

## Des gels autoréparants et photosensibles qui s'adaptent à leur milieu

**Résumé** Cet article illustre comment la synergie entre la chimie supramoléculaire et la photochimie ouvre de nouvelles perspectives dans les applications des matériaux en les rendant fonctionnels et adaptatifs. L'auto-assemblage de briques organiques à l'aide d'ions métalliques permet de générer des métallopolyères possédant des caractéristiques et propriétés uniques. En utilisant cette stratégie simple, il est possible de générer des matériaux souples et autoréparants qui peuvent répondre de façon réversible à une excitation provoquée telle que la lumière.

**Mots-clés** **Métallopolyères, matériaux multifonctionnels souples, auto-assemblage, complexes de coordination, chimie supramoléculaire.**

**Abstract** **Self-repairing and photosensitive gels that adapt to their environment**

This paper illustrates how the synergy between supramolecular chemistry and photochemistry opens up new perspectives in the applications of functional and adaptive materials. The self-assembly of organic monomers and metal ions enables preparation of metallopolyers with unique characteristics and properties. By using this simple strategy, it is possible to generate self-repairing soft materials that can respond reversibly to an external stimulus such as light.

**Keywords** **Metallopolyers, functional soft materials, self-assembly, coordination compounds, supramolecular chemistry.**

Un matériau dit intelligent possède une ou plusieurs propriétés qui peuvent être modifiées de façon contrôlée en réponse à des excitations naturelles ou provoquées (c'est-à-dire des stimuli externes) telles qu'un signal électrique ou lumineux, une variation de température, un champ magnétique, etc. Ces modifications peuvent être spontanées ou graduelles mais sont surtout réversibles. Ces nouveaux matériaux sont à même d'apporter une grande variété d'applications dans de nombreux domaines allant de l'efficacité énergétique à l'électronique organique ou à la biomédecine.

Les matériaux intelligents sont conçus de manière à répondre à des exigences spécifiques grâce à des propriétés sur mesure. Historiquement dominés par des matériaux inorganiques, les matériaux intelligents dérivant d'une approche moléculaire « bottom-up » font récemment l'objet d'une attention toute particulière [1-2]. La grande versatilité des molécules organiques associée aux progrès réalisés pour les synthétiser ces dernières décennies explique ce regain d'intérêt. Ainsi ils donnent leurs lettres de noblesse aux chimistes qui peuvent imaginer et concevoir les molécules qui, par assemblage moléculaire, seront les composants actifs de ces matériaux. Il s'agit d'une approche « bio-inspirée » puisque la conception du matériau – de la brique moléculaire à un assemblage contrôlé – est dans son enchaînement similaire à celui de la nature – de la molécule à l'organisme.

Au cours des dernières décennies, l'élaboration par auto-assemblage dans ce domaine est devenue très importante. La conception intelligente des différents composants conduisant à leur auto-assemblage par des interactions faibles est un moyen prometteur et certainement le plus simple pour former un matériau intelligent, ces interactions faibles inter-composants étant à l'origine de l'autoréparation [3-6]. Différents types d'interactions non covalentes peuvent être utilisés pour aboutir à l'édifice supramoléculaire, les plus utilisés étant la liaison hydrogène, la liaison de coordination, l'interaction ionique ou l'interaction de type  $\pi$ - $\pi$  entre des cycles aromatiques (voir *tableau*). Parmi celles-ci, la force de liaison métal-ligand (ou liaison de coordination) est considérée comme

Tableau - Forces des différents types d'interactions intra- et intermoléculaires. La liaison de coordination se positionne au milieu, entre faible interaction non covalente et liaison covalente.

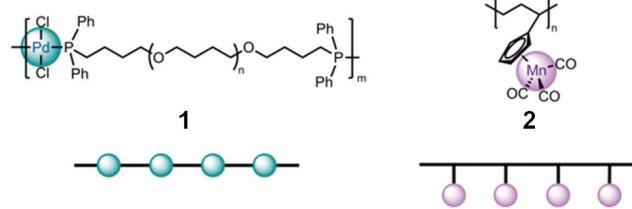
Type de liaison	Force de la liaison (en kJ/mol)
van der Waals	1-5
Donneur-accepteur	7-20
Liaison hydrogène	10-20
Interaction ionique	12-20
<b>Liaison de coordination</b>	<b>40-120</b>
Liaison covalente	150-1 000

intermédiaire (40 à 120 kJ/mole) entre une liaison non covalente et une liaison covalente faible ; elle offre de nombreuses spécificités permettant de générer des systèmes polymères, dits métallopolyères, aux propriétés intéressantes (*encadré 1*) [7-8]. Ici, la présence des atomes métalliques dans la structure du métallopolyère joue un double rôle qui peut être à la fois structural (les centres métalliques sont des nœuds de coordination qui permettent la polymérisation), mais aussi fonctionnel en introduisant une large variété de fonctions physico-chimiques selon la nature de l'ion métallique, de son degré d'oxydation et de sa sphère de coordination. Ainsi, la variété structurale des ligands combinée au large panorama de centres métalliques utilisables (métaux de transition, métaux du groupe principal, lanthanides) contribue au succès de ces systèmes pour fabriquer et étudier des matériaux pour les technologies futures.

