	256
Figure 7-16. Dernière étape de préparation de <b>LQ-1</b> .....	256
Figure 7-17. Spectre d'absorption de <b>LQ1-P</b> non irradié.....	257
Figure 7-18. Différence du spectre d'absorption d'une couche de <b>LQ1-P</b> irradiée pendant 1 minute et de la même couche non irradiée .....	258
Figure 7-19. Evolution des bandes d'absorption de l'échantillon après 11 minutes (a), 48 minutes et 271 minutes (c) d'irradiation ( $\lambda_{irr} = 254$ nm) .....	258
Figure 7-20. Transitions chromatiques observée sur un échantillon de <b>LQ1-P</b> .....	259
Figure 7-21. Spectre différence d'absorption de <b>LQ1-P</b> polymérisé et chauffé à $30^{\circ}\text{C}$ .....	260
Figure 7-22. Cliché en micro-photoluminescence d'une chaîne rouge de <b>LQ1-P</b> isolée au sein d'une matrice de chaînes bleues .....	261
Figure 7-22. Synthèse de <b>LQ-2</b> .....	262
Figure 7-23. Spectres d'absorption de <b>LQ-2</b> à 10 K : lame de <b>LQ-2</b> sans irradiation (en gris), lame de <b>LQ-2</b> irradiée ( $\lambda_{irr} = 250$ nm, 105 min. en vert) et spectre d'absorption obtenu en retranchant le spectre gris au spectre vert (en noir) .....	263
Figure 7-24. Schéma de préparation de la couche de <b>LQ-2</b> polymérisée.....	264
Figure 7-25. Spectre d'émission de la lame de <b>LQ-2</b> graduellement polymérisée : déplacement du faisceau d'excitation d'une zone non irradiée (tracé noir), vers des zones de plus en plus exposées ...	264
(1 - >4) .....	264
Figure 7-26. Première tentative de synthèse de <b>LQ-3</b> .....	265
Figure 7-27. Chemin synthétique vers <b>LQ-3</b> .....	266
Figure 7-28. Synthèse de <b>LQ-3</b> .....	266

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif général de ces travaux de thèse était de tirer partie de la corrélation entre la structure et la mise en forme de matériaux émissifs d'une part et les propriétés photophysiques d'autre part. En ce sens, l'étude de la nouvelle famille de triphénylamine décrite dans le chapitre 2 a montré qu'une modulation de l'émission de fluorescence était possible en incorporant des groupements fluorés. Ces nouveaux substituants attracteurs d'électrons appauvrissent le noyau aromatique et donne accès à une nouvelle gamme de longueur d'onde d'émission de fluorescence. Cette particularité est d'autant plus attirante que des applications dans le domaine des diodes organiques électroluminescentes est envisageable. De plus, l'introduction de groupements fluorés doit faciliter la fabrication de nanobâtonnets obtenus par démoulage aqueux d'une matrice d'alumine. Cette méthode a rendu possible la préparation de nanobâtonnets de triphénylamine d'une famille analogue et devra dans le futur être testée sur la famille CF<sub>3</sub>-X.

L'étude des nanoparticules de silice fonctionnalisées par un dérivé de tétrazine permet de tirer plusieurs conclusions. Tout d'abord, les propriétés photophysiques de la tétrazine sont conservées lorsque celle-ci est immobilisée à la surface de la silice. Cependant, des interactions entre fluorophores doivent être responsables de la diminution notable du temps de vie moyen de fluorescence ainsi que du rendement quantique. Ce nouveau système a de plus été testé comme détecteur fluorescent d'amines riches en électrons. Dans la plupart des cas, le fluorophore libre en solution possède des constantes de Stern-Volmer plus élevées que le système hybride. Les raisons de ce phénomène peuvent être multiples. La diminution du temps de vie de l'état excité de la tétrazine à la surface de la silice doit être responsable en grande partie de ce constat. Afin d'améliorer ces propriétés, une stratégie de co-fonctionnalisation a été abordé. En incorporant un second fluorophore au sein de la nanoparticule, une amélioration notable de la durée de vie a été détectée. Localement, un fluorophore naphthalimide peut s'intercaler entre deux tétrazines, diminuant ainsi les interactions inter-tétrazines néfastes à l'émission de fluorescence. De même, le rendement quantique global du système passe de 2.7 % dans le cas des nanoparticules dopées par la tétrazine seule, à 16 % dans le cas du système bichromophorique. Cette amélioration provient en partie de la formation de nanoparticules de silice dont le cœur, riche en excimère de naphthalimide, est très émissif. De plus, un transfert d'énergie

partiel entre les dimères de naphthalimide et les tétrazines de surface tend à exalter l'émission de fluorescence du système. Outre cette amélioration notable des propriétés photophysique, le nouveau système co-fonctionnalisé montre une émission de fluorescence blanche ( $x = 0.29$  ;  $y = 0.32$ ), proche du blanc pur selon les critères de la commission internationale de l'éclairage. A l'avenir, il serait intéressant de soumettre ces nouvelles nanoparticules bichromophoriques à un gradient de polluant riche en électron. Dans l'hypothèse où les molécules de tétrazine seraient toujours accessibles par le polluant, il serait alors possible de préparer un capteur fluorescent présentant une émission blanche en l'absence de polluant et une modification de la couleur d'émission vers le vert en présence de polluant.

Enfin, les études préliminaires de polymérisation des dyades tétrazine-diacétylène synthétisées démontrent une preuve de principe sur la faisabilité d'un tel processus. Ainsi, l'unité de tétrazine n'empêche pas le phénomène de polymérisation. Cependant, le polymère formé ne présente pas de fluorescence. Un phénomène de quenching interne doit être responsable de cette observation. En parallèle, l'étude du composé modèle, tétrazine bis uréthane, permet d'observer à basse température, l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence, sans doute causée par la formation d'agrégats. De plus une faible intensité de phosphorescence est enregistrée aux alentours de 725 nm. La détermination de la structure cristalline de ce composé sera la prochaine étape pour une meilleure compréhension des phénomènes photophysiques observés. Enfin, la molécule intermédiaire, LQ1-P polymérise très facilement sous irradiation UV. Ce composé polymérise spontanément sous sa forme bleue avec une très faible quantité de chaînes rouges. Cette propriété doit fournir un nouveau système permettant une étude fondamentale du comportement spectroscopique des chaînes rouges.



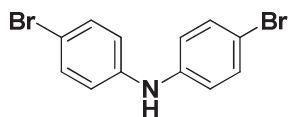
## **Partie expérimentale**

---

## Organic synthesis

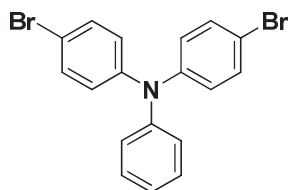
All chemical reagents and solvents were purchased from commercial sources (Aldrich, Acros, SDS) and used as received. Spectroscopic grade solvents purchased from Aldrich were used for spectroscopic measurements. Analytical TLC was performed on Kieselgel F-254 precoated plates. Visualization was done with UV lamp. Flash chromatography was carried out with silica gel 60 (230-400 mesh) from SDS. Dichlorotetrazine was synthesized according to literature procedures<sup>1</sup>. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a JEOL 400 MHz spectrometer, and chemical shifts ( $\delta$ ) were reported in ppm relative to TMS and referenced to the residual solvent. Coupling constants ( $J$ ) are reported in Hz and refer to apparent peak multiplicities. Multiplicities are reported using the following abbreviations: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quartet; m, multiplet; bs, broad singlet. IR spectra were measured with a Nicolet Avatar 330 FT-IR spectrometer. High-resolution mass spectra were performed at Service de spectrométrie de masse-IMAGIF/ICSN-CNRS (Gif-sur-Yvette, France).

### bis(4-bromophenyl)amine (**1**)

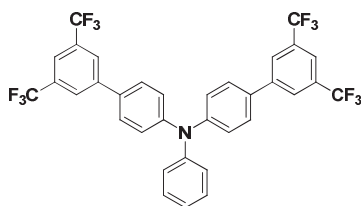


To a stirred solution of diphenylamine (8.46 g, 50 mmol) in DMF (50 mL) at 0 °C was added dropwise a solution of N-bromosuccinimide (17.8 g, 100 mmol) in DMF (50 mL) over 30 minutes. The resulting solution was allowed to stir at 0 °C for a further 6 h. Water was added under vigorous stirring to provide the dibrominated compound, **1**, as a pure white product which was filtered off and dried in vacuo (16.26 g, 99%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz),  $\delta$  = 7.37 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 6.91 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4 H), 5.63 (bs, 1H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  = 141.8, 132.4, 119.6, 113.5 ppm.

