

## Molécules et matériaux moléculaires redox- et photo-stimulables

**Résumé** La conception de molécules et matériaux moléculaires commutables dont les propriétés peuvent être réversiblement contrôlées et modulées sous l'effet de stimuli externes est un domaine de recherche fascinant. Cet article présente quelques résultats illustratifs de travaux concernant la conception de systèmes moléculaires et supramoléculaires stimulables par voies redox et optique, basés sur la mise en œuvre d'entités organiques viologène et diméthylidihydropyrène.

**Mots-clés** Molécules et matériaux commutables, activation redox, photochromisme, viologène, diméthylidihydropyrène.

**Abstract** Redox- and photo-responsive molecules and molecular materials

The design of switchable molecules and molecular materials is a fascinating field of research. The properties of these particular systems can be reversibly controlled and modulated using external stimuli. This article presents some illustrative results of work concerning the conception of redox and optically responsive molecules and materials involving viologen and dimethyldihydropyrene derivatives as key building elements.

**Keyword** Responsive molecules and materials, redox-triggered processes, photochromic systems, viologen, dimethyldihydropyrene.

### Le défi de la modulation réversible

Un des grands défis actuels de la chimie (supra)moléculaire et de la science des matériaux est de pouvoir concevoir des assemblages, des matériaux et des dispositifs moléculaires dont les propriétés physico-chimiques, morphologiques et/ou encore électriques puissent être réversiblement modulées par application de stimuli externes [1-2]. Différents types de stimuli peuvent être mis en jeu tels que des impulsions électriques, lumineuses, magnétiques, ou encore chimiques (changement de pH, ajout d'un réactif...). Ces systèmes peuvent être utilisés par exemple pour le stockage d'information à l'échelle moléculaire, la conception de matériaux dits intelligents (on peut citer les matériaux qui s'autoréparent) ou encore pour des applications dans le domaine médical. Nous présentons dans cet article quelques exemples représentatifs de molécules et matériaux moléculaires stimulables reposant sur l'utilisation du centre redox-actif viologène et sur le dérivé photochrome diméthylidihydropyrène. Ces deux « petites » entités organiques présentent des propriétés chimiques et physico-chimiques remarquables parfaitement adaptées à la conception d'architectures moléculaires commutables.

### Systèmes électrostimulables incorporant des unités viologène

L'électrochimie occupe une place prépondérante dans le domaine de la chimie supramoléculaire, à la fois comme technique d'analyse pour la caractérisation des systèmes, mais également pour l'activation ou la désactivation d'événements ou de fonctions à l'échelle moléculaire.

Nous présentons ici une sélection de concepts et stratégies récemment développés dans nos laboratoires pour accéder à des systèmes (supra)moléculaires métamorphiques<sup>(1)</sup> stimulables par transfert d'électron. Pour cela, une des stratégies les plus couramment employées pour provoquer un mouvement (directionnel ou non) par transfert d'électron consiste à contrôler le degré d'oxydation d'un centre métallique au sein d'un complexe de coordination. Les changements associés

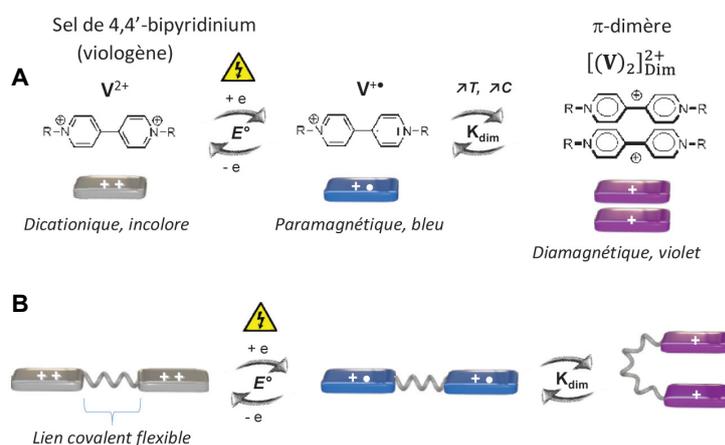


Figure 1 - A) Formation de  $\pi$ -dimères intermoléculaires de radicaux viologène produits à haute concentration ou à basse température. B)  $\pi$ -dimérisation intramoléculaire de deux radicaux viologène favorisée par l'introduction d'un lien covalent.

de charge, de taille, d'état de spin ou de nombre de coordination conduisent à des réarrangements importants des ligands impliqués dans la sphère de coordination du métal [3-5].

Notre stratégie consiste à stimuler non plus un métal mais un ou plusieurs fragments organiques impliqués dans la structuration de la matière à l'échelle moléculaire ou supramoléculaire *via* l'établissement de liaisons non covalentes réversibles comme dans les  $\pi$ -dimères (figure 1).

