

Des interrupteurs moléculaires multifonctionnels

Résumé Cet article présente la réalisation d'interrupteurs moléculaires utilisant des complexes organométalliques du ruthénium et/ou des entités photochromes. Ces systèmes sont bien adaptés pour la modulation de la luminescence, en particulier celle émanant d'ions lanthanides émettant dans le domaine du proche infrarouge, et pour la modulation de propriétés magnétiques. Leur intérêt réside également dans la possibilité de construire des surfaces commutables par voie redox selon des transferts d'électron rapides et discrets, bien adaptées à la réalisation de mémoires et incluant éventuellement des unités photochromes afin de transférer au niveau d'une monocouche multifonctionnelle les deux possibilités de commutation par la lumière et par un potentiel électrochimique. À l'aide de ces systèmes, les deux phénomènes de commutation ont pu être réunis pour la toute première fois au sein d'une même jonction moléculaire, permettant d'établir la preuve de concept d'un contrôle bimodal de la conductivité électrique.

Mots-clés Complexes du ruthénium, interrupteurs moléculaires, transfert d'électron, photochromisme, monocouche auto-assemblée, conductivité, luminescence, magnétisme.

Abstract Multifunctional molecular switches

This article presents approaches to build molecular switches with the use of redox active ruthenium organometallic complexes, which can further be associated with photochromic units. These systems are appropriate for the redox or optical switching of luminescence, in particular in the near-infrared domain with lanthanide ions, and of magnetic properties. They are also useful for building redox switchable surfaces with fast and discrete electron transfer required for the development of redox controlled functional surfaces and memories, and in association with a photochromic unit, they are valuable for the achievement of multifunctional surfaces triggered by an electrochemical potential and/or light. Finally, these complexes led to the very first multifunctional molecular junction whose electrical conductivity can be light/electro-triggered.

Keywords Ruthenium complexes, molecular switch, electron transfer, photochromism, self-assembled monolayer (SAM), conductivity, luminescence, magnetism.

La voie de l'électronique moléculaire

Les progrès de l'électronique basée sur les semi-conducteurs ont été considérables depuis plus de cinquante ans. Afin d'obtenir des systèmes encore plus performants, l'utilisation de molécules capables d'accomplir des fonctions de l'électronique à l'échelle du nanomètre est envisagée depuis quelques décennies (électronique moléculaire) [1-2]. Même s'il apparaît désormais que les molécules ne remplaceront pas totalement le silicium, de nouveaux développements liés à la spécificité des molécules pour la conception de *systèmes multifonctionnels*, c'est-à-dire de matériaux moléculaires combinant plusieurs propriétés physiques pouvant être modulées de façon efficace par divers stimuli, ainsi que l'accès à de nouvelles fonctionnalités motivent des recherches intenses à travers le monde.

La commutation de propriétés est en effet une condition *sine qua non* pour la réalisation de fonctions logiques au niveau moléculaire. Le but est de réaliser des dispositifs tels que des interrupteurs, des transistors, ou des fonctions plus complexes à l'échelle de la molécule, en jouant sur les propriétés intrinsèques des molécules ciblées (*figure 1*) [3]. Cependant, la conception de tels systèmes reste un véritable défi scientifique car les applications nécessitent des modifications de propriétés rapides et réversibles. Ainsi, la couleur, la luminescence, l'activité optique non linéaire, les propriétés magnétiques et électrochimiques, et également les changements de conductivité électrique sont fréquemment proposés pour l'obtention de mémoires ou de détecteurs.



Figure 1 - Principe général des interrupteurs moléculaires permettant le contrôle réversible de différentes propriétés par voie redox (électron) ou par irradiation lumineuse (photon).