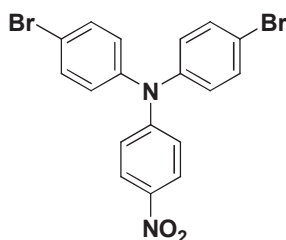
### 4-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-phenylaniline (**2**)



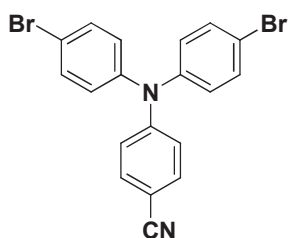
To a stirring solution of **1** (4.66g, 14.25 mmol) in toluene (70 mL) was successively added 1,4-cyclohexanedione (14.25 mmol, 1 eq.) and APTS (0.3 g, 1.74 mmol, 0.12 eq.). The round bottom flask was equipped with a Dean-Stark apparatus and the reaction was refluxed for 12 h. The reaction mixture was then concentrated and purified over silica gel (20 % EtOAc in petroleum ether) providing the expected product as a colorless oil (4.7 g, 82 %). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  = 7.35 (m, 4H), 7.28 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 4H), 7.07 (m, 1H), 6.95 (m, 4H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz),  $\delta$  = 146.9, 146.5, 132.3, 129.5, 125.4, 124.6, 123.7, 115.4.

**4-di(3',5'-bistrifluoromethylphenyl-4-yl)aminobenzene (CF<sub>3</sub>-H)**

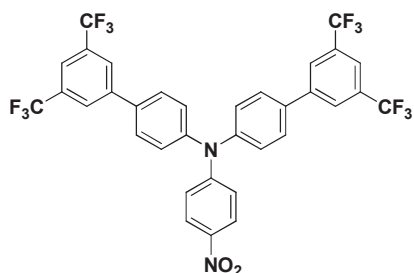
A solution of **2** (3.00 mmol, 2.0 g) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.09 mmol, 0.10 g, 3 mol%) in toluene (20 mL) was stirred at room temperature under argon for 15 min. Once the mixture was purged from dioxygen, 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboronic acid (6.30 mmol, 1.62 g, 2.1 eq.) in methanol (4 mL) and a 2 mol.L<sup>-1</sup> aqueous carbonate solution (12.0 mmol, 1.27 g, 4 eq.) were quickly added. The resulting reaction mixture was heated for 20 h at 80 °C. After being cooled to room temperature, the reaction mixture was extracted with toluene. The combined organic layers were washed with 10 % aqueous ammonia solution and brine, and dried over anhydrous magnesium sulphate. Purification by flash column chromatography on a column of silica gel using straight petroleum ether provided the desired product as a fluorescent white solid (1.50 g, 80%). M.P 184 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 ppm (s, 4H), 7.81 (s, 2H), 7.51 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 4H), 7.35 (t, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2H), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 4H), 7.19 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H), 7.15 (t, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 148.2, 146.9, 142.7, 140.0, 129.8, 128.3, 126.8, 125.6, 124.9, 124.5, 124.3, 120.5. HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]<sup>+</sup> for C<sub>34</sub>H<sub>19</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: calcd. 669.12917, found 669.13204. UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε): 361 nm (27500)

**Bis(4-bromophenyl)-4-nitrophenylamine (3)**

**1** (0.82 g, 2.5 mmol) and 4-fluoro-1-nitrobenzene (0.53g, 3.75 mmol) were dissolved in 5 mL of dimethylsulfoxide. After the addition of anhydrous potassium carbonate (0.52 g, 3.75 mmol), the reaction mixture was heated overnight at 145 °C. The reaction mixture was cooled to room temperature and the fine orange solid was filtered off, washed up with cold ethanol and water, and eventually dried under vacuum to yield **1** as a pure bright orange microcrystalline powder (0.75 g, 64%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ = 8.08 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H), 7.48 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 4H), 7.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.8 Hz, 4H), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 9.2 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz), δ = 152.7, 144.7, 141.3, 133.3, 127.8, 125.7, 119.4, 118.9 ppm.

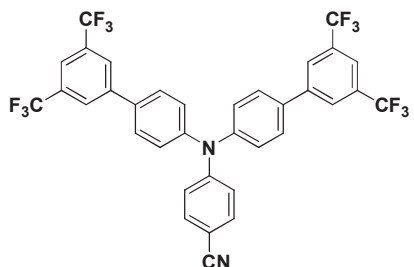
**4-di(4-bromophenyl)aminobenzonitrile (4)**

The same protocol was used to prepare compound **4** in 97 % yield.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.44 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H), 6.99 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H), 6.97 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 4H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.9, 144.9, 133.6, 133.2, 127.4, 120.9, 119.3, 118.3, 104.3 ppm.

**N,N-bis(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4-yl)-4-nitroaniline (CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>)**

Compound **CF<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>** was synthesized in the same way as compound **CF<sub>3</sub>-H** using a solution of **3** (4.40 mmol, 2 g) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.22 mmol, 0.2 g, 5 mol%) in toluene (40 mL), a solution of 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl boronic acid (9.40 mmol, 2.43 g, 2.1 eq.) in methanol (10 mL) and a 2 mol.L<sup>-1</sup> aqueous carbonate solution (17.9 mmol, 1.90 g, 4 eq.).

Purification by flash column chromatography on a column of silica gel using 20% petroleum ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  provided the desired product as a fluorescent yellow solid (2.45 g, 94%).  $T_g$  75°C, M.P 170°C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.13 ppm (d,  $^3J$  = 9.16 Hz, 2H), 8.01 (bs, 4H), 7.87 (bs, 2H), 7.63 (d,  $^3J$  = 8.70 Hz, 4H), 7.33 (d,  $^3J$  = 8.70 Hz, 4H), 7.13 (d,  $^3J$  = 9.16 Hz, 2H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.7, 146.5, 142.3, 141.7, 135.5, 132.6, 129.0, 127.1, 126.7, 125.7, 124.8, 122.1, 120.4 ppm. HR-MS (MALDI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ : calcd. 714.11492, found 714.11712. UV-vis (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 345 nm (19600), 394 nm (16800).

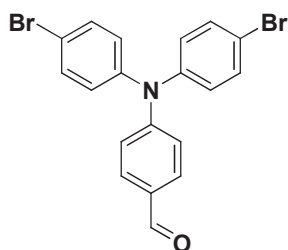
**4-(bis(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4-yl)amino)benzonitrile (CF<sub>3</sub>-CN)**

Compound **CF<sub>3</sub>-CN** was synthesized in the same way as compound **CF<sub>3</sub>-H** using a solution of **4** (1.40 mmol, 0.60 g) and tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0) (0.07 mmol, 80.0 mg, 5 mol%) in 15 mL of toluene, a solution of 3,5-

bis(trifluoromethyl)phenyl boronic acid (3.00 mmol, 0.77 g, 2.1 eq.) in 4 mL of methanol and a 2 mol.L<sup>-1</sup> aqueous carbonate solution (5.60 mmol, 0.60 g, 4 eq.). Purification by flash column

chromatography on a column of silica gel using 20% petroleum ether/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  provided the desired product as a fluorescent white solid (0.77 g, 80%). M.P 220 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.00 ppm (s, 4H), 7.86 (bs, 2H), 7.60 (d,  $^3J$  = 8.24 Hz, 4H), 7.53 (d,  $^3J$  = 9.16 Hz, 2H), 7.29 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.14 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.5, 146.9, 142.5, 134.8, 132.6, 132.2, 131.6, 128.8, 127.0, 126.4, 121.6, 119.4 ppm. HR-MS (MALDI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{35}\text{H}_{18}\text{F}_{12}\text{N}_2$ : calcd. 694.12949, found 694.12729. UV-vis (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 348 nm (35600).

