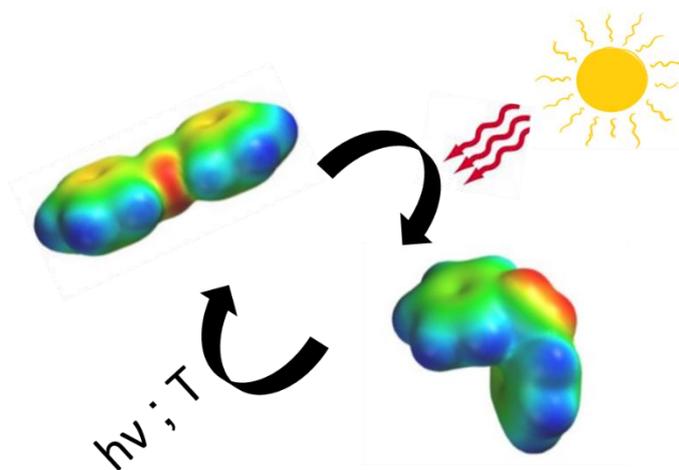


Synthèse et études photochimiques de peptoides porteurs de groupements azobenzènes pour le stockage chimique de l'énergie solaire



Benjamin Tassignon

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître en Sciences Chimiques, Orientation « Synthèse et spectroscopies organiques », finalité approfondie

Service de Synthèse et Spectrométrie de Masse Organiques (S²MOs)

Promoteur : Prof. Pascal Gerbaux

Année académique 2019-2020

Remerciements

Je voudrais d'abord remercier le Professeur Pascal Gerboux pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir encadré pour ce mémoire. Merci pour l'aide, les conseils, la disponibilité et la confiance accordée. Merci également au Docteur Julien De Winter pour avoir toujours pris de son temps pour m'aider et pour sa relecture tout au long de ce travail.

Je remercie aussi tous les membres du laboratoire S²MOs pour leur accueil et leur sympathie tout au long de cette année. Petit clin d'œil à Manu qui m'a beaucoup rassuré dans mes moments de stress. Un énorme merci particulièrement à Perrine Weber qui m'a encadré dès mon premier jour au laboratoire, m'a formé à la synthèse des peptoides et à l'utilisation des spectromètres et a passé beaucoup de temps à relire de la première à la dernière ligne de ce mémoire. Merci infiniment. Je tiens aussi à mentionner et remercier Sébastien Hoyas, qui depuis quelques années m'a transmis une passion sur le sujet « peptoides » et sur la chimie en général. Merci pour ton appui théorique, pour tes idées, et les discussions très productives.

Cette année a notamment donné lieu à un stage exceptionnel à l'Université de Strasbourg. Je remercie le Professeur Paolo Samorì pour l'accueil au sein du laboratoire de Nanochimie et un énorme merci au Docteur Agostino Galanti. Tu es une personne très généreuse et tu m'as donné de précieux conseils sur les azobenzènes, mais le plus important sur la vie (et la nourriture) strasbourgeoise.

Ces cinq années d'université ont également vu naître des amitiés extraordinaires. Particulièrement, mon meilleur ami, Julien, qui m'a toujours soutenu. Cette année au sein du même labo a contribué à souder notre amitié, et franchement merci pour tous les fous rires de ces cinq années. Tu es un mec super et bourré de qualités, continue à croire en toi. Merci également à Aurélie, David, Angélique, Antoine, Alex et à mon très regretté Hugo, qui nous a quitté pour le monde des artistes, vous avez contribué à faire passer à la vitesse de la lumière ces cinq merveilleuses années. C'est avec un gros pincement au cœur que je vois mes années université se terminer ...

Je tiens à adresser un énorme merci à mes parents, mon grand frère et ma petite sœur qui m'ont toujours soutenu et encouragé à faire ce que j'aimais. Merci de m'avoir accompagné dans mes joies mais surtout d'avoir supporté ma mauvaise humeur quand ça n'allait pas (désolé d'ailleurs...). Vous êtes une famille exceptionnelle.

Et enfin, la meilleure pour la fin. Lia, ma moitié depuis 8 ans. Tu as été mon pilier pendant cette année, mon plus grand soutien. C'est pour toi que je me bats, pour te rendre fière. Tu m'as apporté toute la force et l'amour dont j'avais besoin pour entreprendre cette année difficile. Je te remercie pour tout, merci de croire en moi.

*“The Holy Grail ... is
being able to store
solar energy for use
when the sun isn’t
out”*

- Julie FRANZ

Résumé du mémoire

Mots-clés : MOST, azobenzène, peptoïdes, photoisomérisation, spectrométrie de masse

De nos jours, les besoins croissants en énergie ainsi que l'épuisement des énergies fossiles poussent les chercheurs à proposer des solutions plus écologiques. La source d'énergie renouvelable par excellence est sans aucun doute le Soleil. Néanmoins, dû aux difficultés météorologiques parfois rencontrées et à l'absence de rayonnement solaire durant la nuit, le développement d'un moyen de stockage efficace est indispensable. Les systèmes MOST (MOlecular Solar Thermal systems) pourraient offrir la possibilité de stocker cette énergie solaire sous forme chimique. En effet, ces systèmes basent leur principe sur la photoisomérisation d'un composé stable en un isomère de plus haute énergie, appelé isomère métastable. Ce dernier, s'il possède une barrière d'activation suffisamment élevée pour la rétro-isomérisation, peut stocker cette énergie emmagasinée pour une certaine durée. Ensuite, lorsque l'énergie est désirée, un stimulus extérieur tel qu'une élévation de température permet de régénérer le composé parent tout en relarguant l'énergie stockée préalablement. Ce processus forme un cycle fermé et neutre en carbone, pouvant hypothétiquement être effectué un nombre infini de fois. Plusieurs systèmes moléculaires peuvent trouver une application dans le domaine des MOST et parmi eux se trouve l'azobenzène au travers de ses isomères E et Z. Néanmoins, les systèmes à base d'azobenzène doivent encore être améliorés en termes de quantité d'énergie stockée (ΔH) et du temps de demi-vie ($t_{1/2}$). De plus, les isomères E et Z absorbent dans des gammes de longueurs d'onde similaires, menant dès lors à la génération d'un état photostationnaire (PSS) composé d'un mélange de ces deux espèces lors de la photoisomérisation, et non à l'obtention de 100 % de l'isomère métastable. Afin d'améliorer les propriétés de stockage énergétique (ΔH , $t_{1/2}$), la stratégie de greffer l'azobenzène, éventuellement substitué, sur un template semble prometteuse. C'est pourquoi, lors de ce mémoire, les peptoïdes ont été imaginés comme template pour y apposer des azobenzènes. Ces molécules, similaires aux peptides, font partie de la classe des foldamères et adoptent une structure hélicoïdale en solution. La première partie du mémoire a donc été consacrée à la synthèse et à la purification par chromatographie de sept peptoïdes possédant de 3 à 9 unités et comportant 1 à 3 azobenzènes en tant que chaîne latérale. Cette synthèse a été effectuée conformément au protocole développé par Zuckermann *et al.* (sur support solide) dont les conditions expérimentales ont dû être adaptées à notre chaîne latérale azobenzène en raison de la plus faible réactivité de l'amine aromatique impliquée. La structure primaire des peptoïdes purifiés a été confirmée par spectrométrie de masse et spectrométrie de masse en tandem. La caractérisation photochimique de ces peptoïdes a ensuite été réalisée permettant la détermination des coefficients d'extinction molaire. De plus, des mesures de cinétique et de rendements quantiques de photoisomérisation ont également pu être réalisées. Ces données spectroscopiques ont montré que si l'azobenzène est positionné sur un lien amide, le même comportement que l'azobenzène seul est retrouvé. En revanche, s'il est positionné sur l'amine terminale, la substitution par l'amine apporte un shift dans le spectre d'absorption mais également la diminution drastique du temps de demi-vie en raison de l'abaissement de la barrière d'activation pour la rétro-isomérisation. Lorsque plusieurs azobenzènes sont présents sur le squelette peptoïdique, il semble a priori que, si des interactions entre groupements azo sont présentes, elles n'affectent pas les propriétés. Malheureusement, à cause des conditions particulières de ce printemps 2020, il ne nous a pas été possible de mesurer l'impact du greffage des azobenzènes sur un peptoïde sur la quantité de chaleur stockable, à savoir l'enthalpie de la réaction d'isomérisation. Enfin, la dernière partie du travail était consacrée à la quantification par HPLC-MS du PSS généré par une lampe à UV solaire. Il a été montré que les peptoïdes étudiés présentent approximativement le même pourcentage d'isomères Z dans leur PSS, montrant une fois de plus l'indépendance des chromophores et l'absence d'effet du squelette peptoïdique sur les propriétés MOST de l'azobenzène lorsque celui-ci n'est pas substitué.

Table des matières

Introduction	1
1. Energie : généralités	1
2. Stockage de l'énergie : les MOST	2
2.1. Fonctionnement des MOST	2
2.2. Critères nécessaires pour un bon système MOST	3
2.3. Historique et systèmes existants	5
2.3.1. L'anthracène	5
2.3.2. Le stilbène	7
2.3.3. Le système norbornadiène-quadricyclane	8
2.3.4. Le système fulvalène-diruthénium	10
3. Système MOST visé dans ce travail: l'azobenzène	13
3.1. Azobenzène : généralités	13
3.1.1. Caractéristiques de la photoisomérisation de l'azobenzène	13
3.1.2. Spectres d'absorption du E-azobenzène et du Z-azobenzène	15
3.2. Amélioration des propriétés MOST de l'azobenzène	18
3.2.1. Substitution de l'azobenzène	18
3.2.2. Greffage de l'azobenzène sur un template	19
4. Les peptoïdes : vers un nouveau template ?	23
4.1. Peptoïdes : généralités	23
4.2. Voies de synthèse des peptoïdes	23
4.3. Structures des peptoïdes	25
4.3.1. Structure primaire	25
4.3.2. Structure secondaire	26
4.4. Greffage de l'azobenzène sur les peptoïdes	28
Objectifs du mémoire	30
Partie expérimentale	32
1. Synthèse des peptoïdes	32
1.1. Protocole expérimental et mécanisme	32
1.2. Peptoïdes synthétisés	34
2. Photochimie	34
2.1. Coefficients d'extinction molaire	35
2.2. Réactions de photoisomérisation « Photoswitch »	36
2.3. Cycles de dégradation	36

2.4.	Cinétiques de rétro-isomérisation.....	36
2.5.	Rendements quantiques de photoisomérisation [60]	38
2.5.1.	Détermination du rendement quantique (ϕ)	38
2.5.2.	Actinomètre ferrioxalate de potassium	39
3.	Spectrométrie de masse	40
3.1.	Caractérisation des peptoïdes synthétisés	40
3.2.	HPLC-MS.....	40
4.	Produits utilisés.....	41
Résultats et discussion		42
1.	Synthèse et purification des peptoïdes	42
1.1.	<i>NspeNazoNspe</i>	42
1.2.	<i>NazoNspeNspe</i> et <i>NspeNspeNazo</i>	48
1.3.	<i>NazoNspeNazo</i>	51
1.4.	<i>NspeNazoNspeNspeNazoNspe</i>	54
1.5.	<i>NazoNspeNazoNspeNazoNspe</i>	56
1.6.	<i>NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe</i>	58
2.	Caractérisation photochimique	61
2.1.	Spectres d'absorption et coefficients d'extinction molaire	61
2.1.1.	Peptoïdes possédant un seul groupement azobenzène	62
2.1.2.	Peptoïdes possédant plusieurs groupements azobenzènes	67
2.2.	Photoisomérisation des peptoïdes	71
2.3.	Cinétiques de rétro-isomérisation $Z \rightarrow E$	77
2.4.	Rendements quantiques de photoisomérisation	80
3.	Quantification de l'état photostationnaire par HPLC-MS.....	83
Conclusions et perspectives		84
Références		84
Annexes		84

Liste des abréviations

- **(TD)-DFT** : (Time Dependent) Density Functional Theory - théorie de la fonctionnelle de la densité (dépendante du temps)
- **+M** : Donneur mésomère
- **Azo** : Azobenzène
- **CCS** : Collisional Cross Section - Section efficace de collision
- **CID** : Collision Induced Dissociation
- **Cter** : Extrémité C terminale
- **CV** : Cone Voltage
- **DP** : Degré de polymérisation
- **DSC** : Differential Scanning Calorimetry – Calorimétrie différentielle à balayage
- **E/Z** : Entgegen/Zusammen - trans/cis
- **E-azo** : trans-azobenzène
- **E_a** : Energie d'activation
- **Ecol** : Energie de collision
- **EIC** : Extracted Ion Current - Courant ionique extrait
- **ESI** : ElectroSpray Ionization
- **HPLC** : High Performance Liquid Chromatography – Chromatographie liquide à haute performance
- **INC** : Ion-Neutral Complex - Complexe ion-neutre
- **m/z** : Rapport masse sur charge
- **MOST** : MOlecular Solar Thermal Systems
- **MS** : Mass Spectrometry - Spectrométrie de masse
- **MSMS** : Spectrométrie de masse en tandem
- **MW** : Molecular Weight – Masse moléculaire
- **Nazo** : N -azobenzène
- **NBD** : Norbornadiène
- **Nspe** : N-(S)-1-phényléthyle
- **NtBu** : N-tertiobutyle
- **NTC** : Nanotube de Carbone
- **Nter** : Extrémité N terminale
- **PBD** : Proton Bond Dimer
- **PSS** : PhotoStationary State - Etat photostationnaire

- **QC** : Quadricyclane
- **RGO** : Reduced Graphene Oxide – Oxyde de graphène réduit
- **RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire
- **SCL** : Side Chain Loss – Perte de chaîne latérale
- **Spe** : (S)-phényléthyle
- **t_{1/2}** : Temps de demi-vie
- **T.A.** : Température Ambiante
- **uma** : unités de masse
- **UV** : Ultraviolet
- **Z-azo** : cis-azobenzène

Introduction

1. Energie : généralités

De nos jours, avec l'accroissement de la population mondiale, la demande en énergie ne cesse de grandir. En effet, en 2017, la consommation énergétique mondiale s'élevait à 13 511,2 millions de tonnes d'équivalent pétrole (une tonne d'équivalent pétrole correspondant au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole brut, valant approximativement 42 gigajoules (GJ)) et cette consommation a augmenté de 2,9 % en 2018 [1]-[2].

Comme observé sur la **Figure 1**, le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont les principales sources d'énergie utilisées. Or, la combustion de ces sources d'énergie s'accompagne notamment d'émissions de CO₂, l'un des principaux gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. A l'image de la consommation énergétique mondiale, la production de CO₂ a augmenté de 2 % en 2018 pour atteindre une valeur d'environ 33 900 millions de tonnes [1].

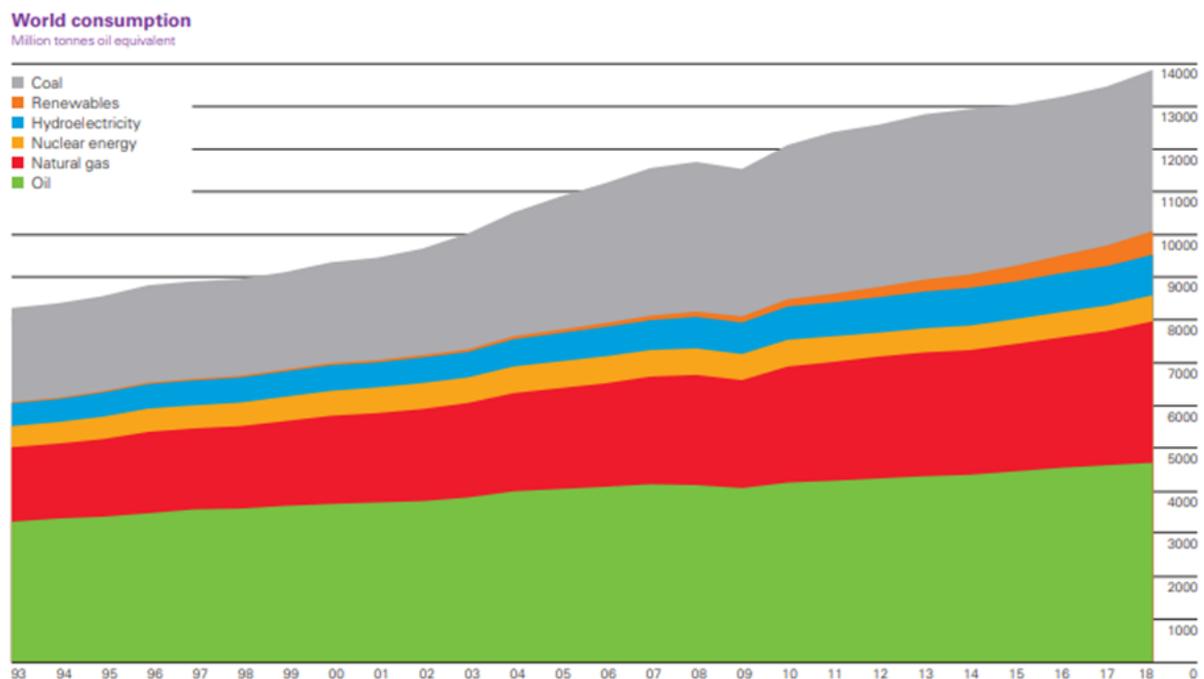


Figure 1. Evolution de la consommation énergétique mondiale (en million de tonnes d'équivalent pétrole) et répartition des différentes sources d'énergie [1]

En plus de produire des gaz à effet de serre, ces ressources fossiles ne sont pas inépuisables. Afin de répondre à l'urgence climatique et à l'épuisement progressif des ressources d'énergies fossiles, il est important de se tourner vers les énergies renouvelables. En effet, en plus d'être inépuisables, celles-ci permettraient de réduire les émissions de gaz à effet de serre. Comme montré sur la **Figure**

1, ces énergies sont employées en faibles proportions par rapport aux autres sources, même si leur utilisation augmente avec les années (+ 14,5 % de consommation d'énergies renouvelables dans le monde en 2018) [1].

La source principale d'énergie renouvelable dont nous disposons est sans aucun doute le Soleil. Celui-ci envoie tellement d'énergie vers la Terre qu'il pourrait fournir en quelques heures seulement l'énergie consommée par l'être humain sur une année entière [3]. En effet, la surface externe de l'atmosphère terrestre faisant perpendiculairement face au Soleil reçoit un rayonnement solaire d'une puissance d'environ 1360 W.m^{-2} chaque seconde, valeur moyennée à 340 W.m^{-2} sur l'ensemble de la Terre [4]-[5].

Utiliser le Soleil pour alimenter la planète en énergie semble donc être la solution renouvelable idéale. L'énergie solaire est d'ailleurs abondamment utilisée notamment avec les panneaux photovoltaïques, qui convertissent cette énergie en électricité. Néanmoins, utiliser le Soleil comme seule et unique source d'énergie est actuellement impossible. Effectivement, la nuit, l'absence de Soleil empêcherait l'alimentation en énergie, de même que les saisons automnales et hivernales, durant lesquelles le Soleil est moins présent [6]-[7]. De plus, les endroits où la présence du Soleil est moindre souffriraient d'autant plus de ce manque de production d'énergie. Dès lors, le stockage de l'énergie solaire semble être un moyen de résoudre en partie ces problèmes [6]. Trouver un système capable de stocker l'énergie sans perte et de la restituer à n'importe quel moment constitue l'un des plus gros défis scientifiques de notre époque [3]. Depuis quelques années, l'idée de stocker l'énergie solaire sous forme de liens chimiques a émergé, à travers des systèmes dénommés MOST (MOlecular Solar Thermal systems) [8].

2. Stockage de l'énergie : les MOST

2.1. Fonctionnement des MOST

Comme mentionné ci-dessus, les MOST sont des systèmes permettant le stockage de l'énergie sous forme de liaison chimique [8]. Le principe de base de fonctionnement d'un système MOST est illustré sur la **Figure 2** : un composé dit « parent » est irradié par la lumière solaire et transformé en un isomère de plus haute énergie dit « métastable » [8]-[9]. Cette photoisomérisation est réversible et, si l'isomère métastable a un temps de vie suffisamment long, il peut permettre de stocker une grande quantité d'énergie solaire [9]. Ensuite, par catalyse ou chauffage, l'isomère métastable peut être reconverti en l'isomère parent tout en relarguant l'énergie stockée [8]-[10].

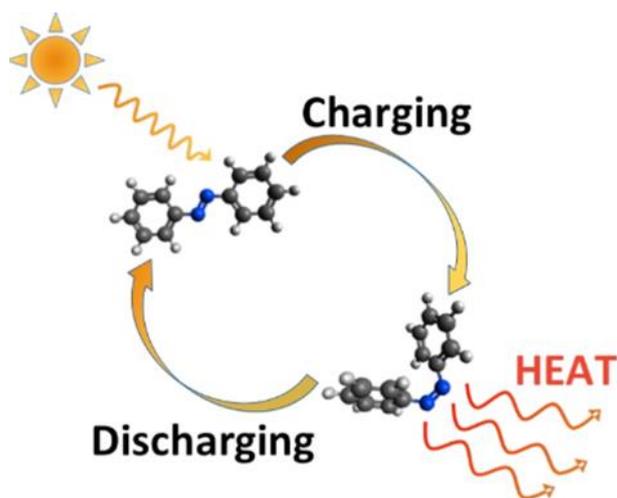


Figure 2. Principe de fonctionnement des MOST illustré avec l'isomérisation trans-cis de l'azobenzène. Des cycles de charge et de décharge entre un composé parent (trans-azobenzène) et un isomère métastable de haute énergie (cis-azobenzène) sont effectués pour stocker et relarguer l'énergie solaire [11].

Ces étapes d'isomérisation et de rétro-isomérisation peuvent théoriquement s'effectuer un nombre infini de fois, les systèmes MOST constituant ainsi un cycle fermé vu qu'ils n'échangent pas de matière avec l'extérieur et ce cycle est neutre en carbone [10]. Ce sont donc des systèmes idéaux pour participer au stockage d'énergies renouvelables et, de plus, ces systèmes ne dépendent pas des ressources publiques car seulement la lumière du Soleil est nécessaire [10]-[12].

2.2. Critères nécessaires pour un bon système MOST

Pour que les systèmes MOST soient efficaces et puissent, à terme, avoir un intérêt applicatif, ils doivent remplir un certain nombre de critères. D'abord, le composé parent doit absorber entre 300 et 800 nm car plus de 50 % de la lumière solaire est située dans cette gamme de longueur d'onde [13]. Inversement, le photoisomère généré ne doit pas absorber dans cette gamme, voire idéalement ne pas absorber du tout, pour ne pas être reconverti immédiatement en l'isomère parent. En d'autres termes, la réaction doit être photochromique [12]-[14].

Ensuite, le rendement quantique de photoisomérisation (noté ϕ), soit le rapport entre le nombre de molécules subissant une réaction d'isomérisation et le nombre de photons absorbés par unité de temps, doit être le plus élevé possible [15]. Sa valeur est comprise entre 0 et 1, le but étant de se rapprocher le plus possible de l'unité pour que l'isomérisation soit totale. Ce rendement dépend de nombreux paramètres comme la température, la pression ou encore la viscosité et la polarité du milieu [16].

L'intérêt des systèmes MOST étant de stocker l'énergie solaire, il est donc important que la quantité d'énergie stockée soit la plus grande possible. Cette énergie stockée correspond à la différence d'enthalpie ΔH entre le composé parent et son isomère métastable tel qu'illustré sur la

Figure 3. Complémentaire, il est préférable que la molécule parent ait la masse moléculaire la plus basse possible pour que la densité d'énergie stockée, exprimée en Joules par gramme ($J.g^{-1}$) soit importante [12]-[14].

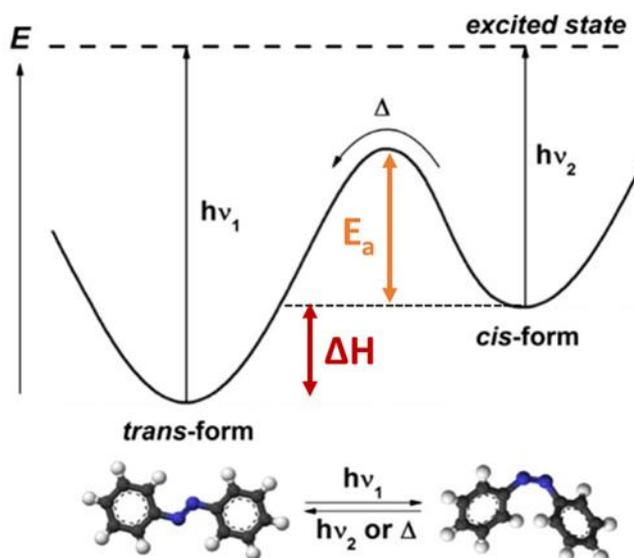


Figure 3. Diagramme énergétique de l'isomérisation trans-cis de la molécule d'azobenzène [17].

Le composé métastable généré doit être capable de garder cette énergie emmagasinée le plus longtemps possible à température ambiante, il faut donc que la barrière d'activation (E_a sur la **Figure 3**) soit suffisamment élevée pour empêcher l'isomère métastable de se reconvertir spontanément en l'isomère parent. Par chauffage ou catalyse, la barrière d'activation peut être surmontée et l'énergie est ainsi relarguée sous forme de chaleur lors de l'isomérisation inverse qui redonne le composé de départ. Cette réaction inverse doit être quantitative afin de relâcher la totalité de l'énergie stockée [8]-[14].

Enfin, le système MOST doit être capable d'effectuer un grand nombre de cycle de charge et de décharge sans subir de dégradations. Idéalement, pour des applications potentielles, il ne doit être ni trop cher, ni toxique [13]-[14].

Pour résumer, le but est de trouver un composé avec :

- 1) la masse molaire la plus basse possible
- 2) un coefficient d'absorption molaire maximum dans le visible
- 3) une différence enthalpique importante entre le composé parent et son isomère métastable
- 4) une barrière d'activation suffisamment grande que pour empêcher la rétro-isomérisation spontanée
- 5) une capacité à pouvoir effectuer ce cycle de stockage et de relargage de l'énergie un nombre infini de fois

- 6) un rendement quantique proche de l'unité
- 7) une capacité à relarguer facilement l'énergie stockée à l'aide d'un catalyseur ou de chauffage de manière à récupérer l'énergie dès qu'elle est demandée

Il existe donc dans le domaine des MOST un vrai challenge de design moléculaire pour trouver le composé répondant à un maximum de ces critères [8]-[10].

2.3. Historique et systèmes existants

Les premières études de l'influence de la lumière sur une réaction chimique datent du 18^e siècle avec les travaux du pharmacien suédois Carl Wilhelm Scheele sur le chlorure d'argent (AgCl) publiés en 1777. Celui-ci a découvert que l'AgCl pouvait être réduit en argent avec la lumière et que le pouvoir réducteur de la lumière dépend de sa couleur [14]. Ensuite, Theodor Grotthuss a publié en 1819 que si la lumière d'une certaine couleur correspond à la couleur absorbée par un composé chimique, alors il y aura réaction photochimique. Après, pendant quelques années, les avancées en photochimie furent rares, jusqu'au milieu du 19^e siècle où la nature de la lumière fut mieux comprise [14].

En 1867, Carl Julius Fritzsche fit une découverte importante : lorsqu'une solution d'anthracène est irradiée avec la lumière solaire, des cristaux dont la température de fusion est supérieure à celle de l'anthracène apparaissent. Lorsque ces cristaux sont chauffés, la solution d'anthracène est récupérée. L'explication de ce phénomène ne fut trouvée qu'au début du 20^e siècle par Weigert et Luther, démontrant que cela était dû à la dimérisation de l'anthracène en dianthracène par une réaction photochimique réversible [14]. C'est la naissance du premier système MOST.

2.3.1. L'anthracène

L'anthracène est un composé aromatique qui dimérise lorsqu'il est irradié par une lumière d'une longueur d'onde de 400 nm via un mécanisme de cycloaddition [4+4]. Comme mentionné ci-dessus, l'isomérisation est réversible et le dianthracène est retransformé en anthracène soit par chauffage, soit par irradiation à 300 nm [8].

La photodimérisation de l'anthracène (**Figure 4**) a été la première réaction pour laquelle la photoisomérisation réversible a été envisagée afin de stocker l'énergie solaire, en 1909 [10]-[18]. Weigert a déterminé la fraction d'énergie solaire pouvant être stockée par ce système. Pour ce faire, il a induit la dimérisation de l'anthracène par irradiation et, via des mesures calorimétriques, il a mesuré la quantité de chaleur dégagée par le dianthracène lorsque celui-ci est chauffé pour redonner l'anthracène. Il en a conclu que 5 % de l'énergie solaire engrangée au départ a pu être récupérée sous forme de chaleur [14].