L'objet de nos recherches porte sur le développement d'interrupteurs moléculaires incluant la conception, la réalisation et l'analyse de dispositifs expérimentaux pour les systèmes les plus originaux. Au cours de ces travaux, nous avons utilisé principalement deux outils : des complexes organométalliques du ruthénium possédant des ligands riches en carbone, adaptés à la commutation redox, et des unités photochromes, essentiellement dithiényléthène (DTE), afin de réaliser une commutation optique. Ces deux types de commutateurs ont été mis en œuvre pour moduler le transport de charge [4], des propriétés magnétiques [5-7], optiques [8-10], chiroptiques [11-12] ou électrochimiques [13-15] *via* leur association à des porteurs de spins, des ions lanthanides ou encore des héliènes. Les résultats les plus marquants auxquels ils nous ont conduits, incluant la première modulation redox de

luminescence moléculaire dans le proche infrarouge et la toute première jonction moléculaire multifonctionnelle, sont présentés ici.

Le contrôle réversible des propriétés

Les complexes organométalliques du ruthénium

Nos travaux antérieurs ont pu démontrer que les complexes acétylure de type $Ru(dppe)_2(-C\equiv C-Aryl)_2$ ($dppe$: 1,2-bis(diphénylphosphanyl)éthane) présentant une oxydation réversible autour de 0,4 V vs. ECS sont des candidats exceptionnels pour former des réseaux conducteurs d'électrons monodimensionnels en raison d'un recouvrement *ad hoc* entre les orbitales frontières du greffon métallique et celles des ligands riches en carbone (ligands insaturés conjugués, typiquement acétylures, vinylidènes ou allénylidènes). En effet, ces complexes permettent d'établir une très bonne délocalisation électronique entre les métaux à travers un ligand pontant et aussi entre deux chaînes carbonées à travers le métal, ce qui est plus rare, et ce jusqu'à une distance de 28 Å dans des processus d'oxydation et de réduction (figure 2) [16]. De ce fait, ils peuvent conduire à la création d'objets possédant d'excellentes propriétés de commutation en fonction de leur degré redox, *via* la perturbation d'unités présentant des propriétés spécifiques connectées au réseau conjugué.

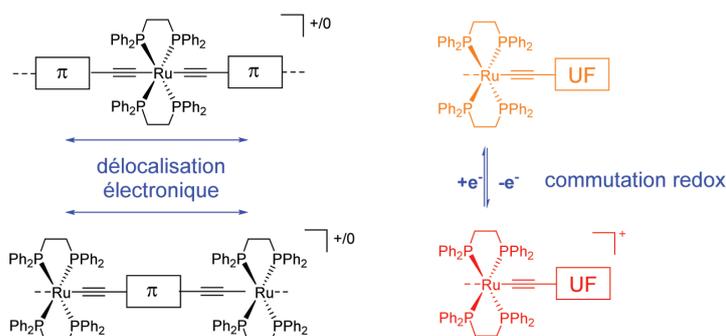


Figure 2 - Les complexes organométalliques du ruthénium : des outils de choix pour la construction de fils et interrupteurs moléculaires avec l'exemple de l'oxydation d'unités acétylure (UF : unité fonctionnelle).

Les systèmes photochromes et leur combinaison avec le ruthénium

Le dithiényléthène (DTE) est une molécule photochrome idéale qui peut être interconvertie de façon réversible par voie photochimique entre une forme « ouverte » non conjuguée (off) et une forme « fermée » conjuguée (on), toutes deux stables (figure 3) [17]. Elle permet également la modulation de multiples propriétés associées à cette conjugaison telles que la couleur, la luminescence, les propriétés d'optique non linéaire (ONL) ou chiroptiques, le magnétisme, la catalyse, etc. À la recherche de propriétés multiples contrôlables au sein d'un seul système, nous nous sommes intéressés à la combinaison des complexes du ruthénium avec une ou plusieurs unités DTE [14, 18]. Ainsi, la perturbation du système DTE par les unités acétylure de ruthénium a permis d'obtenir un photo/électro-commutateur multifonctionnel, *i.e.* commutable avec deux stimuli orthogonaux, présentant en plus de la commutation optique une cyclisation électrochimique à un potentiel remarquablement faible de 0,49 V vs. ECS contre environ 1 V pour les systèmes DTE organiques (figure 3). Ceci est le résultat de la structure électronique unique des complexes du ruthénium qui mène, dans les états oxydés,