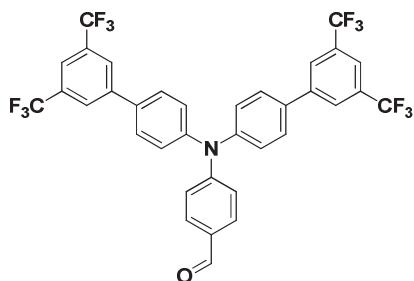
#### 4-(bis(4-bromophenyl)amino)benzaldehyde (5)



A solution of bromine (30.0 mmol, 4.80 g, 2 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) was added dropwise within 1.5 h to a solution of 4-diphenylamino-benzaldehyde (15.0 mmol, 4.1 g) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL) at 0 °C. The resulting mixture was stirred at room temperature for 6 h and then aqueous KOH was added. The

mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  50 mL). The organic phase was washed with sodium thiosulfate (20 mL of a saturated solution), deionised water and dried over anhydrous magnesium sulfate. Concentration in vacuo provided a yellow solid which was purified by column chromatography over silica gel (20% petroleum ether / EtOAc) to give the product (3.5 g, 54%) as pale yellow solid.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.83 (s, 1H), 7.70 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.43 (d,  $^3J$  = 8.8 Hz, 4H), 7.03 (d,  $^3J$  = 8.9 Hz, 2H), 7.01 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 190.5, 162.6, 152.5, 145.2, 133.1, 131.5, 127.6, 118.2 ppm. The material thus obtained satisfactorily matched previously reported data<sup>2</sup>

#### 4-(bis(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4-yl)amino)benzaldehyde ( $\text{CF}_3$ -CHO)

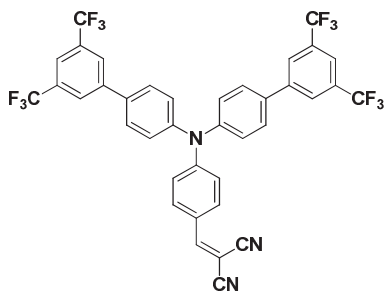


A solution of compound **5** (2.80 mmol, 1.20 g,) and tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) (0.056 mmol, 0.070 g, 2 mol%) in toluene (20 mL) was stirred at room temperature under argon for 15 min. A solution of 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl boronic acid (1.52 g, 5.88 mmol, 2.1 eq.) in methanol (5 mL) was added, followed by the

addition of a 2 mol.L<sup>-1</sup> aqueous carbonate solution (11.2 mmol, 1.18 g, 4 eq.). The resulting reaction mixture was heated for 20 h at 80 °C. After being cooled to room temperature, the reaction mixture

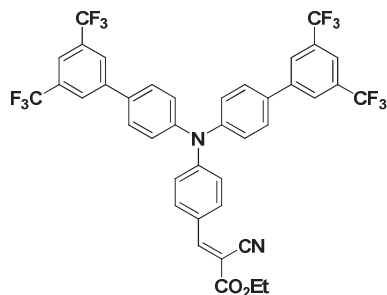
was extracted with toluene. The combined organic layers were washed with 10 % aqueous ammonia solution and brine, and dried over anhydrous magnesium sulphate. Concentration in vacuo followed by flash column chromatography on a column of silica gel (20% petroleum ether/EtOAc) provided the desired product as a fluorescent yellow solid (0.70 g, 35%).  $T_g$  77 °C, M.P 192°C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 9.89 (s, 1H), 8.01 (bs, 4H), 7.86 (bs, 2H), 7.78 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H), 7.60 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.31 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.20 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 190.6, 152.5, 146.9, 142.5, 134.8, 132.6, 132.2, 131.6, 128.8, 127.0, 126.4, 121.6 ppm. HR-MS (MALDI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{35}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{NO}$ : calcd. 697.12933, found 697.12695. UV-vis (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 437 nm (47300).

### 2-(4-(bis(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-4-yl)amino)benzyl)malononitrile (CF<sub>3</sub>-VIN)



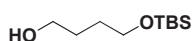
A solution of **CF<sub>3</sub>-CHO** (0.57 mmol, 0.40 g), malonitrile (0.86 mmol, 57 mg, 1.5 eq.), and a catalytic amount of ammonium acetate (1 crystal) in a mixture of glacial acetic acid (2 mL) and pyridine (7 mL) was allowed to stir under argon at room temperature for 12 h. The bright red solution was added to 50 mL of water under stirring; the solid formed.

was filtered off and washed well with water. The compound was subjected to purification by chromatography on a column of silica gel using 20 % to 40 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in petroleum ether as the eluent. Concentration of the collected fractions in vacuo afforded the expected product as a bright orange powder (400 mg, 96 %)  $T_g$  98 °C, M.P 218 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.01 (bs, 4H), 7.87 (bs, 2H), 7.82 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 2H), 7.64 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.59 (s, 1H), 7.34 (d,  $^3J$  = 8.7 Hz, 4H), 7.14 (d,  $^3J$  = 9.2 Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 157.9, 152.5, 146.0, 142.3, 135.8, 133.1, 132.6, 132.3, 129.0, 127.1, 126.9, 124.9, 127.8, 124.4, 122.1, 121.8, 120.8. HR-MS (MALDI-TOF)  $m/z$   $[\text{M}]^+$  for  $\text{C}_{38}\text{H}_{19}\text{F}_{12}\text{N}_3$ : calcd. 745.13807, found 745.13819. UV-vis (toluene):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 348 nm (20000), 439 nm (40300)

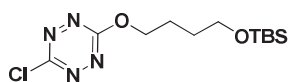
**Ethyl-3-(4-(bis(3',5'-bis(trifluoromethyl)biphenyl)amino)phenyl)-2-cyanoacrylate****(CF<sub>3</sub>-CYET)**

**CF<sub>3</sub>-CYET** was synthesized in the same way as compound **CF<sub>3</sub>-VIN** from a solution of **2** (0.51 mmol, 0.36 g), ethylcyanoacetate (0.76 mmol, 0.1 mL, 1.5 eq.), and a catalytic amount of ammonium acetate (1 crystal) in a mixture of glacial acetic acid (2 mL) and pyridine (7 mL). Purification by column using 20 % to 40 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in petroleum ether as

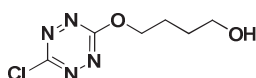
the eluent provided the expected product as a bright yellow solid (80.7 mg, 20 %) T<sub>g</sub> 83 °C, M.P 173 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.15 (s, 1H), 8.02 (s, 4H), 7.94 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (s, 2H), 7.61 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H), 7.33 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 4H), 7.16 (d, <sup>3</sup>J = 8.7 Hz, 2H), 4.39 (q, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, 2H), 1.4 (t, <sup>3</sup>J = 7.33, 3H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.4, 153.8, 151.5, 146.7, 142.4, 135.1, 133.2, 132.6, 132.2, 128.9, 127.0, 126.5, 125.3, 122.1, 121.2, 116.5, 99.3, 62.6, 14.3 ppm. HR-MS (MALDI-TOF) m/z [M]<sup>+</sup> for C<sub>40</sub>H<sub>24</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: calcd. 792.16486, found 792.16407. UV-vis (toluene): λ<sub>max</sub> (ε): 352 nm (23200), 426 nm (36900).

**4-(tert-butyldimethylsilyloxy)butan-1-ol (6)**

To a stirring solution of 1,4-butanediol (1.5 g, 16.6 mmol), DMAP (0.2 g, 1.6 mmol, 10 mol%) and triethylamine (4.7 mL, 33.2 mmol, 1.2 eq.) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) was added portionwise TBSCl (2.5 g, 16.6 mmol). After 5h of stirring at room temperature, the reaction mixture was quenched with water, extracted with EtOAc (3 x 40 mL), washed with NH<sub>4</sub>Cl (20 mL of a saturated solution), dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The residue was purified over silica gel (20% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a colorless oil (1.85 g, 54%). The material thus obtained satisfactorily matched previously reported data<sup>3</sup>.