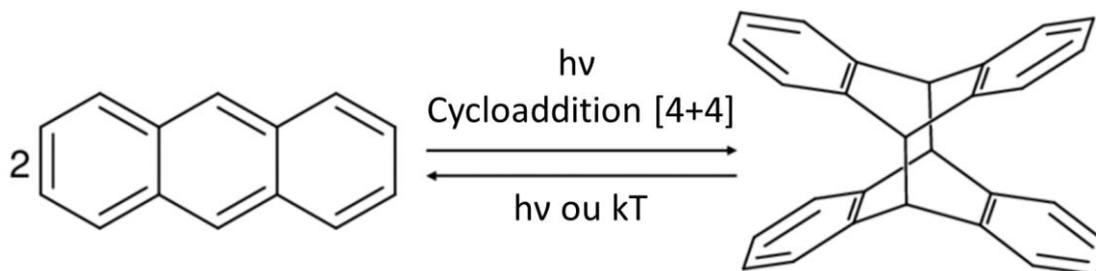


Figure 4. Dimérisation de l'antracène par un processus photochimique réversible [10].

L'antracène utilisé en tant que système MOST peut stocker jusqu'à $65,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ d'énergie. L'un des problèmes rencontrés avec ce système est l'efficacité de la photoisomérisation : le rendement quantique est dépendant de la concentration en anthracène et n'atteint qu'une valeur maximale de 0,3 pour de hautes concentrations [8]-[19].

Afin d'améliorer les propriétés de l'antracène, des tentatives de fonctionnalisations par des groupements donneurs et accepteurs d'électrons ont été réalisées. Par ce biais, une enthalpie de stockage allant jusqu'à $83,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a pu être atteinte [8]. A titre d'exemple, la combustion d'une mole de méthane, composant principal du gaz de ville, libère 890 kJ.mol^{-1} d'énergie [20]. Concernant le rendement quantique de photoisomérisation, dans le but de supprimer la dépendance à la concentration et de l'améliorer, divers dimères d'antracène liés chimiquement ont été synthétisés par Jones *et al.* comme montré schématiquement sur la **Figure 5** [19]. Néanmoins, le rendement quantique n'a pu être dissocié de la dépendance en la concentration et, lorsqu'il est augmenté (même de très peu), il est généralement accompagné par une diminution drastique de l'enthalpie de stockage. Par exemple, pour l'antracène doublement lié (**Figure 5b**), le rendement a été augmenté à 0,36 mais l'enthalpie de stockage a été diminuée à $35,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [8].

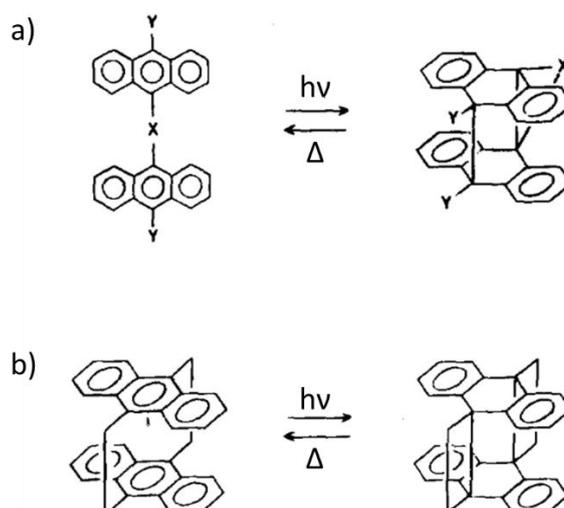


Figure 5. Dérivés de l'antracène synthétisés par Jones *et al.* dans le but d'augmenter l'enthalpie de stockage et le rendement quantique de photoisomérisation [19].

L'anthracène est longtemps resté le seul système envisagé dans le cadre des MOST, jusqu'à la crise pétrolière des années 1970 qui a mené à l'émergence de nouveaux systèmes, dont les plus notables seront cités ci-dessous [14].

2.3.2. Le stilbène

Les stilbènes sont des molécules organiques qui, sous l'influence d'une lumière dont la longueur d'onde est comprise entre 300 et 700 nm (en fonction des substituants), subissent une isomérisation réversible trans-cis (E-Z, Entgegen-Zusammen) (**Figure 6**). Cette gamme d'absorption et leurs faibles masses moléculaires font qu'ils rentrent parfaitement dans les critères nécessaires à un bon système MOST [8]-[14].

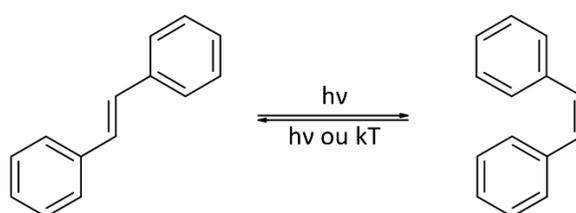


Figure 6. Photoisomérisation trans-cis réversible de la molécule de stilbène [14].

Néanmoins, le gros problème lié à l'utilisation du stilbène non substitué en tant que système MOST est sa faible enthalpie de stockage (5 kJ.mol^{-1}) et son absorbance située principalement dans le domaine UV, ce qui ne correspond qu'à 5 % du spectre de la lumière solaire [14]-[21]. Dès lors le groupe de Mancini *et al.* s'est affaîré à synthétiser différentes molécules basées sur la 9-styrylacridine (**Figure 7**), un dérivé du stilbène, pour tenter d'augmenter l'enthalpie de stockage et de déplacer l'absorption vers le domaine visible par rapport au stilbène non substitué [14]-[22].

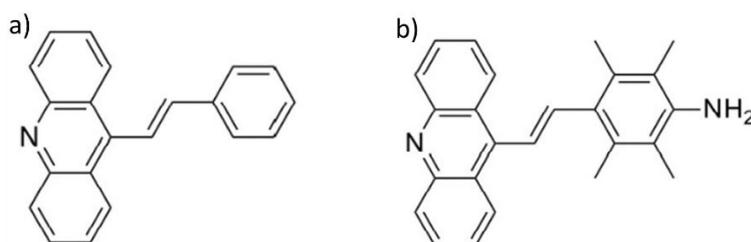


Figure 7. a) Molécule de 9-styrylacridine non substituée. b) Molécule de 9-styrylacridine substituée ayant mené à la plus grande augmentation de l'enthalpie de stockage [8].

En ce qui concerne la 9-styrylacridine non substituée, l'enthalpie de stockage est exactement la même que pour le stilbène, contrairement à la molécule substituée. En effet, cette substitution permet de jouer sur l'extension de la conjugaison dans le système ou encore sur des effets d'encombrement stérique stabilisant plus un isomère par rapport à l'autre [8]. Par exemple, lorsque le cycle phényle de la 9-styrylacridine est remplacé par un groupement naphtyle, l'énergie stockée passe de 5 à 20 kJ.mol^{-1}

¹ en raison de la conjugaison accrue dans le système qui confère une plus grande stabilité à l'isomère trans qu'à l'isomère cis. En effet, ce dernier est moins impacté par la conjugaison à cause de sa géométrie angulaire encombrée [22].

L'augmentation d'enthalpie de stockage la plus remarquable a été observée pour le composé représenté sur la **Figure 7b** : l'enthalpie de stockage est passée de 5 à 104 kJ.mol⁻¹. Cette augmentation drastique peut s'expliquer par deux effets opposés mais concomitants : d'une part, la déstabilisation de l'isomère Z à cause de l'encombrement stérique provoqué par les groupements méthyles et d'autre part, la stabilisation de l'isomère E grâce à la conjugaison devenue plus grande dans le système grâce à l'amine qui est un groupement donneur mésomère (+M), ces deux effets créant une différence d'énergie ΔH plus grande entre les deux isomères. Néanmoins, ce composé présente un rendement quantique d'isomérisation E-Z très faible de $\phi = 0,03$ [22].

Finalement, en ce qui concerne la résistance des composés de 9-styrylacridine substitués face aux cycles de charge-décharge, ils montrent une très bonne résistance à la dégradation [22].

2.3.3. Le système norbornadiène-quadricyclane

Ce système est actuellement le plus étudié et le plus optimisé dans le cadre des MOST. Le norbornadiène (NBD) est une molécule purement synthétique produite pour la première fois en 1951 par une réaction de Diels-Alder entre le cyclopentadiène et l'acétylène [8]-[14]. Lorsque cette molécule est irradiée par une lumière UV (300 nm), elle subit une réaction de cycloaddition [2+2] pour se transformer en quadricyclane (QC), une structure cyclique tendue (**Figure 8**) [23].

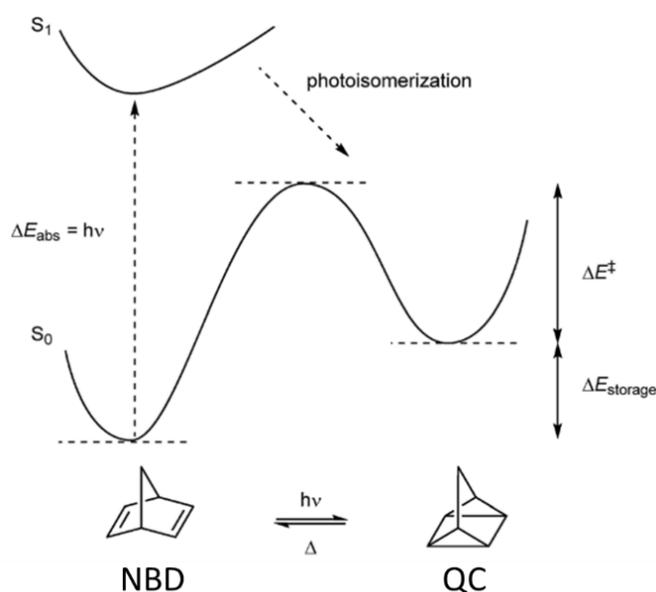


Figure 8. Isomérisation réversible du norbornadiène (NBD) qui se transforme en quadricyclane (QC) sous l'effet d'une lumière UV. Cet isomère métastable (QC) peut stocker une grande quantité d'énergie $\Delta E_{storage}$, qu'il conservera jusqu'à ce qu'un stimulus le pousse à retrouver la forme norbornadiène en passant la barrière d'activation ΔE^\ddagger [24].

Ce système MOST possède une enthalpie stockée considérable d'environ 100 kJ/mol explicable par la structure tendue du QC qui est généré [8]-[23]. Comme la quantité d'énergie stockée est grande et que la masse moléculaire de ces molécules est faible (92 g.mol^{-1}), la densité énergétique de 1 kJ.g^{-1} obtenue est également importante [25]. De plus, la barrière d'activation pour la réaction inverse QC \rightarrow NBD est élevée (140 kJ.mol^{-1}), ce qui permet de conférer au QC un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) élevé de 14 h à 140°C , et une stabilité presque infinie à température ambiante [10]-[26]. Cette barrière d'activation élevée est explicable par le fait que la réaction inverse est interdite thermiquement selon les règles de Woodward-Hoffmann sur la conservation de la symétrie orbitale. Afin de relarguer l'énergie sur demande, cette réaction doit donc être réalisée par des systèmes catalytiques bien établis. Enfin, la réaction NBD \rightarrow QC peut être rendue encore plus efficace par des molécules dites « sensibilisantes » [23]-[24].

Cependant, le système NBD-QC présente certains inconvénients majeurs. Le plus notable d'entre eux est la zone d'absorption du NBD, qui est principalement située dans l'UV avec une longueur d'onde maximale de 300 nm. Or, l'UV ne constitue que 5 % de la lumière solaire atteignant le sol terrestre, ce qui rend donc l'isomérisation difficile sans l'aide de molécules sensibilisantes. La conséquence directe est que les rendements quantiques d'isomérisation sont très faibles ($\phi = 0,05$ pour la réaction NBD non substitué \leftrightarrow QC) si aucune molécule sensibilisante n'est présente dans le système [23]. De plus, le mécanisme d'isomérisation est complexe, ce qui rend difficile la compréhension du phénomène [10].

Afin de rendre l'isomérisation NBD \leftrightarrow QC efficace en tant que système MOST, il est donc nécessaire d'améliorer ses caractéristiques. Pour cela, il est notamment important de déplacer l'absorption du NBD vers la partie visible du spectre solaire et d'augmenter le rendement quantique de photoisomérisation. Cependant, il ne faut pas modifier le ΔH stocké et le $t_{1/2}$ de l'isomère métastable qui, eux, sont favorables. C'est souvent ce dernier point qui pose un problème dans les tentatives d'optimisation de ce système [14]-[23].

Pour déplacer l'absorption du NBD dans la partie visible du spectre solaire, différentes stratégies ont été testées : ajouter sur une seule des doubles liaisons carbone-carbone soit deux substituants capteurs d'électrons, soit un substituant donneur et un substituant capteur d'électrons ou ajouter un substituant accepteur et un substituant donneur d'électrons sur des liens C=C différents. Seulement, lorsque le spectre d'absorption est effectivement déplacé dans le visible, cela conduit souvent à une diminution indésirée de la quantité d'énergie ΔH stockée, ou de la barrière d'activation de la réaction QC \leftrightarrow NBD menant à un $t_{1/2}$ réduit [8]-[23]-[25].

Concernant le rendement quantique de photoisomérisation, la stratégie principalement utilisée pour l'augmenter consiste en l'utilisation de molécules sensibilisantes. L'utilisation de complexes de

métaux de transition a notamment été étudiée. Parmi ceux-ci, seul le cuivre cuivreux (Cu^+) a donné des résultats convaincants. En effet, grâce au chlorure de cuivre (CuCl) qui forme un complexe π avec le NBD sans catalyser la réaction inverse, il a été possible d'atteindre un rendement quantique de 0,9 pour la conversion du NDB en QC (**Figure 9**). De plus, la formation de ce complexe de transfert de charge permet de déplacer le maximum d'absorption du norbornadiène de 300 nm à 350 nm pour le complexe, ce qui est une augmentation demeurant cependant insuffisante pour avoir un bon recouvrement avec le spectre solaire [23]-[26].

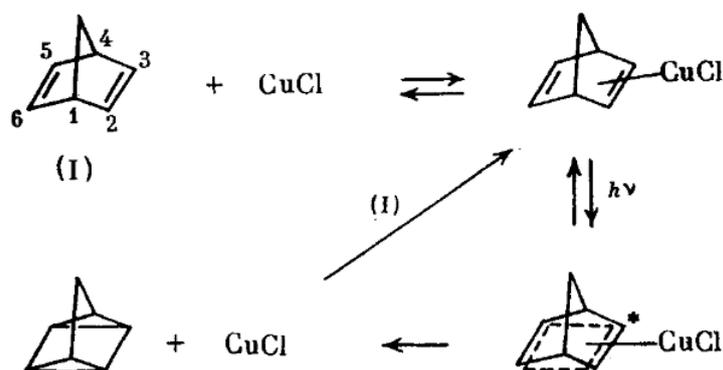


Figure 9. Le CuCl forme un complexe π avec le NBD. Lorsque ce complexe est excité photochimiquement, les doubles liaisons $\text{C}_2\text{-C}_3$ et $\text{C}_5\text{-C}_6$ deviennent moins fortes tandis que les liaisons $\text{C}_2\text{-C}_6$ et $\text{C}_3\text{-C}_5$ deviennent plus fortes. Lorsque ce complexe excité se relaxe, il donne soit le QC, soit le NBD à nouveau [23].

D'autres types de molécules sensibilisantes (acétophénone, benzophénone) ont également été utilisées, employant un mécanisme différent de celui des métaux de transition pour aider la photoisomérisation du NBD. Ce mécanisme n'implique pas la formation de complexes mais un transfert d'énergie de la molécule sensibilisante, une fois excitée, au NBD pouvant alors s'isomériser plus facilement. Parmi ces molécules, le résultat le plus notable provient de l'acétophénone qui a conduit à un $\phi = 0,91$. Cependant, l'utilisation de la molécule d'acétophénone ne mène pas à un shift de l'absorption suffisamment important ($\lambda = 366$ nm) et pousse le NBD à se décomposer en produits secondaires [10]-[23].

2.3.4. Le système fulvalène-diruthénium

Les composés organométalliques ont attiré l'attention dans le cadre des MOST en raison de la possibilité d'ajuster leurs propriétés électroniques ou leur encombrement stérique [27]. Parmi eux, le fulvalène-diruthénium tétracarbyle ($\text{FvRu}_2(\text{CO})_4$), synthétisé à partir du dihydrofulvalène ajouté à une solution bouillante de triruthénium dodécarbonyle (**Figure 10**), a montré des propriétés intéressantes [28].

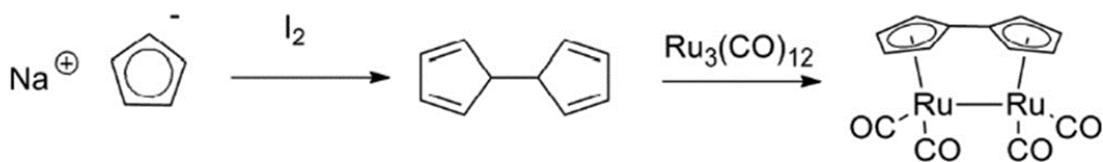


Figure 10. Synthèse du fulvalène-diruthénium tétracarbylène à partir de dihydrofulvalène et de triruthénium dodécacarbylène. Le dihydrofulvalène est synthétisé à partir de cyclopentadiénure de sodium en présence d'iode [8].

Le $\text{FvRu}_2(\text{CO})_4$ est un solide jaune qui se dégrade s'il est tenu à l'air libre pendant une longue durée. Néanmoins, lorsqu'il est stocké à l'abri de l'air ambiant, il présente une excellente résistance à la dégradation, contrairement au NBD ou au stilbène [8]. Lorsqu'il est mis en solution et irradié par une lumière UV-visible ($\lambda = 350 \text{ nm}$ ou $\lambda = 470 \text{ nm}$), il subit une photoisomérisation réversible, comme montré sur la **Figure 11**. Le photoisomère métastable obtenu est incolore en solution et n'absorbe pas dans le visible. Néanmoins, cette solution incolore peut parfois adopter une couleur brune, signe que le composé s'est dégradé à la suite de la perte d'une molécule de monoxyde de carbone lorsqu'une longueur d'onde $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ est appliquée [8]-[29]. A température ambiante, le photoisomère obtenu possède une barrière d'activation pour la réaction inverse de $125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et peut stocker jusqu'à $83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [29]-[30].

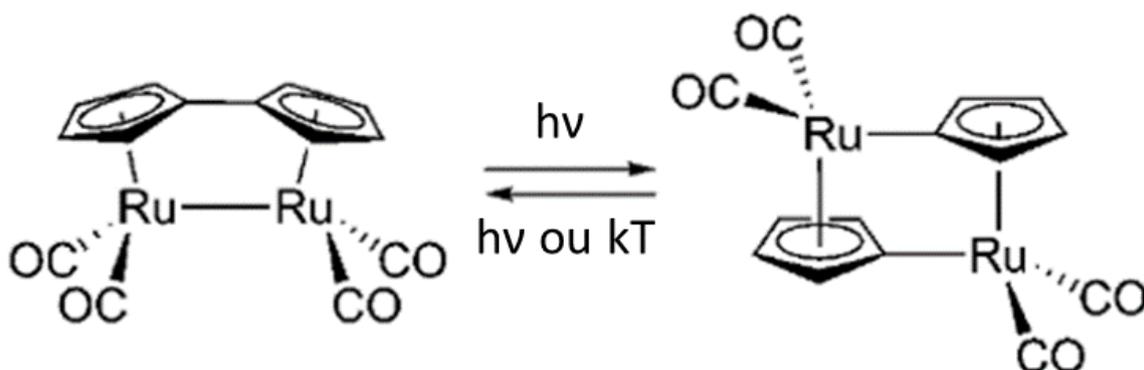


Figure 11. Photoisomérisation réversible du $\text{FvRu}_2(\text{CO})_4$ [10].

Le mécanisme de la photoisomérisation, même si d'abord imaginé comme concerté, passe par deux intermédiaires aux temps de vie très courts, tel qu'illustré sur la **Figure 12**. En premier lieu, le lien unissant les deux atomes de Ru est rompu mais ceci ne constitue pas l'étape limitante de vitesse. Cette dernière correspond à la rotation autour de la liaison entre les deux cyclopentadiènes rendue difficile par l'encombrement stérique élevé [27]-[30].

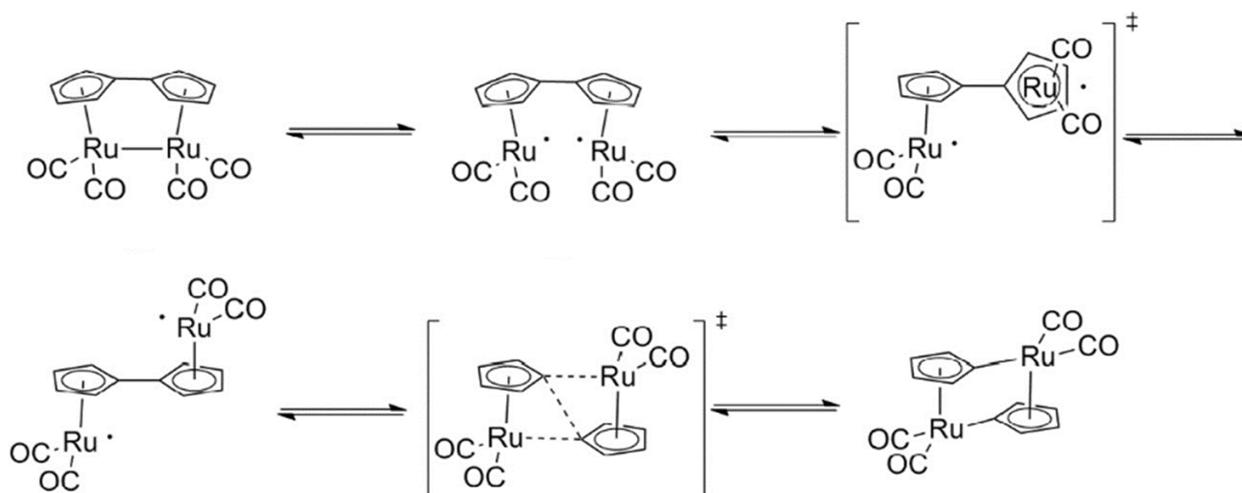


Figure 12. Mécanisme de photoisomérisation réversible du $FvRu_2(CO)_4$ qui passe par deux intermédiaires aux temps de vie très faibles [14].

Le problème majeur lié au $FvRu_2(CO)_4$ est sa solubilité. En effet, il est insoluble dans l'eau et les hydrocarbures aliphatiques ainsi que faiblement soluble dans certains solvants organiques tels que le tétrahydrofurane (THF) ou le toluène [8]-[14]. Afin d'augmenter sa solubilité, des groupements tertibutyles ont été ajoutés. Cette stratégie s'est avérée efficace car la solubilité a été augmentée mais la synthèse de ce composé est rendue compliquée suite aux 5 étapes nécessaires pour la préparation du cyclopentadiène correspondant [31]. Une autre stratégie consiste en la synthèse des deux composés présentés en **Figure 13** pour lesquels le dihydrofulvalène adéquat est préparé en une seule réaction. Ces deux composés ont une solubilité de 350 mg.ml^{-1} dans le toluène et le THF et, lors de leur irradiation, deux isomères présentant les mêmes propriétés photochimiques sont générés. La réaction peut stocker une énergie de 110 J.g^{-1} , ce qui est comparable au $FvRu_2(CO)_4$, et montre une bonne résistance à la dégradation après plusieurs cycles [7].

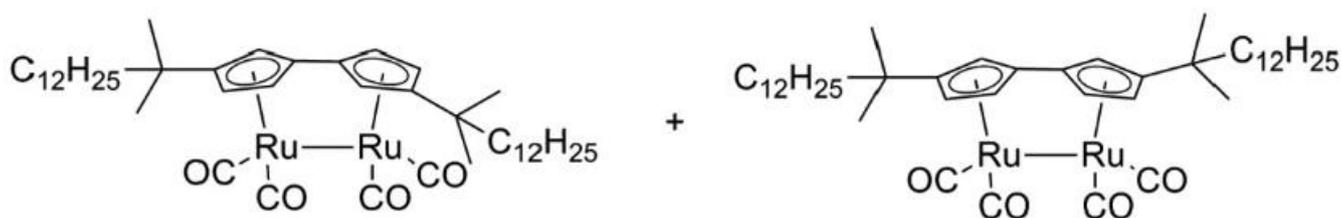


Figure 13. Composés synthétisés en vue d'augmenter la solubilité du $FvRu_2(CO)_4$ [8].

Il subsiste d'autres problèmes à ce système : la masse molaire élevée du $FvRu_2(CO)_4$ qui diminue la densité énergétique stockée, le coût du ruthénium et le faible rendement quantique de photoisomérisation. Concernant le coût du Ru, des tentatives ont été réalisées pour le remplacer par d'autres éléments du huitième groupe du tableau périodique : l'osmium et le fer. Pour le dérivé avec l'osmium, il s'avère qu'il subit aussi une photoisomérisation mais celle-ci stocke moins d'énergie (42

kJ.mol⁻¹) et est irréversible, même en chauffant jusqu'à 275 °C. Pour le fer, l'élément le plus léger du groupe 8 et également le moins cher, la photoisomérisation stocke également moins d'énergie que l'analogue ruthénium (67 kJ.mol⁻¹). De plus, l'étape limitante de vitesse dans le mécanisme est cette fois la première étape formant le biradical, menant à une barrière d'activation plus faible que pour le FvRu₂(CO)₄ (72 kJ.mol⁻¹). Cela a pour conséquence de diminuer la stabilité du photoisomère généré, menant à une grande difficulté d'isolement du composé suite à une réaction inverse trop rapide [10]-[30]. Enfin, pour tenter d'augmenter le faible rendement quantique ($\phi = 1,9\%$ pour le FvRu₂(CO)₄ non substitué), des groupements méthyles ont été ajoutés en positions 2 et 5 sur le fulvalène, provoquant une augmentation du rendement quantique ($\phi = 6,5\%$). Cette amélioration du rendement s'explique par le fait que l'augmentation de l'encombrement stérique autour du lien carbone-carbone central par les méthyles permet de faciliter l'isomérisation, tel que démontré par des calculs de DFT (Density Functional Theory) [32].

3. Système MOST visé dans ce travail: l'azobenzène

3.1. Azobenzène : généralités

Dans ce mémoire, le système MOST étudié est le photoswitch de la molécule d'azobenzène. Cette molécule est un dérivé de diazène pour lequel les atomes d'hydrogène ont été remplacés par des groupements phényles. Elle a été découverte au milieu du 19^e siècle mais ce n'est que presque un siècle et demi plus tard que son photoswitch a été mis en évidence [33]. L'utilisation de cette molécule est intéressante en raison de ses propriétés photochromiques, de sa stabilité et de sa facilité de synthèse. L'application principale des azobenzènes se trouve dans l'industrie des teintures et des pigments, mais également en tant qu'indicateur de pH, colorant ou encore en optique [16]-[34].

Comme montré précédemment sur la **Figure 3**, l'azobenzène subit une photoisomérisation réversible de sa forme la plus stable E vers son isomère métastable Z. Cette isomérisation E-Z fut découverte par Hartley en 1937 lors d'expériences sur la solubilité de l'azobenzène [35].

3.1.1. Caractéristiques de la photoisomérisation de l'azobenzène

La photoisomérisation E-Z de l'azobenzène se produit lorsqu'il est irradié par une lumière dont la longueur d'onde se trouve dans le domaine UV-visible (voir **3.1.2.**), domaine répondant aux critères d'un bon système MOST. Lors de cette isomérisation, l'azobenzène passe donc de sa forme trans (nommée E-azo) qui est plane avec une symétrie C_{2h} à sa forme cis (nommée Z-azo), non planaire et de symétrie C₂, comme illustré sur la **Figure 14** [16].

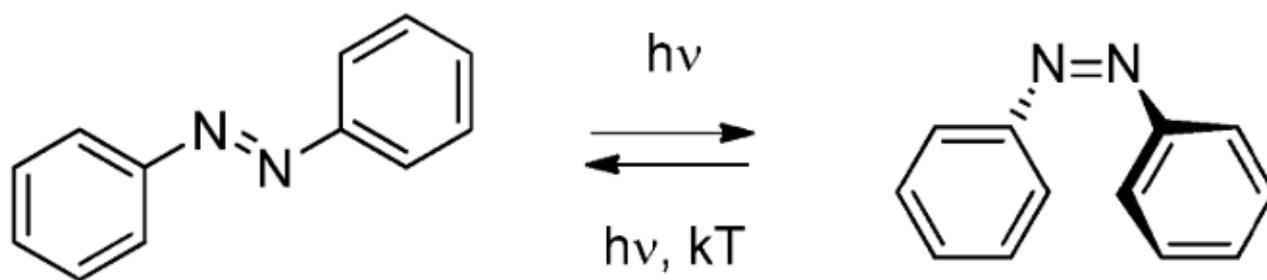


Figure 14. Isomérisation réversible de l'azobenzène qui passe de sa forme plane trans à sa conformation non-plane cis. [16]

Cette photoisomérisation est, comme dans les autres systèmes, réversible et permet donc de relarguer sous forme de chaleur une quantité d'énergie préalablement stockée lors de l'irradiation du E-azo. Cette quantité d'énergie stockable a été évaluée à 48,2 kJ.mol⁻¹ pour la première fois en 1978 par photocalorimétrie, ce qui est une valeur raisonnable mais pas aussi élevée que dans les systèmes comme le NBD ou le FvRu₂(CO)₄ [36]. Ce système a un t_{1/2} pour le stockage situé, selon les auteurs, entre 2 et 4,2 jours à température ambiante (E_a d'environ 95 kJ.mol⁻¹ en solution) et présente une stabilité assez exceptionnelle face à la dégradation même après un grand nombre de cycles de charge-décharge. Enfin, le rendement quantique de photoisomérisation pour le passage du E-azo au Z-azo est de $\phi = 0,45$ dans le n-heptane lorsque le E-azo est irradié par de la lumière visible ($\lambda = 546$ nm). Néanmoins, donner une valeur de rendement quantique pour cette réaction est délicat car il dépend de nombreux facteurs tels que la température, le solvant et surtout la longueur d'onde d'excitation. Ainsi, lorsqu'il est irradié par une lumière UV ($\lambda = 313$ nm), le rendement quantique de photoisomérisation de la réaction E-azo \rightarrow Z-azo dans le n-hexane chute à 0,11 [10]-[16]-[33]-[37].