Depuis la fin des années 1990, de nombreuses barrières en synthèse et caractérisation ont été surmontées, permettant aux métallopolyères d'être identifiés comme des structures prometteuses pour développer des matériaux fonctionnels souples [9]. La motivation initiale pour incorporer des entités métal-ligand dans une chaîne polymère est de pouvoir combiner les caractéristiques traditionnelles des polymères organiques souples (propriétés mécaniques, mise en forme simple, etc.) à celles apportées par les métaux (propriétés

## La diversité des métallopolymères

Le terme métallopolymère désigne tout polymère contenant des atomes métalliques dans le monomère de répétition, qu'il soit dans la chaîne polymère (exemple 1) ou sur une chaîne latérale (exemple 2). L'architecture du ligand qui lie le centre métallique dans la structure macromoléculaire est d'une importance primordiale pour les propriétés du métallopolymère.



Chronologiquement, les premiers exemples de métallopolymères étaient construits avec des liaisons de coordination covalentes et irréversibles (exemple 3). L'apport de la chimie supramoléculaire dans ce domaine a créé de nombreuses possibilités de structures contenant des interactions réversibles. Ainsi le domaine des métallopolymères a bénéficié de l'utilisation des liaisons de coordination non covalentes, permettant de générer des polymères métallo-supramoléculaires dynamiques, avec une très grande diversité structurale : polymères linéaires, cycliques, réseaux tridimensionnels, etc. Ces matériaux sont très simples à synthétiser : la simple addition d'un sel métallique, capable de s'engager dans deux ou plusieurs liaisons de coordination, à une brique moléculaire ayant un ligand placé à chaque bout de la brique (ligand multitopique) aboutira à la formation d'un métallopolymère. L'exemple 4 montre la formation d'un métallopolymère linéaire à partir d'un ligand ditopique. Contrairement aux polymères classiques, l'apport d'interactions faibles confère au métallopolymère non seulement les caractéristiques habituelles d'un polymère, mais également des propriétés dynamiques permettant des fonctionnalités telles qu'une réponse forte à un stimulus, une adaptation à son environnement ou encore une capacité d'autoréparation.

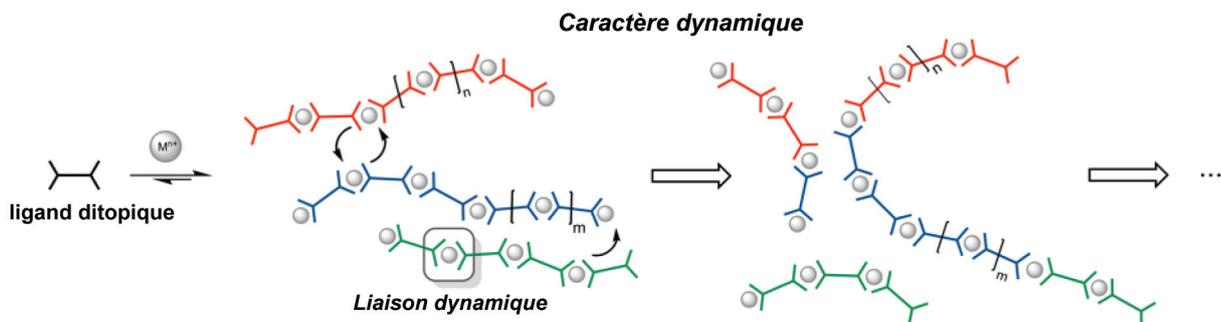
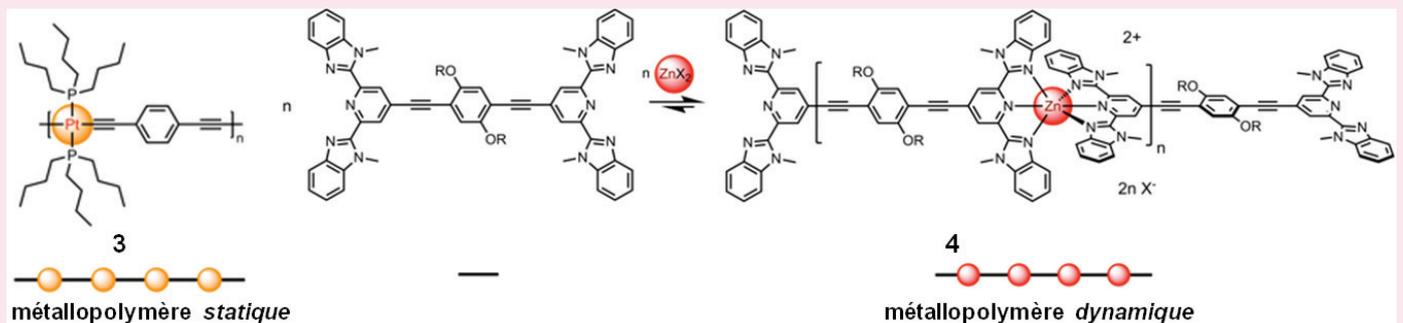


Figure 1 - Représentation schématique d'un métallopolymère issu de la combinaison d'un ligand ditopique et d'un ion métallique. En fonction du ligand et du métal, le matériau présentera des propriétés dynamiques et potentiellement autocicatrisantes.