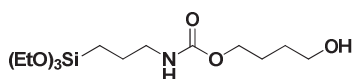
**3-(4-(tert-butyldimethylsilyloxy)butoxy)-6-chloro-1,2,4,5-tetrazine (7)**

To a stirring solution of **6** (1.5 g, 7.3 mmol) and dichlorotetrazine (1.11 g, 7.4 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) was slowly added collidine (0.95 mL, 7.3 mmol). The resulting mixture stirred 1h at room temperature and was concentrated under vacuum. The residue was purified over silica gel (pure CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) providing the desired product as a red fluorescent oil (1.9 g, 80%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.6 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 3.6 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 1.9 (m, 2H), 1.7 (m, 2H), 0.8 (s, 9H), 0.0 (s, 6H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.80, 164.33, 71.13, 62.49, 28.96, 26.03, 25.46, 18.42, -5.12 ppm

**4-(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)butan-1-ol (8)**

Attempts of removal of the TBS protecting group using TBAF (1 eq, 1M THF solution) or trifluoro acetic acid (1 eq.) did provide decomposition. Another strategy was investigated

To a stirring solution of dichlorotetrazine (1.5 g, 10 mmol) and 1,4-butanediol (4.5 g, 50 mmol, 5 eq.) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) was slowly added collidine (0.26 mL, 2 mmol, 0.2 eq.). The resulting reaction mixture stirred 1h at room temperature and was concentrated under vacuum. The residue was then purified over silica gel (40% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product **8** as red fluorescent solid (1.2 g, 60%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.71 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 3.76 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 2.06 (m, 2H), 1.83(bs, 1H), 1.80 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.7, 164.3, 70.9, 62.3, 28.9, 28.2 ppm.

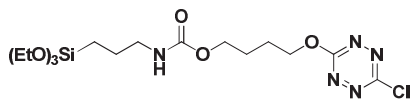
**4-(3-(triethoxysilyl)propylcarbamoyl-oxy)but-1-ol (9)**

Triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (2.7 mL, 11.1 mmol) and 1,4-butanediol (4.9 mL, 55.5 mmol, 5 eq.) were mixed in toluene (100 mL) and refluxed over 18h. The reaction mixture was concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography over silica gel (50% petroleum ether/EtOAc) to give the desired product as a colorless oil (2.36 g, 63 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.4 (bs, 1H), 4.01 (m, 2H), 3.76 (q, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 6H), 3.59 (t, <sup>3</sup>J = 6.4 Hz, 2H), 3.09 (m, 2H), 1.57 (m, 6H), 1.16 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz,



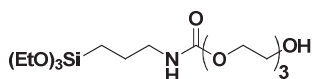
9H), 0.56 (t,  $^3J = 8.0$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.7, 64.2, 61.5, 58.1, 43.1, 28.7, 25.3, 22.9, 17.9, 7.3$  ppm. HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  for  $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{NO}_6\text{SiNa}$ : calcd. 360.1818, found 360.1822

### 3-chloro-6(4-(3-(triethoxysilyl)propyl-carbamoyl-oxy)butoxy)-tetrazine (10)

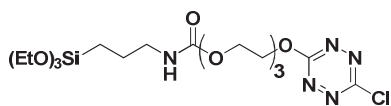


To a solution containing compound **9** (0.67 g, 2 mmol) and dichlorotetrazine (0.3 g, 2 mmol, 1eq.) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) was slowly added 2,4,6-trimethylpyridine (collidine) (0.26 mL, 2 mmol, 1eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed disappearance of the starting materials. After 1h, the reaction mixture was concentrated and the residue was purified over silica gel (40 % petroleum ether/EtOAc) providing a fluorescent orange oil (0.42 g, 51 %). IR (neat) 1064, 1188, 1490, 1706  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.96$  (bs, 1H), 4.63 (t,  $^3J = 6.4$  Hz 2H), 4.08 (m, 2H), 3.75 (q,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H), 3.11 (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H), 1.97 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.18 (q,  $^3J = 7.8$  Hz, 9H), 0.57 (t,  $^3J = 7.8$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.7, 164.3, 158.6, 70.5, 63.8, 58.5, 43.4, 25.5, 25.2, 23.3, 18.3, 7.7$  ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 330 nm (3350), 515 nm (708).  $\Phi_{\text{F}} = 0.26$  (acetonitrile, rhodamine 590). HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  for  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{ClNO}_5\text{SiNa}$ : calcd. 474.1552, found 474.1515.

### 2-(2-(3-(triethoxysilyl)propylcarbamoyl-oxy-ethoxy)ethoxy)ethanol (11)

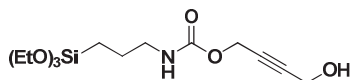


Triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (1.7 mL, 6.7 mmol) and tri-ethyleneglycol (5 g, 33.3 mmol, 5 eq.) were diluted in toluene (100 mL) and refluxed over 18 h. The reaction was then cooled to room temperature and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography over silica gel (50% petroleum ether/EtOAc) to give the desired product as a colorless oil (2.36 g, 63 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.23$  (bs, 1H), 4.11 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H), 3.73 (q,  $^3J = 6.9$  Hz, 6H), 3.62 (m, 8H), 3.51 (t,  $^3J = 4.6$  Hz, 2H), 3.07 (q,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H), 2.98 (bs, 1H), 1.51 (m, 2H), 1.11 (t,  $^3J = 7.3$  Hz, 9H), 0.53 (t,  $^3J = 8.2$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.4, 72.6, 72.5, 70.4, 69.6, 63.5, 61.5, 58.4, 43.4, 23.2, 18.3, 7.5$  ppm. HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  for  $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{ClNO}_8\text{SiNa}$ : calcd. 420.2030, found 420.2068.

**3-chloro-6-(2-(2-(3-(triethoxysilyl)propylcarbamoyloxy-ethoxy)ethoxy)ethoxy)-tetrazine (12)**

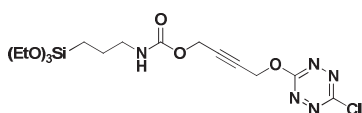
To a solution containing compound **11** (1 g, 2.51 mmol) and dichlorotetrazine (0.37 g, 2.51 mmol, 1eq.) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(50 mL) was slowly added collidine (0.32 mL, 2.51 mmol, 1eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed disappearance of the starting materials. After 1h, the reaction mixture was concentrated and the residue was purified over silica gel (50 % petroleum ether/EtOAc) providing a fluorescent orange oil (0.58 g, 45 %). IR (neat) 1024, 1100, 1482, 1710 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.01 (bs, 1H), 4.79 (t, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H), 4.15 (m, 2H), 3.96 (t, <sup>3</sup>J = 4.2 Hz, 2H), 3.77 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H), 3.69 (m, 2H), 3.63 (s, 4H), 3.12 (q, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.19 (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 9H), 0.59 (t, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.8, 164.4, 156.4, 70.9, 70.6, 69.8, 68.7, 63.7, 58.5, 43.5, 23.4, 18.3, 7.7 ppm. UV-vis (acetonitrile): λ<sub>max</sub> (ε): 330 nm (3250), 515 nm (730). Φ<sub>F</sub> = 0.28 (acetonitrile, rhodamine 590). HR-MS (ESI) m/z [M+Na]<sup>+</sup> for C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>ClN<sub>5</sub>O<sub>8</sub>SiNa: calcd. 534.1763, found 534.1782.

**4-hydroxybut-2-ynyl-3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (13)**

Triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (2.8 mL, 11.6 mmol) and 2-butyne-1,4-diol (5 g, 58.1 mmol, 5 eq.) were mixed in toluene

(150 mL) and refluxed over 18h. The reaction mixture was concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography over silica gel (50% petroleum ether/EtOAc) to give the desired product as a colorless oil (1.27 g, 40 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.25(bs, 1H), 4.63 (s, 2H), 4.22(s, 2H), 3.77 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 6H), 3.11 (m, 2H), 1.54(qt, <sup>3</sup>J = 8.24 Hz; 2H), 1.17 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 9H), 0.58 (t, <sup>3</sup>J = 8.24 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 155.9, 84.9, 80.1, 58.5, 52.7, 50.7, 43.5, 23.1, 18.3, 7.6 ppm.