Mis à part l'enthalpie de stockage modérée, l'azobenzène présente d'autres inconvénients, comme pour les autres systèmes. D'abord, la solubilité de l'azobenzène est limitée dans les solvants polaires. Ensuite, un autre de ces inconvénients concerne le mécanisme de l'isomérisation E-Z de l'azobenzène. En effet, celui-ci est encore fortement débattu à l'heure actuelle et, jusqu'à maintenant, quatre mécanismes différents ont été proposés : l'inversion, la rotation, la rotation concertée et la rotation assistée par l'inversion. Ces différents mécanismes sont représentés sur la **Figure 15** [16]-[33].

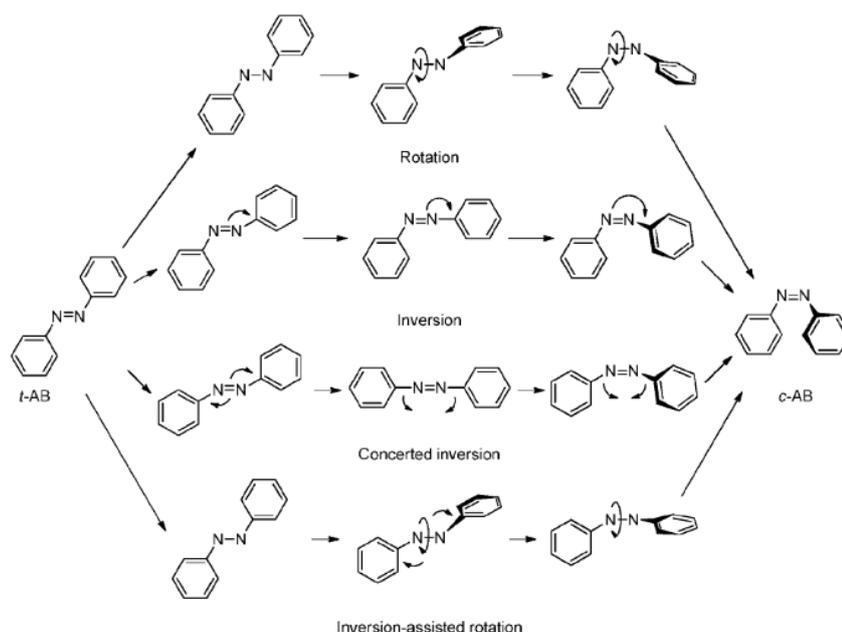


Figure 15. Représentation des 4 mécanismes proposés pour la photoisomérisation E-Z de l'azobenzène : la rotation, l'inversion, l'inversion concertée et la rotation assistée par l'inversion [16].

Le mécanisme de rotation implique la rupture de la liaison π du lien double N=N pour qu'une rotation libre puisse s'effectuer autour de la simple liaison N-N. Lorsque cette libre rotation a lieu, l'angle N-N-C est fixé à 120° tandis que l'angle dièdre C-N-N-C varie.

Pour l'inversion, l'angle dièdre C-N=N-C reste fixé à 0° tandis qu'un des angles N=N-C augmente à 180° .

Ensuite, dans l'inversion concertée, les deux angles N=N-C atteignent 180° , ce qui rend l'état de transition linéaire. De ce fait, l'inversion concertée est le seul des 4 mécanismes proposés dont l'état de transition ne présente pas de dipôle net, les autres possédant un état de transition polaire.

Enfin, pour la rotation assistée par l'inversion, des changements simultanés se passent pour l'angle dièdre et les angles N=N-C mais ces changements sont beaucoup plus importants pour l'angle dièdre que pour les N=N-C. La difficulté d'établir un mécanisme clair est d'autant plus grande que le mécanisme d'isomérisation dépend de nombreux paramètres tels que la température, la pression, les substituants présents ou encore la longueur d'onde d'excitation [10]-[16].

Finalement, il existe un dernier inconvénient de l'azobenzène directement lié aux spectres d'absorption des deux isomères trans et cis, qui sera détaillé au point **3.1.2**.

3.1.2. Spectres d'absorption du E-azobenzène et du Z-azobenzène

Comme mentionné précédemment, l'isomérisation E-Z de l'azobenzène implique une lumière UV-visible. Les spectres d'absorption des deux isomères et les niveaux d'énergie de l'azobenzène sont

représentés respectivement en **Figures 16a et 16b**. Plus précisément, l'isomère E présente une bande d'absorption intense dans l'UV dont le maximum est situé à $\lambda_{\max} = 320$ nm. Cette bande d'absorption correspond à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$) qui est permise par la symétrie. Elle est d'ailleurs tellement intense qu'elle permet de distinguer légèrement la structure vibrationnelle de la molécule. Cet isomère présente également une deuxième bande dans le visible, beaucoup moins intense, dont la longueur d'onde au maximum est de 440 nm. Elle provient de la transition $n\text{-}\pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_1$) non permise symétriquement, ce qui explique la très faible intensité de cette bande d'absorption. Quant à l'isomère Z, il présente également deux bandes d'absorption pour ces mêmes transitions : la transition $\pi\text{-}\pi^*$ dans l'UV à $\lambda = 270$ nm, et la transition $n\text{-}\pi^*$ dans le visible à $\lambda = 440$ nm. Par rapport à l'isomère E, la bande $\pi\text{-}\pi^*$ de l'isomère Z est moins intense tandis que la bande $n\text{-}\pi^*$ est, elle, légèrement plus intense, signe d'une plus grande absorption du Z-azo à cette longueur d'onde. Les bandes à $\lambda_{\max} = 250$ nm pour l'isomère Z et $\lambda = 230$ nm pour le E correspondent à la transition de plus haute énergie $\sigma\text{-}\sigma^*$ [16]-[38].

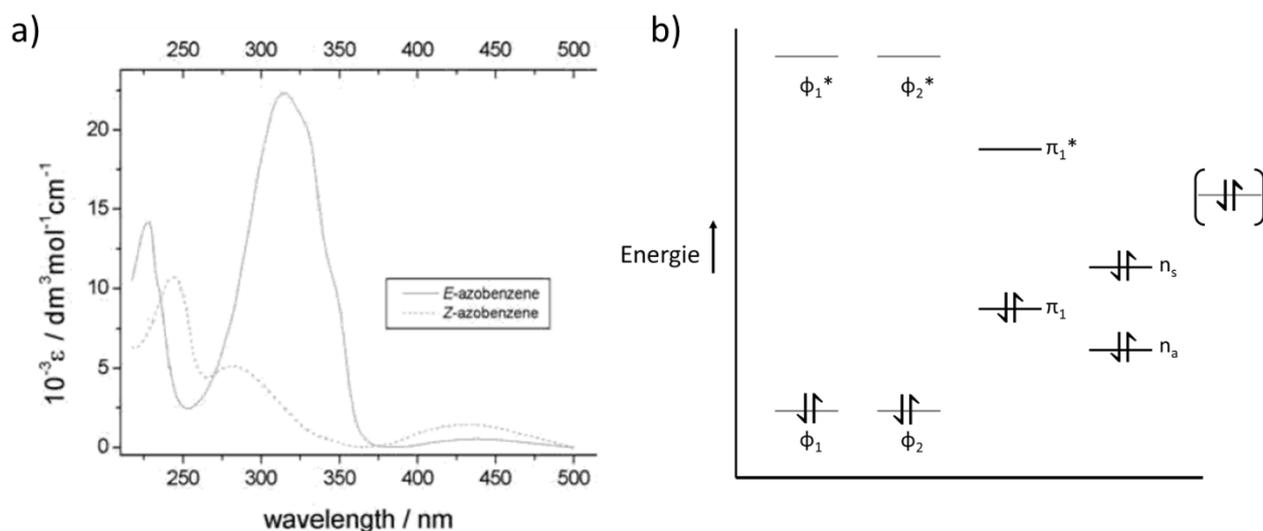


Figure 16. a) Spectres d'absorptions du E-azo (trait continu) et du Z-azo (traits pointillés) réalisés dans l'éthanol. [39]. **b)** Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de l'azobenzène. L'orbitale entre parenthèses n'est présente que dans les azobenzènes présentant un substituant avec une paire électronique libre en conjugaison avec le système d'électrons π [38].

Le shift de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ dans l'UV entre les deux isomères est explicable par la perte de la planéité lors du passage du E-azo au Z-azo. Cette bande est déplacée vers de plus grandes longueurs d'ondes dans les solvants polaires et est très sensible à la présence de substituants, contrairement à la bande $n\text{-}\pi^*$ qui n'est pas influencée par les substituants. De plus, l'existence de la bande $n\text{-}\pi^*$ expliquerait la difficulté de compréhension du mécanisme détaillée au point **3.1.1**. En effet, dans le stilbène (l'analogue hydrocarboné de l'azobenzène), cette bande n'existe pas et le mécanisme est bien compris. [38]

Le fait que l'isomère métastable Z absorbe dans l'UV-visible comme l'isomère parent E est le cœur du problème lié à l'azobenzène. En effet, si ce dernier est irradié par la lumière solaire, il est transformé

en Z-azo qui, à son tour, peut absorber la lumière UV-visible du spectre solaire et se reconvertir en E-azo plus stable. Cela provoque deux inconvénients majeurs : d'abord, lorsque le E-azo est irradié et transformé en Z-azo, il doit être placé dans le noir pour pouvoir stocker l'énergie un certain temps. Une fois placé dans le noir, seule la réaction thermique entre en jeu pour la reversion cis \rightarrow trans et elle s'effectue par un processus cinétique de premier ordre qui est accéléré en présence d'acide [16]-[38]. Ensuite, cela implique qu'il n'est pas possible d'obtenir 100 % de Z-azo en irradiant le E-azo avec la lumière solaire. Il y aura toujours un mélange de Z-azo et de E-azo en proportions variables pour former un état photostationnaire (PSS – PhotoStationary State) à l'équilibre. Comme illustré sur la **Figure 17**, la plus haute conversion E-Z a pu être obtenue à 340 nm [40].

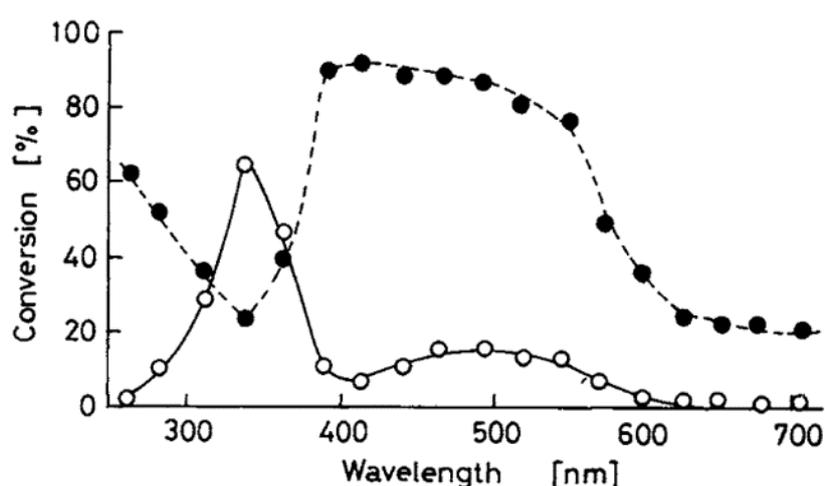


Figure 17. Photoisomérisation de l'azobenzène à différentes longueurs d'ondes à une concentration en azobenzène de $5,5 \cdot 10^{-3} M$ dans le cyclohexane. Les points blancs représentent l'isomérisation trans \rightarrow cis tandis que les points noirs représentent l'isomérisation cis \rightarrow trans [40].

Sur ce graphique, il est possible de voir que pour les longueurs d'ondes du domaine visible, il existe une forte reversion cis \rightarrow trans liée à des coefficients d'extinction molaire plus grands pour l'isomère Z dans cette gamme de longueurs d'ondes, tel qu'illustré sur la **Figure 16**. Par conséquent, l'existence de ce PSS est problématique pour l'utilisation de l'azobenzène en tant que système MOST car la conversion en Z-azo ne sera jamais complète avec la lumière solaire. Effectivement, dans le PSS, l'azobenzène non substitué ne contient pas plus de 25 % d'isomère Z. Néanmoins, via l'utilisation de filtres ne laissant passer que les longueurs d'ondes UV de la lumière solaire, le pourcentage de conversion trans \rightarrow cis peut être augmenté [10]-[40].

La composition de ce PSS ne dépend que de la longueur d'onde utilisée initialement. En effet, il a été montré par Zimmerman *et al.* que si différents mélanges des isomères E et Z de l'azobenzène sont irradiés par une même longueur d'onde, ils atteindront tous la même composition dans l'état photostationnaire avec le temps, quelle que soit la composition initiale du mélange [41].

Enfin, ce PSS pouvait être prédit par les différents mécanismes proposés au point **3.1.1.** car, lorsque l'azobenzène est excité, il se trouve dans un état de transition. A partir de celui-ci, la relaxation peut mener soit au Z-azo, soit au E-azo, ce qui montre qu'on atteint un PSS contenant un mélange des deux isomères.

Bien qu'il présente des avantages considérables, l'azobenzène a donc besoin d'être amélioré pour être utilisé en tant que système MOST. Pour ce faire, deux stratégies ont été envisagées : substituer l'azobenzène ou le greffer sur des molécules présentant un effet template.

3.2. Amélioration des propriétés MOST de l'azobenzène

3.2.1. Substitution de l'azobenzène

De nombreux azobenzènes substitués existent déjà en raison de leur grande utilisation dans les teintures et colorants industriels. Olmsted *et al.* ont réalisé une étude sur différents azobenzènes substitués afin de déterminer leurs caractéristiques MOST. Les paramètres étudiés sont les suivants : la position du maximum de la bande d'absorption de la transition π - π^* (λ_{\max}), l'enthalpie stockée (ΔH), le rendement quantique de photoisomérisation E-Z (ϕ) et le temps de demi-vie ($t_{1/2}$) à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 1** [37].

Composés	Solvants	λ_{\max} (nm)	Φ	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	$t_{1/2}$ (jours)
Azobenzène	n-heptane	317	0,45	49	4,2
4,4'-diméthoxyazobenzène	toluène	358	0,36	80	0,4
2,2'-diméthoxyazobenzène	n-heptane	364	0,18	/	7,0
2,2'-diéthylazobenzène	toluène	334	0,09	/	1,4
2,6,2',6'- tétraméthylazobenzène	toluène	315	0,11	/	4,5
Méthyl orange	acétone	420	0,47	94	0,04
3-nitro-4'- diméthylaminoazobenzène	toluène	428	0,22	98	0,01
2,6-diméthyl-4-méthoxy-4'- nitroazobenzène	acétone	377	0,07	30	0,08

Tableau 1. Données des expériences du groupe d'Olmsted *et al.* sur les paramètres MOST des azobenzènes substitués. Les différents composés ont tous été synthétisés à part le méthyl orange, un indicateur coloré disponible commercialement. Le « / » signifie que les paramètres n'ont pas pu être déterminés de manière fiable [37].

De ce tableau, il peut être conclu que lorsqu'un paramètre est modifié favorablement, il entraîne la diminution défavorable d'autres paramètres. Par exemple, pour le méthyl orange, l'enthalpie de

stockage est grandement améliorée par rapport à l'azobenzène non substitué, avec un rendement quantique de photoisomérisation similaire mais le $t_{1/2}$ en est largement diminué. De manière générale, les composés avec un déplacement bathochrome de la bande $\pi-\pi^*$, c'est-à-dire, vers des longueurs d'ondes plus grande (les déplaçant de l'UV au domaine visible, idéal pour les MOST), ont un temps de demi-vie beaucoup plus réduit que l'azobenzène non substitué, les rendant inutilisables en tant que MOST [37]. La simple substitution n'est donc pas un moyen idéal pour améliorer les paramètres MOST de l'azobenzène [14]-[33]-[37].

3.2.2. Greffage de l'azobenzène sur un template

Grâce au greffage sur une molécule dite « template », des molécules se voient conférer une structure, un arrangement ordonné. Dans le cas des MOST et plus précisément des azobenzènes, un template à l'échelle nanométrique va permettre d'organiser, d'orienter les molécules les unes par rapport aux autres de manière suffisamment compacte pour les pousser à interagir ensemble. Dès lors, il sera possible de jouer sur ces interactions via des effets d'encombrement stérique et ainsi adapter les propriétés MOST, notamment la stabilité de la molécule et la densité énergétique stockée [42].

De nombreuses études ont été menées ces dernières années, notamment grâce à l'appui des simulations théoriques, pour tenter d'améliorer les propriétés MOST de l'azobenzène au moyen de différents templates. Des polymères mais surtout le graphène et les nanotubes de carbone ont donc été envisagés. Concernant les polymères, un exemple notable est celui du groupe de Zhitomirsky *et al.* qui a produit un film d'un polymère constitué d'un squelette alkyl avec des chaînes latérales azobenzènes, tel qu'illustré sur la **Figure 18** [43]. Lorsque ce film est irradié par une lampe UV à $\lambda = 365$ nm, l'isomérisation trans \rightarrow cis des azobenzènes se produit. Une fois chauffé pour induire l'isomérisation inverse, ce film a été capable de produire localement un gradient de température allant jusqu'à 10 °C et ces opérations de charge-décharge ont pu être répétées plus de 100 fois sans observer de dégradation, montrant l'efficacité du système. Néanmoins, des améliorations sont à réaliser car l'énergie stockée et le $t_{1/2}$ du polymère sont inférieurs à ceux du monomère correspondant, lui-même possédant des paramètres MOST légèrement inférieurs à ceux de l'azobenzène seul. Ce système a cependant le mérite de démontrer l'applicabilité des systèmes MOST [43].

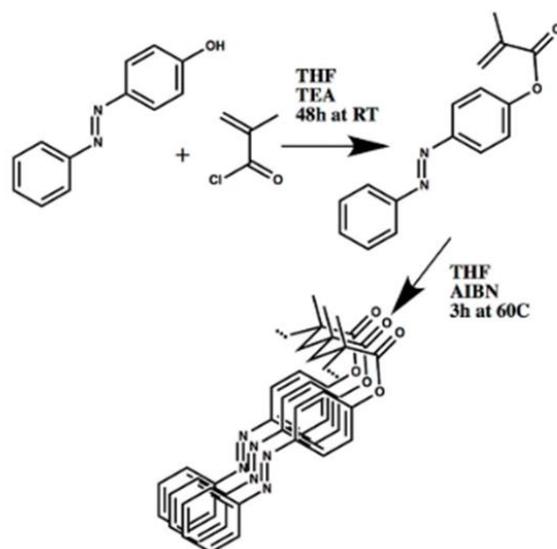


Figure 18. Homopolymère constitué d'un squelette alkyl et de chaînes latérales azobenzènes. Le monomère est préparé par greffage d'un groupement acrylate sur un dérivé d'azobenzène de manière à effectuer une polymérisation radicalaire [43].

Ensuite, l'utilisation de l'oxyde de graphène réduit (RGO – Reduced Graphene Oxide) en tant que template pour les azobenzènes a lui montré des résultats assez remarquables. L'idée pour augmenter le ΔH et l' E_a de l'azobenzène greffé sur le graphène est de jouer sur les liens hydrogène (liens H) inter et intramoléculaires, de manière à stabiliser les deux formes. Grâce à cette stabilisation, les deux isomères vont baisser en énergie et cela va augmenter l' E_a du système. Ceci est surtout efficace lorsque les groupements donneurs ou capteurs d'électrons sont placés en position ortho de l'azobenzène. En effet, il a été montré que les isomères Z de différents ortho-tétrafluoro-azobenzènes ont une stabilité thermique plus grande avec un $t_{1/2}$ allant jusqu'à 714 jours. En effet, les bandes correspondant aux transitions $n-\pi^*$ des isomères E et Z ont pu être séparées grâce à cette substitution, même si cela mène à une décroissance du ΔH [44]-[45].

Néanmoins, s'il existe un nombre de liens H équivalents entre la forme trans et la forme cis de l'azobenzène, les deux isomères seront stabilisés de la même manière et baisseront d'un même incrément d'énergie, ce qui laissera le ΔH inchangé. Afin d'augmenter ce dernier, il faut que l'isomère E soit plus stabilisé que le Z. Pour ce faire, il faut parvenir à fonctionnaliser l'azobenzène de façon à présenter un plus grand nombre de liens H, inter ou intramoléculaires, dans la configuration E que dans la configuration Z grâce aux contraintes stériques, lorsqu'il est greffé sur le template. Ceci est schématisé sur la **Figure 19** [44]-[46].

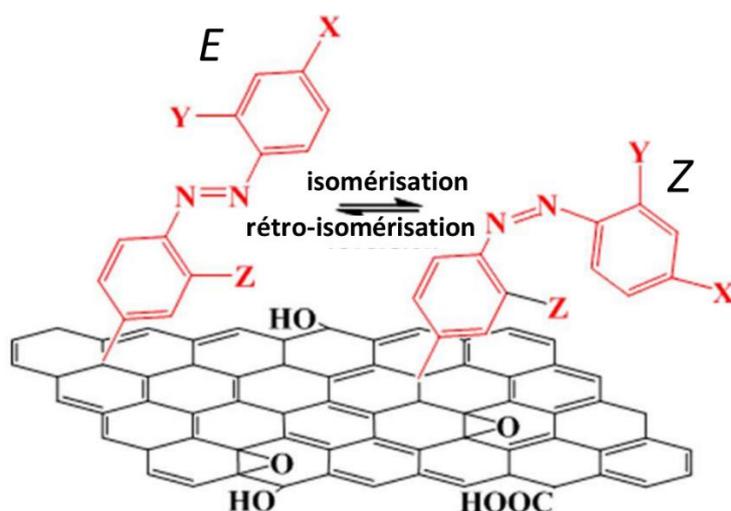


Figure 19. Photoisomérisation réversible de l'azobenzène fonctionnalisé greffé sur un template de RGO. X, Y, Z représentent des substituants pouvant induire des liens H. Grâce à la contrainte stérique de la forme Z, il est possible que celle-ci présente moins de liens H que dans la forme E [44].

Le défi majeur de ce type de template est d'avoir une nanostructure localement rigide, pouvant offrir une densité de greffage élevée de manière à tirer profit des configurations encombrées générées photochimiquement. Effectivement, si la densité de greffage sur le template est grande, des liens H intermoléculaires pourraient se créer en plus des liens H intramoléculaires [12]-[44].

Le RGO étant composé de fonctions alcools, carbonyles et acides carboxyliques, si l'azobenzène greffé est fonctionnalisé par des groupements donneurs ou accepteurs de liens H, une interaction pourra se faire entre l'azobenzène et le RGO. Le groupe de Feng *et al.* est parvenu à greffer des molécules d'azobenzène fonctionnalisées soit en ortho, soit en para sur du RGO tel qu'illustré sur la **Figure 19** (dérivé ortho : X= H, Y= SO₃H, Z= OH ; dérivé para : X = SO₃H , Y = Z = H). Le dérivé ortho présentant de multiples liens H inter et intramoléculaires possède un $t_{1/2}$ de 5400 h et une densité énergétique stockée de 275 J.g⁻¹ tandis que le dérivé para présente un $t_{1/2}$ beaucoup plus bas de 116 h et une densité énergétique de 312 J.g⁻¹. Ces paramètres sont donc grandement améliorés par rapport à l'azobenzène non-substitué grâce à cette stratégie mêlant liens H et template de type RGO [44].

Ceci s'est également avéré efficace sur un autre template : les nanotubes de carbone (NTC). Grâce aux calculs de DFT, il a été montré que le greffage d'azobenzènes sur des NTC permettrait d'améliorer drastiquement les paramètres MOST de l'azobenzène. Afin d'obtenir le meilleur packing possible pour le E-azo non substitué, il faudrait greffer un azobenzène tous les 4,24 Å, soit un azobenzène tous les 4 atomes de carbone. Ceci augmenterait le ΔH par azobenzène de 30 % par rapport à l'azobenzène seul en phase gazeuse. L'utilisation de groupements hydroxyles sur l'azobenzène greffé permettrait d'obtenir un nombre de liens H différent entre les formes E et Z (6 et 4 liens H au total respectivement). Cela mènerait à un ΔH et une E_a respectivement 260 % et 20 % supérieurs à l'azobenzène en phase

gazeuse. De plus, la densité énergétique volumétrique de ce système prédite par DFT est comparable à celle des batteries lithium-ion actuelles. La forme cis de ce système est représentée en **Figure 20** [46].

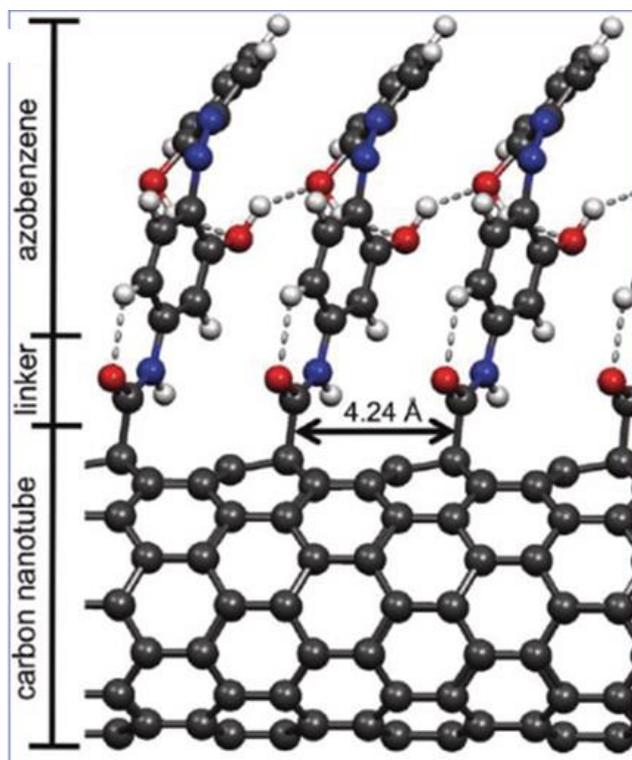


Figure 20. *Forme cis d'azobenzènes greffés sur des NTC et fonctionnalisés par deux groupements hydroxyles. Cette fonctionnalisation permet une amélioration considérable du ΔH , de l' E_o et de la densité énergétique volumétrique par rapport à l'azobenzène en phase gazeuse [46].*

Si en théorie ce système semble très prometteur, il est limité par sa synthèse. En effet, le taux de greffage maximum atteint pour l'azobenzène non substitué est d'un azobenzène tous les 18 atomes de carbone, ce qui est loin de la densité de fonctionnalisation optimale déterminée par DFT. D'ailleurs, les paramètres MOST par rapport à l'azobenzène seul ne sont pas améliorés. Néanmoins, les distances intermoléculaires étant réduites en phase solide, des interactions ont pu être observées, ce qui a doublé l'énergie stockée [12].

Utiliser un template tout en jouant sur une fonctionnalisation intéressante de l'azobenzène semble donc être une stratégie efficace pour améliorer les caractéristiques MOST de ce système. C'est pourquoi, dans le cadre de ce mémoire, un nouveau type de template a été imaginé à partir de molécules abondamment synthétisées au laboratoire : les peptoïdes.

4. Les peptoïdes : vers un nouveau template ?

4.1. Peptoïdes : généralités

Les peptoïdes sont des dérivés de peptides faisant partie de la classe des foldamères, c'est-à-dire des molécules capables d'adopter des conformations bien définies et ordonnées dans l'espace. Ce sont des oligomères synthétiques de glycine N-substituée qui diffèrent des peptides par la position de la chaîne latérale sur l'atome d'azote des fonctions amides et non sur le carbone en α du carbonyle. En conséquence, il n'existe pas de liens H entre les différentes fonctions amides, ni de stéréochimie sur la chaîne principale comme pour les peptides [47]-[48]. La comparaison entre la structure primaire d'un peptide et d'un peptoïde est représentée sur la **Figure 21**.