magnétiques, optiques, électroniques, catalytiques, etc.). Il est important de noter que, concrètement, les liaisons de coordination dans ces systèmes peuvent varier d'une liaison irréversible (et donc statique) à des interactions faibles (et donc labiles) permettant une liaison réversible et dynamique. Dans ce dernier cas, nous parlerons de polymères métallo-supramoléculaires. Les systèmes obtenus par des interactions faibles sont donc en constant équilibre entre eux, résultat de ruptures et formations continues des chaînes polymères (figure 1). En jouant sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques de ces systèmes, des propriétés très intéressantes peuvent être obtenues, comme par exemple des propriétés autocicatrisantes ; autrement dit, les polymères « guérissent » en reformant le réseau macromoléculaire [10]. Ces réarrangements

moléculaires pourront amener des propriétés autoréparantes observables à l'échelle macroscopique dans le matériau fini. Ces propriétés seront aisément observables dans des matériaux souples ou des gels [11].

### Objectif : générer des matériaux dynamiques multifonctionnels

Nous avons initié un programme de recherche dont l'objectif général est de créer des matériaux multifonctionnels à base de métallopolymères dynamiques [12-13]. Une stratégie simple est d'utiliser un ligand ditopique qui intègre une fonctionnalité choisie pour aller vers un assemblage contrôlé avec l'aide d'ions métalliques. Il existe plusieurs fonctionnalités

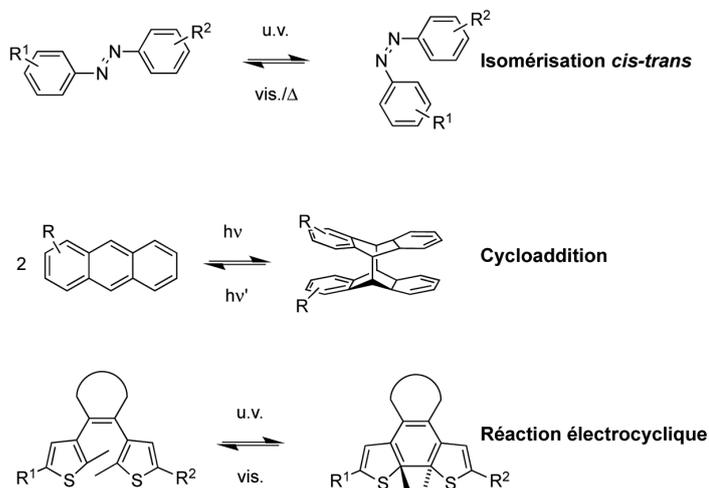


Figure 2 - Trois exemples significatifs de commutateurs moléculaires basés sur différents types de photoréactions.

chimiques particulières pouvant répondre à un stimulus externe comme une impulsion électrique, le pH, la température ou la lumière (on parlera de commutateur moléculaire). À cet égard, la lumière est un stimulus intéressant car elle offre la possibilité de déclencher et contrôler à distance une action avec une précision très fine. Divers commutateurs moléculaires photosensibles sont connus et ont été utilisés avec succès dans des matériaux supramoléculaires photosensibles [14] (figure 2).

Les dérivés de type azobenzène occupent une position unique parmi les entités photocommutables en raison de leurs caractéristiques particulières qui incluent une réversibilité photochimique (isomérisation *trans* → *cis* et *cis* → *trans*) et thermique (*cis* → *trans*), une longueur d'onde du processus photo-induit qui peut être modulée par des effets électroniques à travers les substituants portés sur la molécule, la possibilité de donner des interactions intermoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  ainsi qu'une grande réorganisation géométrique qui

accompagne le processus d'isomérisation. De plus, ces dérivés sont obtenus avec des procédures de synthèse relativement simples.

Notre stratégie a donc consisté à combiner ces composants (ligands et éléments photocommutables) afin de générer des briques élémentaires qui vont ensuite constituer les métallo-polymères, après coordination avec un sel métallique. Comme ligand dans cette brique élémentaire, nous avons choisi la 2,2':6'2''-terpyridine, qui combine des méthodologies de synthèse relativement simples à des constantes de formation de complexes métal-terpyridine très élevées [15]. En fait, ces ligands sont des  $\sigma$ -donneurs dits de type L et il est possible d'observer de la rétrodonation des orbitales du métal vers les orbitales antiliantes  $\pi^*$  des cycles aromatiques du ligand. De plus, du fait du caractère chélatant de ces ligands, ils montrent une très forte affinité vis-à-vis des ions.

La seconde brique élémentaire est choisie de façon à apporter un degré supplémentaire dans la diversité chimique de ces systèmes et donc dans leurs propriétés associées. La figure 3 décrit la structure moléculaire des deux briques élémentaires et leur auto-assemblage en présence d'un sel de zinc(II) [16]. Le fragment azobenzène du ligand **5** apporte la photocommutabilité du matériau alors que la solubilité du polymère pourra être adaptée en fonction des substituants (notés R) portés sur le ligand **6** ou **7**. Enfin, le choix du sel métallique assurant le lien entre deux ligands terpyridine aura également un impact sur les fonctionnalités du métallopolymère.