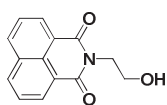
**4-(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)but-2-ynyl 3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (14)**

To a solution containing **13** (1 g, 3 mmol) and dichlorotetrazine (0.45 g, 3 mmol, 1eq.) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

(30 mL) was slowly added collidine (0.4 mL, 3 mmol, 1eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed disappearance of the starting materials. After 1h, the reaction mixture

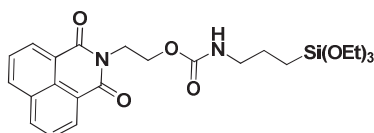
was concentrated and the residue was purified over silica gel (30 % petroleum ether/EtOAc) providing a fluorescent orange oil (0.86 g, 62 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.31(s, 2H), 4.69(s, 2H), 3.81(t,  $^3J$  = 6.87 Hz, 6H), 3.18 (m, 2H), 1.63(qt,  $^3J$  = 8.24 Hz; 2H), 1.21 (t,  $^3J$  = 6.87 Hz 9H), 0.62(t,  $^3J$  = 8.24 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.0, 165.1, 155.4, 84.3, 78.4, 58.6, 52.3, 51.4, 43.6, 23.3, 18.4, 7.7 ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 321 nm (3180), 509 nm (650).  $\Phi_{\text{F}}$  = 0.22 (acetonitrile, rhodamine 590)

### 2-(2-hydroxyethyl)-1H-benzo[de]isoquinoline-1,3(2H)-dione (15)



A solution containing 1,8-naphthalic anhydride (2.5 g, 12.6 mmol), ethanolamine (2.28 mL, 37.8 mmol, 3 eq.) in water (20 mL) was stirred at reflux during 0.5 h. The reaction mixture was cooled to room temperature and the resulting precipitate was filtered and washed with cold water. The solid was then recrystallized from acetone providing the desired product (1.9 g, 64 %) as a blue fluorescent white solid.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.63 (d,  $^3J$  = 5.95 Hz, 2H), 8.24 (d,  $^3J$  = 8.24 Hz, 2H), 7.79 (t,  $^3J$  = 8.24 Hz, 2H), 4.47 (t,  $^3J$  = 5.50 Hz, 2H), 4.01 (t,  $^3J$  = 5.50 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.6, 134.5, 132.2, 131.7, 128.9, 127.1, 122.3, 62.1, 42.9. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 332 nm (14150), 345 nm (11990).  $\Phi_{\text{F}}$  = 0.02 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 M) in water, quinine sulfate). HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  for  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_3$ : calcd. 242.0817, found 242.0822.

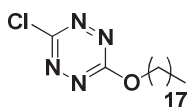
### 2-(1,3-dioxo-1H-benzo[de]isoquinolin-2(3H)-yl)ethyl 3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (16)



A solution containing **15** (1 g, 4.1 mmol), triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (1 mL, 4.1 mmol) and triethylamine (0.86 mL, 6.15 mmol, 1.5 eq.) in dichloromethane (40 mL) was refluxed during 12 h. The resulting mixture was concentrated under vacuum and the residue was purified over silica gel (50% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as blue fluorescent white solid (1.1 g, 53 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.61 (d,  $^3J$  = 7.3 Hz, 2H), 8.23 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.77 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2H), 4.87 (bs, 1H), 4.49 (m, 2H), 4.41 (m, 2H), 3.80 (m, 6H),

3.13 (q,  $^3J = 5.2$  Hz, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.21 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 9H), 0.61 (t,  $^3J = 8.1$ , 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 164.3, 156.4, 134.1, 131.8, 131.5, 128.4, 127.1, 122.7, 62.2, 58.6, 43.5, 39.6, 23.3, 18.4, 7.6$  ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 332 nm (12400), 344 nm (11400).  $\Phi_{\text{F}} = 0.03$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 M) in water, quinine sulfate). HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  for  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_7\text{SiNa}$ : calcd. 511.1876, found 511.1882.

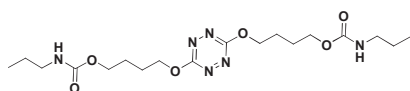
#### Chloro-octadecanoxy-tetrazine(17)



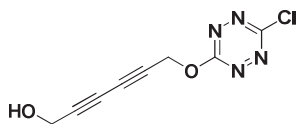
To a stirring solution of dichlorotetrazine (0.75 g, 5 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 mL) was added octadecanol (1.35 g, 5 mmol, 1 eq.) and collidine (0.65 mL, 5 mmol, 1 eq.).

The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed the reaction to be complete (2h). The reaction mixture was concentrated under vacuum and purified by column chromatography (pure  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) to give the desired product as a orange powder (1.4 g, 73 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta =$   $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.1, 156.6, 69.5, 64.1, 42.8, 25.6, 25.5, 23.3, 11.3$  ppm.

#### 4,4'-(1,2,4,5-tetrazine-3,6-diyl)bis(oxy)bis(butane-4,1-diyl) bis(propylcarbamate) (18)

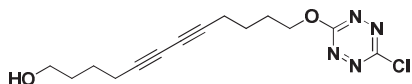


Tetrazine diol derivative (0.2 g, 0.77 mmol) was diluted in dry toluene (10 mL) with propyl isocyanate (0.16 mL, 1.70 mmol, 2.2 eq.) and triethylamine (0.1 mL, 0.70 mmol). The reaction mixture stirred at reflux until TLC showed the reaction to be complete (12h). The reaction mixture was concentrated under vacuum and purified by column chromatography (70 % EtOAc in petroleum ether) to give the desired product as a purple powder (0.23 g, 70 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.66$  (bs, 2H), 4.57 (m, 4H), 4.10 (m, 4H), 3.11 (t,  $J = 6.87$  Hz, 4H), 1.98 (m, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.51 (m, 4H), 0.91 (t,  $J = 7.33$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.1, 156.6, 69.5, 64.1, 42.8, 25.6, 25.5, 23.3, 11.3$  ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 345 nm (3130), 522 nm (520).  $\Phi_{\text{F}} = 0.12$  (acetonitrile, rhodamine 590). HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  for  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_6\text{Na}$ : calcd. 451.2281, found 451.2279

**6-(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)hexa-2,4-diyne-1-ol (SQ-1)**

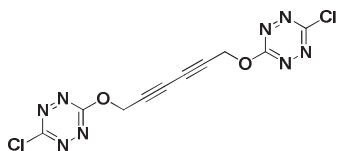
To a solution of hexa-2,4-diyne-1,6-diol (0.5 g, 4.5 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added portion wise dichlorotetrazine (0.22 g, 1.5 mmol, 0.3 eq.) and collidine (0.2 mL, 1.5 mmol).

The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed the reaction to be complete (40 min). The resulting solution was then concentrated under vacuum and purified by column chromatography (40 % EtOAc in petroleum ether) to give the desired product as an orange powder (0.1 g, 31%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  5.48 (s, 2H), 4.45 (bs, 1H), 4.32 (d,  $J = 4.58$  Hz, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 167.2, 165.5, 81.8, 72.6, 72.3, 68.1, 58.7, 50.8$  ppm.

**12-(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)dodeca-5,7-diyne-1-ol (SQ'-1)**

To a stirring solution of dodeca-5,7-diyne-1,12-diol (0.5 g, 2.57 mmol) and dichlorotetrazine (0.2 g, 1.28 mmol, 0.5 eq.)

in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (75 mL) was slowly added collidine (0.16 mL, 1.28 mmol; 0.5 eq.). The resulting mixture stirred at room temperature 2h and was concentrated. The residue was purified over silica gel (40% to 50% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a fluorescent oil.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.69$  (t,  $^3J = 6.41$  Hz, 2H), 3.68 (t,  $^3J = 5.95$  Hz, 2H), 2.39 (t,  $^3J = 6.87$  Hz, 2H), 2.33 (t,  $^3J = 6.87$  Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.78 (m, 2H), 1.65 (m, 4H), 1.35 (bs, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.8, 164.4, 70.4, 66.3, 65.5, 62.5, 31.9, 27.7, 24.7, 24.6, 19.1, 18.9$  ppm.

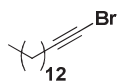
**1,6-bis(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)hexa-2,4-diyne (SQ-2)**

To a solution of hexa-2,4-diyne-1,6-diol (0.5 g, 4.5 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was added portion wise dichlorotetrazine (1.35 g, 9 mmol, 2 eq.) and collidine (1.2 mL, 9 mmol, 2 eq.). The

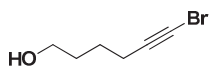
reaction mixture stirred at reflux until TLC showed the reaction to be complete (1h). The precipitate formed was filtered off and wash with cold  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The resulting solid was dried under vacuum providing the desired product as an orange powder in quantitative yield (1.5g).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  5.41 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  166.3, 164.6, 73.6, 70.8, 57.6 ppm.