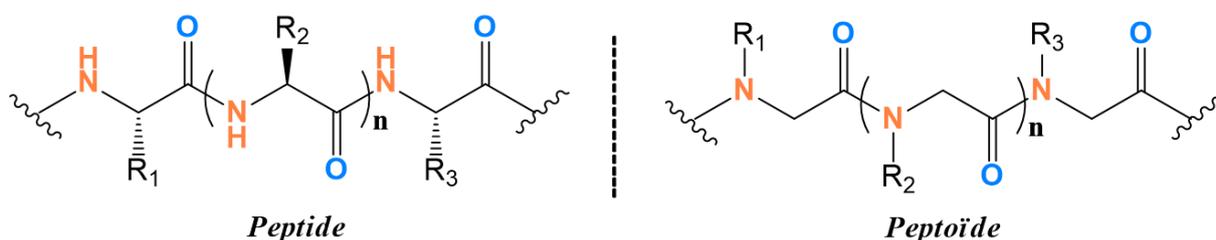


Figure 21. Comparaison entre la structure primaire d'un peptide et d'un peptoïde.

Les liens amides présents dans les peptoïdes peuvent adopter les conformations cis ou trans en raison d'une flexibilité accrue suite à la présence d'un groupement sur l'azote empêchant la formation des liens H. Au contraire, dans le cas des peptides, les liens amides adoptent essentiellement une conformation trans qui maximise dans ce cas la formation de liens H. Néanmoins, il est possible d'induire une préférence pour l'une ou l'autre conformation des liens amides peptoïdiques grâce aux groupements présents sur l'atome d'azote [49].

4.2. Voies de synthèse des peptoïdes

Il existe différentes façons de synthétiser des peptoïdes : soit par polymérisation, soit étape par étape en solution ou sur support solide. La synthèse par polymérisation est utile lorsque des peptoïdes de taille importante sont visés. Via cette méthode, une certaine dispersité en masse est obtenue, c'est-à-dire qu'un mélange de congénères est présent au sein de l'échantillon, à savoir des molécules présentant la même nature de bout de chaîne et d'unité monomère mais un degré de polymérisation (DP) différent. Or, comme nous l'avons mentionné au point 2.2., les systèmes MOST doivent présenter une masse moléculaire minimale pour obtenir la densité énergétique la plus élevée possible. Dès lors, durant ce mémoire, nous cherchons à obtenir des oligomères de faibles DP. De plus, pour une meilleure caractérisation des propriétés physico-chimiques, des molécules pures de composition unique sont désirées. C'est pourquoi la méthode de synthèse étape par étape sur support solide a été

privilegiée. Par cette méthode, les unités peptoidiques sont ajoutées une à une, permettant ainsi de construire un peptoïde « sur mesure », de longueur définie (dispersité théorique proche de 1) et avec les groupements désirés sur l'azote de chaque unité [50].

La synthèse des peptoïdes sur support solide a été développée par Zuckermann *et al.* en 1992 [51]. Elle consiste en l'utilisation d'une résine 'Rink amide' possédant une amine sur laquelle, une fois déprotégée de son groupement fluorénylméthoxycarbonyle (Fmoc), les réactifs sont ajoutés étape par étape. Cette synthèse s'effectue dans un réacteur double paroi possédant un robinet tricol pour agiter avec un flux d'azote et évacuer le solvant et les réactifs entre chaque étape, tel qu'illustré sur la **Figure 22** [51].

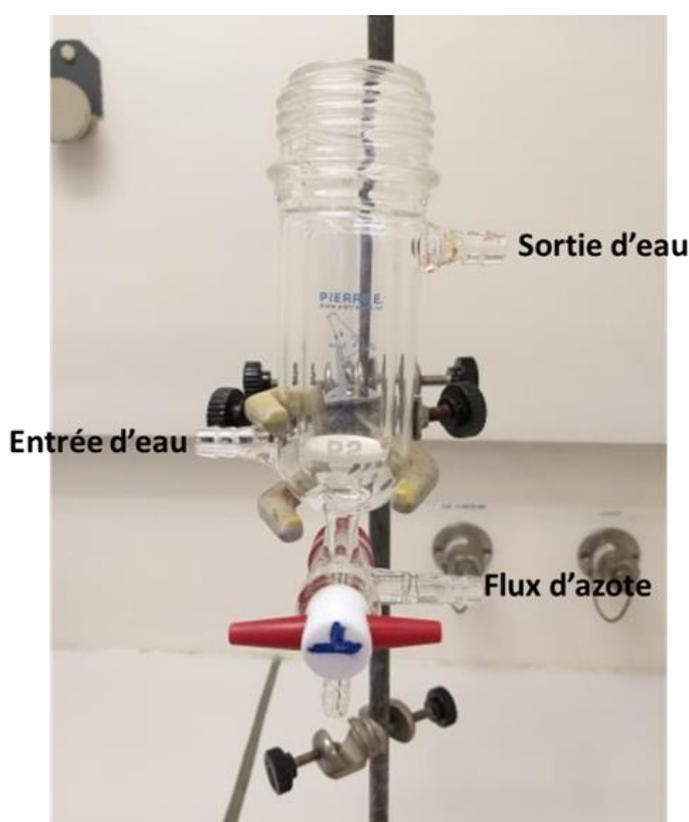


Figure 22. Réacteur double paroi avec un robinet tri-col utilisé pour la synthèse de peptoïdes sur support solide.

Le principe de cette synthèse est basé sur une succession de cycles composés de deux étapes, le nombre de cycles à effectuer correspondant au DP visé pour le peptoïde. La première étape de cette synthèse est une bromoacétylation et la seconde une substitution nucléophile permettant d'incorporer le groupement latéral désiré dans le peptoïde grâce à l'amine correspondante. Les détails et le mécanisme de cette synthèse sont expliqués dans la **Partie expérimentale** de ce mémoire [51]-[52].

Il est important de noter que, par cette méthode, le peptoïde est synthétisé de l'extrémité C terminale vers l'extrémité N terminale. Cependant, conventionnellement, la lecture du peptoïde se fait de l'extrémité N terminale vers l'extrémité C terminale, tel que représenté sur la **Figure 23**.

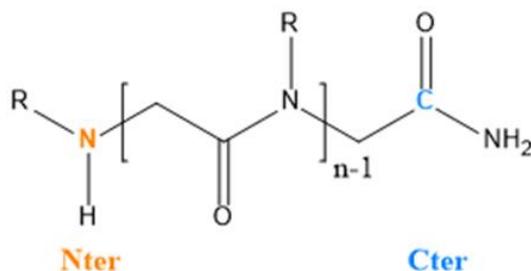


Figure 23. Structure primaire générale d'un peptoïde lue de l'extrémité N terminale à l'extrémité C terminale (R = chaîne latérale)

4.3. Structures des peptoïdes

4.3.1. Structure primaire

La structure primaire d'un peptoïde correspond à la séquence, c'est-à-dire à l'enchaînement covalent des atomes le constituant. Pour décrire cette structure primaire, il est nécessaire d'adopter un formalisme d'écriture adapté aux peptoïdes. Comme les différentes unités peptoïdiques se distinguent uniquement par la chaîne latérale portée par l'atome d'azote du lien amide, nous allons utiliser cette différence pour décrire la séquence d'un peptoïde de l'extrémité N terminale à l'extrémité C terminale. Le formalisme utilisé dans ce mémoire sera N_x , N indiquant que la chaîne latérale se trouve sur l'azote et x correspondant au diminutif de cette chaîne latérale. Par exemple, tel qu'illustré sur la **Figure 24**, un peptoïde de deux unités possédant une chaîne latérale (S)-1-phényléthyle sur la première unité et une chaîne latérale tertibutyle sur la seconde sera noté $N_{spe}N_{tBu}$.

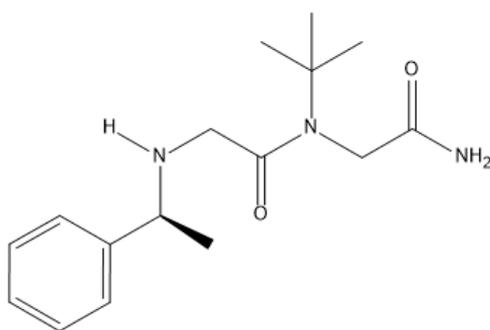


Figure 24. Structure primaire du peptoïde $N_{spe}N_{tBu}$.

Au niveau de la caractérisation, la structure primaire d'un peptoïde peut être identifiée par différentes méthodes telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) mais également par la

spectrométrie de masse (MS – Mass Spectrometry), comme discuté dans la partie **Résultats et discussion** de ce travail.

4.3.2. Structure secondaire

Comme mentionné au point 4.1, les peptoïdes sont capables d'adopter des conformations ordonnées et définies dans l'espace. Leurs analogues, les peptides, sont bien connus pour générer des structures secondaires, principalement de type hélice α ou feuillet β , grâce au réseau de liens H qu'ils établissent notamment par l'intermédiaire de la conformation trans de leurs liens amides [47]-[48].

Comme les peptoïdes ne forment pas ces liens hydrogène suite à la substitution de l'azote, la structuration doit se faire par des interactions de type van der Waals ou autres. De plus, comme ceux-ci possèdent des liens amides à la fois en conformation cis et en conformation trans, il peut s'avérer nécessaire de contrôler cette conformation pour accéder à certains types de structures secondaires. Ce contrôle peut s'effectuer en fonction de la nature des chaînes latérales [53]-[54].

Effectivement, certaines chaînes latérales sont connues pour induire une proportion plus importante d'une conformation par rapport à l'autre dans l'équilibre conformationnel grâce à des effets électroniques et d'encombrement stérique [50]-[55]. Par exemple, le groupement tertibutyle est connu pour induire une conformation cis des liens amides peptoïdiques (**Figure 25a**) par effet stérique tandis que les aryles induisent une conformation trans (**Figure 25b**) dû à une trop forte répulsion électronique entre les cycles aromatiques et les carbonyles dans la conformation cis. Cependant, favoriser à 100 % une conformation unique est rare [53]-[54].

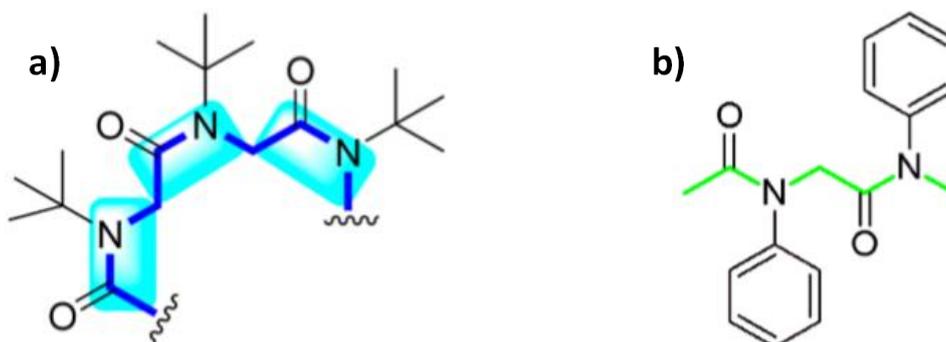
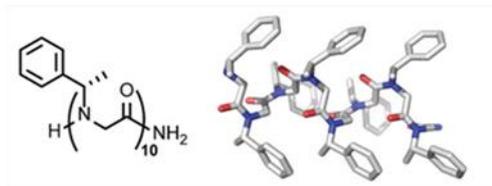


Figure 25. a) Représentation de la conformation cis stabilisée par la présence des tertibutyles. b) Stabilisation de la conformation trans par les groupements aryles.

En fonction des chaînes latérales et de la conformation des liens amides, les peptoïdes peuvent donc adopter des structures secondaires différentes, majoritairement des hélices et des boucles et, dans une moindre mesure, des rubans ou des feuillets β , comme montré sur la **Figure 26** [54].

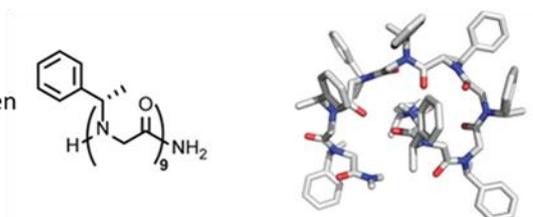
a) Hélice

- >50% de résidus α -chiraux
- Résidu α -chiral de l'extrémité C-terminale
- Résidu α -chiral au résidu voisin de l'extrémité N-terminale



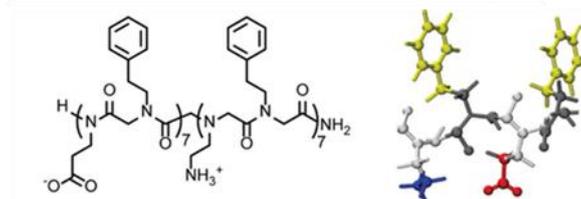
b) Boucle

Nonamère avec résidu aromatique α -chiral en N-terminale



c) Feuillet

Blocs alternant des résidus chargés et hydrophobes



d) Ruban

Alternance de résidus α -chiraux naphtyles et résidus aromatiques achiraux

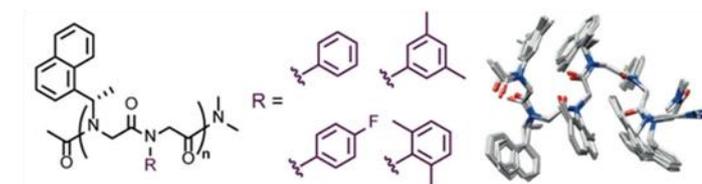


Figure 26. Les peptoïdes, en fonction de leur séquence, peuvent adopter différentes structures secondaires : les hélices, les boucles, les feuillets ou les rubans [54].

La structure hélicoïdale apparaît dans les peptoïdes lorsqu'une chaîne latérale chirale aromatique encombrée stériquement possédant un centre stéréogénique en α de l'azote est introduite, par exemple la (S)-1-phényléthyle. Plus précisément, l'hélicité apparaît lorsque plus de 50 % des groupements latéraux incorporés sont chiraux et aromatiques, générant ainsi un encombrement qui limite la liberté des liens amides, et permet à l'hélice de se former. Celle-ci possède un pas de 6,7 Å et trois résidus par tour, ce qui est très semblable à une hélice de polyproline de type I, tel qu'illustré sur la **Figure 26a**. De plus, cette hélice se forme en solution pour des peptoïdes possédant au minimum 5 unités monomères. Cette structure hélicoïdale a été étudiée et mise en évidence par de nombreuses méthodes telles que la RMN à deux dimensions, le dichroïsme circulaire ou encore la modélisation moléculaire [50]-[54]-[56].

L'hélice générée présente également une stabilité thermique et chimique assez remarquable. En effet, celle-ci résiste à la présence d'urée 8 M (un chaotrope) et à des températures allant jusqu'à 75 °C [50]-[57].

Etant donné les nombreuses études ayant été menées sur la structure hélicoïdale des peptoïdes et sa grande stabilité thermique et chimique, utiliser cette hélice comme template pour améliorer les paramètres MOST de l'azobenzène semble être une approche intéressante.

4.4. Greffage de l'azobenzène sur les peptoïdes

La littérature concernant le greffage d'azobenzènes sur les peptoïdes est peu fournie. Effectivement, à notre connaissance et à l'heure actuelle, il n'existe qu'un seul article traitant de ce sujet, écrit par Shah *et al.* De plus, celui-ci n'avait pas pour objectif d'étudier l'influence de la structure du peptoïde sur les paramètres MOST de l'azobenzène, mais plutôt d'étudier si l'isomérisation E-Z pouvait se produire sur les peptoïdes sans altérer la conformation du squelette peptoïdique. Néanmoins, des informations concernant les spectres d'absorption et les temps de demi-vie de l'azobenzène sont données [58].

Dans cette étude, des peptoïdes de longueurs différentes ont été synthétisés (trimères, pentamères, heptamères) avec différentes chaînes latérales telles que la sarcosine ou la (S)-1-phényléthyle et l'azobenzène. Ces peptoïdes comportent au maximum une chaîne latérale azobenzène. Sur la **Figure 27** sont représentés les spectres d'absorption d'un trimère dont la séquence est la suivante : NspeNazoNspe (azo = azobenzène et spe = (S)- 1-phényléthyle) [58].

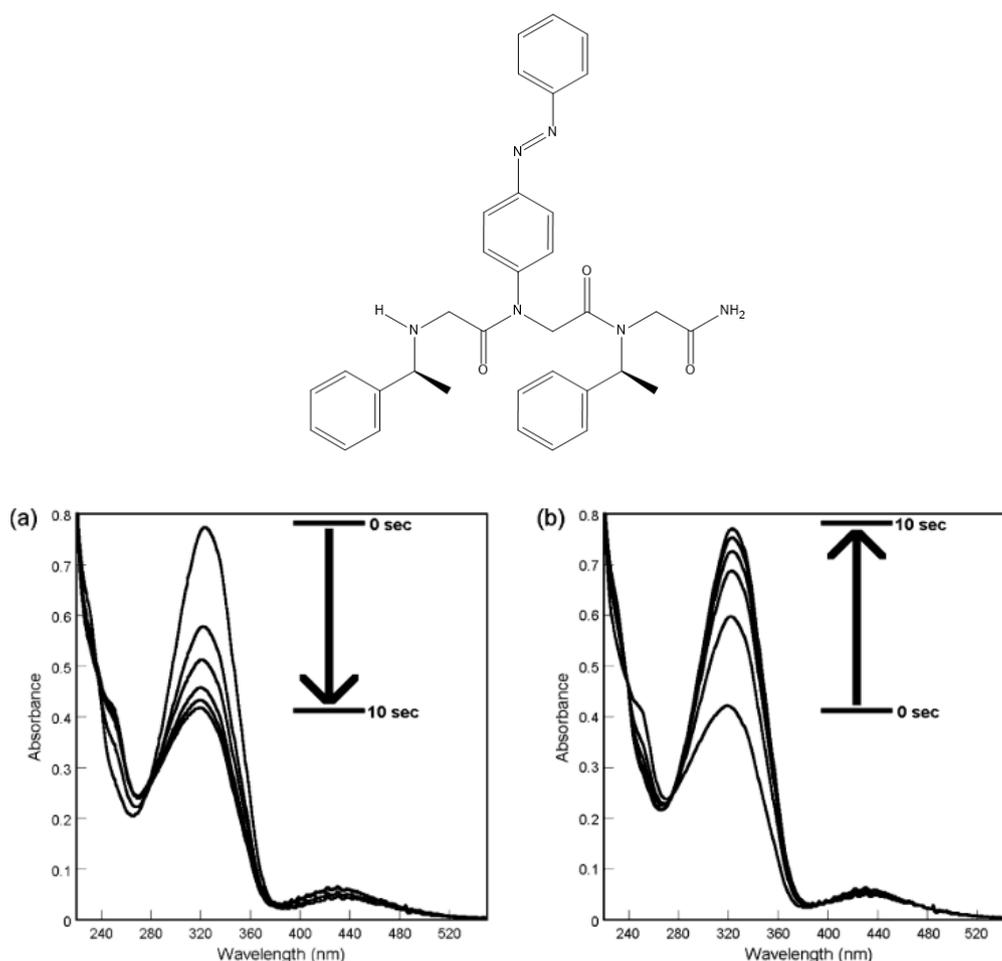


Figure 27. a) Spectre d'absorption du trimère possédant l'azobenzène en conformation trans irradié pendant 10 secondes à une longueur d'onde comprise entre 275 et 375 nm. b) Spectre d'absorption du trimère possédant l'azobenzène en conformation cis irradié pendant 10 secondes à une longueur d'onde supérieure à 400 nm [58].

Sur ces spectres, il peut être observé que l'isomérisation se produit lorsque la molécule est irradiée entre 275 et 375 nm. En effet, lorsqu'il est irradié pendant 0 à 10 secondes, l'isomère trans (**Figure 27a**) voit sa bande correspondant à la transition π - π^* (325 nm) décroître tandis que la bande de la transition n - π^* (440 nm) augmente, montrant l'isomérisation du E-azo en Z-azo. Quant à l'isomère cis (**Figure 27b**), il s'isomériser à nouveau en E-azo lorsqu'il est irradié par de la lumière visible (> 400 nm). Cet effet est marqué par l'évolution de son spectre d'absorption qui devient identique à celui du trans [58].

Il est également important de noter qu'aucun shift des bandes d'absorption n'est observé sur ces spectres par rapport à l'azobenzène seul. Par chromatographie liquide à haute performance en phase inverse (RP-HPLC), il a été montré que l'isomérisation E-Z de la chaîne latérale azobenzène est caractérisée par un PSS à 75% en isomères Z [58].

Concernant les temps de demi-vie de ces peptoïdes comportant un cis-azobenzène en chaîne latérale, ils se sont avérés courts pour les trimères (entre 5 et 8 h). Néanmoins, en augmentant le nombre d'unités à 5 ou 7, le $t_{1/2}$ du cis-azobenzène est grandement amélioré et devient supérieur à 100 h [58].

Enfin, par mesure de dichroïsme circulaire de ces peptoïdes, il a été conclu que le fait de changer la structure de la chaîne latérale azobenzène en l'isomérisant n'altérerait que très peu la structure du squelette de la chaîne peptoïdique [58].

Cette étude, même si elle ne concerne pas directement le domaine des MOST, permet de voir que l'isomérisation E-Z se produit et que la variation de la taille du peptoïde rend déjà possible la modification du $t_{1/2}$ du cis-azobenzène.

Objectifs du mémoire

Etant donné les problèmes actuels liés à l'épuisement des énergies fossiles, il est nécessaire de trouver des solutions pour les remplacer, notamment au travers des énergies renouvelables comme l'énergie solaire. L'utilisation immédiate de l'énergie solaire, c'est-à-dire en la transformant en une autre forme d'énergie directement utilisable, est la voie privilégiée et abondamment étudiée avec notamment le développement de systèmes photovoltaïques performants. L'écueil actuel à l'utilisation de l'énergie solaire est qu'elle n'est disponible que pendant une période limitée de la journée et dès lors des moyens de stockage stables sont requis pour pouvoir disposer de cette énergie à tout moment, même en dehors des périodes d'ensoleillement. Diverses techniques sont envisagées actuellement et, parmi celles-ci, la possibilité de stocker de l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique apparaît très séduisante. En particulier, le stockage chimique à l'aide des systèmes MOST (MOlecular Solar Thermal systems) est actuellement envisagé. Le principe de base de ces systèmes repose sur la transformation photochimique – la photoisomérisation – d'un composé stable et disponible en un isomère moins stable, mais présentant un temps de vie suffisamment long que pour garantir le stockage. On parle d'isomères métastables. Lorsque le besoin énergétique est présent, l'énergie chimique emmagasinée peut être récupérée par l'application d'un stimulus extérieur, notamment une légère augmentation de température. La cyclabilité du système menant à une production en cycles fermés et neutres en carbone.

Le système envisagé lors de ce travail est la molécule d'azobenzène dont il est nécessaire d'améliorer les caractéristiques MOST. En particulier, il faut absolument augmenter la différence d'énergie entre les deux formes Z et E de la molécule d'azobenzène, tout en augmentant également le temps de vie de l'isomère le moins stable, i.e. le Z. Récemment, il a été montré que le greffage de motifs azobenzène sur une surface ou le long d'une chaîne polymère représentait une stratégie élégante, car le positionnement ordonné de motifs azobenzène en interaction menait à des modifications majeures de stabilités relatives [43]-[44]-[46]. L'idée qui sera approchée lors de ce mémoire est de greffer des azobenzènes sur des peptoïdes qui sont des molécules synthétiques de la famille des foldamères, c'est-à-dire des molécules possédant des structures définies en solution, en particulier des structures hélicoïdales. Dès lors, l'utilisation des peptoïdes, abondamment synthétisés au laboratoire S²MOs, en tant que template pourrait améliorer les paramètres MOST de l'azobenzène.

Pour ce faire, la première partie du mémoire sera consacrée à la préparation des divers peptoïdes en utilisant le protocole de synthèse sur support solide développé par Zuckermann et adapté aux chaînes latérales désirées. Des peptoïdes de (S)-1-phényléthyle de tailles différentes et comportant un

nombre d'azobenzènes variable seront synthétisés, purifiés et caractérisés principalement par spectrométrie de masse.

La deuxième partie sera consacrée à l'étude des paramètres MOST de ces molécules pour déterminer si le template peptoïde a une influence positive ou négative sur les propriétés de l'azobenzène. Nous étudierons leurs spectres d'absorption, leurs coefficients d'extinction molaire ϵ ainsi que leur faculté à s'isomériser, tout en regardant si la position de l'azobenzène sur le peptoïde a une influence sur ces propriétés. Ensuite, des mesures de cinétiques seront effectuées après isomérisation pour déterminer le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'isomère Z obtenu ainsi que la barrière d'activation E_a . Également, les rendements quantiques de photoisomérisation ϕ pour les isomérisations $E \rightarrow Z$ et $Z \rightarrow E$ seront déterminés. Enfin, la quantité d'énergie stockée par les molécules ΔH sera évaluée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC – Differential Scanning Calorimetry).

Finalement, la dernière partie de ce travail sera consacrée à l'étude par spectrométrie de masse de l'état photostationnaire de ces molécules pour le caractériser. Nous évaluerons la possibilité de séparer des photoisomères par deux techniques complémentaires et orthogonales ; la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et la spectrométrie de mobilité ionique.

Partie expérimentale

1. Synthèse des peptoides

1.1. Protocole expérimental et mécanisme

Comme mentionné au point **4.2** de l'**Introduction**, tous les peptoides ont été synthétisés en adaptant le protocole de synthèse sur support solide développé par Zuckermann *et al.* en 1992 [51]. Tous les solvants et réactifs sont commercialement disponibles et sont utilisés sans purification supplémentaire. Entre chaque étape de synthèse, 3 lavages avec 10 ml de solvant de réaction, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (sur une durée de 10 s), sont réalisés afin d'enlever les réactifs résiduels et minimiser les réactions secondaires non-désirées.

La première étape de ce protocole consiste à faire gonfler 2 g de résine Rink amide à l'aide de 10 ml de NMP dans le réacteur tri-col (**Figure 22**). Le design particulier de ce réacteur permet entre autres la thermostatisation du système grâce à un circulateur dont la température du fluide est maintenue à 80°C durant toute la synthèse lorsqu'un chauffage est nécessaire. Une homogénéisation est réalisée grâce à un flux d'azote passant dans la solution. Après évacuation du solvant, la fonction amine de la résine est ensuite déprotégée par l'ajout de 10 ml d'une solution de N-méthylpipéridine à 20 % dans la NMP. Cette amine formera *in fine* une fonction amide correspondant à l'extrémité C terminale du peptoïde.

Une fois l'amine libérée, une étape de bromoacétylation (**Figure 28**) est réalisée, durant 5 minutes, en ajoutant à la résine 5 ml d'une solution de N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIC) 2 M dans la NMP et 5 ml d'une solution d'acide bromoacétique 2 M dans la NMP. Le DIC permet d'activer la fonction acide carboxylique facilitant ainsi la réaction entre l'acide bromoacétique et l'amine primaire de la résine déprotégée.

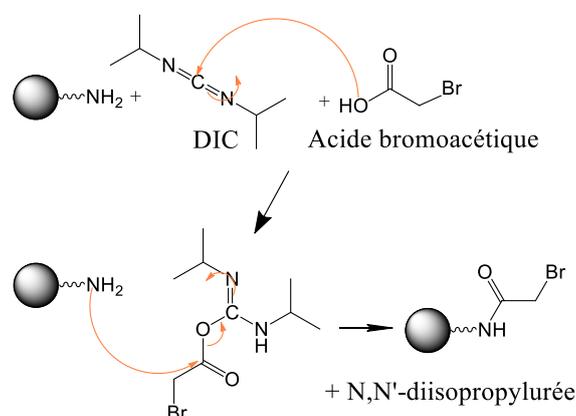


Figure 28. Mécanisme général pour l'étape de bromoacétylation de la synthèse de peptoides sur support solide.

La seconde étape est l'introduction de la chaîne latérale par une substitution nucléophile de l'halogénure au moyen de 10 ml d'une solution 1,5 M de l'amine désirée dans la NMP, tel que montré sur la **Figure 29**. Dans ce mémoire, les différentes amines employées sont le 4-aminoazobenzène et la (S)-phényléthylamine afin d'obtenir les chaînes azobenzène (azo) et (S)-phényléthyle (spe) nécessaires à cette étude. Concernant la (S)-phényléthylamine, 10 min de réaction sont suffisantes pour incorporer la chaîne latérale spe. En revanche, en raison du caractère faiblement nucléophile de l'amine aromatique du 4-aminoazobenzène, il s'est avéré, après plusieurs optimisations, que 16 h de réaction sont nécessaires pour introduire la chaîne latérale *azo*, conformément à ce qui est spécifié dans le protocole de Shah *et al.* [58]. Pour les peptoïdes nécessitant l'incorporation d'une chaîne azo sur l'extrémité C terminale, les conditions de synthèse ont dû être optimisées : celle-ci doit être effectuée à 80°C (chauffage au moyen d'un circulateur d'eau), en augmentant le temps de réaction à 24 h et la concentration en 4-aminoazobenzène à 2 M dans la NMP (voir **Résultats et discussion**). Il est également important de noter qu'après l'incorporation d'une chaîne latérale azobenzène, 1h30 de réaction sont nécessaires pour réaliser la bromoacétylation subséquente [58].