La synthèse du métallopolymère consiste alors simplement à mélanger les ligands souhaités et le sel métallique en quantité stœchiométrique en solution, puis à évaporer le solvant. Il est à noter qu'il n'est pas toujours aisé d'obtenir des informations sur l'agencement des monomères les uns par rapport aux autres dans les polymères obtenus. Nous assumons donc une distribution aléatoire sur la base de la nature dynamique de la liaison métal-terpyridine.

Nous avons alors découvert que lors de la dissolution des polymères dans un solvant et l'addition d'un non-solvant,

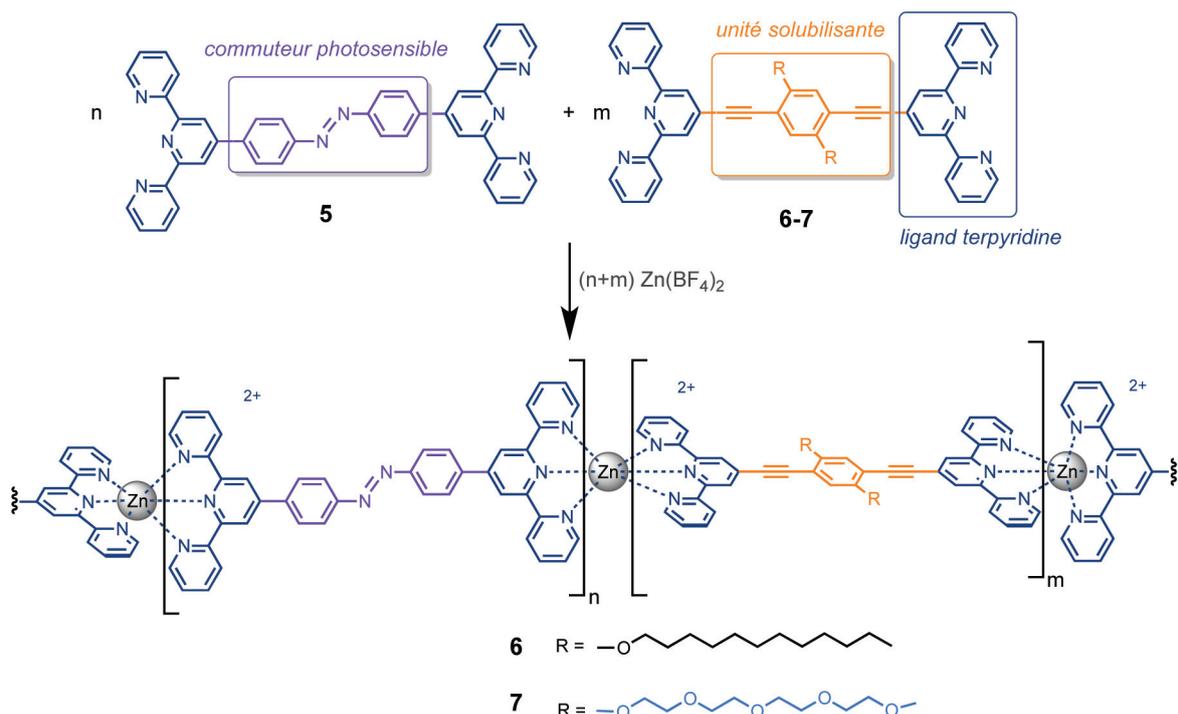


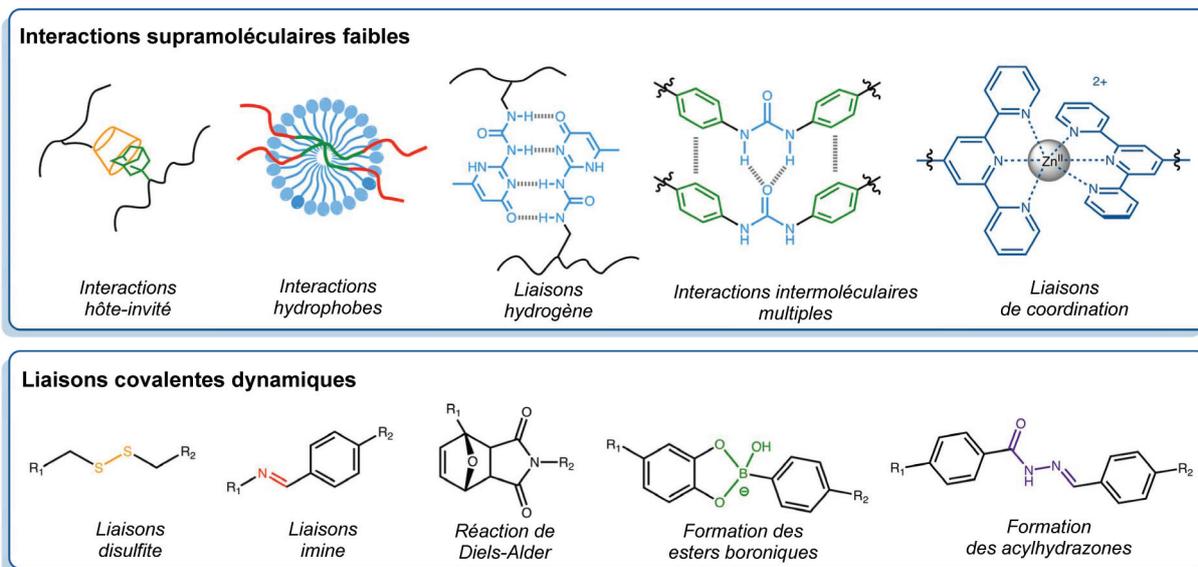
Figure 3 - Synthèse des métallopolymères photocommutables à base de zinc(II), en combinant deux briques moléculaires. Le choix de l'unité solubilisante permettra d'orienter les propriétés de solubilité du matériau final.