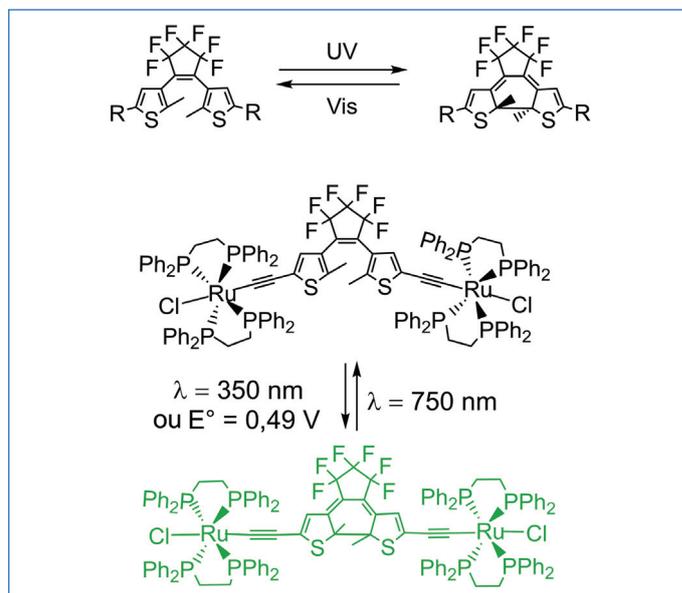


Figure 3 - Le système DTE et la photo/électro-commutation du système Ru-DTE-Ru.

à la délocalisation des électrons célibataires sur les ligands riches en carbone et à une cyclisation *via* un couplage radicalaire.

Première modulation de la luminescence dans le proche infrarouge

La luminescence est un outil particulièrement puissant pour détecter de petites quantités de molécules, et même la molécule unique [19]. La commutation de cette luminescence est un procédé très étudié pour des applications dans les domaines des matériaux moléculaires pour le stockage de l'information ou dans le domaine de l'imagerie. Cependant, la plupart des études portent sur des systèmes émettant dans le domaine visible.

Pour la première fois, en collaboration avec O. Maury (ENS Lyon), nous avons pu effectuer la commutation électrochimique de la luminescence de plusieurs ions de terres rares, et en particulier celle des ions ytterbium(III) et néodyme(III) dans le domaine du proche infrarouge [8-9]. Ceci a été réalisé *via* l'association d'un complexe acétylure de ruthénium portant un site de coordination bidentate permettant la coordination d'unités $Ln(\text{acétylacétonate})_3$ et jouant le rôle d'antenne commutable (figure 4). En effet, à l'état neutre, l'entité acétylure de ruthénium est un sensibilisateur efficace pour activer la luminescence de l'ion lanthanide, alors que la forme oxydée

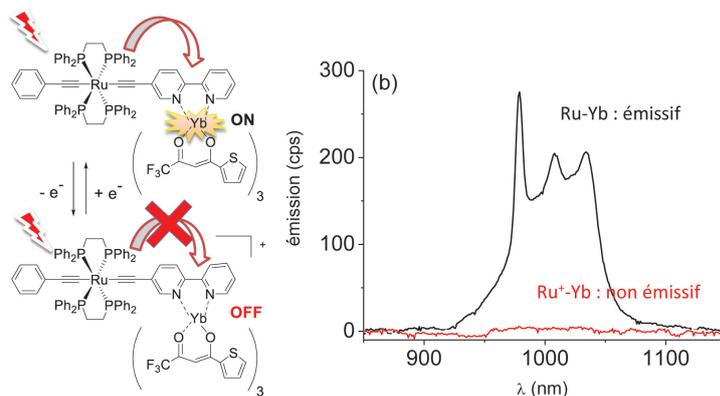


Figure 4 - Structure des interrupteurs redox Ru-Ln et modulation on-off de la luminescence dans le proche infrarouge observée pour le complexe Ru-Yb ($\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$).

ne permet pas ce phénomène de sensibilisation. Les modifications profondes de la structure électronique lors de l'oxydation entraînant une diminution drastique des capacités à absorber la lumière à la longueur d'onde d'excitation et l'apparition d'un niveau à basse énergie pouvant désactiver l'état excité de l'ion lanthanide expliquent ce résultat. Enfin, l'utilisation de signaux orthogonaux (électrons pour l'écriture et photons pour la lecture) minimise le risque de destruction lors de la lecture des informations écrites, souvent rencontré dans les systèmes « tout optiques ».