Le terme  $\pi$ -dimère désigne les dimères non covalents de composés organiques  $\pi$ -conjugués assemblés face à face pour former des structures de type « sandwich », avec des distances intermoléculaires caractéristiques, *sub van der Waals*, de l'ordre de 2,9 à 3,4 Å. Dans les  $\pi$ -dimères, la liaison chimique non covalente résulte du recouvrement entre deux orbitales frontalières occupées par un électron célibataire (SO) et centrées sur deux radicaux  $\pi$ , ioniques ou neutres [6-7]. Une particularité de ces complexes réside dans la faible stabilisation de l'édifice qui doit cependant être suffisante pour compenser la répulsion coulombienne mise en jeu dès lors que des radicaux ioniques, tels que ceux produits à partir de motifs viologène, sont impliqués dans le processus (figure 1).

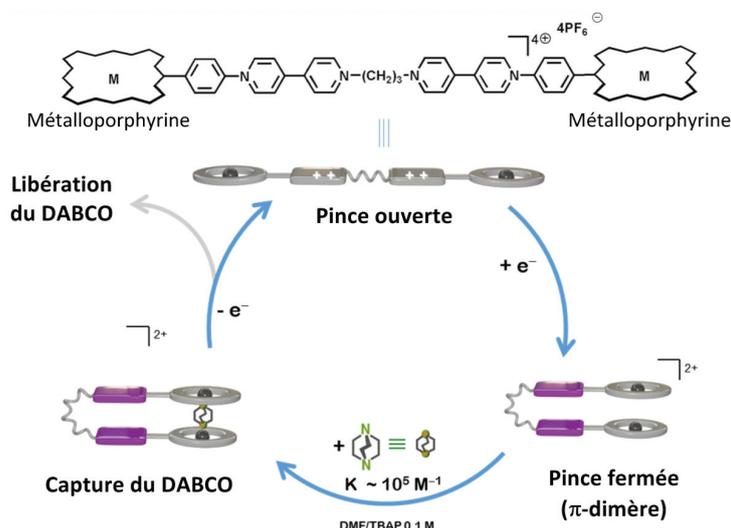


Figure 2 - Capture d'une molécule de DABCO par fermeture d'une pince moléculaire sous la forme d'un  $\pi$ -dimère [13].

L'intérêt pour les dérivés du viologène n'a fait que croître depuis la découverte de Kosower suggérant que les radicaux cations des sels de bipyridinium peuvent s'auto-assembler en solution pour former un complexe sandwich violet [8]. De nombreux travaux ont confirmé cette hypothèse initialement formulée au début des années soixante et précisé les conditions expérimentales autorisant ce phénomène d'auto-assemblage : les  $\pi$ -dimères intermoléculaires de radicaux cations de dérivés bipyridinium ne peuvent être observés que dans des solvants fortement polaires, ou à basse température, dans des solutions très concentrées ou en confinant ces espèces dans des molécules cages sous la forme de complexes d'inclusion [9-11]. Ces limitations expérimentales ont cependant été surmontées en reliant deux entités bipyridinium par une charnière flexible adaptée, sélectionnée pour sa capacité à permettre le recouvrement orbitalaire intramoléculaire entre les deux sous-unités  $\pi$ -radicalaires (figure 1B). Les premières études portant sur des systèmes à espaceurs alkyles flexibles ont montré que la chaîne propyle est la mieux adaptée pour promouvoir le repliement associé à la dimérisation intramoléculaire [12].

La capacité des architectures bis-viologène à osciller entre deux conformations, « ouverte » et « fermée », sous l'effet d'un transfert de deux électrons (un électron par unité viologène) a été exploitée dans nos laboratoires pour développer un prototype de pince moléculaire à commande électrochimique dont les mâchoires sont constituées de macrocycles métalloporphyriniques [13]. En combinant les données de

(spectro)électrochimie, de spectroscopie RPE et de chimie computationnelle, il a été montré que la conformation étendue de la pince tétracationique (forme « ouverte » sur la figure 2) peut être quantitativement et réversiblement convertie en une conformation repliée (forme « fermée ») stabilisée par la formation du  $\pi$ -dimère intramoléculaire. Ce mouvement moléculaire d'ouverture/fermeture déclenché par un transfert d'électrons centré sur les sous-unités bipyridinium a trouvé une application intéressante en chimie hôte-invité en permettant la capture d'un ligand hétérocyclique bidentate exogène (DABCO, figure 2) entre les deux mâchoires métalloporphyrines dans l'état fermé du système. Cette action de pince moléculaire est mise en évidence en particulier par la modulation du couplage excitonique entre les deux porphyrines. Dans cet exemple, la fonctionnalité est apportée par les entités métalloporphyrines, les fragments viologène ne servant que de « moteur » du mouvement.

Cette approche a également été exploitée pour élaborer le premier exemple de « carrousel moléculaire » à base de ferrocène dont les mouvements successifs sont provoqués par transfert d'électrons (figure 3) [14]. Le mouvement de rotation autour de l'axe principal de la molécule est provoqué par réduction des fragments bipyridinium introduits sur les deux ligands cyclopentadiényle (Cp) du pivot ferrocénique. L'aptitude de ce type de composé à former un  $\pi$ -dimère intramoléculaire dépend grandement de la nature de l'espaceur reliant les ligands Cp à l'unité viologène. Seuls des groupes rigides, peu encombrants, de type éthyne ou phényle, permettent au mouvement de se réaliser. L'analyse des orbitales moléculaires pour les espèces réduites biradicalaires en géométries ouverte et fermée est illustrée sur la figure 3. Cette représentation générée par calcul DFT (collaboration Anne Millet, Université Grenoble-Alpes) montre que les caractéristiques structurales du pivot ferrocène et de l'espaceur phényle sont parfaitement adaptées au recouvrement orbitalaire des deux orbitales frontalières SO portées par les fragments bipyridinium réduits pour former un  $\pi$ -dimère intramoléculaire pour lequel les systèmes  $\pi$  se placent face à face à des distances de l'ordre de 3,2 Å. L'énergie de stabilisation associée à l'isomérisation *syn/anti* de la forme bi-réduite a pu être également estimée par chimie computationnelle à quelques dizaines de kJ/mol.