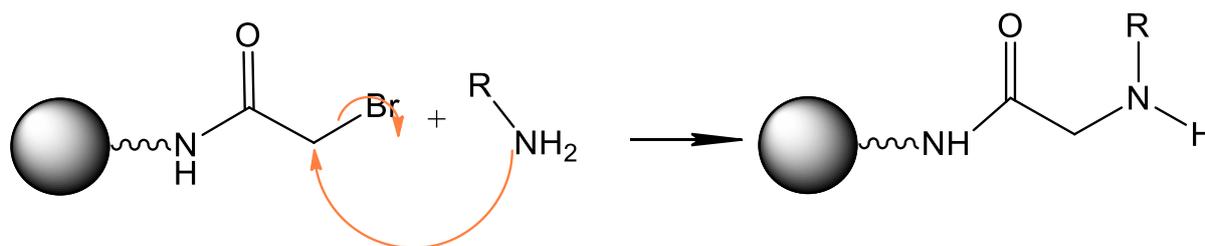


Figure 29. Etape de substitution nucléophile permettant d'incorporer la chaîne latérale (R) sur le peptoïde.

Ces étapes de bromoacétylation et de substitution nucléophile sont alors répétées jusqu'à ce que le peptoïde atteigne la longueur désirée. Après le dernier lavage au NMP, la résine est séchée par trois passages successifs de dichlorométhane (DCM) (10 ml pendant 10 s).

Afin de pouvoir récupérer le peptoïde fraîchement synthétisé, il reste alors à cliver le lien amide entre la résine et le peptoïde en croissance. La méthode de clivage mise au point par Zuckermann, consistant en une hydrolyse par ajout d'acide trifluoroacétique (TFA), a été optimisée afin de diminuer les quantités de réactifs nécessaires (TFA et Na_2CO_3) d'un facteur 5. Le protocole de clivage est donc le suivant : pour 1 gramme de résine, agiter magnétiquement dans 8 ml d'une solution 95:5 TFA et eau durant 10 minutes. Le mélange est alors filtré et la solution contenant le peptoïde est portée à pH 10-11 avec une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 2 M dans l'eau. Concernant la récupération du peptoïde après clivage, la méthode de Zuckermann a été utilisée dans un premier temps (solubilisation dans du méthanol (MeOH) et précipitation dans de l'eau Milli-Q). Cependant, cette dernière fournissant de faibles rendements, les peptoïdes ont, par la suite, été récupérés par la procédure

suivante : trois extractions liquide-liquide avec de l'acétate d'éthyle sont réalisées pour extraire le peptoïde de la phase aqueuse. La phase organique est alors lavée à trois reprises avec de l'eau Milli-Q pour éliminer les sels résiduels. Finalement, après séchage sur MgSO₄, la phase organique est évaporée à l'évaporateur rotatif, donnant le peptoïde sous la forme d'une poudre orange.

La purification des peptoïdes est réalisée par colonne de chromatographie dont la phase stationnaire est constituée de silice. L'éluant est un mélange DCM/MeOH en diverses proportions selon le peptoïde purifié (voir détails ci-dessous – **Tableau 2**).

1.2. Peptoïdes synthétisés

Les peptoïdes synthétisés ainsi que leur rendement, leur méthode de clivage et leurs conditions de purification sont repris dans le **Tableau 2**. Tous les peptoïdes ont été caractérisés avant et après purification par spectrométrie de masse (voir partie **Résultats et discussion**).

Séquence du peptoïde	Rendement après purification	Méthode de récupération	Proportions DCM:MeOH pour la purification sur colonne
NspeNazoNspe	23%	Précipitation (Eau)	95 :5
NazoNspeNspe	18%	Précipitation (Eau)	97 :3
NspeNspeNazo	49%	Extraction liquide-liquide (Acétate d'éthyle)	95 :5
NazoNspeNazo	68%	Extraction liquide-liquide (Acétate d'éthyle)	97 :3
NspeNazoNspeNspeNazoNspe	65%	Extraction liquide-liquide (Acétate d'éthyle)	96 :4
NspeNazoNspeNazoNspeNazo	73%	Extraction liquide-liquide (Acétate d'éthyle)	96 :4
NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe	52%	Extraction liquide-liquide (Acétate d'éthyle)	97 :3

Tableau 2. Tableau synthétique reprenant les peptoïdes synthétisés, le rendement de la synthèse, la méthode de récupération et les conditions de purification.

2. Photochimie

Deux types de manipulations ont été réalisées pour les études photochimiques de ce travail : sous lampe solaire (Arimed B6 – voir point **3** de la **Partie expérimentale**) et à des longueurs d'onde définies

pour mesurer les paramètres décrits dans ce point. Le spectre d'émission de la lampe solaire Arimed B6 et sa comparaison avec le spectre d'irradiance solaire spectrale sont montrés sur la **Figure 30**.

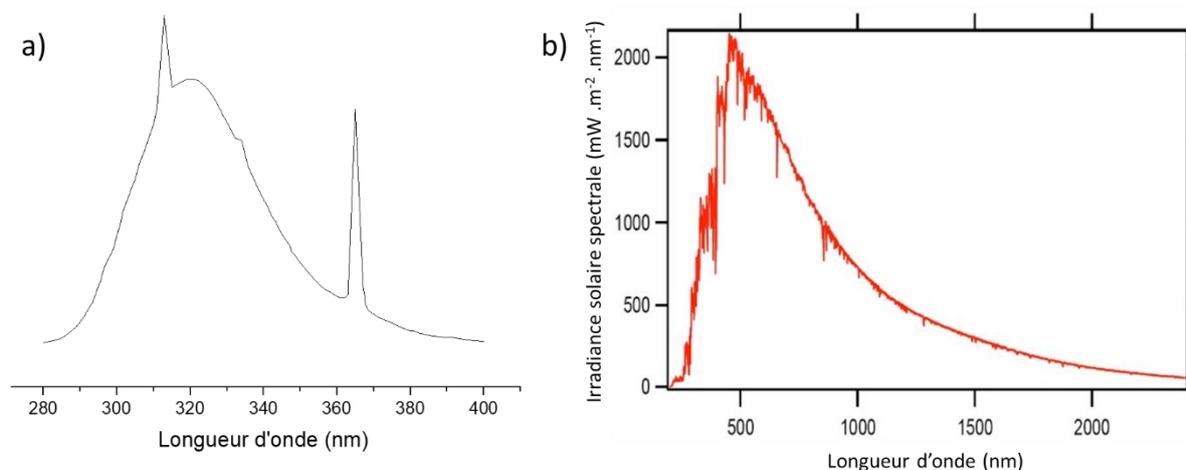


Figure 30. Comparaison entre a) le spectre d'émission de la lampe Arimed B6 et b) le spectre d'irradiance solaire spectrale [59].

Les mesures décrites dans cette partie ont été réalisées à l'Université de Strasbourg dans le laboratoire de Nanochimie du Prof. Paolo Samorì avec l'aide du Dr Agostino Galanti. Tous les spectres d'absorption sont enregistrés à température ambiante sur un spectrophotomètre Jasco V650. Les cuvettes utilisées sont en quartz Suprasil (Hellma ; chemin optique : 1cm). Les solutions des différents peptoides ont été préparées dans le noir en utilisant du méthanol (grade spectroscopique) comme solvant.

2.1. Coefficients d'extinction molaire

Les coefficients d'extinction molaire, reflétant la capacité d'une solution à absorber la lumière à une longueur d'onde donnée, ont été déterminés en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon C l \quad (\text{Eq. 1})$$

où A est l'absorbance, ε le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), C la concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et l la longueur du chemin optique (cm).

Pour déterminer les ε , des spectres d'absorption sont enregistrés pour des solutions du même peptotide à différentes concentrations. L'absorbance au maximum – λ_{max} - est portée en graphique en fonction de la concentration, donnant une droite dont la pente correspond à ε .

2.2. Réactions de photoisomérisation « Photoswitch »

Les solutions de peptoïdes sont placées sous agitation magnétique et sont irradiées à l'aide de LEDs couplées à des fibres optiques (ThorLabs) présentant les longueurs d'onde suivantes, $\lambda = 365$ nm et $\lambda = 455$ nm, permettant la conversion d'un isomère à l'autre, tel qu'illustré sur la **Figure 31**.

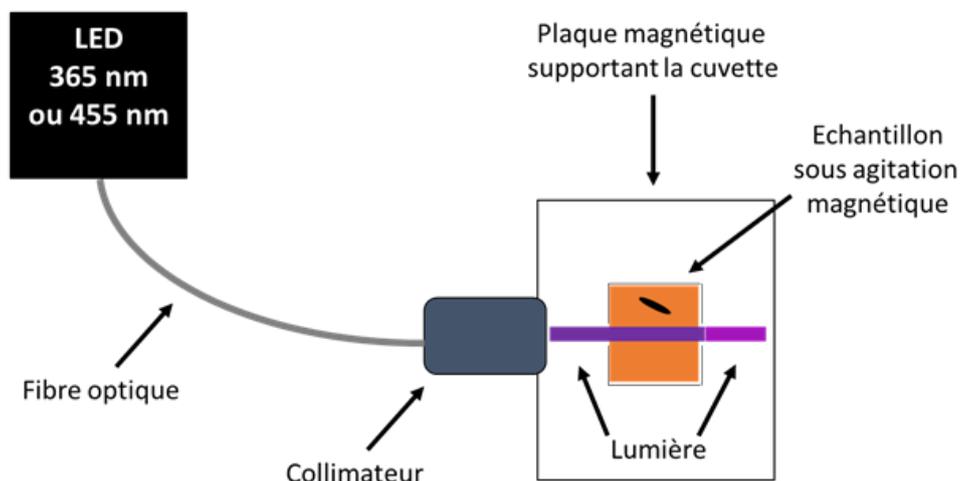


Figure 31. Dispositif utilisé pour irradier les peptoïdes. Le passage de l'isomère trans à l'isomère cis est réalisé au moyen d'une lumière UV à $\lambda = 365$ nm et l'isomérisation inverse est réalisée par une lumière visible dont $\lambda = 455$ nm.

L'irradiance des LEDs est réglée à $2,7 \text{ mW.cm}^{-2}$. Des spectres d'absorption sont enregistrés à différents temps d'irradiation.

2.3. Cycles de dégradation

Les solutions de peptoïdes subissent des cycles d'irradiation UV (365 nm) – visible (455 nm) à 10 reprises à l'aide des LEDs (5 mW.cm^{-2} , 8 min d'irradiation) et un spectre d'absorption est enregistré après chaque irradiation.

2.4. Cinétiques de rétro-isomérisation

Les mesures des constantes de vitesse (k) pour l'isomérisation inverse $Z \rightarrow E$ sont réalisées à l'aide d'un dispositif « home-made » (**Figure 32**) permettant d'irradier l'échantillon au sein même de la source du spectrophotomètre et de contrôler la température du système.

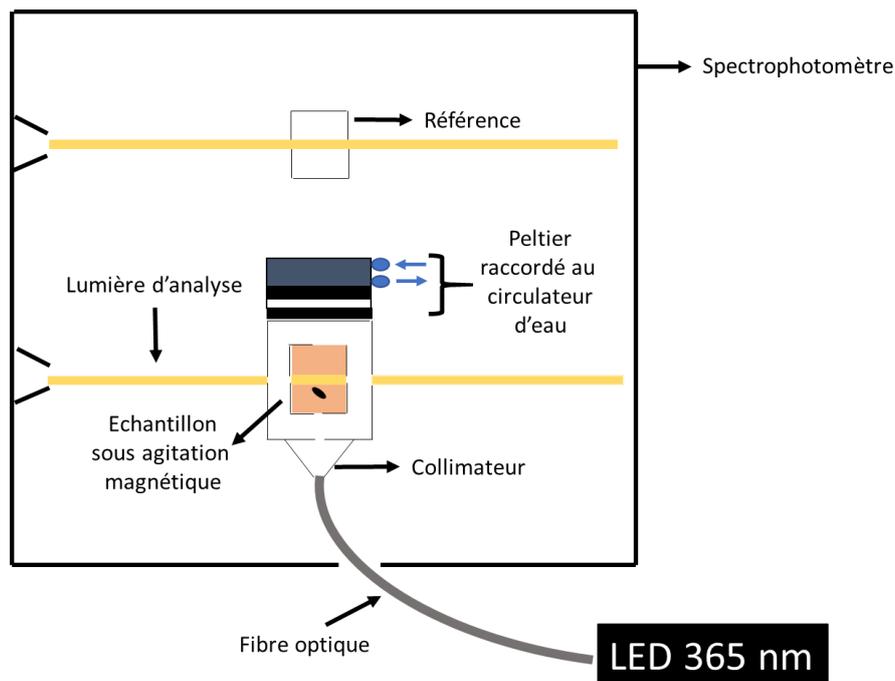


Figure 32. Dispositif expérimental home-made utilisé pour mesurer les constantes cinétiques de l'isomérisation inverse Z -> E. L'irradiation en source est permise par la LED UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) et la thermalisation du système est assurée par une cellule Peltier (effet thermoélectrique).

L'absorbance au maximum (bande de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ de l'azobenzène) est enregistrée au cours du temps. Au début de l'acquisition, la LED est allumée, et l'absorbance décroît jusqu'à atteindre un plateau, ce qui signifie que l'état photostationnaire (PSS) est atteint. La LED est alors éteinte (ce moment correspond au temps $t = 0$) et l'absorbance au maximum augmente progressivement au cours du temps. Après quelques heures, la mesure est arrêtée et, puisqu'il s'agit d'une cinétique de premier ordre, la courbe obtenue est fittée avec une exponentielle de la forme [44]:

$$y = y_0 + Ae^{kx} \quad (\text{Eq. 2})$$

La constante de vitesse (k dans l'Eq. 2) peut alors être extraite. La mesure est répétée à différentes températures pour pouvoir extraire l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhénius (Eq. 3) en portant en graphique $\ln k$ en fonction de $1/T$:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. 3})$$

où k est la constante de vitesse (s^{-1}), A le facteur pré-exponentiel (s^{-1}), E_a l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

2.5. Rendements quantiques de photoisomérisation [60]

2.5.1. Détermination du rendement quantique (Φ)

Le rendement quantique de photoisomérisation (Φ) est défini comme le rapport entre le nombre de molécules de réactifs (R – isomère trans) subissant une réaction d'isomérisation et le nombre de photons absorbés (q_{ab}) par unité de temps, ce qui se traduit par l'équation :

$$\Phi = - \frac{dn(R)/dt}{q_{ab}} \quad (\text{Eq. 4})$$

Il est donc possible de déterminer Φ en enregistrant la variation de concentration de R en fonction du temps d'irradiation avec une lumière (presque) monochromatique et en intégrant l'équation différentielle. Le flux de photons absorbés q_{ab} est une fraction du flux de photons incidents q_{in} , ce dernier dépendant de la source d'irradiation. En supposant que la radiation est absorbée seulement par l'espèce R, la relation entre q_{ab} et q_{in} est la loi de Beer-Lambert :

$$q_{ab} = q_{in} (1 - 10^{-A}) \quad (\text{Eq. 5})$$

où A est l'absorbance (voir **Eq. 1**).

En combinant les **Eq. 1,4** et **5**, on obtient :

$$\frac{-dn(R)}{dt} = \Phi q_{in} (1 - 10^{-(\epsilon [R]l)}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Cependant, comme la concentration en réactif diminue avec le temps d'irradiation, le flux de photons absorbés change également, rendant l'intégration exacte de l'**Eq. 6** impossible. Il faut donc travailler dans des conditions permettant de trouver une solution approximée. La méthode utilisée ici est appelée « méthode de la pente initiale » et elle consiste à enregistrer la réaction à de faibles taux de conversion (< 10%). Grâce à celle-ci, la variation de l'absorbance à la longueur d'onde d'irradiation est faible et presque linéaire et la fraction de lumière absorbée à chaque étape d'irradiation $(f_{ab})_n$ peut être déterminée par l'équation :

$$(f_{ab})_n = \frac{q_{ab}}{q_{in}} = \frac{(1 - 10^{-A_0}) + (1 - 10^{-A_t})}{2} \quad (\text{Eq. 7})$$

où A_0 et A_t correspondent à l'absorbance (à la longueur d'onde d'irradiation) au temps 0 et au temps t, respectivement. De plus, comme la quantité d'isomères cis produite pendant ce temps est faible, son absorbance peut être négligée étant donné $\epsilon_{cis} \ll \epsilon_{trans}$

Avec ces approximations et en supposant que seul l'isomère trans est présent au début de la réaction, on obtient :

$$\Phi \approx ([R]_0 - [R]_t) \frac{V}{q_{in} t} \frac{1}{(f_{ab})_n} \quad (\text{Eq. 8})$$

où V est le volume de la solution (L), q_{in} le flux de photons incidents ($\text{Einstein} \cdot \text{min}^{-1}$), t le temps d'irradiation (min), $[R]_0$ et $[R]_t$ les concentrations en isomère trans (M) au temps 0 et au temps t (déterminées à partir de l'Eq 1).

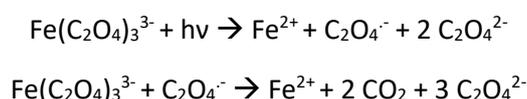
En pratique, pour chaque peptoïde, une solution de concentration connue est préparée. Pour le rendement quantique ϕ à 365 nm, des mesures de l'absorbance au maximum sont enregistrées après 0, 2, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 s d'irradiation ($\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$). Pour ϕ à 455 nm, lorsque le PSS est atteint, les mesures d'absorbance au maximum sont enregistrées après 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 et 60 s ($\lambda_{irr} = 455 \text{ nm}$). Les ϕ sont déterminés à ces différents temps d'irradiation et une moyenne est ensuite réalisée.

En raison des approximations effectuées, l'erreur sur ϕ est estimée à 10 % [61].

2.5.2. Actinomètre ferrioxalate de potassium

La seule inconnue de l'Eq. 8 est le flux de photons incidents, q_{in} . Il est possible de le déterminer par actinométrie. Cela est réalisé à partir d'un actinomètre chimique, c'est-à-dire un composé de référence qui subit une réaction photochimique dont le rendement quantique est connu. On peut obtenir q_{in} en mesurant la variation de concentration après différents temps d'irradiation. Dans ce mémoire, le standard utilisé est le ferrioxalate de potassium car il présente une bonne fiabilité dans les longueurs d'onde utilisées (250-500 nm) pour mesurer les ϕ des réactions $E \rightarrow Z$ et $Z \rightarrow E$ des azobenzènes portés par les peptoïdes [62].

Cet actinomètre est basé sur la photoréduction du $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en suivant les réactions :



2 moles d'ions Fe^{2+} sont produites à partir d'une mole de réactif. La réaction est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible en ajoutant un tampon 1,10-phénantroline après irradiation pour mesurer la formation du complexe coloré $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ($\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$, $\epsilon = 11100 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

En pratique, 2,5 ml de $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,15 M dans 0,05 M H_2SO_4) sont ajoutés dans quatre cuvettes. Les quatre cuvettes sont irradiées pendant des temps différents (0, 5, 10, 15 s). Des spectres

d'absorption sont enregistrés. 0,417 ml de tampon 1,10-phénantroline 0,1% et CH₃COONa 0,15 M dans H₂SO₄ 0,5 M sont ensuite ajoutés dans chaque cuvette et, après 1h30, des spectres d'absorption sont à nouveau enregistrés. La différence d'absorbance à 510 nm (ΔA_{510}) permet de déterminer q_{in} :

$$q_{in} = \frac{\Delta A_{510}}{\Delta t} \frac{V}{l \varepsilon_{510 \text{ nm}} \Phi} \quad (\text{Eq. 9})$$

où Δt est le temps d'irradiation (min), V le volume final de la solution (L), l la longueur du chemin optique (cm), $\varepsilon_{510 \text{ nm}}$ le coefficient d'extinction molaire du complexe Fe(phen)₃²⁺ (11100 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et Φ le rendement quantique à la longueur d'onde d'irradiation ($\Phi_{365 \text{ nm}} = 1,21$ et $\Phi_{455 \text{ nm}} = 1,12$).

Cette procédure est appliquée pour les deux LEDs ($\lambda = 365 \text{ nm}$ et $\lambda = 455 \text{ nm}$).

3. Spectrométrie de masse

3.1. Caractérisation des peptoïdes synthétisés

Les peptoïdes synthétisés ont tous été caractérisés par spectrométrie de masse en mode positif. Le spectromètre de masse utilisé est le Waters QToF API-US (Waters) possédant une source ElectroSpray (ESI – ElectroSpray Ionization).

Pour les analyses, une solution de 1 mg.ml⁻¹ est préparée dans le MeOH et est diluée 1000x dans ce solvant. Les solutions d'analytes sont introduites par injection directe à un débit de 5 à 10 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ avec un potentiel sur le capillaire de 3,1 kV, une température en source de 80 °C et une température de désolvatation de 120 °C. Concernant le potentiel appliqué sur le cône (CV- Cone Voltage), il varie de 20 à 40 V en fonction du composé étudié pour limiter les fragmentations en source.

3.2. HPLC-MS

Les analyses HPLC-MS ont été réalisées avant et après différents temps d'irradiation sous la lampe solaire Arimed B6 à l'aide d'une HPLC (colonne C₁₈ – Agilent Eclipse Plus – taille des billes : 3,5 μm – dimensions colonne : 4,6x100 mm) couplée au spectromètre de masse Waters QToF API-US. Pour chaque peptoïde, 2 μl d'une solution préalablement préparée (50 μl d'une solution initiale de 1 mg.ml⁻¹ dans MeOH ajoutés à 800 μl de ce solvant) sont déposés sur la colonne (injection). Le flux de l'HPLC de 1 ml.min⁻¹ est splitté grâce à un système « en T » avant injection dans le spectromètre de masse (flux entrant : 250 $\mu\text{l}.\text{min}^{-1}$).

Les conditions initiales de l'analyse sont 95 :5 H₂O Milli-Q (0,1% CH₃COOH) / acétonitrile (ACN), à 20°C. Durant l'analyse, un gradient linéaire est programmé pour atteindre 100% d'ACN en 30 min.

4. Produits utilisés

Tous les réactifs et solvants utilisés pour cette étude sont repris dans le **Tableau 3**.

Partie synthèse/clivage/purification			
Réactifs	Fournisseurs	Réactifs	Fournisseurs
Résine Rink Amide	Merck	Acide bromoacétique	Alfa Aesar
4-méthylpiperidine	Alfa Aesar	(S)-1-phényléthylamine	Apollo Scientific
N,N'-diisopropylcarbodiimide	Chem-Impex	4-aminoazobenzène	Tokyo Chemical Industry
Acide trifluoroacétique	Apollo Scientific	Carbonate de sodium anhydre	Chem-Lab
Gel de silice 60 (0,063-0,200 nm)	Merck	/	/
Solvants	Fournisseurs	Solvants	Fournisseurs
1-méthyl-2-pyrrolidone	VWR Chemicals	Méthanol	VWR Chemicals
Dichlorométhane	VWR Chemicals	Acétate d'éthyle	VWR Chemicals
Eau Milli-Q	Purifiée par générateur PureLab Flex 2		
Partie photochimie			
Réactifs	Fournisseurs	Réactifs	Fournisseurs
Trioxalatoferate (III) de potassium	Alfa Aesar	1,10-Phénantroline	Alfa Aesar
Solvants	Fournisseurs	Solvants	Fournisseurs
Méthanol Uvasol®	Merck	Acétonitrile Uvasol®	Merck
Partie spectrométrie de masse			
Solvants	Fournisseurs	Solvants	Fournisseurs
Méthanol HPLC	VWR Chemicals	Acétonitrile HPLC	VWR Chemicals
Acide formique	Chem-Lab	/	/
Eau Milli-Q	Purifiée par générateur PureLab Flex 2		

Tableau 3. Solvants et réactifs utilisés au cours de ce mémoire.

Résultats et discussion

Cette section sera divisée en trois parties. Premièrement, nous discuterons des peptoïdes choisis dans le contexte de ce travail, de leur méthode de synthèse ainsi que leur purification. Bien évidemment, il est impératif, pour réaliser des études complémentaires, de caractériser le plus complètement possible les produits obtenus. Pour ce faire, une caractérisation complète sera réalisée par spectrométrie de masse et par spectrométrie de masse en tandem. La deuxième partie traitera de la caractérisation photochimique des peptoïdes purifiés. Nous discuterons dans cette partie des spectres d'absorption expérimentaux de ces peptoïdes ainsi que de leur comparaison avec des spectres théoriques modélisés par Sébastien Hoyas, doctorant FRIA. L'obtention de différentes propriétés photophysiques telles que les coefficients d'extinction molaire ou encore divers paramètres (temps de demi-vie, énergie d'activation, rendement quantique de photoisomérisation et cyclabilité) sera discutée. Ces données sont nécessaires à la caractérisation d'un système MOST (MOlecular Solar Thermal systems). Enfin, la troisième et dernière partie sera consacrée à la caractérisation de l'état photostationnaire des échantillons par HPLC-MS après irradiation UV-Visible des solutions de peptoïdes.

1. Synthèse et purification des peptoïdes

Comme mentionné dans le **Tableau 2** de la **Partie expérimentale**, sept peptoïdes de séquences différentes ont été synthétisés sur support solide tel que proposé par le protocole de Zuckermann *et al.* adapté à nos chaînes latérales [51]. Les optimisations apportées dans le contexte de ce travail ont été développées en détail au point **1.1** de la **Partie expérimentale** de ce travail.

1.1. NspeNazoNspe

La première séquence synthétisée correspond à NspeNazoNspe (**Figure 33**) car c'est l'un des rares peptoïdes pour lequel des données expérimentales sont disponibles (voir point **4.4.** de l'**Introduction**), permettant ainsi une comparaison à la littérature. De plus, sa structure simple semble être un bon point de départ pour l'étude de l'influence du squelette peptoïdique sur l'azobenzène. Enfin, l'utilisation de 3 unités permet de minimiser la masse moléculaire du composé, ce qui est requis pour un système MOST. Ce peptoïde a été synthétisé à température ambiante (T.A.), conformément au protocole décrit précédemment. Pour incorporer la chaîne latérale azobenzène, le temps de réaction a dû être augmenté à 16 h (au lieu de 10 min pour le groupement (S)-phényléthyle) en raison de la faible nucléophilie de l'amine aromatique correspondante, le 4-aminoazobenzène.

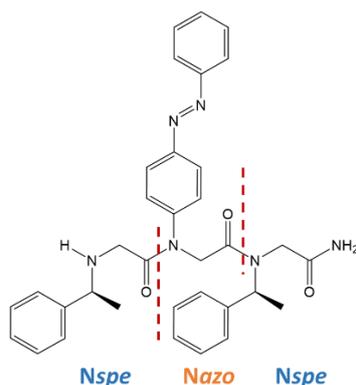


Figure 33. Structure primaire du peptôïde de séquence NspeNazoNspe.

Après clivage, purification par chromatographie et récupération du peptôïde sous forme d'une poudre orange, celui-ci a été caractérisé par spectrométrie de masse (**Figure 34**). Cette méthode d'analyse d'ions en phase gazeuse permet, via la mesure de leur rapport masse sur charge (m/z), d'avoir une information directe sur la composition de ces ions. La **Figure 34** reprend le spectre ESI-MS enregistré pour l'échantillon NspeNazoNspe avec, au sein de ce spectre, deux signaux intenses observables à m/z 577,3 et m/z 599,3. Sachant que le peptôïde NspeNazoNspe possède une masse molaire (M.W.) de 576,3 g/mol, nous pouvons très facilement attribuer ces deux signaux respectivement aux peptôïdes protonés ($[MH]^+$) et sodés ($[MNa]^+$). De plus, un troisième signal, moins intense, à m/z 615,3 peut facilement être identifié comme étant les peptôïdes potassés ($[MK]^+$). Ce résultat indique l'obtention du produit désiré dont il restera à valider la séquence. De plus, il semblerait que le peptôïde de 3 unités est bien l'espèce majoritaire et qu'aucune contamination par d'autres espèces (chaîne plus longues ou plus courtes) ne soit significativement présente.

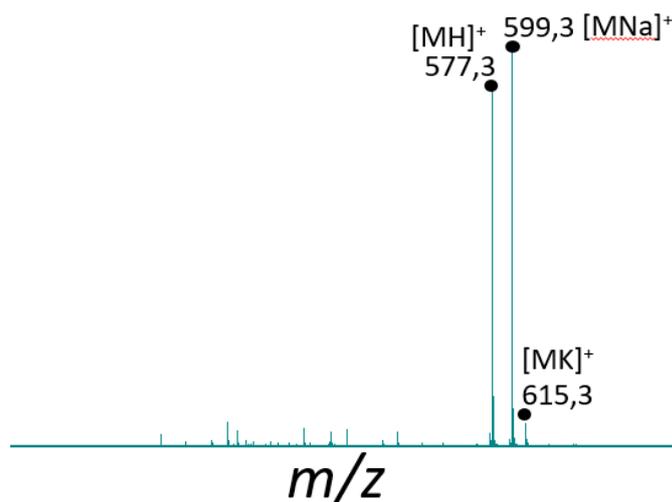


Figure 34. Spectre de masse ESI-MS du peptôïde NspeNazoNspe purifié. La présence de molécules protonées, sodées et potassées correspondant à ce peptôïde indique la réussite de sa synthèse.