**1,12-bis(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)dodeca-5,7-diyne (SQ'-2)**

To a stirring solution of dodeca-5,7-diyne-1,12-diol (0.5 g, 2.57 mmol) and dichlorotetrazine (0.77 g, 5.14 mmol, 2 eq.) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) was slowly added collidine (0.67 mL, 5.14 mmol, 2 eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC analysis showed the reaction to complete. The crude mixture was then concentrated under vacuum and purified over silica gel (30% to 40% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as an orange powder (0.2 g, 18%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.70 (t,  $^3J$  = 6.41 Hz, 2H), 2.40 (t,  $^3J$  = 6.87 Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.80 (q,  $^3J$  = 7.55 Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.8, 164.4, 70.4, 66.1, 31.1, 27.7, 24.6, 18.9 ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 336 nm (4430), 512 nm (906).  $\Phi_{\text{F}}$  = 0.35 (acetonitrile, rhodamine 590)

**1-bromobut-1-yne (19)**

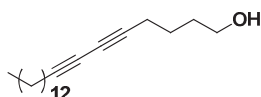
NBS (0.93 g, 5.28 mmol) and silver nitrate (0.24 g, 1.44 mmol) were added to a stirring solution of pentadecyne (1.26 mL, 4.8 mmol) in acetone (30 mL). The reaction stirred at room temperature until TLC shows the reaction to be complete (3 h). The reaction mixture was filtered through celite and concentrated under concentrated under vacuum. The residue was then diluted in diethyl ether (40 mL), washed with water brime and dried over  $\text{MgSO}_4$ . The residue was then purified over silica (pure petroleum ether) to provide the desired product as a colorless oil (0.93 g, 62 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.18 (t,  $J$  = 7.33 Hz, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.26 (bs, 20H), 0.86 (m, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 80.5, 37.6, 32.1, 29.9, 29.8, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 29.0, 28.5, 22.9, 19.8, 14.3.

**6-bromohex-5-yn-1-ol (20)**

Bromine (1.48 mL, 28 mmol) was added to a stirring solution of KOH (5.74 g, 102 mmol) in water (100 mL) at  $0^\circ\text{C}$ . Hexyn-1-ol (2.86 mL, 26 mmol) was then slowly added to the reaction flask which was covered with aluminium foil and stirred at  $0^\circ\text{C}$  during 3h. The organic phase was then extracted with diethyl ether (3 x 40 mL) and the combined organic layers were successively washed with brine, dried over  $\text{MgSO}_4$

and concentrated providing a colorless oil (4.35 g, 94 % yield) which was used without further purification.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.58$  (t,  $J = 5.04$  Hz, 2H), 2.73 (bs, 1H), 2.20 (t,  $J = 6.87$  Hz, 2H), 1.56 (m, 4H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.07, 62.03, 38.07, 31.61, 24.60, 19.48$ . The material thus obtained satisfactorily matched previously reported results<sup>4</sup>

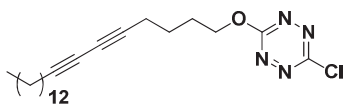
### hencosa-5,7-diyn-1-ol (LQ1-P)



To a round bottom flask containing CuCl (0.1 g, 1.0 mmol) were successively added *n*-BuNH<sub>2</sub> (2.5 mL, 25.4 mmol), distilled water (13 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13 mL). The resulting

mixture was vigorously stirred and cooled to 0°C. A few crystals of hydroxylamine were needed to discharge the blue colour and pentadecyne (0.7 mL, 2.54 mmol) was slowly added at 0°C. The mixture turned bright yellow. After 5 min at 0°C, a solution of **18** (0.45 g, 2.54 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was slowly added. Few crystals of hydroxylamine may be needed to prevent the reaction from turning green. Once the addition completed, the reaction mixture stirred 20 min at 0°C and was warmed up to room temperature over 1h30. The resulting pale green solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were washed with water, brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated in vacuo. The residue was then purified over silica (20% EtOAc in petroleum ether) providing a white solid which should be cautiously protected from light (0.55 g, 75 % yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.63$  (t,  $J = 5.95$  Hz, 2H), 2.31 (t,  $J = 6.41$  Hz, 2H), 2.22 (t,  $J = 7.33$  Hz, 2H), 1.86 (bs, 1H), 1.63 (m, 4H), 1.48 (m, 2H), 1.23 (bs, 20H), 0.86 (t,  $J = 6.41$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 78.0, 65.8, 65.2, 62.5, 32.1, 31.9, 29.8, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 28.5, 27.1, 24.1, 22.8, 19.3, 19.1, 14.3$  ppm.

### 3-chloro-6-(hencosa-5,7-diynyloxy)-1,2,4,5-tetrazine (LQ-1)

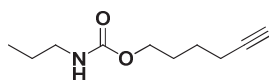


To a stirring solution of **2** (0.4g, 1.38 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) were successively added dichlorotetrazine (0.21 g, 1.4 mmol) and collidine (0.18 mL, 1.4 mmol). The resulting

mixture stirred at room temperature until TLC analysis showed complete disappearance of the starting material (40 min). The reaction mixture was concentrated and the residue was purified over silica gel (20 % EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a fluorescent solid (0.2 g, 35 %

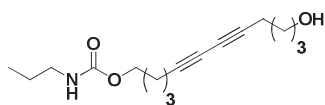
yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 4.71 (t,  $J$  = 5.95 Hz, 2H), 2.41 (t,  $J$  = 6.87 Hz, 2H), 2.27 (t,  $J$  = 6.87 Hz, 2H), 2.04 (m, 4H), 1.76 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.28 (bs, 18H), 0.86 (t,  $J$  = 7.33 Hz, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta$  = 167.2, 163.9, 77.9, 76.9, 69.7, 66.2, 65.4, 32.0, 29.8, 29.7, 28.6, 28.4, 27.8, 24.8, 22.6, 18.8, 18.4, 13.7 ppm. UV-vis (acetonitrile):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 326 nm (2920), 515 nm (640).  $\Phi_{\text{F}}$  = 0.37 (acetonitrile, rhodamine 590)

### hex-5-ynyl propylcarbamate (**21**)



Hexyn-1-ol (1.1 mL, 11.9 mmol) and propyl isocyanate (1.3 mL, 11.9 mmol) were diluted in toluene (50 mL). Triethylamine (1.6 mL, 12 mmol) was slowly added to the reaction flask and the mixture stirred at reflux overnight. The reaction was quenched with deionized water and extracted with EtOAc (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (20 mL of a saturated solution), brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated under vacuum. The residue was then purified over silica gel (10 %EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a colorless oil (1.03 g, 60 %).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.88 (bs, 1H), 3.97 (t,  $J$  = 6.41 Hz, 2H), 3.03 (q,  $J$  = 6.56 Hz, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.88 (t,  $J$  = 2.75 Hz, 1H), 1.63 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.42 (q,  $J$  = 7.17 Hz, 2H), 0.83 (t,  $J$  = 7.33 Hz, 3H).  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 156.7, 83.9, 68.7, 64.0, 42.6, 28.1, 24.8, 23.2, 18.0, 11.2 ppm.

### 12-hydroxydodeca-5,7-diynyl propylcarbamate (**LQ2-P**)

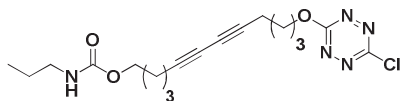


The Cadiot-Chodkiewicz coupling was performed using the same protocol used for the synthesis of **LQ-1P**. A mixture of  $\text{CuCl}$  (0.18g, 1.81 mmol),  $n\text{-BuNH}_2$  (4.5 mL, 45.4 mmol),  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) and **18** (0.7 g, 4.54 mmol) at  $0^\circ\text{C}$  was treated with **19** (0.81g, 4.60 mmol) and stirred for 1h30. Once the reaction completed, the organic layer was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and washed with water, brine, dried over  $\text{MgSO}_4$  and concentrated in vacuo. The residue was then purified over silica (40% EtOAc in petroleum ether) providing a white solid which should be cautiously protected from light (0.6 g, 50 % yield).  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.72 (bs, 1H), 4.06 (t,  $J$  = 6.41 Hz, 2H), 3.67 (t,  $J$  = 6.41 Hz, 2H), 3.13 (q,  $J$  = 6.71 Hz, 2H), 2.29 (m, 4H), 1.69 (m, 4H), 1.62 (m, 4H), 1.52 (q,  $J$  = 7.32 Hz, 2H), 0.93



(t,  $J = 7.33$  Hz, 3H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.8, 65.7, 65.6, 64.2, 62.3, 42.8, 31.8, 28.3, 24.9, 24.7, 23.3, 19.1, 19.0, 11.3$ .