D'autres études menées en collaboration avec Jean Weiss et Jennifer Wytko (Institut de Chimie de Strasbourg) sur des dérivés incorporant des charnières organiques à base de calix[4]arènes [15] ont permis d'établir que l'énergie de stabilisation associée à un processus de  $\pi$ -dimérisation intramoléculaire doit être suffisamment importante pour permettre

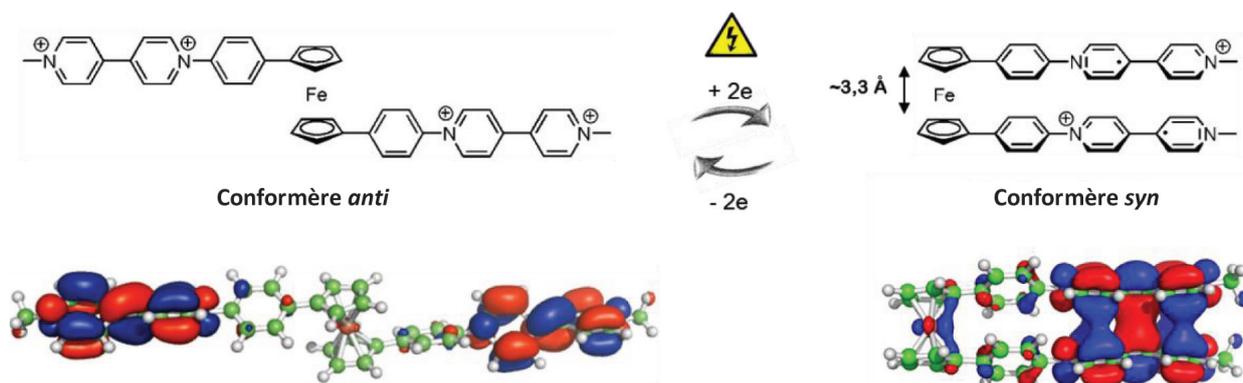


Figure 3 - Activation redox d'un carrousel moléculaire à charnière ferrocénique [14].

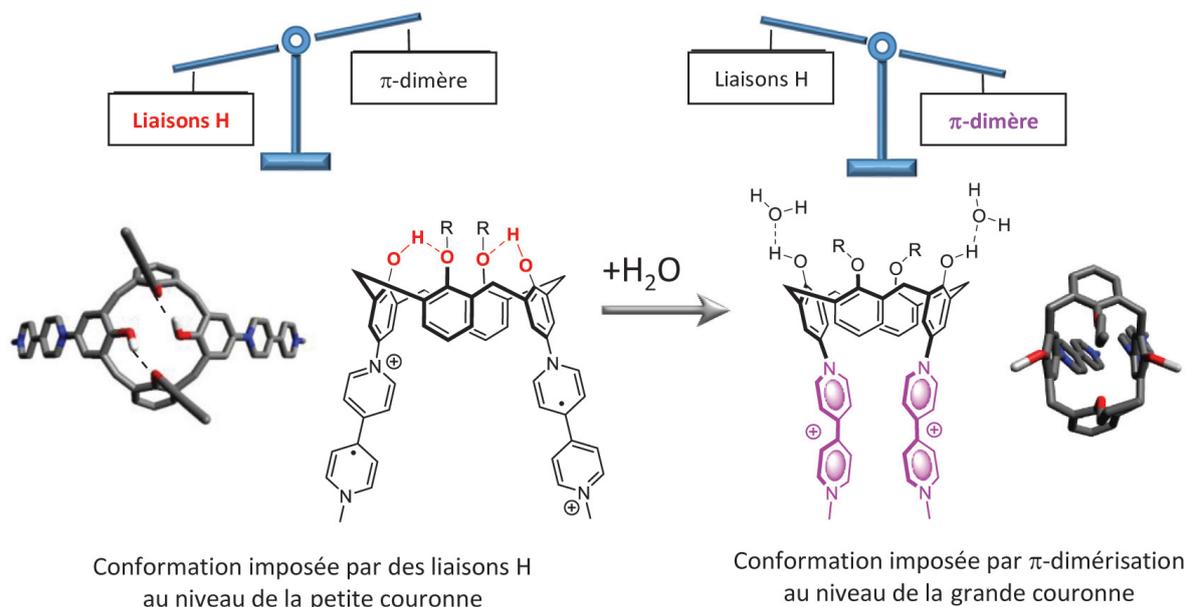


Figure 4 - Activation d'un mouvement moléculaire par  $\pi$ -dimérisation. Représentation schématique de la balance énergétique associée au réseau de liaisons H sur la petite couronne et à la  $\pi$ -dimérisation des deux radicaux introduits sur la grande couronne d'une charnière calixarène [15].