Cependant, sur base de cette simple analyse en masse, il n'est pas possible de mettre en évidence la présence d'un éventuel isomère de position tel que NspeNspeNazo ou encore NazoNspeNspe car

tous trois apparaîtraient au même rapport masse sur charge dans le spectre. Il est donc nécessaire d'obtenir plus d'informations sur la structure primaire des ions présents, c'est-à-dire sur la connectivité de leurs atomes. Ceci est rendu possible par l'utilisation de la spectrométrie de masse en tandem (MSMS). La spectrométrie de masse en tandem est une technique analytique permettant d'isoler grâce à l'utilisation d'un premier analyseur en masse les ions possédant le m/z d'intérêt. Ces ions, une fois isolés, sont transférés et accélérés dans une cellule de collision pressurisée avec un gaz de collision (l'argon dans notre cas). Les collisions inélastiques induites entre les ions et le gaz de collision mènent à un transfert d'énergie cinétique translationnelle en énergie interne (vibrationnelle). Lorsque cette énergie interne dépasse un certain seuil, l'ion se fragmente : c'est le processus de CID (*Collision-Induced Dissociation*). Les fragmentations ainsi produites sont caractéristiques de la structure primaire des ions. Dans le cas précis qui nous intéresse, cette technique permet donc, sur base des ions fragments observés, de mettre en évidence la séquence des différentes unités peptidiques.

La fragmentation des peptoides est essentiellement dominée par des clivages au niveau de leurs liens amides : il est donc possible, en étudiant la différence de masse entre deux signaux consécutifs dans le spectre enregistré, de déterminer la séquence des unités peptidiques et ainsi confirmer ou infirmer la structure primaire [63]-[64].

De par leur similitude structurale, la nomenclature utilisée pour décrire les fragments des ions peptidiques est la même que celle utilisée pour les ions peptides. La fragmentation principale retrouvée chez les peptoides s'effectue entre le carbonyle et l'azote du lien amide (**Figure 35**), appelée fragmentation B/Y. Deux types de fragments sont alors obtenus et se différencient par l'extrémité du peptuide conservée intacte après la fragmentation : les fragments B possèdent l'extrémité N terminale intacte tandis que les fragments Y conservent l'extrémité C terminale [63]-[64].

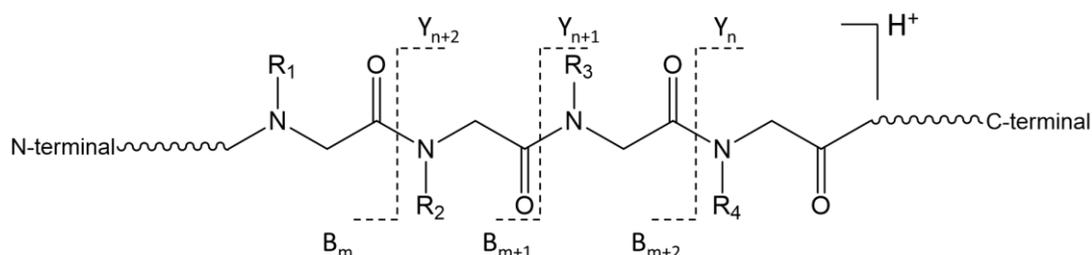


Figure 35. Fragmentation B/Y des peptoides protonés. Le clivage s'effectue entre l'azote et le carbonyle des différents liens amides.

Le mécanisme général de cette fragmentation est illustré sur la **Figure 36** et fait intervenir la théorie du proton mobile déjà bien établie pour la fragmentation des ions peptides. En effet, dans ce mécanisme, la première étape correspond à la migration du proton du site le plus basique de la molécule vers un atome d'azote d'un lien amide du squelette. À la suite de cette migration, le lien

amide se trouve affaibli et le caractère électrophile de l'atome de carbone du lien amide s'en voit augmenté, rendant ce dernier plus sensible aux attaques de groupements nucléophiles tel que l'oxygène du lien amide précédent (rendu plus nucléophile par délocalisation de la paire libre de l'azote). Suite à cette attaque nucléophile, une rupture de la chaîne principale est observée menant à la formation d'un intermédiaire nommé complexe ion-neutre (INC – Ion-Neutral Complex). A partir de ce complexe, deux types de fragments peuvent être créés : soit la charge est conservée par le composé cyclique donnant un fragment B (conservant l'extrémité N terminale intacte), soit un échange de proton a lieu entre le composé cyclique et le neutre pour donner le fragment Y. En effet, lors de cet échange, l'amine terminale du composé neutre capte un proton du fragment cyclique et se retrouve donc chargée pour donner l'ion fragment Y qui contient l'extrémité C terminale intacte [65].

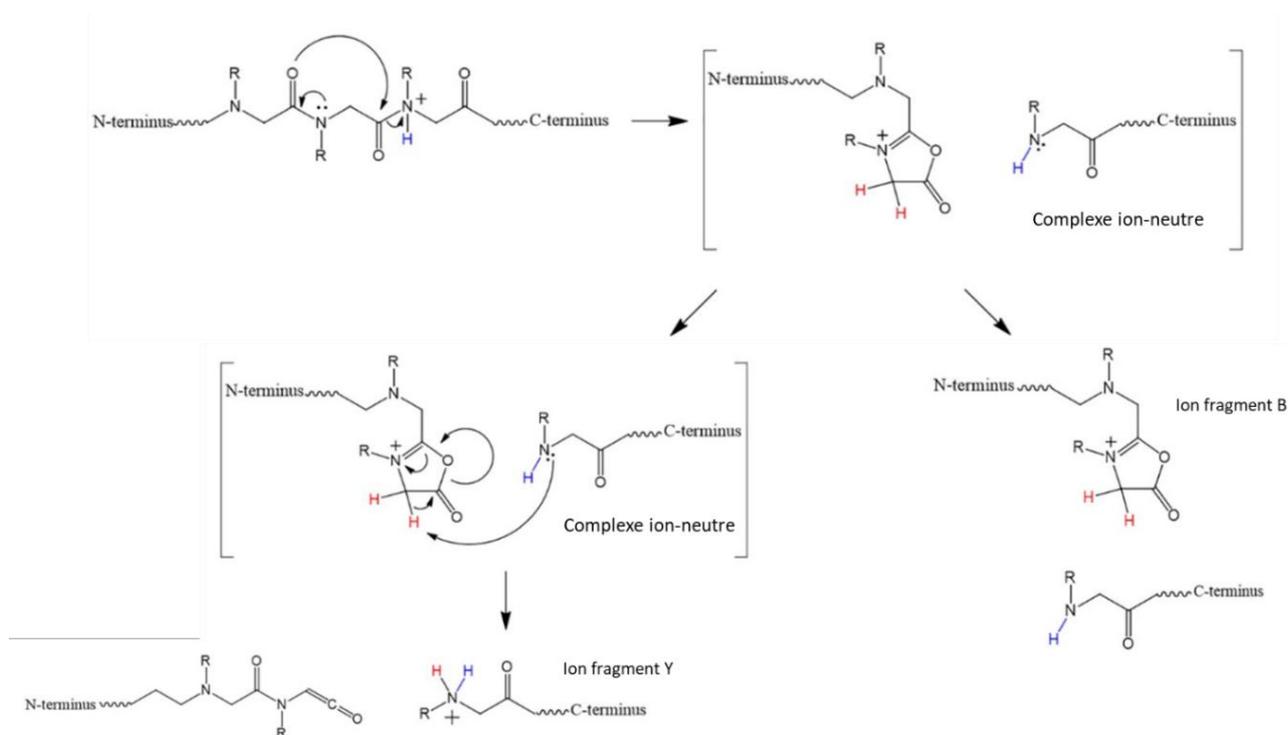


Figure 36. Mécanisme général pour la fragmentation B/Y des peptoides ($R =$ chaîne latérale). Passage par un intermédiaire réactionnel correspondant à un complexe ion-neutre [65].

Deux autres types de fragmentations typiques des peptoides peuvent également apparaître : les pertes de chaînes latérales (S)-phényléthyle (SCL – Side-Chain Loss) et les fragmentations A/Y, dont les mécanismes sont respectivement représentés en **Figure 37** et **Figure 38** [65]-[66].

Les SCL de groupements spe se produisent par un réarrangement concerté à partir du peptotide protoné au niveau de l'atome d'azote du lien amide. A la suite de la perte d'une molécule de styrène (104 unités de masse (uma)), il en résulte le peptotide chargé dépourvu d'une chaîne latérale [66].

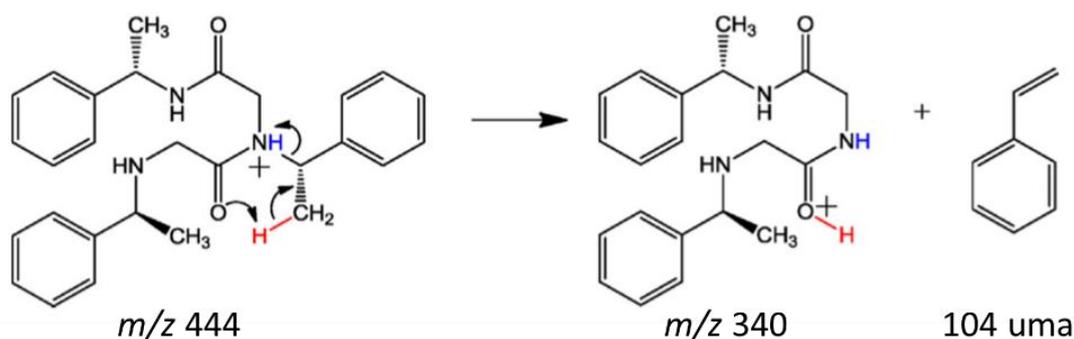


Figure 37. Exemple de mécanisme de SCL pour un peptide protoné de séquence NspeNspeNspe ($m/z\ 444$) menant à l'ion $m/z\ 340$ suite à la perte d'une molécule de styrène (104 uma). [66]

Quant aux fragmentations A/Y, suite à la protonation au niveau de l'atome d'azote d'un lien amide peptidique, il s'en suit un réarrangement initié du côté amine terminale (**Figure 38**). Ceci mène à la perte de monoxyde de carbone (CO) et à la formation d'un ion iminium, ainsi que le reste du peptide neutre. Cet iminium et le peptide tronqué se trouvent sous la forme d'un complexe intermédiaire nommé « Proton Bond Dimer » (PBD) dont le temps de vie est suffisamment long que pour permettre un éventuel transfert de proton entre l'iminium et le peptide neutre. Il en résulte soit la formation de l'iminium si celui-ci garde le proton (ion A), soit la formation d'un ion Y si le peptide capte le proton dans le PBD. L'intensité de ces fragments est tributaire de la différence d'affinités protoniques entre les deux constituants de ce PBD. Les fragmentations A/Y consécutives permettent, comme pour les fragmentations B/Y, la détermination de l'enchaînement des différentes unités peptidiques [65].

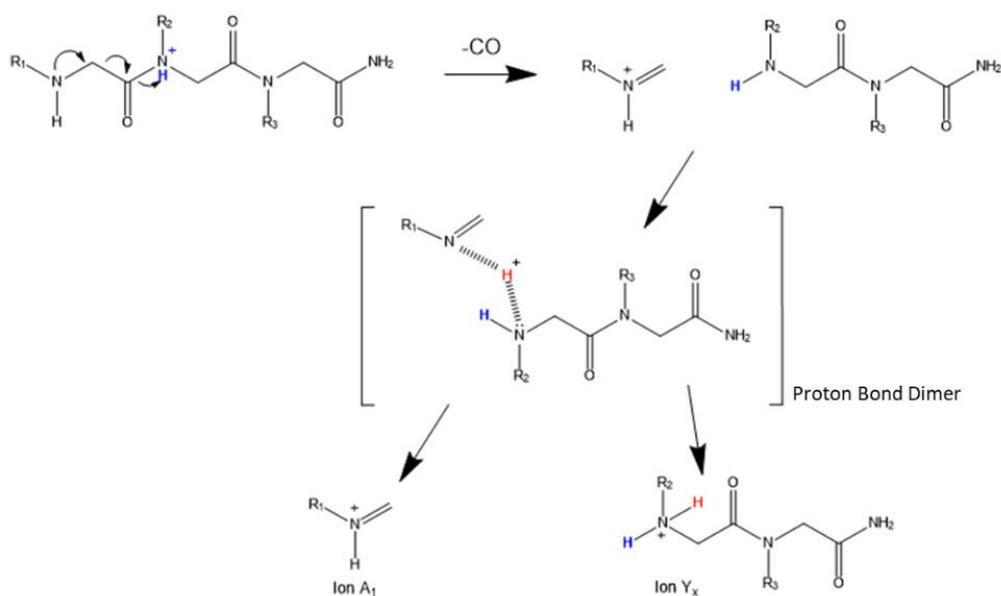


Figure 38. Mécanisme général pour la fragmentation A/Y dans les peptides. Passage par un intermédiaire « Proton Bond Dimer ». R = chaîne latérale [65].

Afin de vérifier que le peptoïde synthétisé correspond bien à la séquence désirée, le spectre MSMS des ions détectés à m/z 577 a été enregistré (**Figure 39**).

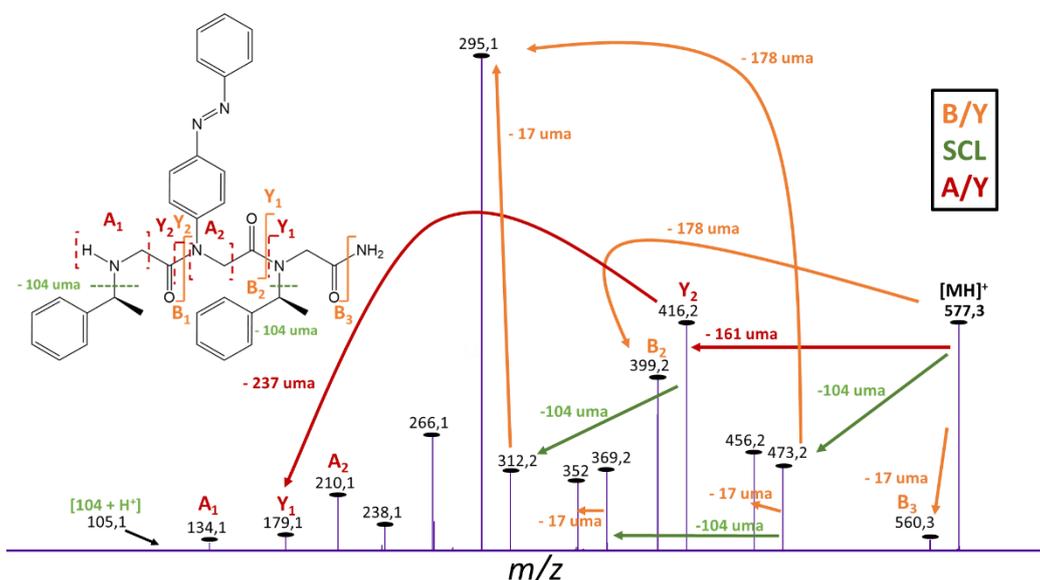


Figure 39. Spectre MSMS des ions à m/z 577,3 (Energie de collision (Ecol)= 17 eV). Les mécanismes de fragmentation sont indiqués par des flèches de couleur : orange pour une fragmentation B/Y, vert pour une SCL et rouge pour une fragmentation A/Y.

L'analyse détaillée des mécanismes de fragmentation est représentée en **Annexe 1**. Différentes paires de pics séparées par 17 uma sont visibles sur le spectre. Cette différence de 17 uma correspond à une perte d'ammoniac venant de l'extrémité C terminale par une fragmentation B/Y. La séquence des fragmentations A/Y consécutives (flèches rouges sur la **Figure 39**, mécanismes en **Annexe 1**), c'est à-dire le passage de m/z 577 à m/z 416 et puis à m/z 179, n'est possible que si la séquence du peptoïde correspond à *NspeNazoNspe*, comme désiré. En effet, cette succession de fragmentations correspond respectivement à la perte d'une unité *Nspe* (-161 uma) et d'une unité *Nazo* (-237 uma) au départ de l'extrémité N terminale (**Figure 40**). L'attribution de la plupart des pics fragments et la succession des fragments A/Y observée permettent de confirmer que la structure primaire du peptoïde analysé correspond bien à celle du peptoïde désiré.

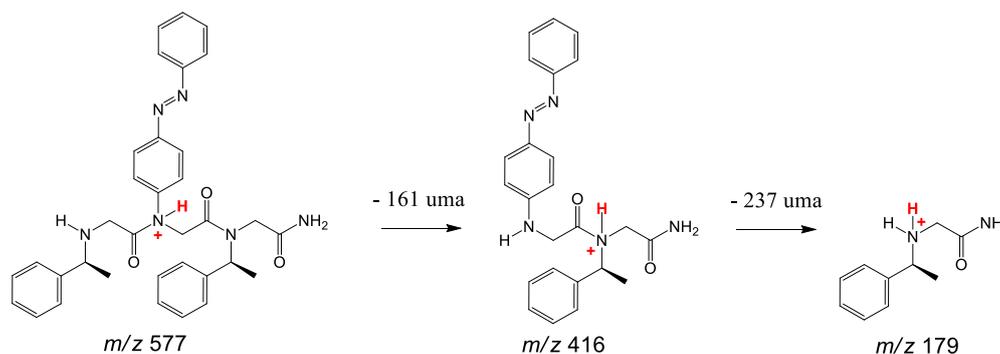


Figure 40. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour *NspeNazoNspe*.

1.2. NazoNspeNspe et NspeNspeNazo

La suite de la stratégie synthétique s'est naturellement dirigée vers les deux isomères du peptoïde précédent, *NspeNspeNazo* et *NazoNspeNspe*, dans le but d'étudier l'influence de la position du groupement azobenzène sur les propriétés photochimiques. Ces deux peptoïdes présentent des conditions de synthèse différentes. En effet, la séquence *NazoNspeNspe* (**Figure 41a**) n'a pas nécessité de modifications des conditions de synthèse vis-à-vis de son isomère étudié précédemment (T.A., 16 h de réaction pour incorporer l'azobenzène). Cependant, il a fallu mener une optimisation pour l'obtention de *NspeNspeNazo* (**Figure 41b**). Effectivement, lorsque la chaîne latérale azobenzène doit être disposée en position C terminale, c'est-à-dire comme premier monomère sur la résine, cette incorporation se fait très difficilement dans les conditions classiques. Cela est probablement dû à des problèmes stériques liés aux dimensions importantes à la fois de la résine et du groupement azobenzène. Dès lors, plusieurs paramètres ont été modifiés pour augmenter le taux de greffage de l'azobenzène à cette position, par exemple, le temps de réaction a été augmenté à 24 h (au lieu de 16 h), la concentration en 4-aminoazobenzène à 2 M (au lieu de 1,5 M) et la température du milieu réactionnel à 80 °C.

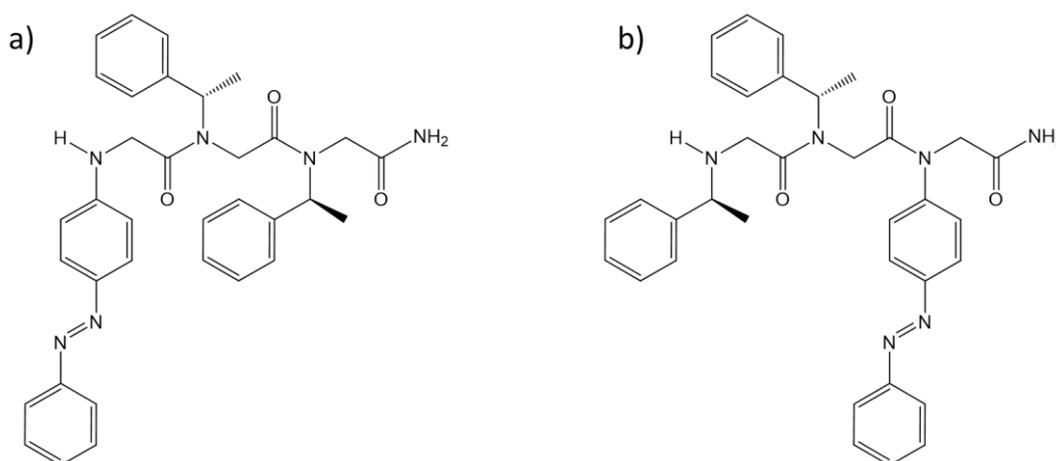


Figure 41. Structures primaires des peptoïdes de séquences a) *NazoNspeNspe* et b) *NspeNspeNazo*.

Les spectres de masse enregistrés pour les deux peptoïdes purifiés par chromatographie sont présentés à la **Figures 42** et montrent la présence des molécules protonées à m/z 577 pour les deux composés. Pour *NazoNspeNspe* les molécules sodées et potassées sont également présentes à m/z 599 et m/z 615 respectivement. Il est à noter que les pics intenses à m/z 185 et 347 présents sur le spectre de *NspeNspeNazo* viennent d'une contamination de la source du spectromètre au moment de l'enregistrement du spectre.

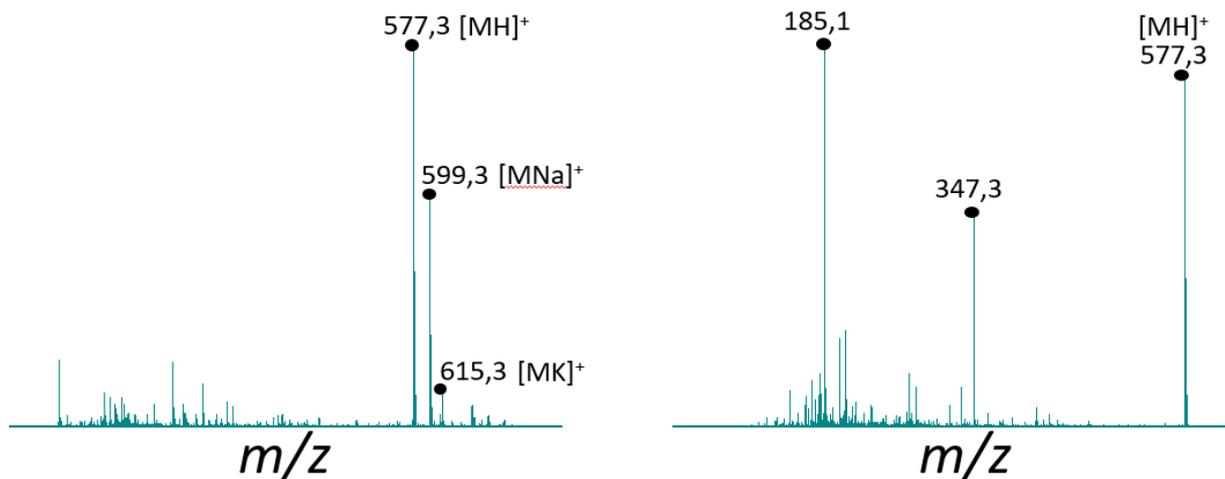
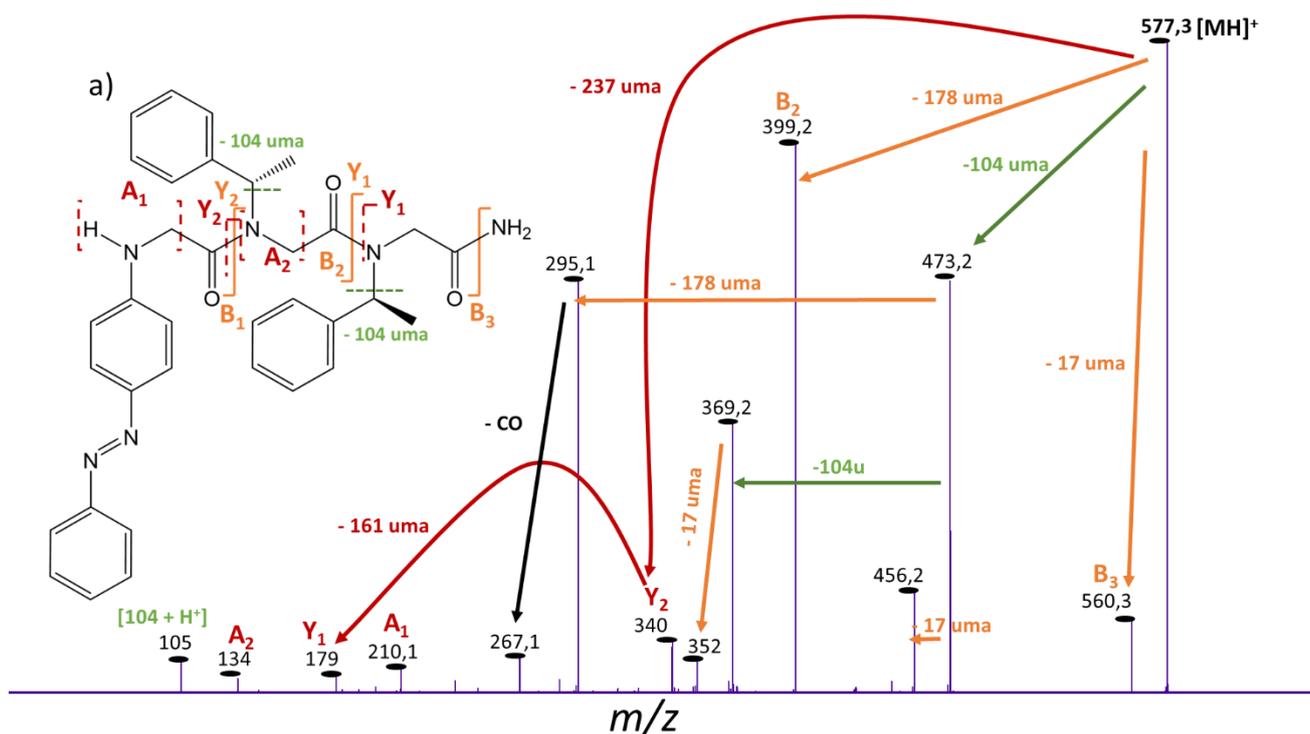


Figure 42. a) Spectre de masse du peptide NazoNspeNspe après purification et b) Spectre de masse associé à NspeNspeNazo après purification.

Comme précédemment, il est nécessaire de vérifier que les séquences des isomères synthétisés sont bien celles attendues. Pour ce faire des analyses MSMS ont été réalisées et sont reprises en **Figure 43**.



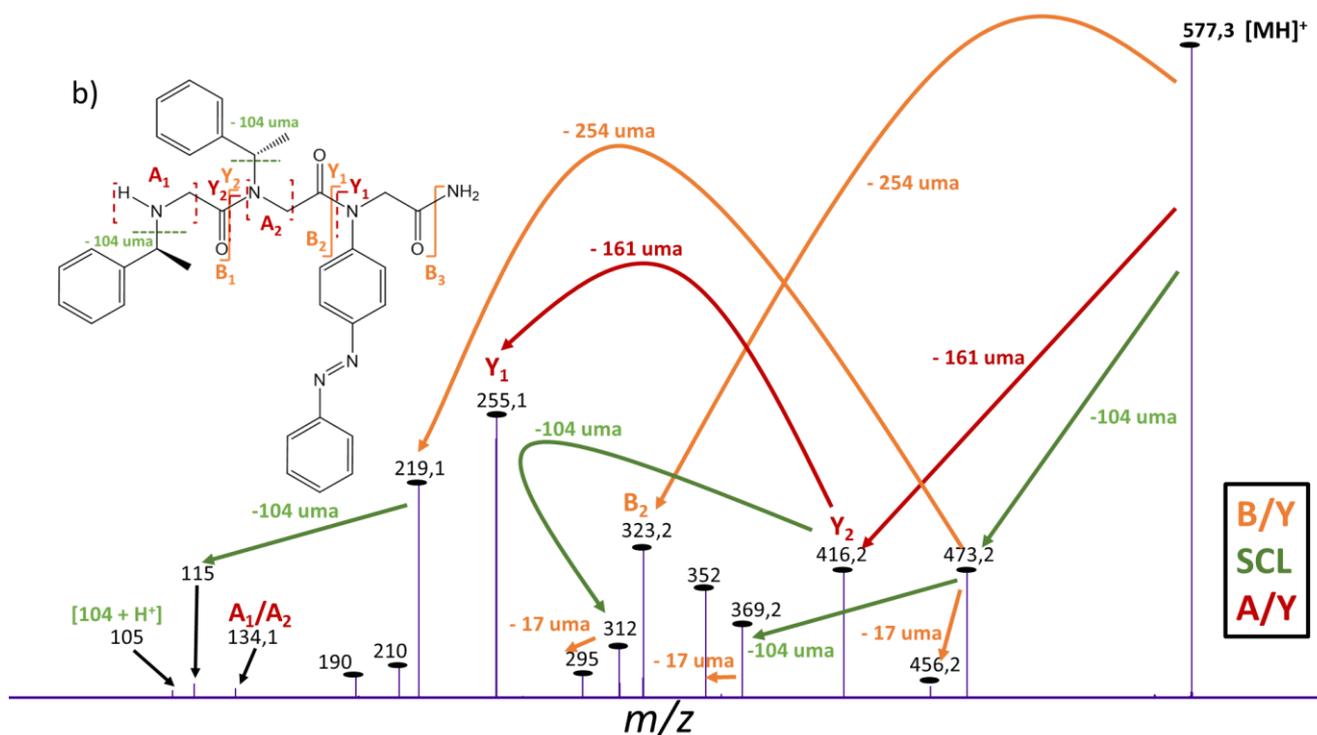


Figure 43. Spectres MSMS des ions m/z 577,3 (MH^+) pour a) *NazoNspeNspe* ($E_{col} = 15$ eV) et b) *NspeNspeNazo* ($E_{col} = 15$ eV). Les mécanismes de fragmentation sont indiqués par des flèches de couleur : orange pour une fragmentation B/Y, vert pour une SCL et rouge pour une fragmentation A/Y.