D'autre part, les photochromes peuvent également être utilisés pour moduler la luminescence d'ions lanthanide. Dans le cas de complexes associant une unité DTE à un ion lanthanide, l'utilisation d'ions émettant à des longueurs d'ondes différentes – dans le rouge pour l'euprimum(III), dans l'infrarouge pour l'ytterbium(III) – permet de mettre en évidence des mécanismes différents de photomodulation de la luminescence en fonction du lanthanide utilisé (figure 5) [10]. En particulier, il a été mis en évidence pour la première fois que la forme fermée permet de sensibiliser la luminescence de l'ytterbium dans le proche infrarouge. Ce mécanisme est le symétrique de celui, plus classique, obtenu pour l'euprimum pour lequel la forme fermée conduit à une perte de luminescence par la désactivation de l'état émissif par transfert d'énergie. Ceci démontre la versatilité des systèmes photochromes pour ce type d'applications.



Figure 5 - Structure des interrupteurs pour la photomodulation de la luminescence.

La modulation de propriétés de molécules aimants

Les molécules aimants, qui à basse température se comportent comme de petits aimants à l'échelle moléculaire, ont suscité énormément d'intérêt ces dernières années pour l'obtention de mémoires moléculaires magnétiques [20]. La commutation de leurs caractéristiques magnétiques est maintenant envisagée comme un moyen d'augmenter la quantité d'information inscrite sur un même système par la multiplication du nombre d'états différents accessibles.

La modulation par voie redox de molécules aimants concerne dans la plupart des cas des complexes de métaux de transition présentant naturellement plusieurs états d'oxydation. Cette stratégie ne peut s'appliquer aux complexes de lanthanides bien que ceux-ci soient les plus prometteurs actuellement. Les analogues des complexes bimétalliques précédemment discutés en tant qu'interrupteurs de luminescence (figure 4) ont pu être synthétisés avec l'ion dysprosium(III), à forte anisotropie magnétique, et ont été étudiés en collaboration avec K. Bernot (INSA, Rennes) [6]. Dans ce cas, des propriétés de relaxation lente de l'aimantation, caractéristiques d'un comportement de molécule aimant, sont observées et peuvent être fortement influencées par l'oxydation de l'entité acétylure de ruthénium en raison de la modification de la sphère de coordination du dysprosium et de sa possible interaction avec la densité de spin délocalisée sur le ruthénium et le pont éthynylbipyridine dans la forme oxydée.

Dans un autre complexe du dysprosium(III), nous avons expérimenté une toute nouvelle approche consistant en la

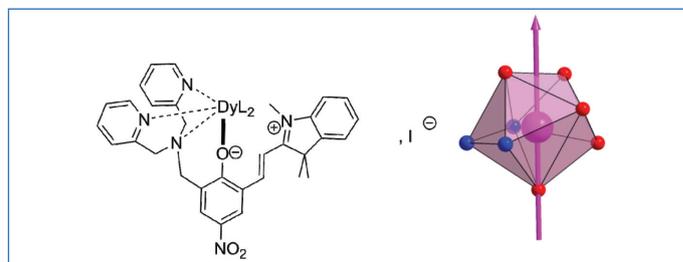


Figure 6 - Structure du complexe mérocyanine-dysprosium (avec L = hexafluoroacétylacétate) et sphère de coordination du dysprosium montrant l'axe d'anisotropie magnétique confondu avec la direction de la liaison O-Dy la plus courte (les atomes d'azote sont colorés en bleu, les oxygènes en rouge).

modulation par un ligand photochrome des propriétés de molécules aimants [5]. Nous avons observé qu'un ligand photocommutable de type spiropyrane s'isomérisé par réaction avec le précurseur d'ion lanthanide(III) utilisé pour générer un complexe ayant une sphère de coordination originale, caractérisée par la présence d'une liaison très courte entre le métal et l'oxygène de l'entité mérocyanine, forme ouverte du spiropyrane (figure 6). Cette particularité peut être directement reliée à la très forte anisotropie axiale générée au sein de ce complexe et responsable de l'ouverture d'un cycle d'hystérèse magnétique à 2 K. Nos recherches s'orientent à présent vers la commutation de ces mémoires moléculaires via la modulation photoinduite de l'équilibre spiropyrane-mérocyanine.