## Les matériaux autoréparants

Les matériaux autoréparants sont des matériaux de synthèse qui ont la capacité intrinsèque d'autoguérison. Les plus courants sont des polymères ou des élastomères, mais ce phénomène peut également exister avec les céramiques, les métaux ou les matériaux cimentaires. Pour qu'un matériau soit strictement défini comme autoréparant, il est nécessaire que le processus de guérison se produise sans intervention humaine. Ces polymères autocicatrisants peuvent éventuellement s'activer en réponse à un stimulus externe (lumière, changement de température...) pour initier le processus de cicatrisation [5-6, 21].

Ainsi un matériau qui peut intrinsèquement corriger les dommages causés par une utilisation normale pourrait éviter les coûts occasionnés par la défaillance matérielle, avoir une plus longue durée de vie et réduire une potentielle inefficacité due à la dégradation.

Les gels sont des matériaux souples constitués par un réseau tridimensionnel dilué dans un fluide. Cependant, les gels traditionnels sont sensibles à la formation de fissures induites par le stress et la propagation de ces fissures peut affecter l'intégrité du réseau, entraînant la perte de la fonctionnalité et limitant ainsi sa durée de vie. Les gels autoréparants doués de la capacité de restaurer leurs fonctionnalités après une dégradation présentent donc un grand potentiel, notamment dans de nombreuses applications émergentes dans la vie de tous les jours (revêtements, étanchéité...) ou dans le domaine biomédical (délivrance de médicament, adhésif tissulaire...). Ces gels sont basés sur des structures moléculaires capables d'établir un réseau dynamique, *via* des interactions physiques ou des réactions chimiques. La figure ci-dessous illustre les différents types d'interactions ou réactions pouvant procurer une propriété autoréparante au gel.



Les gels autocicatrisants.

ces systèmes peuvent être des gélateurs très puissants, dits « supergélateurs ». Lorsque de longues chaînes alkyles pendantes sont introduites ( $R = OC_{12}H_{25}$ , ligand **6**), le métallopolymère formé agit comme un organogélateur dans des solvants organiques avec le zinc, le fer(II) ou le cobalt(II) comme ion métallique [16-17]. Lorsque les chaînes pendantes sont hydrophiles [ $R =$  oligo(éthylène glycol), ligand **7**], des propriétés amphiphiles du métallopolymère peuvent être observées [18]. De cette manière, le métallopolymère résultant est capable d'induire la gélification de mélanges aqueux. La formation de tous ces gels est rendue possible grâce à la création d'interactions faibles inter-chaînes de type  $\pi$ - $\pi$ . Ces gels organiques ou hydrogels sont facilement manipulables, stables et présentent diverses propriétés intéressantes comme nous allons le voir.

### Des matériaux qui s'autoréparent et répondent à une excitation provoquée

À la faveur de liaisons de coordination à l'intérieur des chaînes polymères, le réseau comprend des liaisons dynamiques et réversibles qui sont donc susceptibles de se faire et de se défaire constamment. Une conséquence de la nature dynamique des chaînes polymères est d'engendrer des propriétés autoréparantes du matériau (voir encadré 2). Le polymère va se comporter comme s'il était vivant et corriger un défaut tel

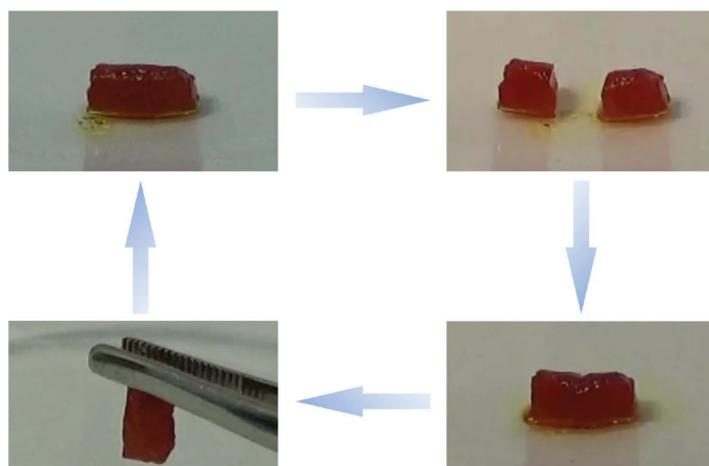


Figure 4 - Photographie du gel obtenu avec le métallopolymère de zinc constitué des ligands **5** et **6** (en haut à gauche) puis, dans le sens horaire, coupure, repos, et après repos pendant 15 min (en bas à gauche).

une coupure. La figure 4 illustre les propriétés autoréparantes des gels obtenus : bien que coupé en deux, le réseau se reforme et les deux morceaux se ressoudent à température ambiante dans un délai de seulement quelques minutes. Le phénomène d'autoréparation peut également être étudié par des mesures rhéologiques oscillatoires : en appliquant un