Ces spectres présentent évidemment des fragmentations similaires au peptotide précédent (**Figure 39**) telles que des pertes de la chaîne latérale spe par SCL (ions à m/z 473 et 369) ou encore les pertes de 17 unités de masse entre certaines paires d'ions par un mécanisme B/Y. Néanmoins, certaines fragmentations sont propres à chaque isomère et permettent donc de s'assurer que la séquence synthétisée est bien celle attendue. Pour *NazoNspeNspe* (**Figure 43a**), la séquence des fragmentations A/Y consécutives (flèches rouges) montre le bon enchaînement des unités peptidiques. Effectivement, la première fragmentation A/Y correspond à une perte de 237 uma à partir de l'extrémité N terminale, ce qui veut donc dire que cette unité perdue porte l'azobenzène comme chaîne latérale (**Figure 44**). D'ailleurs, l'ion Y_2 correspondant à m/z 340 n'est présent que sur le spectre de ce peptotide. La seconde fragmentation A/Y correspond à une perte de 161 uma, soit une unité avec la spe comme chaîne latérale, comme attendu. De plus, l'ion B_2 à m/z 399 provient d'une fragmentation B/Y libérant l'ion Y_1 complémentaire à m/z 179 dont la structure correspond à la dernière unité peptidique contenant l'extrémité C terminale avec la spe comme chaîne latérale. Les fragmentations pouvant être expliquées à partir de la structure désirée et l'enchaînement des fragmentations A/Y consécutives étant cohérent, l'isomère *NazoNspeNspe* synthétisé est donc celui attendu.

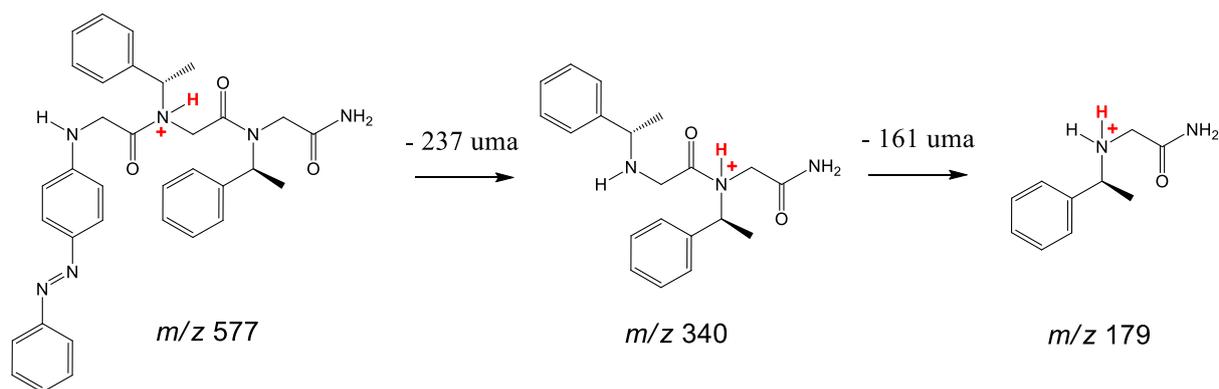


Figure 44. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour NazoNspeNspe.

Pour le dernier isomère, *NspeNspeNazo*, des fragmentations propres à cet isomère apparaissent également (Figure 43b). L'enchaînement des fragmentations A/Y étant la perte à deux reprises de 161 uma à partir de l'extrémité N terminale correspondant à deux unités peptidiques avec la spe comme chaîne latérale, cela confirme la formation du bon peptotide (Figure 45). L'ion Y_1 restant à m/z 255, unique à ce spectre et correspondant à la dernière unité peptidique avec l'extrémité C terminale et l'azobenzène comme chaîne latérale, confirme cette hypothèse. Cet ion Y_1 peut également provenir d'une fragmentation B/Y, dont le fragment B_2 complémentaire serait aussi unique à ce peptotide. Ce dernier est observé avec le pic à m/z 323. Les trois isomères ont donc été synthétisés conformément aux structures désirées.

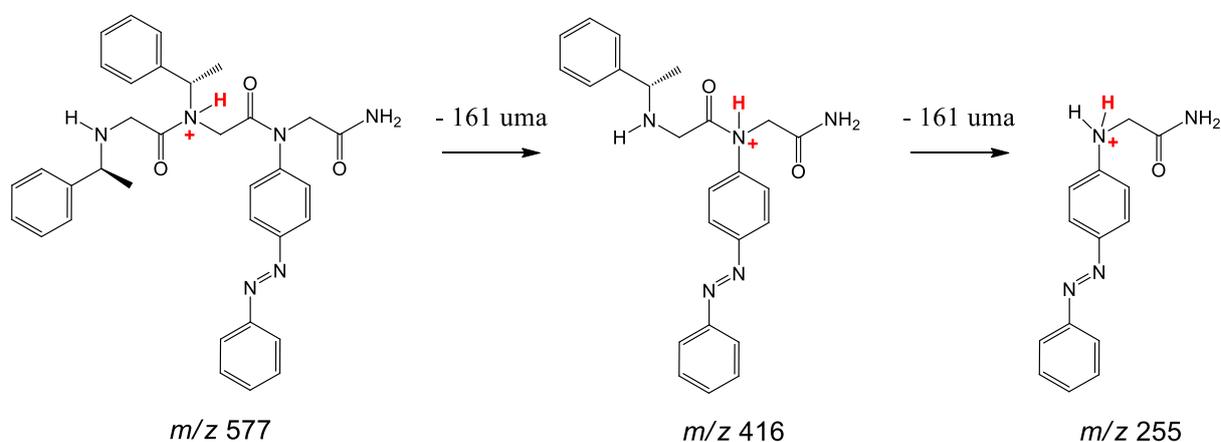


Figure 45. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour NspeNspeNazo.

1.3. NazoNspeNazo

L'idée de ce mémoire étant d'étudier si la structure peptidique peut influencer favorablement l'interaction entre azobenzènes, des peptitides contenant 2 à 3 azobenzènes ont également été synthétisés. D'abord, la séquence *NazoNspeNazo* (Figure 46) a été envisagée afin d'étudier si une éventuelle interaction pourra améliorer les propriétés MOST par rapport aux trimères contenant un seul azobenzène. Comme pour *NspeNspeNazo*, le peptotide *NazoNspeNazo* possède une chaîne

latérale azobenzène sur l'extrémité C terminale, ce qui nécessite d'utiliser les conditions de synthèse optimisées (24 h, solution 2 M, 80 °C).

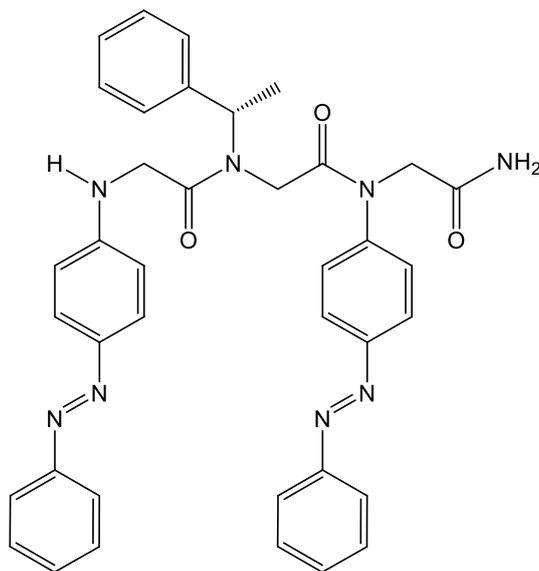


Figure 46. Structure primaire du peptïde de séquence NazoNspeNazo.

Après purification par chromatographie, le nouveau peptïde a été caractérisé par MS et MSMS. La **Figure 47** reprend le spectre de masse enregistré pour NazoNspeNazo et, comme attendu, il est possible d'observer les ions m/z 653 correspondant au peptïde protoné et les ions m/z 675 et m/z 691 correspondant aux molécules sodées et potassées respectivement.

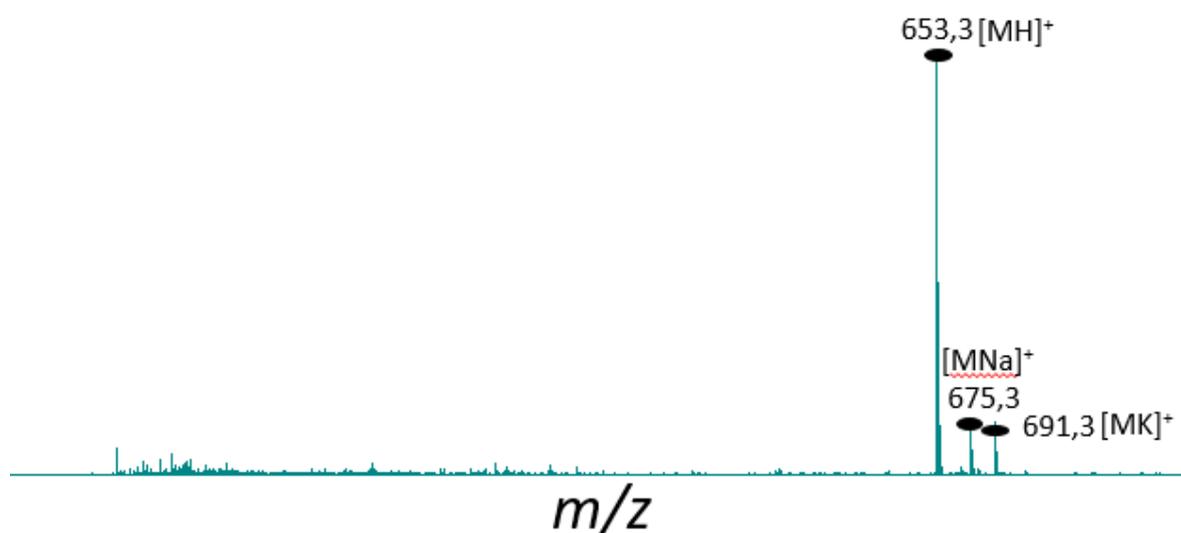


Figure 47. Spectre de masse après purification de la poudre orange correspondant à NazoNspeNazo, montrant la présence de celui-ci grâce aux ions à m/z 653, 675 et 691.

Le spectre MSMS des ions m/z 653 (MH^+) associés à notre molécule (**Figure 48**) permet de confirmer la structure primaire de notre peptïde, notamment grâce à la séquence des fragmentations A/Y.

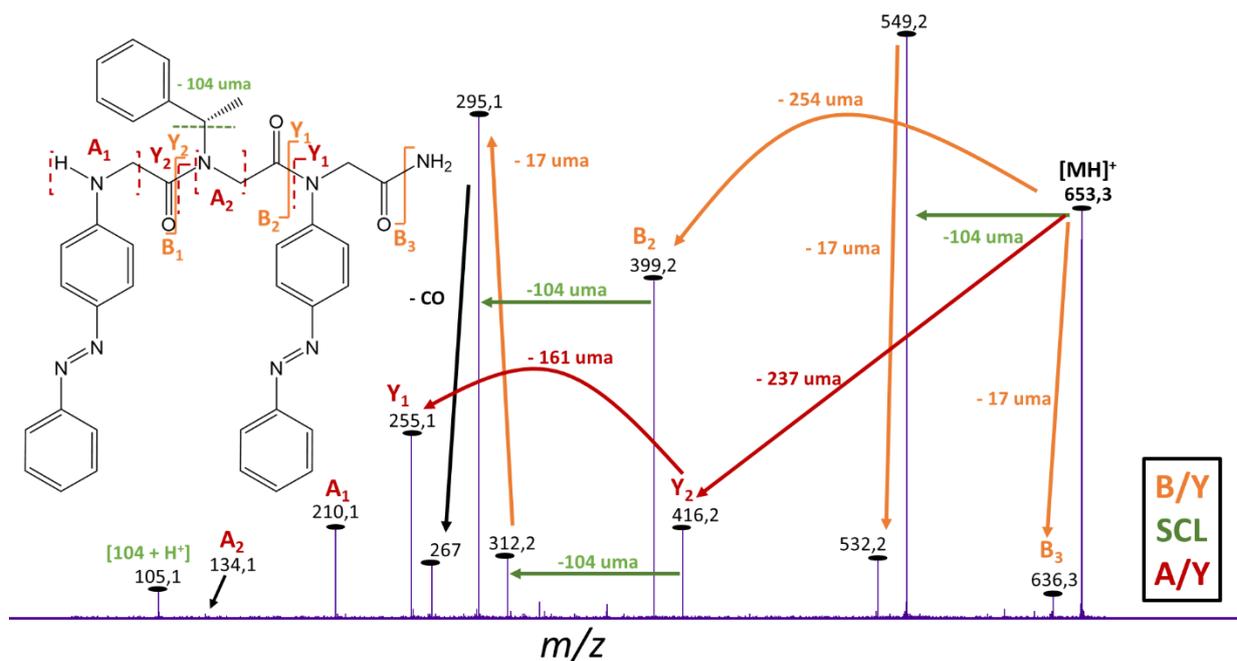


Figure 48. Spectre MSMS des ions m/z 653 (MH^+) associés au peptoïde de séquence *NazoNspeNazo* ($Ecol = 17$ eV).

En effet, une perte de 237 uma est d'abord observée, soit une unité peptidique possédant l'azobenzène en groupement latéral, suivie d'une perte de 161 uma, correspondant à la seconde unité peptidique avec la spe en chaîne latérale (Figure 49). Il reste donc l'ion Y_1 à m/z 255 qui, comme dans le cas de *NspeNspeNazo*, correspond à la dernière unité peptidique comprenant l'extrémité C terminale avec l'azobenzène comme chaîne latérale. Également, une seule perte de groupement spe est observée au départ de l'ion parent (m/z 653 \rightarrow m/z 549) contre deux pour les trois isomères précédents, signifiant qu'il n'y a qu'une seule chaîne latérale spe sur ce peptoïde.

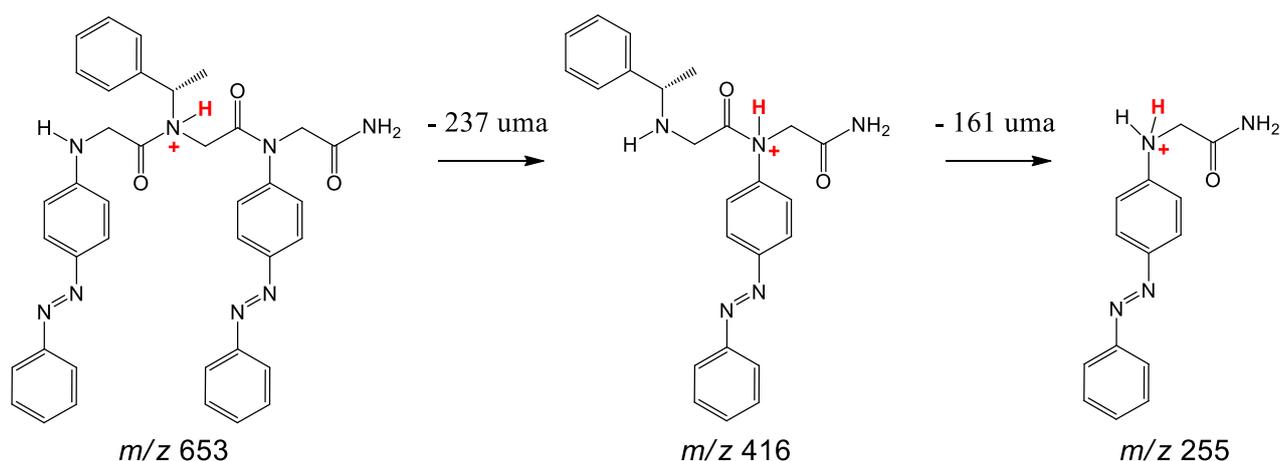


Figure 49. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour *NazoNspeNazo*.

1.4. NspeNazoNspeNspeNazoNspe

Sur base de la littérature, les peptoïdes possédant la (S)-phényléthyle comme chaîne latérale commencent à adopter une structure hélicoïdale en solution à partir de 5 unités monomères. Dès lors, des peptoïdes de 6 et 9 unités ont donc été envisagés pour étudier l'effet éventuel de cette hélice sur les propriétés photochimiques des azobenzènes [54]-[56]. L'hélice possède, selon la littérature, un pas de trois résidus par tour. Pour cette raison, les azobenzènes ont été placés dans un premier temps en positions i et $i+3$, donnant un peptoïde de séquence NspeNazoNspeNspeNazoNspe (**Figure 50a**). Il serait alors possible d'obtenir la superposition des azobenzènes au long de l'hélice, et favoriserait ainsi leur interaction (**Figure 50b**). Ce premier hexamère a été synthétisé à T.A. dans les conditions classiques d'incorporation de l'azobenzène (T.A., 16 h de réaction, 1,5 M en 4-aminoazobenzène).

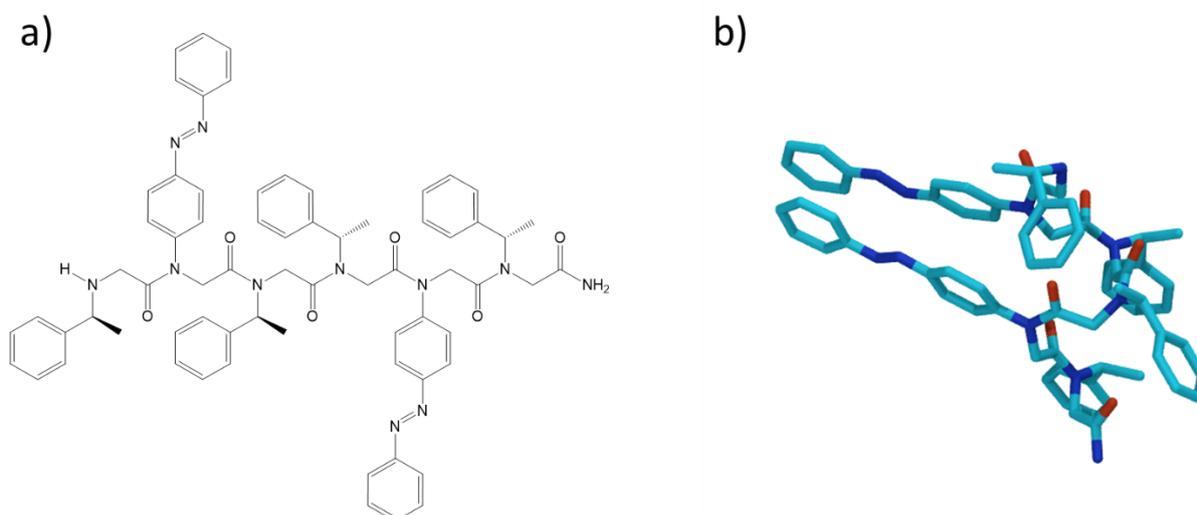


Figure 50. a) Structure primaire du peptoïde de séquence NspeNazoNspeNspeNazoNspe. b) Modélisation de l'hélice peptoïdique hypothétique permettant une superposition et une interaction entre les azobenzènes placés en positions i et $i+3$

Comme pour l'ensemble des échantillons, une analyse par spectrométrie de masse est réalisée après purification de l'échantillon. Le spectre enregistré est présenté à la **Figure 51**. Le peptoïde de séquence NspeNazoNspeNspeNazoNspe possède une masse molaire de $1135,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les molécules protonées doivent donc apparaître à m/z 1136,6 alors qu'il est également attendu d'observer des molécules sodées à m/z 1158,6. Les deux types d'ions habituellement observés sont bien détectés. Cependant, un signal intense est également mis en évidence à m/z 579.8. En réalité, sur base d'une analyse plus fine, nous pouvons très facilement confirmer que cet ion est une espèce doublement chargée signifiant que la masse de l'ion est de 1159,6 uma, correspondant au peptoïde à la fois protoné et sodé. Afin de confirmer la composition de l'ion, un modèle isotopique théorique a été simulé et une correspondance parfaite entre la théorie et l'expérience est observée, ceci permettant donc de confirmer la nature de l'ion (**Figure 51**).

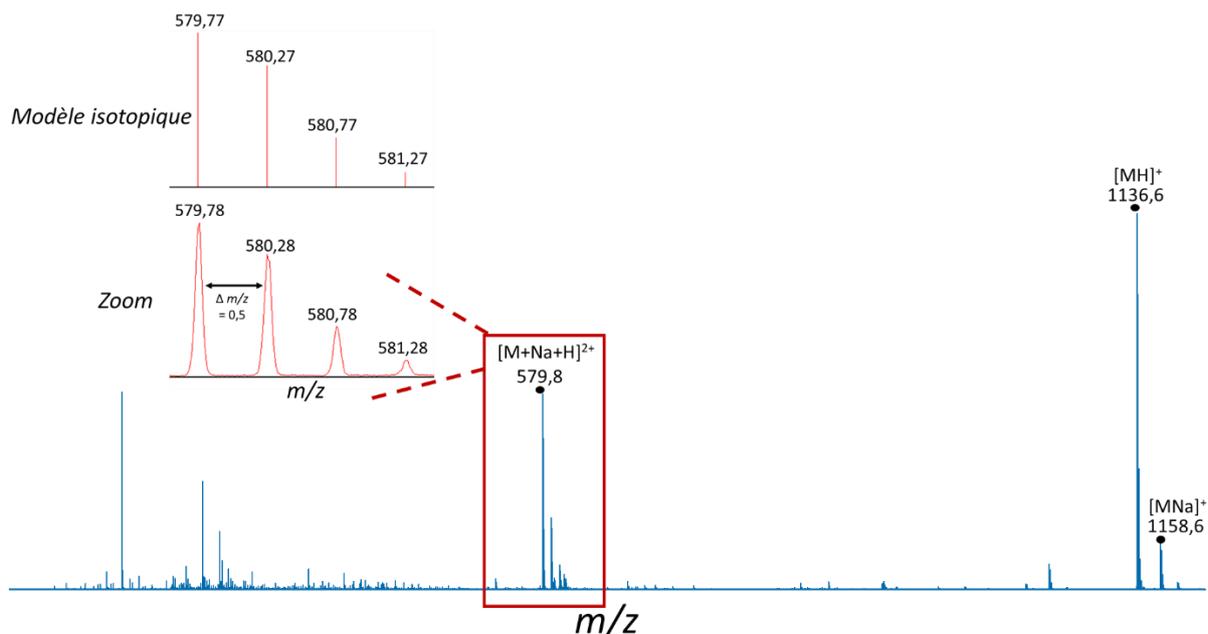


Figure 51. Spectre de masse après purification de *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*, montrant la présence de celui-ci grâce aux ions à m/z 1136, m/z 1158 et m/z 579. Le modèle isotopique théorique permet de confirmer la composition de l'ion doublement chargé à m/z 579.

La structure primaire du peptoïde protoné, à m/z 1136, a été confirmée par MSMS (**Figure 52**). Dans ce spectre, un très grand nombre de signaux fragments est observé. Cependant, pour plus de clarté, seules les fragmentations principales ont été mises en évidence.

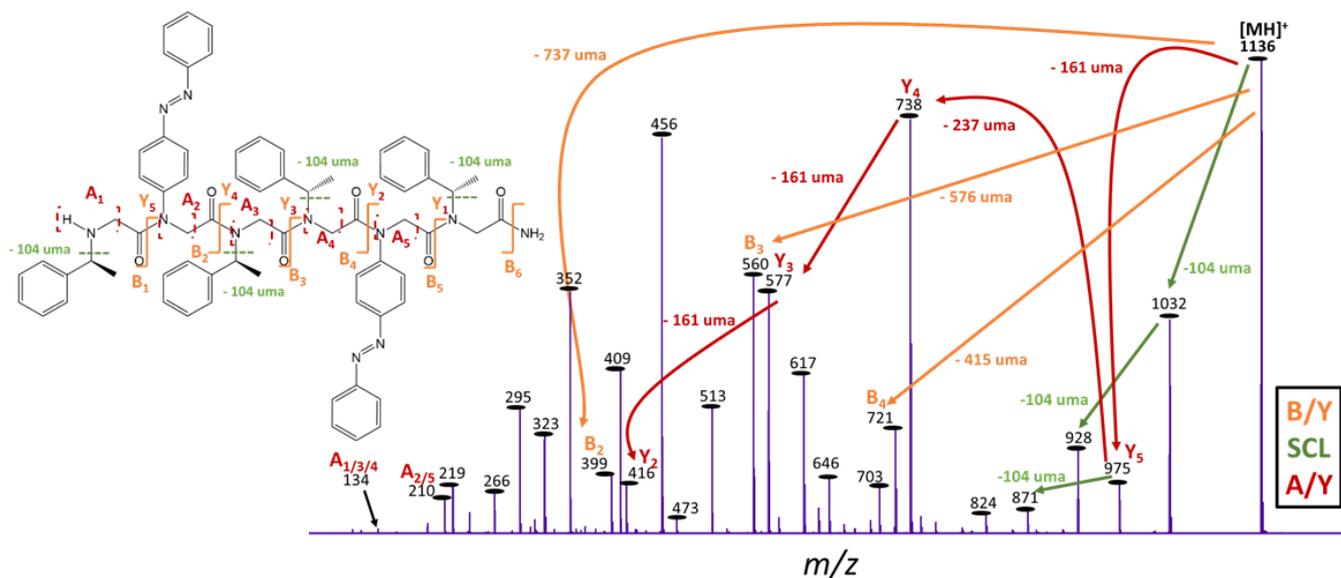


Figure 52. Spectre MSMS des ions m/z 1136 (MH^+) associés au peptoïde de séquence *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* (Ecol = 30 eV).

Comme précédemment, les fragmentations A/Y permettent de confirmer le bon enchaînement des unités peptoïdes avec, dans l'ordre, des pertes d'unités possédant en tant que chaîne latérale : la spe (-161 uma, Y_5), l'azobenzène (-237 uma, Y_4), la spe (-161 uma, Y_3), la spe (-161 uma, Y_2) (**Figure 53**). Les fragmentations B/Y établies à partir de la structure désirée sont également visibles sur le

spectre CID. Enfin, à partir de ces ions B, de nombreuses pertes de chaîne latérale spe par SCL (- 104 uma) sont visibles mais ne sont pas toutes représentées par les flèches de couleur pour une question de clarté. L'ensemble de ces informations et l'apparition des fragmentations attendues sur base de la structure désirée confirment la formation du peptide.