Vers les dispositifs sur surfaces

Pour les applications potentielles, un aspect important concerne l'intégration des molécules actives dans des dispositifs actifs d'un point de vue électrochimique/optique. Le contrôle direct de propriétés sur surfaces peut être réalisé avec l'aide de la chimie en couches minces qui offre déjà une large gamme d'applications en optoélectronique moléculaire et spintronique. Le greffage de systèmes de ruthénium à l'aide de monocouches auto-assemblées (SAM) sur des substrats d'or a été ciblé afin de permettre la construction de dispositifs expérimentaux (figure 7). En premier lieu, des études avec les

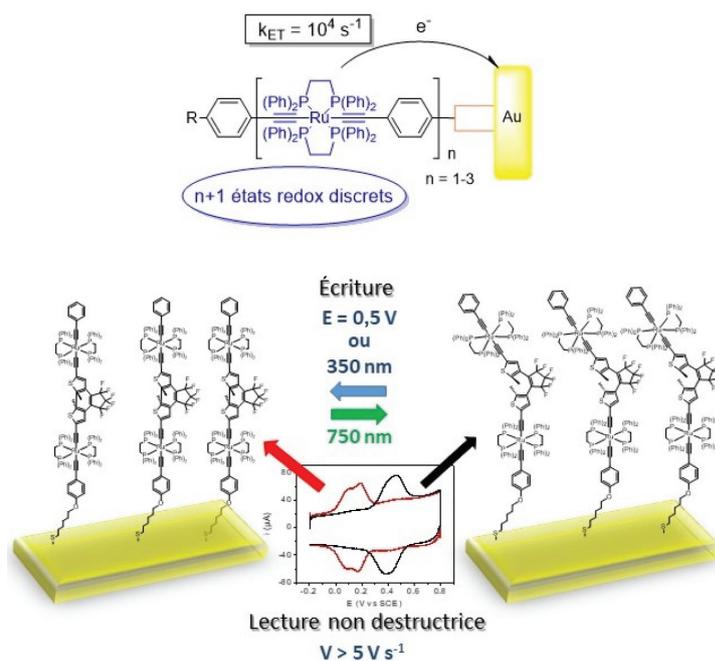


Figure 7 - Illustration de l'activité redox des systèmes du ruthénium greffés sur surface. En haut : cinétique rapide de transfert d'électron dans différents états redox. En bas : surface permettant la commutation par voie optique et électrochimique.