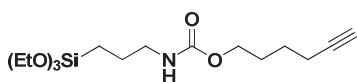
### 3-chloro-6-(12-(propylcarbamoyloxy)-dodeca-5,7-diynyloxy)-tetrazine (LQ-2)



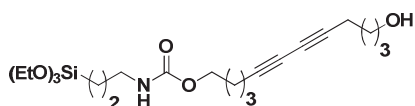
To a stirring solution of **LQ2-P** (0.6g, 2.26 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) were successively added dichlorotetrazine (0.34 g, 2.26 mmol) and collidine (0.3 mL, 2.26 mmol). The resulting mixture stirred at room temperature until TLC

analysis showed complete disappearance of the starting material (40 min). The reaction mixture was concentrated and the residue was purified over silica gel (30 % EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a fluorescent solid (0.43 g, 50 % yield).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ):  $\delta = 6.19$  (bs, 1H), 4.70 (t,  $J = 6.41$  Hz, 2H), 3.95 (t,  $J = 6.41$  Hz, 2H), 3.04 (q,  $J = 6.71$  Hz, 2H), 2.42 (t,  $J = 6.87$  Hz, 2H), 2.33 (t,  $J = 6.87$  Hz, 2H), 2.04 (m, 4H), 1.66 (m, 2H), 1.55 (m, 2H), 1.47 (q,  $J = 8.17$  Hz, 2H), 0.87 (t,  $J = 7.33$  Hz, 3H).

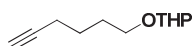
### hex-5-ynyl 3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (22)



A solution containing hexyn-1-ol (0.33 mL, 3.5 mmol), triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (1 mL, 4.2 mmol, 1.2 eq.) and triethylamine (0.6 mL, 4.2 mmol, 1.2 eq.) in toluene (100 mL) was refluxed over a 12h period. The reaction mixture was then cooled to room temperature, concentrated under vacuum. The residue was purified over silica (30 % EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a colorless oil (0.8 g, 66%).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.01$  (bs, 1H), 3.98 (m, 2H), 3.73 (m, 6H), 3.07 (m, 2H), 2.13 (m, 2H), 1.87 (s, 1H), 1.62 (m, 4H), 1.51 (m, 2H), 1.12 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 9H), 0.61 (t,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 156.7, 83.5, 68.7, 68.5, 64.0, 58.4, 43.3, 31.3, 28.1, 24.9, 18.2, 7.5$  ppm.

**3-chloro-6(4-(3-(triethoxysilyl)propyl-carbamoyl-oxy)butoxy)-tetrazine (LQ3-P)**

To a ice cooled stirring solution of CuCl (5.7 mg, 0.058 mmol, 5 mol%), *n*-BuNH<sub>2</sub> (0.22 mL, 2.32 mmol, 2 eq.) and a catalytic amount of hydroxylamine in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was slowly added **5** (0.4 g, 1.16 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). The resulting mixture stirred at 0°C for 0.5 h. A solution of 6-bromohex-5-yn-1-ol (0.3 g, 1.74 mmol, 1.5 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was slowly added and the ice bath was removed. The reaction stirred to room temperature over 2 h. TLC analysis showed the reaction did not proceed.

**2-(hex-5-ynyloxy)tetrahydro-2H-pyran (23)**

To a stirring solution of hexyn-1-ol (2 mL, 20.2 mmol), dihydropyran (2.5 mL, 27.3 mmol, 1.3 eq.) and TsOH (3.7 g, 21.5 mmol, 1.1 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (120 mL) was stirred at room temperature until TLC analysis showed the reaction to be complete. The reaction was quenched with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15 mL of a saturated solution). The mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, washed with water, brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The residue was purified on silica gel (10% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a colorless oil (2.49 g, 67%). The material thus obtained satisfactorily matched previously reported data<sup>5</sup>

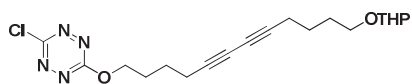
**12-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)dodeca-5,7-diyn-1-ol (24)**

A biphasic mixture H<sub>2</sub>O/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1, total volume 60 mL) containing CuI (0.1 g, 0.54 mmol, 10 mol%) and *n*-BuNH<sub>2</sub> (1 mL, 10.96 mmol, 2 eq.) was vigorously stirred at 0°C during 10 minutes. A few crystals of hydroxylamine were added to discharge the blue color leading to a colorless Cu(I) mixture. A solution of **23** (1g, 5.48 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was added to the reaction vessel. The resulting pale yellow mixture stirred 5 minutes at 0°C. A solution of **20** (0.87 g, 4.93 mmol, 0.9 eq.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) was slowly added and the reaction stirred 2h to room temperature. The resulting mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 15 mL) washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under vacuum. The residue was purified over silica gel (30% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a colorless oil (0.7g, 46%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.49 (m, 1H), 3.77 (m, 1H), 3.66 (m, 1H),

3.54 (m, 2H), 3.43 (m, 1H), 3.32 (m, 1H), 2.22 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 4H), 1.73 (m, 1H), 1.75-1.40 (m, 13H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 98.7, 77.1, 77.0, 66.7, 65.5, 62.1, 61.9, 60.0, 31.6, 30.6, 28.7, 25.3, 25.1, 24.5, 19.4, 18.9, 14.1$  ppm

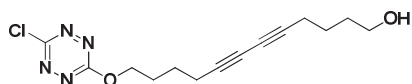
### 3-chloro-6-(12-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)dodeca-5,7-diynoxy)-1,2,4,5-tetrazine

(25)

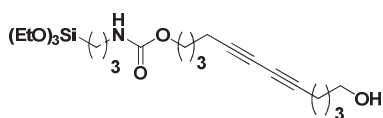


To a stirring solution of **24** (0.7 g, 2.5 mmol), dichlorotetrazine (0.37 g, 2.5 mmol, 1eq.) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) was slowly added collidine (0.32 mL, 2.5 mmol, 1eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed the reaction to be complete. The reaction mixture was concentrated and purified over silica gel (10% EtOAc in petroleum ether) providing the desired compound as a fluorescent oil (0.5g, 51 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.69$  (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H), 4.58 (t,  $^3J = 2.3$  Hz, 1H), 3.85 (m, 1H), 3.75 (m, 1H), 3.52 (m, 1H), 3.40 (m, 1H), 2.39 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H), 2.31 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H), 2.08 (m, 2H), 1.78-1.54 (m, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 166.7, 164.4, 98.9, 77.9, 76.3, 70.4, 66.7, 66.3, 65.4, 62.4, 30.8, 28.0, 27.7, 25.6, 25.3, 24.6, 19.7, 19.2$  ppm.

### 12-(6-chloro-1,2,4,5-tetrazin-3-yloxy)dodeca-5,7-diyn-1-ol (26)

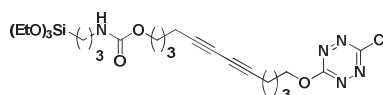


To a stirring solution of **25** (0.5g, 1.27 mmol) in dry MeOH (20 mL) was added portion wise TsOH (22 mg, 0.13 mmol, 0.1 eq.). The reaction mixture stirred at room temperature until TLC showed the reaction to be complete. After  $\frac{1}{2}$  h, the reaction mixture was concentrated under vacuum and purified over silica gel (40% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a viscous fluorescent oil (0.38 g, quant.).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.70$  (t,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H), 3.68 (t,  $^3J = 5.9$  Hz, 2H), 2.40 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H), 2.32 (t,  $^3J = 6.9$  Hz, 2H), 2.08 (q,  $^3J = 6.4$  Hz, 2H), 1.65 (m, 4H), 1.41 (bs, 1H).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 167.5, 165.1, 78.4, 77.2, 71.1, 66.9, 66.2, 63.1, 32.6, 28.4, 25.4, 25.3, 19.8, 19.7$  ppm. HR-MS (ESI)  $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  for  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{H}$ : calcd. 309.1119, found 309.1122

**12-hydroxydodeca-5,7-diynyl 3-(triethoxysilyl)propylcarbamate (LQ3-P)**

A stirring solution of triethoxy(3-isocyanatopropyl)silane (0.63 mL, 2.57 mmol) and dodeca-5,7-diyne-1,12-diol (2.5

g, 12.86 mmol, 5 eq.) in toluene (150 mL) was refluxed over a 12 h period. The crude reaction mixture was concentrated under vacuum and purified over silica gel (70% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a pale yellow oil (0.66g, 58%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.97 (bs, 1H), 4.00 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 3.78 (q, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 6H), 3.60 (t, <sup>3</sup>J = 5.95 Hz, 2H), 3.09 (m, 2H), 2.25 (m, 4H), 1.60 (m, 10H), 1.18 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 9H), 0.58 (t, <sup>3</sup>J = 8.24 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.8, 65.6, 64.1, 62.2, 60.5, 58.5, 43.4, 31.8, 28.2, 24.9, 23.3, 21.1, 19.0, 18.3, 14.2, 7.6 ppm. HR-MS (ESI) m/z [M+Na]<sup>+</sup> for C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>6</sub>SiNa: calcd. 464.2445, found 464.2449.