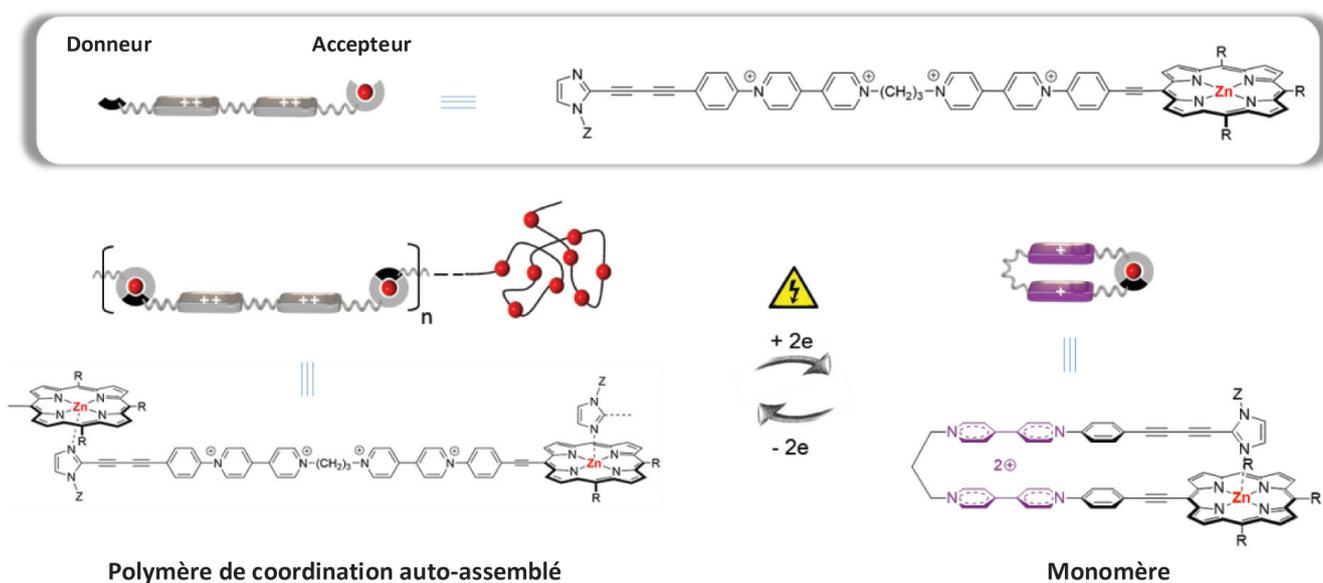


Figure 5 - Exemple de matériaux auto-assemblés dont l'association et/ou l'organisation peuvent être programmées et contrôlées par un stimulus électrique (R et Z représentent des substituants alkyles différents) [16].

de contrebalancer la barrière d'activation correspondant aux réarrangements structuraux de la charnière. Nous avons en particulier montré que les motifs de substitution introduits sur la petite couronne de la charnière calix[4]arène sont déterminants pour le développement du processus de  $\pi$ -dimérisation des radicaux cations viologène positionnés au niveau de la grande couronne (figure 4). Ainsi, la formation d'un  $\pi$ -dimère intramoléculaire peut être contrôlée par le verrouillage ou le déverrouillage chimique de la flexibilité d'une charnière calixarène. La conformation de la molécule (ouverte ou fermée) résulte dans ce cas d'un équilibre subtil entre les énergies de stabilisation associées au réseau de liaisons H sur la petite couronne et à la  $\pi$ -dimérisation des deux radicaux introduits sur la grande couronne. En milieu non compétitif, la rigidité de la charnière et, par conséquent, l'annihilation des propriétés de dimérisation, est assurée par un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaires impliquant les fonctions phénol

orientées du côté de la petite couronne. L'addition d'un compétiteur de liaisons H dans le milieu conduit à l'inversion de cette balance énergétique en faveur de la dimérisation : la charnière ainsi déverrouillée permet le rapprochement des bras viologène réduits et leur dimérisation.

Ces quelques résultats soulignent que les interactions faibles réversibles mises en jeu entre radicaux  $\pi$  peuvent être exploitées pour contrôler la structure d'un ensemble de molécules isolées. Il est possible d'étendre ce concept au domaine des matériaux supramoléculaires, c'est-à-dire de développer des matériaux auto-assemblés dont l'association et/ou l'organisation peuvent être programmées et contrôlées par un stimulus électrochimique.