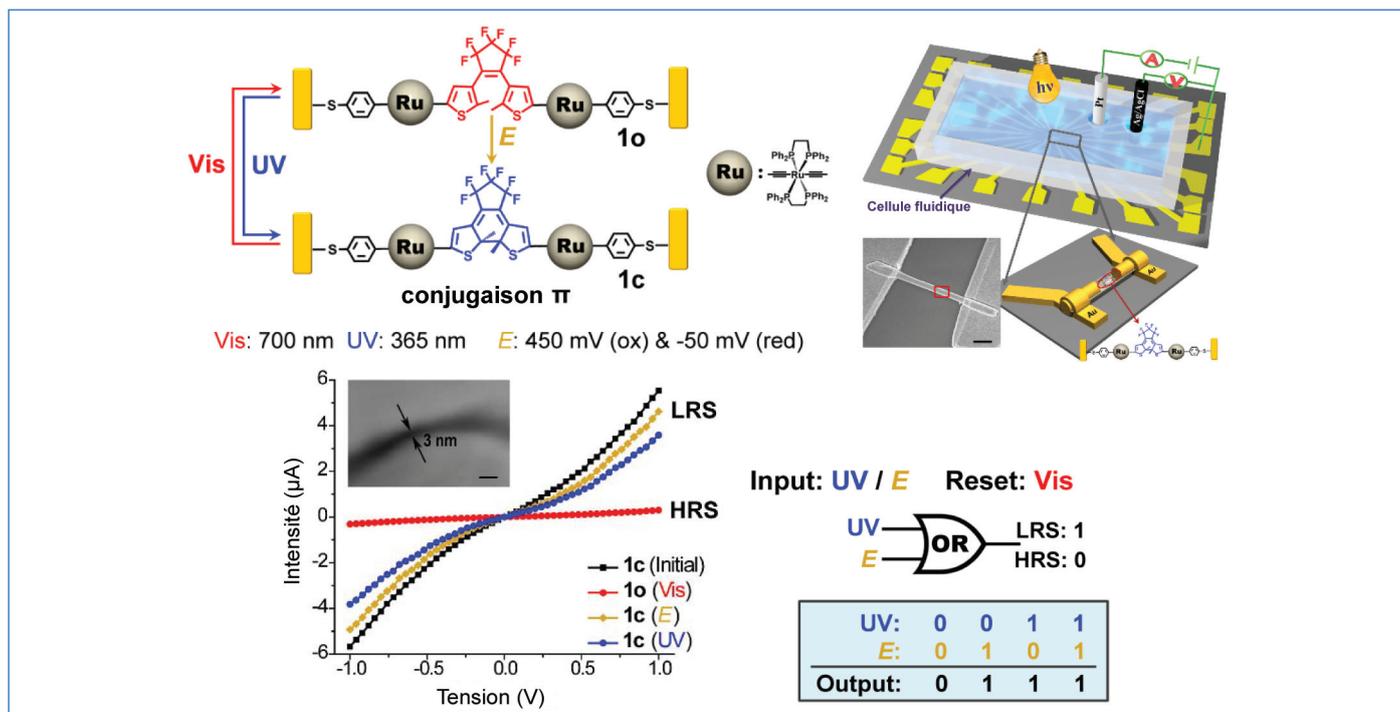


Figure 8 - Jonction moléculaire multi-modulaire : isomérisation orthogonale du système bimétallique dans un nanogap fonctionnalisé et caractéristiques I-V du dispositif. Courbe noire : composé initial fermé ; courbe rouge : système ouvert après une irradiation à 700 nm ; courbe ocre : après électrolyse à 450 mV vs. Ag/AgCl puis à -50 mV dans CH₂Cl₂ pour revenir au composé fermé ; courbe bleue : après une irradiation à 365 nm du système ouvert afin de former l'équivalent fermé. En bas à droite : illustration de la porte logique OR obtenue [4].

complexes mono-, bis- et tri-ruthénium liés à la surface avec une fonction thiol ont montré que les transferts d'électron se produisant à bas potentiel (0-2-0,4 V vs. ECS) sont rapides pour toutes les espèces (constante de vitesse $k_{ET} \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) et distincts dans les espèces polymétalliques. Ces dernières conduisent à autant d'oxydations à bas potentiel que de métaux présents dans la molécule, ce qui est rare et représente un résultat important pour l'obtention de mémoires moléculaires « multi-bit » potentiellement plus puissantes que les mémoires de type binaire actuelles. Par exemple, les systèmes trimétalliques conduisent à trois évènements redox avec quatre états distincts. Dans un second temps, nous avons pu vérifier que l'activité optique et électrochimique en SAM de l'association Ru(II)-DTE conduisait bien à des surfaces multifonctionnelles combinant commutations optique et électrochimique à basse vitesse de balayage. Nous avons aussi montré qu'un balayage rapide permettait d'éviter la cyclisation, donnant ainsi accès à une lecture non destructive de l'état du système. Ceci ouvre la voie à la commutation multifonctionnelle de propriétés sur surfaces avec nos systèmes, telles que la luminescence, le magnétisme et le transport de charges.

Contrôle optique et redox de la conductivité

Obtenir des jonctions moléculaires fonctionnelles afin de construire des nanodispositifs avancés pour des applications dans le domaine de la nanoélectronique est un formidable défi [2]. Pour cela, beaucoup de travaux cherchent à intégrer des molécules photocommutables, comme des dithiényléthylènes, des stilbènes et des azobenzènes, dans des nanodispositifs ; un moyen prometteur de réaliser des mémoires ou des portes logiques plus complexes et d'obtenir une jonction multifonctionnelle au sein de laquelle plusieurs stimuli orthogonaux peuvent être utilisés pour moduler la conductivité. L'utilisation des complexes bimétalliques discutés précédemment (figure 3) dans le but de moduler la conductivité des

assemblages *via* la réaction d'ouverture/fermeture des DTE à la fois par la lumière et par l'application d'un potentiel relativement accessible (*c.a.* 0,49 V vs. ECS) nous a semblé une approche particulièrement innovante pour réaliser ce type de jonction.