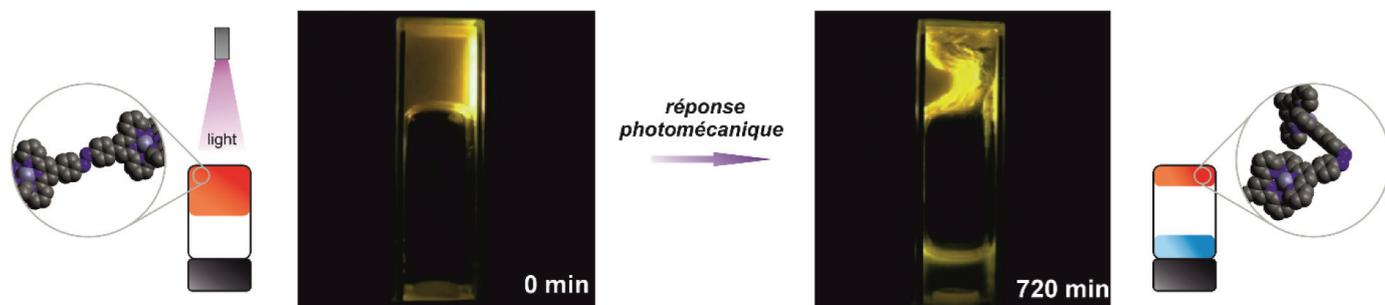


Figure 5 - Contraction du gel et libération du solvant suite à une irradiation UV continue à 365 nm, illustrant une réponse photomécanique macroscopique.

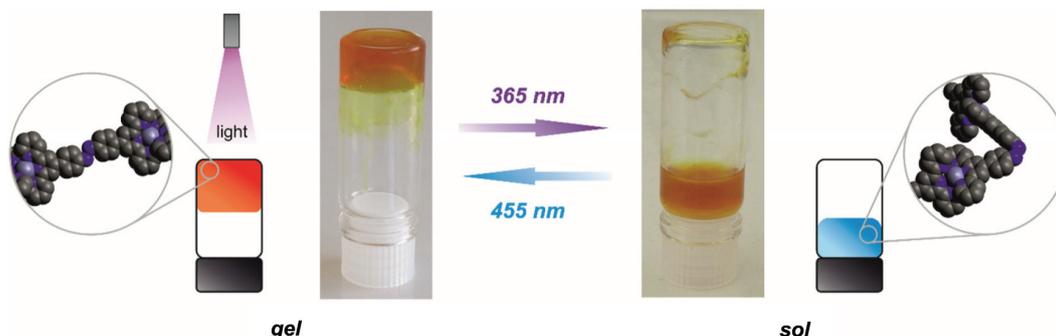


Figure 6 - Comportement de l'hydrogel après irradiation UV à 365 nm. L'état de gel peut être réobtenu après irradiation à 455 nm ou simplement en laissant le liquide à température ambiante pendant quelques heures.

stress sur le gel, il est possible de briser le réseau et donc de le rendre liquide. Dès l'arrêt de la contrainte, le réseau se régénère, aidé par la rupture et la reformation des liaisons métal-ligand, et le gel retrouve rapidement ses propriétés mécaniques originelles (thixotropie). La contrainte peut être répétée plusieurs fois, et cela sans altération notable du matériau. La présence d'un groupe fonctionnel photocommutable au sein de la chaîne polymère offre la possibilité de stimuler le matériau avec de la lumière et de traduire cette excitation en une action macroscopique contrôlable. Ainsi une irradiation prolongée par une lumière ultraviolette à 365 nm du gel organique obtenu avec le métalpolymère constitué des ligands **5** et **6** induit une photo-isomérisation *trans* vers *cis* du groupe fonctionnel R=N=N-R. Cette isomérisation induit une contraction du gel et une libération lente et contrôlée du solvant organique (phénomène de synérèse, *figure 5*). De tels phénomènes peuvent avoir un intérêt dans le domaine biomédical. En effet, l'adressage contrôlé d'un médicament vers un tissu cible est un défi majeur. Une application pourrait être par exemple le relargage contrôlé d'un médicament par activation par la lumière afin d'en améliorer l'efficacité thérapeutique.

D'un autre côté, l'irradiation de l'hydrogel constitué des ligands **5** et **7** engendre une action macroscopique différente. L'isomérisation *trans* → *cis* des groupements R=N=N-R du métalpolymère induit un changement d'état de gel vers un état liquide métastable comme présenté sur la *figure 6*. Ce processus peut être inversé et l'état de gel peut être aisément récupéré en reformant l'état *trans* des groupements azobenzène soit par activation thermique, soit par irradiation par la lumière visible.

### Vers des surfaces auto-organisées photocontrôlables

Les nanosciences connaissent un formidable essor et ont d'ores et déjà de nombreux champs d'application dans le domaine des matériaux et de la microélectronique. Cependant,

une difficulté majeure qui se pose aux chimistes est de réaliser des molécules complexes pouvant ensuite s'intégrer facilement, durablement et dans une structuration maîtrisée à l'échelle nanométrique sur un support solide. Par exemple, ce problème se pose pour une sublimation sur une surface où la molécule sera souvent détruite du fait de conditions expérimentales dures. Ainsi, parmi toutes les approches et procédés pour développer des nano-objets, la stratégie ascendante, souvent appelée « bottom-up », qui consiste à imaginer et fabriquer un dispositif à partir de ses constituants élémentaires (les molécules) et d'opérer un auto-assemblage, est très populaire, tout particulièrement pour générer une surface monomoléculaire [19].