Notre approche repose sur la fonctionnalisation des deux extrémités d'une charnière flexible dimérisable par des groupements accepteurs et donneurs auto-complémentaires (figure 5) [16]. Dans l'exemple choisi, le donneur est un ligand

imidazole et l'accepteur est une porphyrine de zinc présentant un site de coordination axial. Cette substitution donne accès à une nouvelle famille de monomères homo-complémentaires, capables de s'auto-assembler dans leur conformation ouverte sous forme de polymères de coordination. Le contrôle de la dissociation des polymères formés en solution s'effectue par réduction électrochimique, en provoquant le repliement de la molécule sur elle-même. Ce monomère replié est stabilisé par formation d'un complexe  $\pi$ -dimère intramoléculaire mais également par la coordination du ligand imidazole sur le centre métallique de la porphyrine. Les études physico-chimiques menées en solution ont ainsi permis de mettre en évidence la capacité de cette molécule à former des matériaux supramoléculaires grâce à l'association, en mode intermoléculaire, des motifs donneurs et accepteurs présents sur le monomère, et le désassemblage de ce matériau *via* le repliement du monomère provoqué par la  $\pi$ -dimérisation des motifs viologène réduits.

### L'unité diméthylidihydropyrène : une véritable plateforme moléculaire

Les molécules photochromes sont particulièrement attractives pour la conception de matériaux moléculaires commutables [1-2]. En effet, ces composés sont capables de s'isomériser réversiblement sous l'effet de la lumière, et des matériaux ou dispositifs intégrant des dérivés photochromes peuvent ainsi être pilotés optiquement, ce qui ne nécessite aucune connexion directe et permet de contrôler finement l'énergie, l'intensité et la durée du signal d'entrée. On trouve dans la littérature de nombreux exemples de matériaux commutables incorporant des photochromes bien connus tels que les dérivés spiropyranes [17], azobenzènes [18] ou encore dithiénylènes [19], chacun de ces composés possédant des propriétés avantageuses selon l'effet recherché (mouvement ample photoinduit, modulation des propriétés hydrophobes...). Un système photochrome beaucoup moins connu est le couple diméthylidihydropyrène/cyclophanediène (DHP/CPD, *figure 6*). L'unité DHP (forme fermée), initialement découverte par Boekelheide [20] puis exploitée par le groupe de Mitchell au Canada [21-22], fait partie de la famille des diaryléthènes. Cette petite molécule hydrocarbonée de couleur verte et aromatique (14 électrons  $\pi$  délocalisés) peut subir une isomérisation sous l'effet d'une irradiation dans le domaine du visible

pour conduire à une espèce de type cyclophanediène (forme ouverte, jaune pâle) dont la formation implique l'ouverture de la liaison centrale carbone-carbone. La réaction retour peut également être réalisée par irradiation lumineuse de la forme ouverte dans le domaine de l'UV ou par chauffage (retour thermique). Par rapport aux dérivés photochromes cités précédemment, l'entité DHP a été très peu exploitée, notamment en raison de sa synthèse fastidieuse et des rendements quantiques d'isomérisation (conversion de la forme DHP à la forme CPD) relativement modestes.

Toutefois, ce composé présente de nombreux atouts. En particulier, les réactions d'isomérisation sont généralement quantitatives et, contrairement à la majorité des composés photochromes dont la forme thermodynamiquement stable est la forme incolore et qui est généralement convertie par irradiation UV (on parle de photochromisme positif), la forme stable du couple DHP/CPD est le composé coloré DHP (photochromisme négatif). Cette particularité est particulièrement intéressante pour des applications ne pouvant supporter une illumination dans le domaine de l'ultraviolet. D'autre part, l'unité DHP peut aisément être modifiée chimiquement au niveau des atomes de carbone périphériques (mono- ou polysubstitution) et il est également possible de substituer les groupements méthyle situés de part et d'autre du plan aromatique (*figure 6B*). Pour cette raison, le cœur DHP peut être considéré comme une véritable plateforme moléculaire modulable particulièrement adaptée à la conception de systèmes moléculaires commutables.

### Peut-on exploiter les propriétés de l'unité DHP pour la conception de matériaux (supra)moléculaires (multi)commutables ?

Nos premières études ont consisté à associer l'unité DHP à des complexes métalliques de ruthénium présentant des propriétés redox et optiques intéressantes [23]. Toutefois, un point majeur pour rendre le couple DHP/CPD compétitif par rapport à d'autres systèmes photochromes était de pouvoir améliorer le rendement quantique du processus d'ouverture (DHP  $\rightarrow$  CPD). Ceci a pu être réalisé grâce à la fonctionnalisation du cœur DHP par des substituants méthylpyridinium [24]. L'adjonction de ce groupement électro attracteur a non seulement permis d'améliorer l'efficacité de la réaction d'ouverture en forme correspondante CPD, mais celle-ci est également réalisable à très faible énergie (illumination vers 700 nm au lieu de  $\sim$  450 nm en l'absence de fonctionnalisation). Des calculs théoriques réalisés par Martial Boggio-Pasqua à Toulouse ont montré qu'un transfert de charge partiel entre le cœur DHP et l'unité pyridinium était à l'origine de cet effet bénéfique qui rend ce couple photochrome très compétitif. Notons également que ce couple possède des propriétés redox exploitables puisque la réaction de fermeture (CPD  $\rightarrow$  DHP) est réalisable par voie électrocatalytique [24].