Ainsi, pour obtenir la première jonction multi-modulaire, nous avons synthétisé et étudié de nouveaux composés *ad hoc*, puis leur incorporation dans des jonctions moléculaires (nanogaps) a été réalisée en collaboration avec X. Chen (NTU, Singapour) [4]. Par exemple, dans le cas du composé bimétallique présenté en figure 8, l'étude du dispositif obtenu a permis d'observer une commutation réversible de la conductivité lors de l'irradiation par des rayonnements UV puis par de la lumière visible, mais aussi par application d'un courant électrochimique dans le nanogap (cyclisation *in situ*). En effet, l'état de l'unité DTE détermine la conductivité du nanodispositif en subissant l'isomérisation entre un état π -conjugué « fermé » plus conducteur (LRS) et un état « ouvert » non conjugué moins conducteur (HRS). Bien que nos nanodispositifs ne soient pas compétitifs pour une application concrète (stabilité, temps d'irradiation), ces jonctions constituent une preuve de concept. Ce sont les tous premiers nanodispositifs permettant de contrôler le passage du courant à l'aide de deux stimuli orthogonaux : une irradiation lumineuse et un courant électrochimique. Cette réalisation représente une avancée significative dans le domaine de la nanoélectronique moléculaire pour l'accès à des portes logiques.

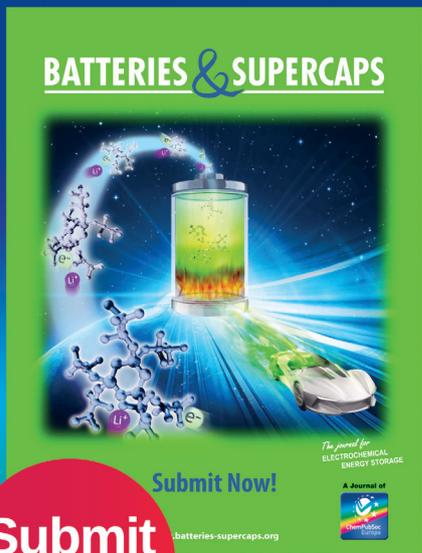
La voie d'avenir : le contrôle multimodal

Ces travaux ont permis plusieurs avancées significatives dans le domaine de la commutation de propriétés pour des applications en optique ou en électronique moléculaire. Ils contribuent à mettre en évidence que les systèmes photochromes et organométalliques peuvent apporter des fonctionnalités

nouvelles pour l'avènement de l'électronique moléculaire et présentent un grand potentiel d'applications.

En particulier, un haut niveau de fonctionnalité peut être intégré dans ces systèmes moléculaires compte tenu des vastes possibilités de combinaisons métal-ligand. Un grand nombre d'améliorations et de développements originaux sont ainsi attendus. Par exemple, de nombreux complexes métalliques ont été utilisés pour effectuer de la reconnaissance moléculaire. De ce fait, ils constituent des systèmes prometteurs pour la construction de circuits permettant la détection de substances *via* la modulation de différentes propriétés.