**2-(hex-5-ynyloxy)tetrahydro-2H-pyran (LQ3)**

To a stirring solution of the corresponding alcohol (0.55 g, 1.24 mmol) and dichlorotetrazine (0.19 g, 1.24 mmol) in

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was slowly added collidine (0.16 mL, 1.24 mmol). The reaction mixture stirred 1h at room temperature until TLC showed the reaction to be completed. The crude mixture was concentrated under vacuum and the residue was purified over silica gel (40% EtOAc in petroleum ether) providing the desired product as a fluorescent oil (0.47 g, 68 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.94 (bs, 1H), 4.65 (t, <sup>3</sup>J = 6.41 Hz, 2H), 4.01 (t, <sup>3</sup>J = 5.95 Hz, 2H), 3.79 (t, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, 6H), 3.14 (q, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 2H), 2.35 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 2H), 2.27 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 2H), 1.75 (qt, <sup>3</sup>J = 7.33 Hz, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.56 (m, 4H), 1.18 (t, <sup>3</sup>J = 6.87 Hz, 9H), 0.59 (t, <sup>3</sup>J = 8.24 Hz, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 166.6, 164.3, 156.7, 76.4, 70.3, 66.1, 65.5, 64.0, 60.4, 58.5, 43.4, 28.2, 27.6, 24.8, 24.5, 23.3, 18.9, 18.3, 14.2, 7.6 ppm. UV-vis (acetonitrile): λ<sub>max</sub> (ε): 330 nm (2880), 515 nm (550). Φ<sub>F</sub> = 0.29 (acetonitrile, rhodamine 590).

## Nanoparticles preparation

### **Silica nanoparticles preparation**

The silica nanoparticles were prepared according to the Stöber protocol. A solution of TEOS (14.5 mL, 64.9 mmol) and deionized water (0.8 mL) in absolute ethanol (65.7 mL) was prepared in a thermostated vessel. After 20 minutes at 40 °C, ammonia (4.9 mL, 28% water solution) was quickly added to the mixture and the reaction was vigorously stirred for 6h. DLS analysis yielded a diameter of 135 nm for the resulting silica nanoparticles. The excess of TEOS and ammonia were eliminated by successive centrifugation (10000 rpm) and redispersion in water (3 times) and acetonitrile (3 times). The resulting silica nanoparticles were dried overnight under vacuum and stored as a powder without alteration of the particle size.

### **Tetrazine doped silica nanoparticles**

The hereinbefore prepared nanoparticles are functionalized under mild acidic conditions. A suspension of silica particle (0.6 g) in acetonitrile (20 mL) is sonicated until DLS analysis yielded to 135 nm. A dye (**1** or **3**, 0.15 mmol) solution in acetonitrile (10 mL) is mixed with glacial acetic acid (0.45 mmol, 3 eq.) and added to the silica suspension. The grafting reaction stirred at room temperature over a 24h period. The excess of tetrazine derivative is removed by successive centrifugation and redispersion in acetonitrile providing a pink suspension of functionalized silica nanospheres.

### **Co-functionalized nanoparticles**

The preparation of the co-functionalized nanoparticles is based on a two steps process. First, the naphthalimide dye is incorporated inside the silica matrix following an existing methodology to provide naphthalimide doped silica nanoparticles: NPO. The method employed involves the hydrolysis of 1g of Napht during 1h in the presence of 4.9 mL of ammonium hydroxide (28.8%) in absolute ethanol (65.7 mL) and distilled water (0.8 mL). TEOS (14.5 mL) is added afterward and the resulting mixture stirred at 40°C for 5h. After the reaction, the samples were washed by successive centrifugations (10000 rpm) and redispersions in dry CH<sub>3</sub>CN to remove all unreacted fluorophores. The nanoparticles thus obtained present a diameter of 80 nm measured by dynamic light scattering (DLS).

In the second step, NPO (300 mg) is dispersed in dry acetonitrile (50 mL) and reacted with the dye Tz (0.14 g, 0.31 mmol) in the presence of an excess of acetic acid (2 mL, 35 mmol). Aliquots of the grafting reaction mixture were isolated after 2, 24 and 40h providing three different sets of co-functionalized nanoparticles respectively called NPA, NPB and NPC.

## Photophysical properties

### **In the case of fluorophores in solution**

A UV-Vis. Varian CARY 5000 spectrophotometer was used. Excitation and emission spectra were measured on a SPEX Fluoromax-3 (Jobin-Yvon). A right-angle configuration was used. Optical density of the samples was checked to be less than 0.1 to avoid reabsorption artifacts. The fluorescence decay curves were obtained with a time-correlated single-photon-counting method using a titanium-sapphire laser (82 MHz, repetition rate lowered to 4 MHz thanks to a pulse-picker, 1 ps pulse width, a doubling crystal is used to reach 495 nm excitation) pumped by an argon ion laser.

### **In the case dye doped silica nanoparticles**

A UV-Vis. Varian CARY 5000 spectrophotometer equipped with an internal integrating sphere was used. Excitation and emission spectra were measured on a SPEX Fluoromax-3 (Jobin-Yvon). A right-angle configuration was used. Fluorescence quantum yields were measured using a Fluorolog-3 (Horiba Jobin-Yvon) spectrofluorimeter equipped with a F3018 integrating sphere of 102mm in diameter. Fluorescence decay curves were obtained either using the above-mentioned titanium-sapphire laser or an Edinburgh instrument LP920 laser flash photolysis spectrometer, with an NdYAG laser (Continuum) and a tripling crystal used to reach 355nm excitation. This third harmonic is optimized to pump an OPO that can generate 660nm signal and 330nm after a doubler stage. The Levenberg-Marquardt algorithm was used for non-linear least square fit (tail fit) as implemented in the L900 software (Edinburgh instrument).

## Electrochemical properties

Electrochemical studies were performed using acetonitrile (SDS, anhydrous for analysis) as a solvent, with n-tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Fluka, puriss.) as the supporting electrolyte. The substrate concentration was ca. 1 mM. A 50  $\mu\text{m}$  diameter Pt microelectrode was used as the working electrode, along with a  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $10^{-2}\text{M}$ ) reference electrode and a Pt wire counter electrode. The cell was connected to a CH Instruments 600B potentiostat monitored by a PC computer. All solutions were degassed by argon bubbling prior to each experiment.

## Size measurements

A VASCO-1 from Cordouan Technology was used for the DLS measurements. A laser beam at 658 nm (15 mW) is guided to a cell containing the sample. Fluctuations of the scattering are followed and fitted using the Stoke Einstein equation to determine the size distribution. SEM measurements were performed on a Quanta FEG scanning electron microscope from FEI.

## References

- (1) Gong, Y.-H.; Miomandre, F.; Méallet-Renault, R.; Badré, S.; Galmiche, L.; Tang, J.; Audebert, P.; Clavier, G. *European Journal of Organic Chemistry* **2009**, 2009, 6121-6128.
- (2) Ishow, E.; Brosseau, A.; Clavier, G.; Nakatani, K.; Tauc, P.; Fiorini-Debuisschert, C.; Neveu, S.; Sandre, O.; Léaustic, A. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 6597-6599.
- (3) Aponick, A.; Li, C. Y.; Malinge, J.; Marques, E. F. *Org. Lett.* **2009**, 11, 4624-4627.
- (4) Montierth, J. M.; DeMario, D. R.; Kurth, M. J.; Schore, N. E. *Tetrahedron* **1998**, 54, 11741-11748.
- (5) Miura, K.; Okajima, S.; Hondo, T.; Nakagawa, T.; Takahashi, T.; Hosomi, A. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 11348-11357.

## **Publications**

---