### Systèmes multi-commutables

Un objectif majeur dans le domaine des switches moléculaires est de pouvoir concevoir des systèmes présentant plus de deux états stables. L'association du cœur DHP à des complexes métalliques est un concept attractif. Par exemple, des équipes ont pu moduler les propriétés du centre DHP en jouant sur une connexion directe avec des complexes organométalliques [22, 25], ou modifier la communication électronique entre deux centres ferrocényle reliés par l'entité DHP par voie optique [26]. En ce qui nous concerne, nous avons

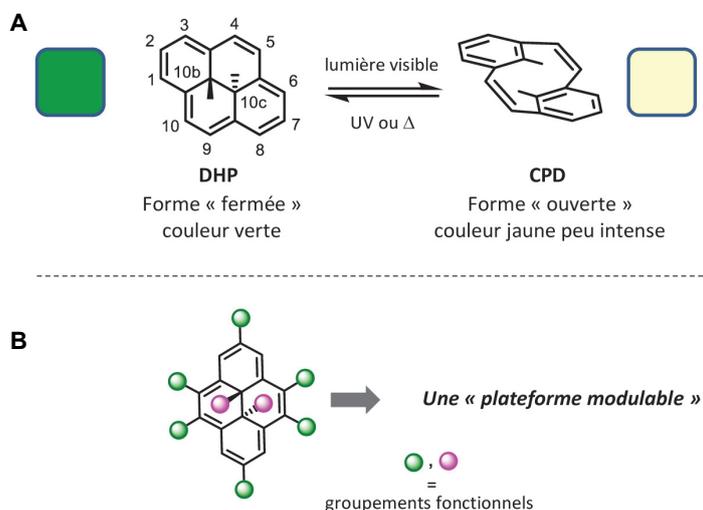


Figure 6 - A) Le couple photochrome diméthylidihydropyrène/cyclophanediène (DHP/CPD). B) Les nombreuses possibilités de fonctionnalisation du cœur DHP.

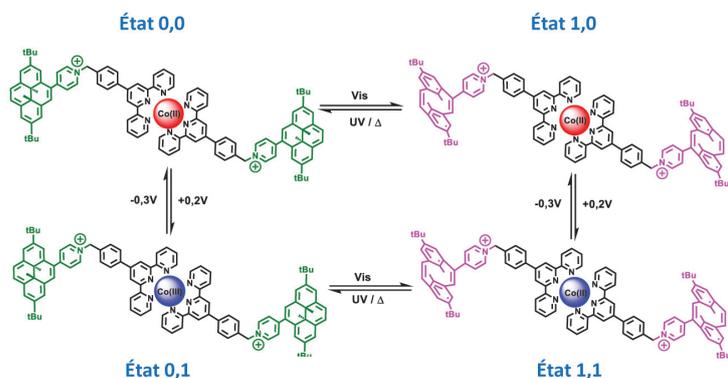


Figure 7 - Switch moléculaire à quatre états [28].

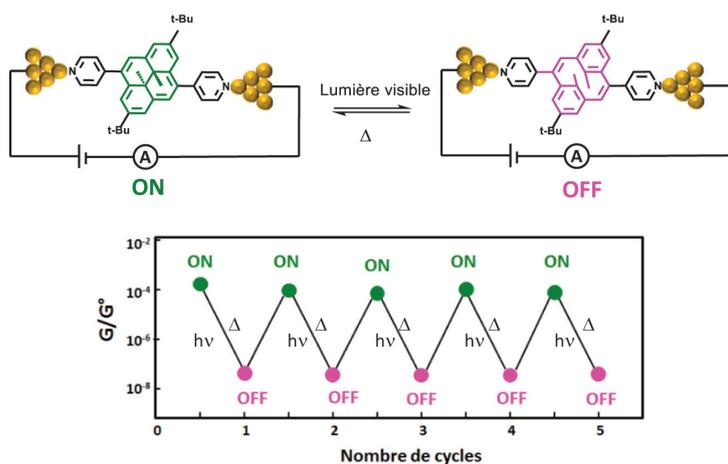


Figure 8 - Représentation schématique du dispositif permettant la mesure de conductance sur molécule unique et cycles de mesures de conductances correspondantes. Les ronds verts et roses représentent respectivement la conductance des formes ON (DHP) et OFF (CPD) [30].

développé des systèmes associant l'unité photochrome DHP et des complexes métalliques à base de ligands polypyridiniques [23, 27-29]. En particulier, un complexe de type bis-terpyridine-cobalt(II) relié à l'unité DHP par un lien pyridinium s'est montré particulièrement intéressant (figure 7) [28]. En effet, l'activation de ce composé par irradiation lumineuse (isomérisation du cœur photochrome) et par l'oxydation réversible du centre métallique (couple Co(III)/Co(II)) permet d'obtenir aisément quatre états stables. Ces différents états possèdent des propriétés optiques et redox distinctes, ce qui permet de lire l'état du système. Notons que la présence du groupement pyridinium reliant les différentes entités est essentielle puisqu'elle permet d'obtenir une isomérisation efficace du cœur photochrome.