Les métalpolymères sont tout à fait adaptés à cette approche : chaque brique moléculaire (le ligand, le métal ou la combinaison des deux) remplit une fonction, l'auto-assemblage de ces briques peut apporter des propriétés additionnelles (conductivité, communication électronique, stockage de données, transfert photo-induit, etc.).

Dans le but de développer des surfaces mono-moléculaires auto-organisées et pouvant répondre à une excitation contrôlée, et d'observer le processus de contraction et d'expansion photoinduit à l'échelle moléculaire, nous avons étudié l'auto-assemblage de la brique moléculaire **5** à l'interface entre une solution de 1-phényloctane et une surface de graphite de type HOPG<sup>(1)</sup> par polymérisation avec un ion de cobalt (*figure 7*) ; le résultat a été ensuite analysé par imagerie STM (microscopie à effet tunnel, *figure 8*) [20]. Ainsi, les chaînes polymères forment une monocouche sur la surface en se distribuant linéairement les unes par rapport aux autres. La structure dimensionnelle a été confirmée par comparaison avec un modèle théorique obtenu par calcul de type DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité). L'exposition de la surface à la lumière UV (365 nm) induit une complète réorganisation de celle-ci. L'analyse STM révèle un espace interchaîne plus grand et cohérent avec un réarrangement du ligand de la forme *trans* vers la forme *cis*. La structure 2D a également été confirmée par calcul DFT.

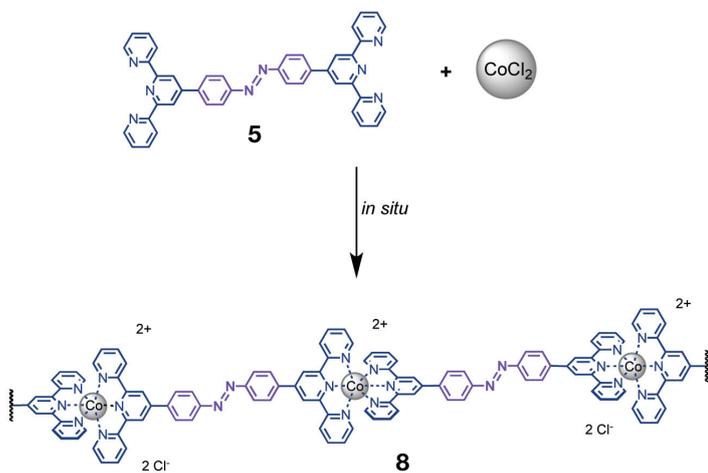


Figure 7 - Polymérisation du ligand ditopique photosensible **5** avec le chlorure de cobalt(II).

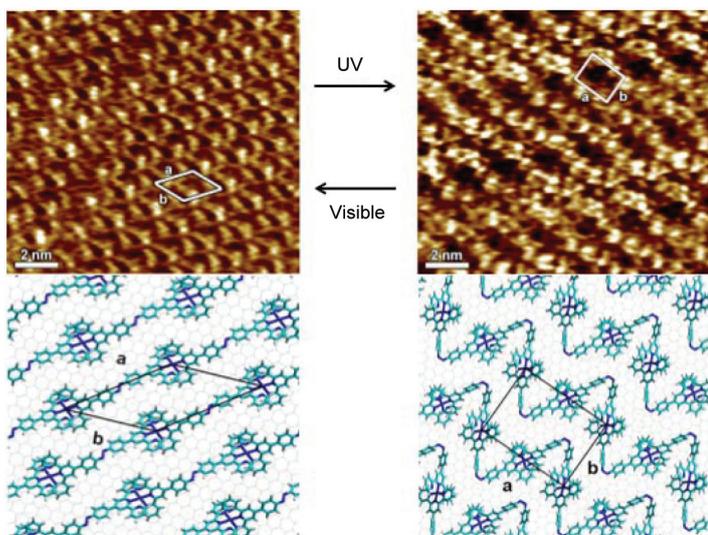


Figure 8 - Haut : images STM du métallopolyère de cobalt **8** déposé sur une surface de graphite : sous sa forme *trans* (à gauche) et sa forme *cis* (à droite) après irradiation UV à 365 nm. Le processus s'est montré réversible et reproductible. Bas : modèles obtenus par calcul théorique DFT.

La réorganisation de la surface est également réversible : l'exposition de la surface à la lumière visible induit une restauration de l'organisation *trans*. Ces résultats constituent les premiers exemples dans lesquels l'organisation des métallopolyères peut être contrôlée sur la surface en utilisant un stimulus externe.

## De multiples applications à venir

La chimie supramoléculaire a ouvert de nouvelles perspectives dans les applications des matériaux les rendant fonctionnels et adaptatifs. Dans ce domaine, il y a un intérêt croissant pour de nouveaux matériaux multifonctionnels et dynamiques à base de métallopolyères. Ces matériaux hybrides profitent des avantages des propriétés des groupements inorganiques et organiques et sont capables de répondre aux stimuli de façon orthogonale. Ils présentent également l'avantage d'être accessibles sans difficulté en synthèse, manipulés par des techniques simples en solution, et donc d'avoir une importante facilité de mise en œuvre.