- [1] Ratner M., A brief history of molecular electronics, *Nat. Nanotech.*, **2013**, *8*, p. 378.
- [2] Xiang D., Wang X.L., Jia C.C., Lee T., Guo X.F., Molecular-scale electronics: from concept to function, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 4318.
- [3] *Molecular switches*, B.L. Feringa, W.R. Browne (eds), Wiley-VCH, **2011**.
- [4] Meng F.B., Hervault Y.M., Shao Q., Hu B.H., Norel L., Rigaut S., Chen X.D., Orthogonally modulated molecular transport junctions for resettable electronic logic gates, *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, p. 9.
- [5] Selvanathan P. *et al.*, Highly axial magnetic anisotropy in a N₃O₅ dysprosium(III) coordination environment generated by a merocyanine ligand, *Chemistry*, **2016**, *22*, p. 15222.
- [6] Norel L., Feng M., Bernot K., Roisnel T., Guizouarn T., Costuas K., Rigaut S., Redox modulation of magnetic slow relaxation in a 4f-based single-molecule magnet with a 4d carbon-rich ligand, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 2361.
- [7] Di Piazza E. *et al.*, Ruthenium carbon-rich group as a redox-switchable metal coupling unit in linear trinuclear complexes, *Inorg. Chem.*, **2017**, *56*, p. 14540.
- [8] Di Piazza E., Norel L., Costuas K., Bourdolle A., Maury O., Rigaut S., d-f heterobimetallic association between ytterbium and ruthenium carbon-rich complexes: redox commutation of near-IR luminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 6174.
- [9] Norel L. *et al.*, Lanthanide sensitization with ruthenium carbon-rich complexes and redox commutation of near-IR luminescence, *Organometallics*, **2014**, *33*, p. 4824.
- [10] He X., Norel L., Hervault Y.M., Metivier R., D'Aleo A., Maury O., Rigaut S., Modulation of Eu(III) and Yb(III) luminescence using a DTE photochromic ligand, *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, p. 12635.
- [11] Anger E. *et al.*, Ruthenium-vinylhelixenes: remote metal-based enhancement and redox switching of the chiroptical properties of a helicene core, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, p. 15628.
- [12] Shen C., He X., Toupet L., Norel L., Rigaut S., Crassous J., Dual redox and optical control of chiroptical activity in photochromic dithienylethenes decorated with hexahelicene and bis-ethynyl-ruthenium units, *Organometallics*, **2018**, *37*, p. 697.
- [13] Mulas A., He X., Hervault Y.-M., Norel L., Rigaut S., Lagrost C., Dual-responsive molecular switches based on dithienylethene-Ru^{II} organometallics in self-assembled monolayers operating at low voltage, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, p. 10205.
- [14] Liu Y.F., Lagrost C., Costuas K., Tchouar N., Le Bozec H., Rigaut S., A multifunctional organometallic switch with carbon-rich ruthenium and diarylethene units, *Chem. Commun.*, **2008**, *46*, p. 6117.
- [15] Mulas A., Hervault Y.-M., Norel L., Rigaut S., Lagrost C., Electron-transfer kinetics in polymetallic carbon-rich ruthenium(II) bis(σ -arylacetylides) wires connected to gold, *ChemElectroChem*, **2015**, *2*, p. 1799.
- [16] Costuas K., Rigaut S., Polynuclear carbon-rich organometallic complexes: clarification of the role of the bridging ligand in the redox properties, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, p. 5643.
- [17] Irie M., Fulciniti T., Matsuda K., Kobatake S., Photochromism of diarylethene molecules and crystals: memories, switches, and actuators, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 12174.
- [18] Liu Y.F., Ndiaye C.M., Lagrost C., Costuas K., Choua S., Turek P., Norel L., Rigaut S., Diarylethene-containing carbon-rich ruthenium organometallics: tuning of electrochromism, *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, p. 8172.



BATTERIES & SUPERCAPS

Submit Now!

Submit now

www.batteries-supercaps.org





Editorial Board Chairs



Jürgen Janek
(Justus Liebig University
Giessen, Germany)



Jaephil Cho
(Ulsan National Institute
of Science and Technology,
South Korea)



Linda Nazar
(University of Waterloo,
Canada)

WILEY-VCH

[19] Valeur B., Berberan-Santos M.N., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2nd ed., Wiley-VCH, **2012**.

[20] Benelli C., Gatteschi D., *Introduction to Molecular Magnetism: From Transition Metals to Lanthanides*, Wiley-VCH, **2015**.

Lucie NOREL est maitre de conférences et **Stéphane RIGAUT** est professeur à l'Université de Rennes 1, Univ. Rennes, CNRS, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) – UMR 6226, F-35000 Rennes.

* Lucie.norel@univ-rennes1.fr ; stephane.rigaut@univ-rennes1.fr