### Le couple DHP-CPD : un système prometteur pour l'électronique moléculaire

Comme indiqué précédemment, l'intégration de photo-switches au sein de dispositifs électroniques est une approche très attrayante. En effet, ceux-ci peuvent servir de composants actifs tels que fils conducteurs ou diodes et peuvent aussi permettre le stockage de l'information à l'échelle moléculaire. En collaboration avec le groupe du professeur Wandlowski (Université de Berne, Suisse), nous avons étudié les potentialités du système DHP/CPD en mettant en œuvre des dispositifs de type métal-molécule-métal permettant de mesurer précisément la conductance d'une molécule unique (figure 8) [30]. Pour cela, l'entité DHP a été fonctionnalisée par deux unités pyridine (en positions 4 et 9), ce groupement ayant été choisi pour sa bonne affinité et sa bonne « connexion électrique »

avec les électrodes d'or utilisées. Les mesures réalisées avant (forme fermée) et après irradiation lumineuse (forme CPD) ont démontré que la conductance du système peut être commutée de manière très reproductible entre deux états On et Off via l'isomérisation réversible du centre photochrome. Un rapport de conductance On/Off supérieur à  $10^4$  a pu être mesuré. Ce rapport, bien supérieur à celui obtenu en partant de dérivés dithiényléthènes, a pu être interprété sur la base de calculs théoriques [31] et s'explique par la position optimale des deux unités d'ancrage et également par la différence de structure électronique entre les deux isomères DHP et CPD. Ainsi, tandis que la forme conjuguée DHP est parfaitement adaptée à une bonne transmittance des électrons, des phénomènes d'interférences quantiques sont à l'origine de la très faible conductance lorsque l'isomère CPD est en jeu.

Ces quelques résultats récents montrent que le système DHP/CPD possède des caractéristiques remarquables et mérite d'être plus largement exploité.

### À quand les matériaux macroscopiques stimulables ?

Les quelques exemples que nous avons décrits montrent que des architectures moléculaires redox et/ou optiquement activables capables de fonctions très variées (mouvements de grandes amplitudes, assemblages/désassemblages de matériaux polymères...) peuvent être obtenues en utilisant les unités organiques viologène et diméthylidihydropyrène. Celles-ci constituent de véritables plateformes synthétiques riches en potentialités de fonctionnalisation, ce qui donne accès à une palette très large d'architectures (supra)moléculaires commutables sous contrôles multiples.

Les auteurs remercient le Labex ARCANE (ANR-11-LABX-0003-01), l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-12-BS07-0014-01), l'Université Grenoble Alpes, l'École Normale Supérieure de Lyon, l'Université de Lyon 1, l'Université de Sao-Paulo (USP-UdL Research Fund) et l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (ICMG FR 2067), ainsi que tous leurs collaborateurs, collègues et étudiants qui ont participé à ces travaux.

(1) Le terme *métamorphisme* est couramment utilisé en géologie pour désigner les transformations subies par une roche sous l'effet d'une contrainte physique ou physico-chimique. Par analogie, la notion de *métamorphisme moléculaire* a été introduite dans la littérature en 2016 pour décrire des changements de structure à l'échelle moléculaire provoqués par un stimulus externe. Il est plus informatif que le terme *interrupteur* couramment utilisé dans le domaine de la commutation et plus général que le terme *machine* qui ne s'applique qu'aux mouvements moléculaires capables de produire un travail.

- [1] Balzani V., Venturi M., Credi A., *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, 2008.
- [2] *Molecular Switches*, Second, completely revised and enlarged edition, B.L. Feringa, W.R. Browne (eds), Wiley-VCH, 2011.
- [3] Sauvage J.-P., Collin J.-P., Durot S., Frey J., Heitz V., Sour A., Tock C., From chemical topology to molecular machines, *C. R. Chim.*, 2010, 13, p. 315.
- [4] Sauvage J.-P., Transition metal-complexed catenanes and rotaxanes as molecular machine prototypes, *Chem. Commun.*, 2005, p. 1507.
- [5] Le Poul N., Colasson B., Electrochemically and chemically induced redox processes in molecular machines, *ChemElectroChem*, 2015, 2, p. 475.
- [6] Kahlfuss C., Saint-Aman E., Bucher C., in *Organic Redox Systems*, T. Nishinaga (ed.), John Wiley & Sons, 2015, p. 39.
- [7] Lü J.-M., Rosokha S.V., Kochi J.K., Stable (long-bonded) dimers via the quantitative self-association of different cationic, anionic, and uncharged  $\pi$ -radicals: structures, energetics, and optical transitions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, p. 12161.
- [8] Kosower E.M., Cotter J.L., Stable free radicals. II. The reduction of 1-methyl-4-cyanopyridinium ion to methylviologen cation radical, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, p. 5524.
- [9] Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K., Cucurbituril homologues and derivatives: new opportunities in supramolecular chemistry, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, p. 621.
- [10] Zhang D.-W., Tian J., Chen L., Zhang L., Li Z.-T., Dimerization of conjugated radical cations: an emerging non-covalent interaction for self-assembly, *Chem. Asian J.*, 2015, 10, p. 56.