En mettant en jeu des interactions non covalentes au sein de ces macromolécules, il est possible de conférer un caractère dynamique et autoréparant au matériau. Dans la perspective de développer des matériaux autoréparants intelligents, la stratégie la plus intéressante consiste alors à donner au

matériau la plus grande capacité à s'adapter à son environnement. Cela est possible en rendant le matériau perceptible à son milieu (solubilité, pH, température, lumière, etc.) en introduisant des fonctions chimiques sensibles à ces variables.

Ainsi, nous avons vu que la conception intelligente des briques élémentaires qui vont ensuite constituer le métallopolyère permet de créer des matériaux autoréparants qui s'adaptent à leur environnement. Ces quelques exemples illustrent le potentiel de ces structures moléculaires et de nombreux champs d'applications sont envisagés.

Les auteurs remercient les collaborateurs qui ont contribué à ce projet et tout particulièrement Étienne Borré pour son enthousiasme et son dévouement. Ce travail a été soutenu par plusieurs organismes de recherche dont le Labex NIE (Nanostructures en Interaction avec leur Environnement) et USIAS (University of Strasbourg Institute for Advanced Study).

(1) HOPG est l'acronyme de « highly oriented pyrolytic graphite » qui est une forme hautement pure et ordonnée de graphite synthétique.

[1] Aida T., Meijer E.W., Stupp S.I., Functional supramolecular polymers, *Science*, **2012**, 335, p. 813.

[2] Amabilino D.B., Smith D.K., Steed J.W., Supramolecular material, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, p. 24.

[3] Lehn J.-M., Perspectives in chemistry-steps towards complex matter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, p. 2836.

[4] Lehn J.-M., Beyond chemical synthesis: self-organization?, *Isr. J. Chem.*, **2018**, 58, p. 136.

[5] Wei Z., Yang J.H., Zhou J., Xu F., Zrinyi M., Dussault P.H., Osada Y., Chen Y.M., Self-healing gels based on constitutional dynamic chemistry and their potential applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, p. 8114.

[6] Roy N., Bruchmann B., Lehn J.-M., Dynamers: dynamic polymers as self-healing materials, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, p. 37.

[7] Whittell G.R., Hager M.D., Schubert U.S., Manners I., Functional soft materials from metallopolyères and metallosupramolecular polymers, *Nature Mater.*, **2011**, 10, p. 176.

[8] Frieze V.A., Kurth D.G., From coordination complexes to coordination polymers through self-assembly, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 14, p. 81.

[9] Yang L., Tan X., Wang Z., Zhang X., Supramolecular polymers: historical development, preparation, characterization, and functions, *Chem. Rev.*, **2015**, 115, p. 7196.

[10] Wojtecki R.J., Meador M.A., Rowan S.J., Using the dynamic bond to access macroscopically responsive structurally dynamic polymers, *Nat. Mater.*, **2011**, 10, p. 14.

[11] Brassinne J., Fustin C.-A., Gohy J.-F., Polymer gels constructed through metal-ligand coordination, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2013**, 213, p. 24.

[12] Mauro M., Bellemin-Lapponnaz S., Cebrian Avila C., Metal-containing polymers as light-emitting and light-responsive materials and beyond, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, p. 17626.

[13] Mauro M., Dynamic metal-ligand bonds as scaffolds for autonomously healing multi-responsive materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, p. 2090.

[14] *Photochromic materials*, H. Tian, J. Zhang (eds), Wiley-VCH, **2018**.

[15] Andres P.R., Schubert U.S., New functional polymers and materials based on 2,2':6'2"-terpyridine metal complexes, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, p. 1043.

[16] Borré E., Stumbe J.-F., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Light-powered self-healable metallosupramolecular soft actuators, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, p. 1313.

[17] Borré E., Stumbe J.-F., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Control of the light-response in supramolecular metallopolymeric gels by tuning the coordination metal, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, p. 8344.

[18] Borré E., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Amphiphilic metallopolyères for photoswitchable supramolecular hydrogels, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, p. 18718.

[19] Ciesielski A., Samori P., Supramolecular assembly/reassembly processes: molecular motors and dynamers operating at surfaces, *Nanoscale*, **2011**, 3, p. 1397.

[20] El Garah M., Borré E., Ciesielski A., Dianat A., Gutierrez R., Cuniberti G., Bellemin-Lapponnaz S., Mauro M., Samori P., Light-induced contraction/expansion of 1D photoswitchable metallopolymer monitored at the solid-liquid interface, *Small*, **2017**, 13, p. 1701790.

[21] Cordier P., Tournilhac F., Soulié-Ziakovic C., Leibler L., Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly, *Nature*, **2008**, 451, p. 977.

**Stéphane BELLEMIN-LAPONNAZ**, directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, et **Matteo MAURO**, maître de conférences-HDR à l'Université de Strasbourg, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Université de Strasbourg-CNRS UMR 7504.

\* Courriels : bellemin@unistra.fr ; mauro@unistra.fr