- [11] Dale E.J., Vermeulen N.A., Juriček M., Barnes J.C., Young R.M., Wasielewski M.R., Stoddart J.F., Supramolecular explorations: exhibiting the extent of extended cationic cyclophanes, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 262.
- [12] Deronzier A., Galland B., Vieira M., Réduction électrochimique de molécules dimères du paraquat en milieu aqueux, *Electrochimica Acta*, **1983**, *28*, p. 805.
- [13] Iordache A., Retegan M., Thomas F., Royal G., Saint-Aman E., Bucher C., Redox-responsive porphyrin-based molecular tweezers, *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, p. 7648.
- [14] Iordache A., Oltean M., Milet A., Thomas F., Baptiste B., Saint-Aman E., Bucher C., Redox control of rotary motions in ferrocene-based elemental ball bearings, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 2653.
- [15] Kahlfuss C., Milet A., Wytko J., Weiss J., Saint-Aman E., Bucher C., Hydrogen-bond controlled  $\pi$ -dimerization in viologen-appended calixarenes: revealing a subtle balance of weak interactions, *Org. Lett.*, **2015**, *17*, p. 4058.
- [16] Kahlfuss C., Denis-Quanquin S., Calin N., Dumont E., Garavelli M., Royal G., Cobo S., Saint-Aman E., Bucher C., Electron-triggered metamorphism in porphyrin-based self-assembled coordination polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, p. 15234.
- [17] Berkovic G., Krongauz V., Weiss V., Spiropyran and spirooxazines for memories and switches, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1741.
- [18] Natansohn A., Rochon P., Photoinduced motions in azo-containing polymers, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 4139.
- [19] Irie M., Diarylethenes for memories and switches, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, p. 1683.
- [20] Blattmann H.R., Meuche D., Heilbronner E., Molyneux R.J., Boekelheide V., Photoisomerization of trans-15,16-dimethyldihydropyrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, p. 130.
- [21] Mitchell R.H., The metacyclophanedien-dihydropyrene photochromic  $\pi$  switch, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, p. 2695.
- [22] Mitchell R.H., Brkic Z., Sauro V.A., Berg D.J., A photochromic, electrochromic, thermochromic Ru complexed benzannulene: an organometallic example of the dimethyldihydropyrene-metacyclophanedien valence isomerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 7581.
- [23] Vilà N., Royal G., Loiseau F., Deronzier A., Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, p. 10581.
- [24] Roldan D., Cobo S., Lafolet F., Vila N., Bochot C., Bucher C., Saint-Aman E., Boggio-Pasqua M., Garavelli M., Royal G., A multi-addressable switch based on the dimethyldihydropyrene photochrome with remarkable proton-triggered photo-opening efficiency, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, p. 455.
- [25] Fan W., Berg D.J., Mitchell R.H., Barclay T.M., Divalent ytterbium and iron metallocenes of a dimethyldihydropyrene-fused cyclopentadienyl, *Organometallics*, **2007**, *26*, p. 4562.
- [26] Muratsugu S., Kume S., Nishihara H., Redox-assisted ring closing reaction of the photogenerated cyclophanedien form of bis(ferrocenyl)dimethyldihydropyrene with interferrocene electronic communication switching, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 7204.
- [27] Bakkar A., Cobo S., Lafolet F., Boggio-Pasqua M., Royal G., Saint-Aman E., Self-assembled dimethyldihydropyrene-pyridyl substituted ligands with zinc(II) meso-tetraphenylporphyrin via axial coordination, *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, p. 16453.
- [28] Bakkar A., Cobo S., Lafolet F., Roldan D., Saint-Aman E., Royal G., A redox- and photo-responsive quadri-state switch based on dimethyldihydropyrene-appended cobalt complexes, *J. Mater. Chem. C*, **2016**, *4*, p. 1139.
- [29] Jacquet M., Lafolet F., Cobo S., Loiseau F., Bakkar A., Boggio-Pasqua M., Saint-Aman E., Royal G., Efficient photoswitch system combining a dimethyldihydropyrene pyridinium core and ruthenium(II) bis-terpyridine entities, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, p. 4357.
- [30] Roldan D., Kaliginedi V., Cobo S., Kolivoska V., Bucher C., Hong W., Royal G., Wandlowski T., Charge transport in photoswitchable dimethyldihydropyrene-type single-molecule junctions, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 5974.
- [31] Tsuji Y., Hoffmann R., Frontier orbital control of molecular conductance and its switching, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 4093.

**Wathiq Sattar ABDUL-HASSAN** est doctorant et **Éric SAINT-AMAN** et **Guy ROYAL\*** sont professeurs des universités au Département de Chimie Moléculaire, Université Grenoble Alpes. **Christophe KAHLFUSS** a récemment obtenu son doctorat et **Christophe BUCHER\*\*** est directeur de recherche à l'École Normale Supérieure de Lyon.

\* [guy.royal@univ-grenoble-alpes.fr](mailto:guy.royal@univ-grenoble-alpes.fr)

\*\* [christophe.bucher@ens-lyon.fr](mailto:christophe.bucher@ens-lyon.fr)



Suivez notre chaîne YouTube  
Témoignages de chimistes

[www.societechimiquedefrance.fr/temoignages-de-chimistes.html](http://www.societechimiquedefrance.fr/temoignages-de-chimistes.html)