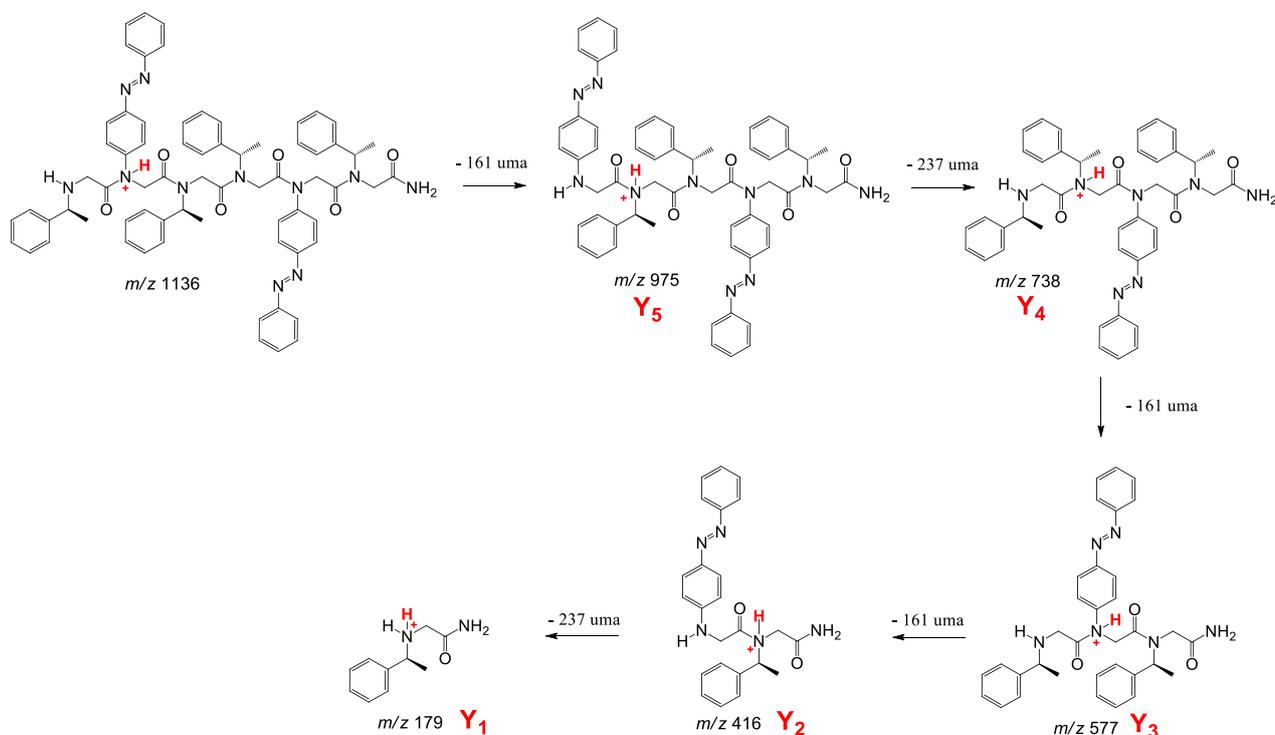


Figure 53. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour NspeNazoNspeNazoNspe.

1.5. NazoNspeNazoNspeNazoNspe

Ce second peptide de 6 unités (Figure 54), possédant cette fois trois unités portant des chaînes latérales azobenzène en alternance avec des unités portant la (S)-phényléthyle, a été synthétisé à T.A. dans les conditions classiques d'incorporation de l'azobenzène (T.A., 16 h de réaction, 1,5 M en 4-aminoazobenzène). C'est le premier peptide synthétisé contenant 3 groupes azobenzènes dont la séquence correspond à NazoNspeNazoNspeNazoNspe.

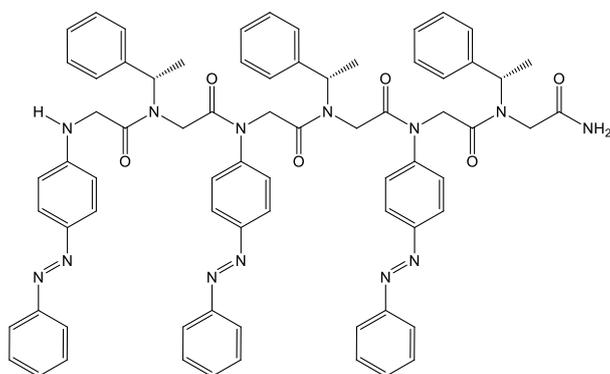


Figure 54. Structure primaire du peptide de séquence NazoNspeNazoNspeNazoNspe.

Grâce au spectre de masse (**Figure 55**) du peptoïde (M.W. = 1211,6 g.mol⁻¹) et à l'observation des molécules sodées (m/z 1234) et potassées (m/z 1250) associées à ce dernier, il est possible de confirmer la présence du peptoïde. Cependant, malgré deux purifications, d'autres pics restent présents sur le spectre, notamment l'ion à m/z 997, pouvant potentiellement correspondre à un fragment du peptoïde formé en source lors de l'ionisation ou à des sous-produits de synthèse. Il faudra donc être prudent au moment d'interpréter les résultats des analyses photochimiques de cette molécule.

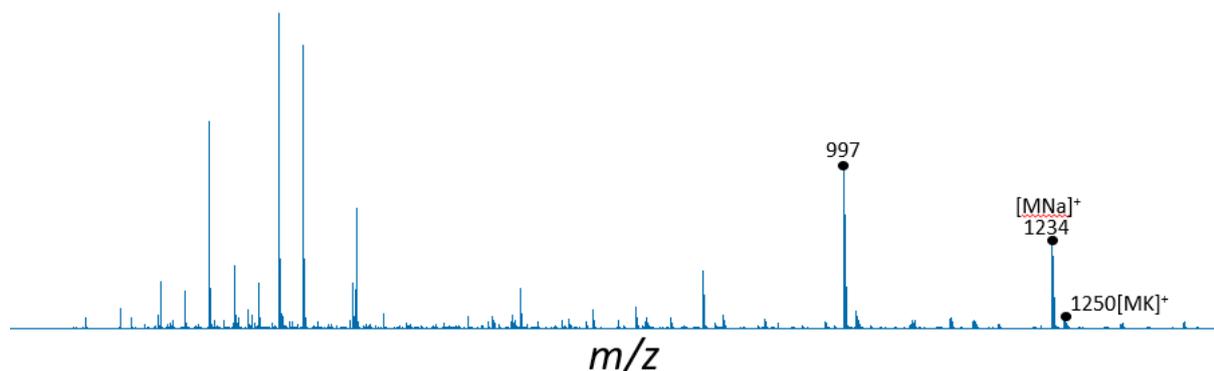


Figure 55. Spectre de masse de NazoNspeNazoNspeNazoNspe montrant la présence de celui-ci grâce aux ions à m/z 1234 et 1250.

A nouveau, la séquence des fragmentations A/Y à partir de l'extrémité N terminale (**Figure 56**) du spectre MSMS des ions m/z 1234 (**Figure 57**) permet de confirmer la séquence du peptoïde obtenu, avec une alternance de perte d'unités avec d'abord l'azobenzène (-237 uma) et ensuite la spe (-161 uma) comme chaînes latérales.

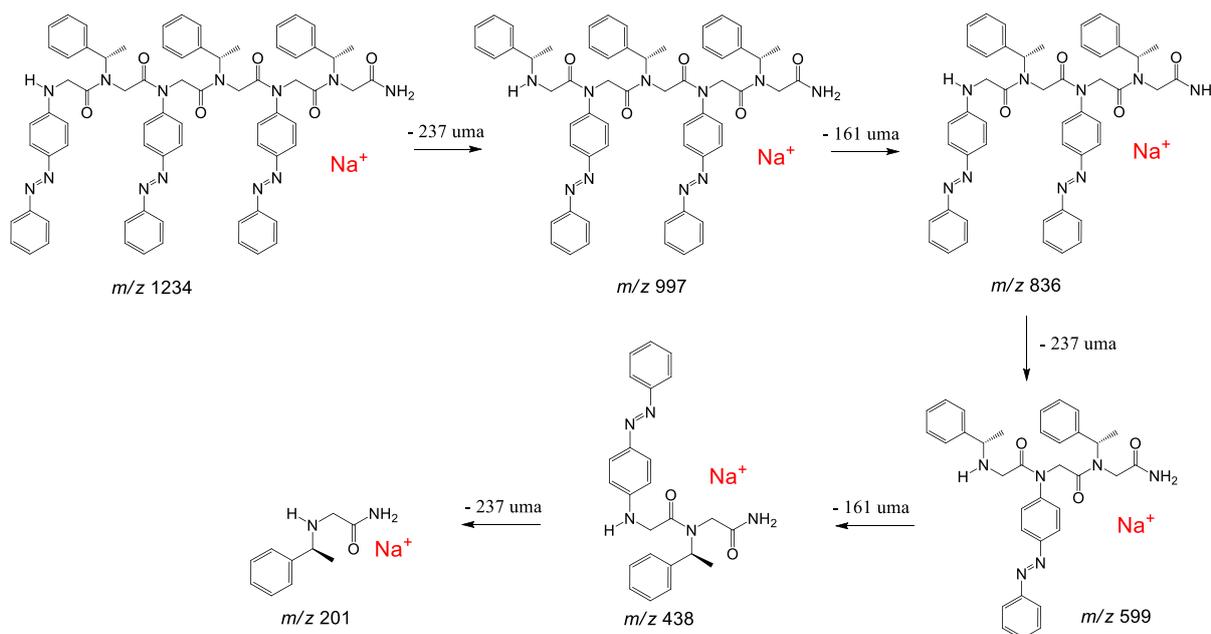


Figure 56. Séquence des fragmentations A/Y consécutives pour NazoNspeNazoNspeNazoNspe.

Il est à noter que de nombreuses pertes de chaînes latérales *spe* sont aussi observées mais pour plus de clarté, seules quelques-unes ont été mises en évidence. De plus, les fragmentations B/Y n'ont pas été indiquées car les ions précurseurs sont sodés, ce qui amène certaines subtilités dans la fragmentation.

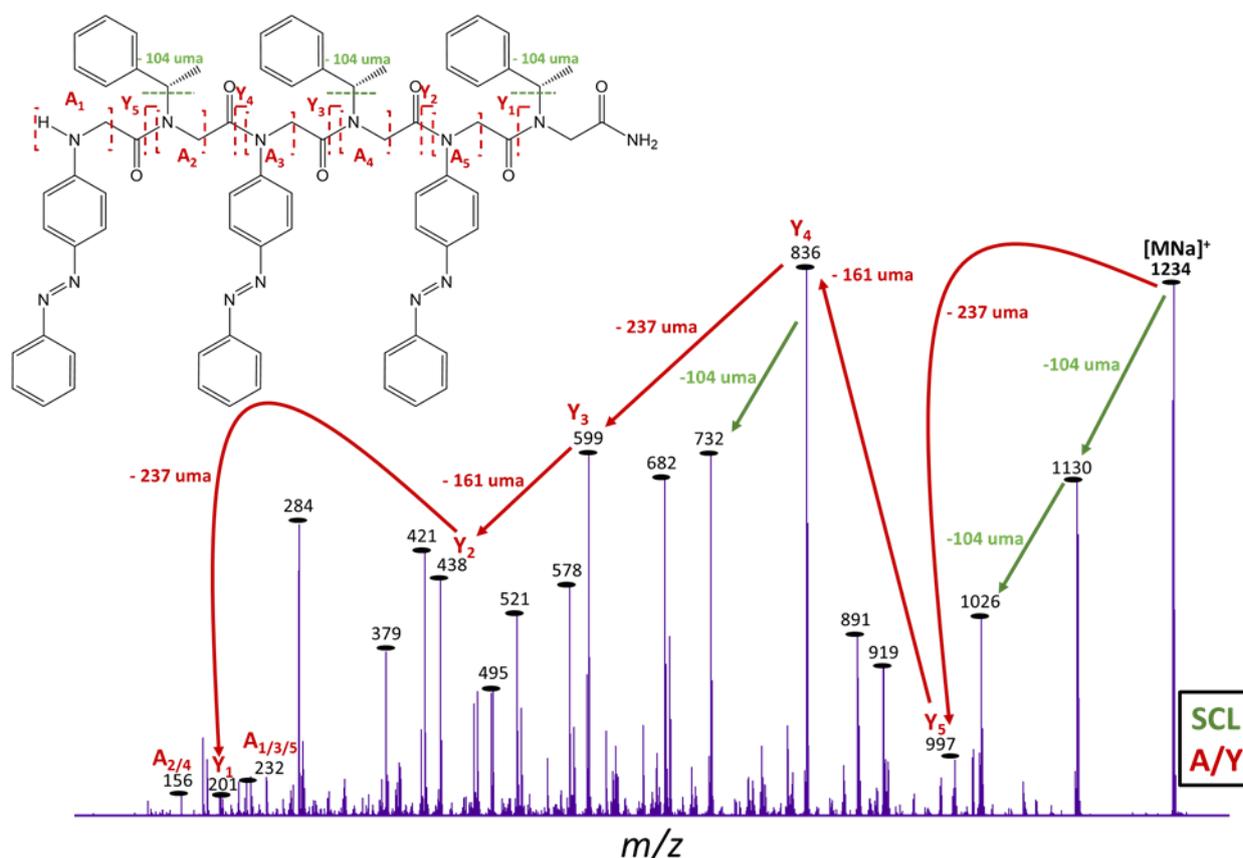


Figure 57. Spectre MSMS des ions m/z 1234 (MNa^+) associés au peptide de séquence *NazoNspeNazoNspeNazoNspe* ($Ecol = 70$ eV).

1.6. *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe*

Ce dernier peptide, de 9 unités, a été synthétisé à 80 °C afin de limiter la dispersité dans l'échantillon, c'est-à-dire la présence de peptides de tailles différentes, et de faciliter l'incorporation de toutes les unités et chaînes latérales. Le temps de réaction et la concentration pour incorporer les azobenzènes sont les conditions classiques (16 h, 1,5 M en 4-aminoazobenzène). Comme le peptide précédent, il comporte trois azobenzènes. Ceux-ci sont placés en positions *i* et *i*+3 comme c'était le cas pour le peptide décrit au point 1.4, mais avec un tour d'hélice, supposé, supplémentaire. De plus, ce peptide de 9 unités (Figure 58) constitue le trimère du peptide *NspeNazoNspe* (1.1).

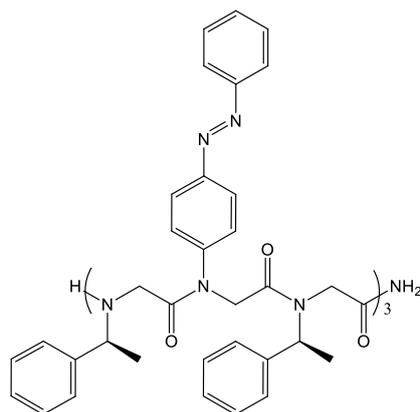


Figure 58. Structure primaire du peptïde de 9 unités et de séquence *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe*.

Suite à la purification du peptïde, une analyse ESI-MS a été réalisée. La **Figure 59** permet de mettre en évidence les molécules protonées (m/z 1696) et sodées (m/z 1718). Quant au pic à m/z 859, il s'agit d'un ion doublement chargé (avec un proton et un cation Na^+) associé à notre peptïde. Cependant, il est à noter que des ions à m/z 1297 et m/z 1592 sont également observables. Leur origine peut être double, soit ce sont des sous-produits de synthèse ou de fragmentation en source. La présence de ces signaux, si elle est due à des sous-produits, pourrait indiquer la limitation de la méthode de purification par simple chromatographie à partir d'un nombre trop important d'azobenzènes dans la molécule. En effet, ce problème a déjà été rencontré dans le cas du peptïde décrit au point précédent qui possédait lui aussi trois azobenzènes. Une étude par HPLC-MS permettrait de déterminer l'origine des pics et d'ainsi confirmer ou infirmer cette hypothèse. Dans tous les cas, il faudra être prudent au moment d'interpréter les résultats photochimiques de ces deux molécules.

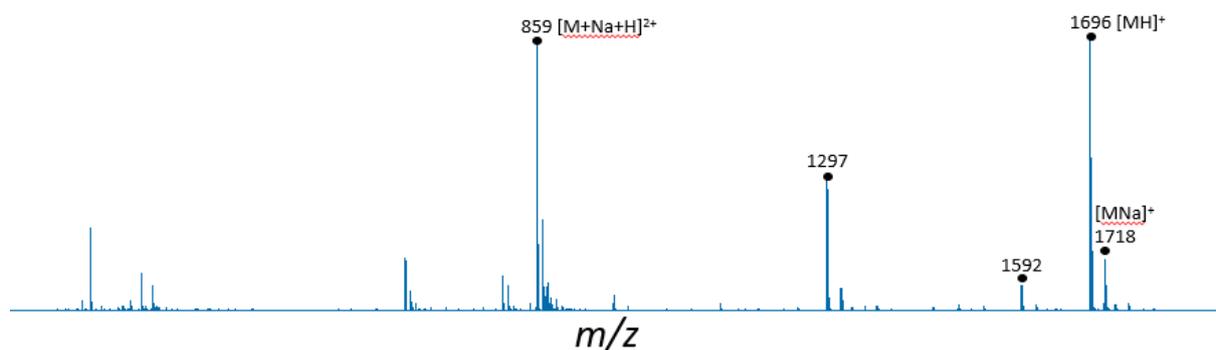


Figure 59. Spectre de masse du peptïde de 9 unités, montrant la présence de celui-ci grâce aux ions à m/z 1696, 1718 et 859.

Une analyse MSMS des molécules protonées (m/z 1696) a été réalisée (**Figure 60**). Pour ce peptïde, la structure avec les différents fragments n'est pas représentée car la taille du peptïde est trop importante. De plus, étant donné que ce peptïde est le trimère de *NspeNazoNspe*, les fragmentations sont très similaires.

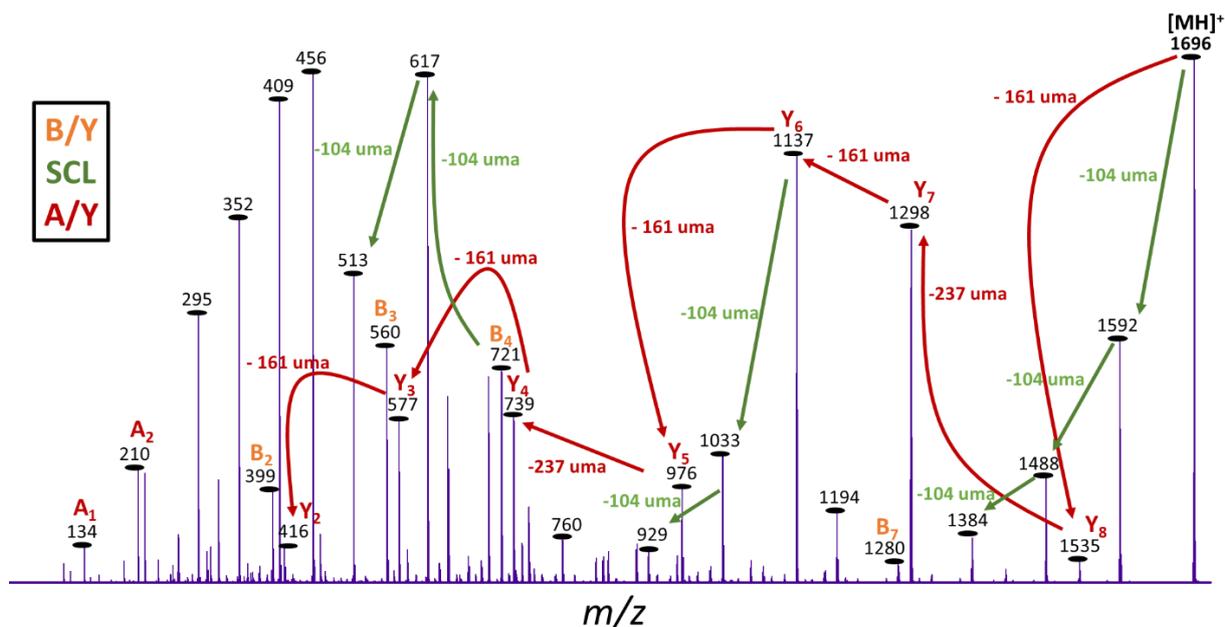


Figure 60. Spectre MSMS des ions MH^+ (m/z 1696) associés au peptotide de 9 unités synthétisé (Ecol = 45 eV).

Sur ce spectre, la séquence des fragmentations A/Y consécutives confirme parfaitement la structure primaire du peptotide désiré. En effet, les fragmentations impliquent à trois reprises les pertes successives de 161 uma (unité avec spe comme chaîne latérale), de 237 uma (unité avec l'azobenzène en chaîne latérale) et de 161 uma, confirmant ainsi la séquence désirée.

Nous pouvons donc conclure que les objectifs de la première partie de ce travail ont été totalement remplis. En effet, il nous a été possible de synthétiser avec succès un grand nombre de peptoides. Pour chacun, la structure primaire a été confirmée par des analyses de spectrométrie de masse en tandem. Ces peptoides ainsi que les rendements de synthèse sont repris dans le **Tableau 2** du point 1.2 de la **Partie expérimentale**. Grâce au changement de la méthode de récupération du peptotide (voir **Partie expérimentale**), les rendements ont pu être augmentés de 20 à 70 %. Parmi l'ensemble des peptoides obtenus, seuls deux semblent être contaminés par des peptoides de taille inférieure mais une analyse plus fine par HPLC-MS permettrait d'avoir de plus amples informations. Ces molécules synthétisées et purifiées ont donc été soumises aux mesures photochimiques.

2. Caractérisation photochimique

Cette section a pour but de décrire la caractérisation photochimique effectuée sur les peptoïdes synthétisés et purifiés décrits précédemment. Dans un premier temps, les spectres d'absorption et les coefficients d'extinction molaire des peptoïdes ont été déterminés. Certains de ces spectres seront comparés à des spectres théoriques modélisés par Sébastien Hoyas en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT). Ensuite, les réactions d'isomérisation photoinduite (photoisomérisation) à des longueurs d'onde spécifiques entre les isomères trans et cis des azobenzènes portés par les squelettes peptoïdes seront décrites. Certains peptoïdes ont été soumis à des mesures de cyclabilité afin de déterminer leur résistance à la dégradation face à plusieurs cycles de photoisomérisation, ce qui est important dans le contexte d'application du type MOST. Le troisième point abordera les mesures de cinétique sur la réaction de rétro-isomérisation cis → trans pour déterminer le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'isomère cis ainsi que la barrière d'activation à franchir pour passer de l'isomère cis à l'isomère trans. Enfin, les rendements quantiques de photoisomérisation des réactions trans → cis et cis → trans des azobenzènes seront déterminés.

Afin de rendre les séquences des peptoïdes plus visuelles et de voir directement où se trouvent les azobenzènes dans la molécule, un formalisme d'écriture est mis en place où chaque unité est représentée sous forme de bille. Ainsi, une bille bleue correspond à une unité Nspe tandis qu'une bille orange est associée à une unité Nazo. La correspondance de ce formalisme avec les séquences décrites précédemment est illustrée sur la **Figure 61**. Celui-ci sera dès lors utilisé pour plus de clarté sur l'ensemble des figures reprises dans la suite de ce manuscrit.



Figure 61. Formalisme d'écriture « collier de billes » pour les peptoïdes synthétisés. Les unités portant l'azobenzène en groupement latéral sont représentées par une bille orange tandis que les unités portant une chaîne latérale (S)-phényléthyle sont associées à des billes bleues. La séquence est représentée de N-ter vers C-ter de la gauche vers la droite.

2.1. Spectres d'absorption et coefficients d'extinction molaire

Comme décrit dans la **Partie expérimentale**, toutes les solutions de peptoïdes ont été préparées dans le méthanol grade spectroscopique, à température ambiante et à l'abri de la lumière ambiante afin d'éviter la photoisomérisation non désirée des composés et donc de fausser les spectres d'absorption.

2.1.1. Peptoïdes possédant un seul groupement azobenzène

Les premiers spectres d'absorption enregistrés sont ceux des trois isomères de 3 unités : *NspeNazoNspe*, *NspeNspeNazo* et *NazoNspeNspe*. Le spectre d'absorption de *NspeNazoNspe* (**Figure 62a**) reflète bien le comportement caractéristique du *trans*-azobenzène avec la présence, d'une part, d'une bande intense dans l'UV à 325 nm et, d'autre part, d'une bande de faible intensité dans le visible, aux alentours de 440 nm. Ces bandes correspondent respectivement aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ caractéristiques de l'azobenzène, tel que discuté au point **3.1.2** de l'**Introduction**. Pour rappel, cette seconde bande est peu intense car elle est interdite par la symétrie. Le squelette peptoïdique ne semble donc pas influencer sur les bandes d'absorption de l'azobenzène qui y est greffé. De plus, ce spectre d'absorption est identique à celui rapporté dans la littérature [58].

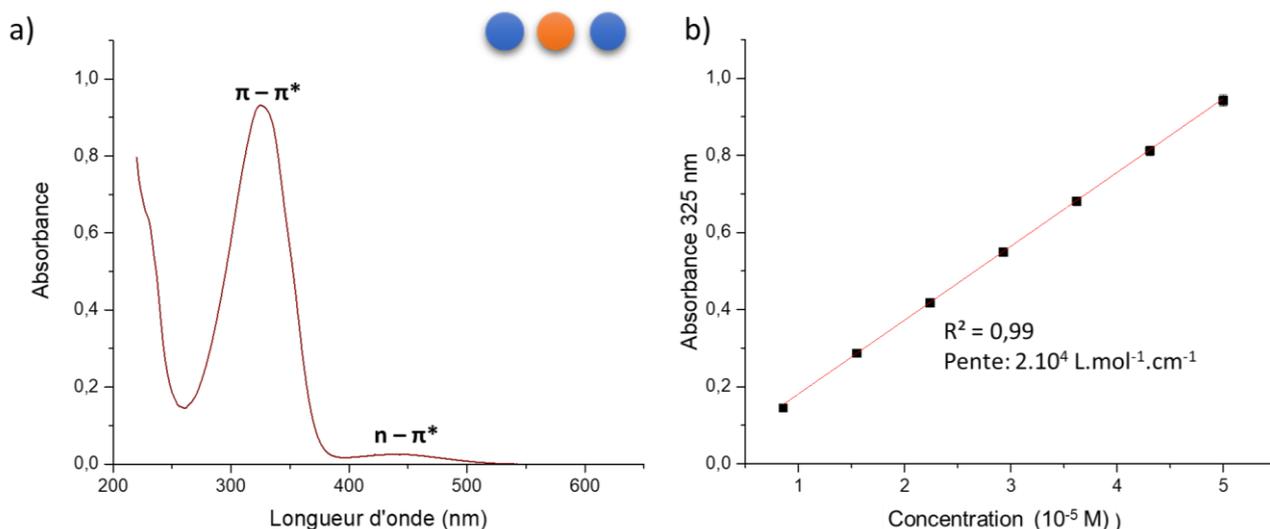


Figure 62. a) Spectre d'absorption du peptoïde *NspeNazoNspe* présentant l'azobenzène en configuration *trans* ($C = 5.10^{-5}$ M dans le MeOH). b) Graphique de l'absorbance à 325 nm (transition $\pi-\pi^*$) en fonction de la concentration dont la pente correspond à ϵ (erreur moyenne de 1 %).

La valeur du coefficient d'extinction molaire (ϵ) au maximum d'absorption, c'est-à-dire au sommet de la transition $\pi-\pi^*$ (325 nm) a été déterminée *via* la loi de Beer-Lambert en enregistrant la valeur de l'absorbance à cette longueur d'onde pour différentes concentrations (**Figure 62b**). Cette valeur déterminée sur deux échantillons est de $\epsilon_{325 \text{ nm}} = 2.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et est dans le même ordre de grandeur que l'azobenzène seul. En effet, il est possible de voir sur la **Figure 63** l'évolution d' ϵ pour le *trans*-azobenzène dans le méthanol en fonction de la longueur d'onde et de la température : à 325 nm, son coefficient d'extinction molaire se situe aux alentours de $2,1.10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, conformément à l' ϵ déterminé expérimentalement pour notre peptoïde à cette longueur d'onde.

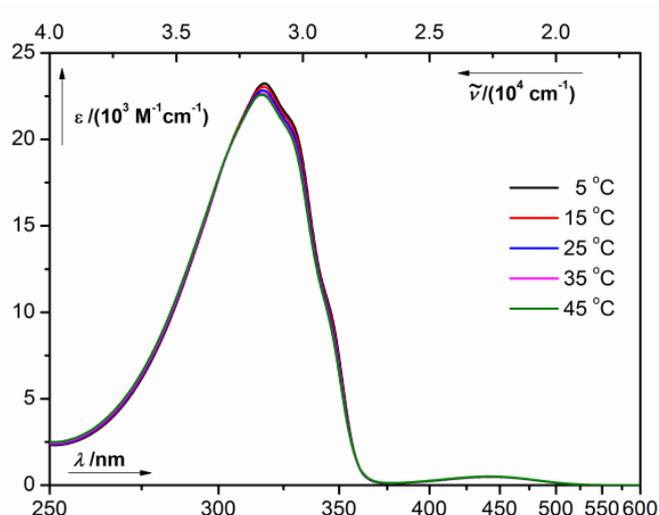


Figure 63. Evolution du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde et de la température pour le trans-azobenzène dans le méthanol [67].

Le spectre d'absorption de l'isomère possédant l'azobenzène sur l'extrémité C terminale, NspeNspeNazo, est présenté dans la **Figure 64a** et est similaire à celui enregistré pour son isomère NspeNazoNspe avec les bandes $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ situées aux alentours de 324 nm et 440 nm respectivement. En revanche, le coefficient d'extinction molaire à 324 nm ($\epsilon_{324 \text{ nm}}$) pour la bande $\pi-\pi^*$ semble légèrement plus élevé avec une valeur de $2,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Figure 64b**). Cette légère différence peut être imputée soit à un effet dû au positionnement de l'azobenzène sur l'extrémité C terminale, soit à une erreur expérimentale étant donné que cette valeur n'a été déterminée que sur un seul échantillon. Néanmoins, l'erreur expérimentale semble être à privilégier étant donné le faible écart observable et la probable absence d'impact du squelette peptidique sur les transitions de l'azobenzène.

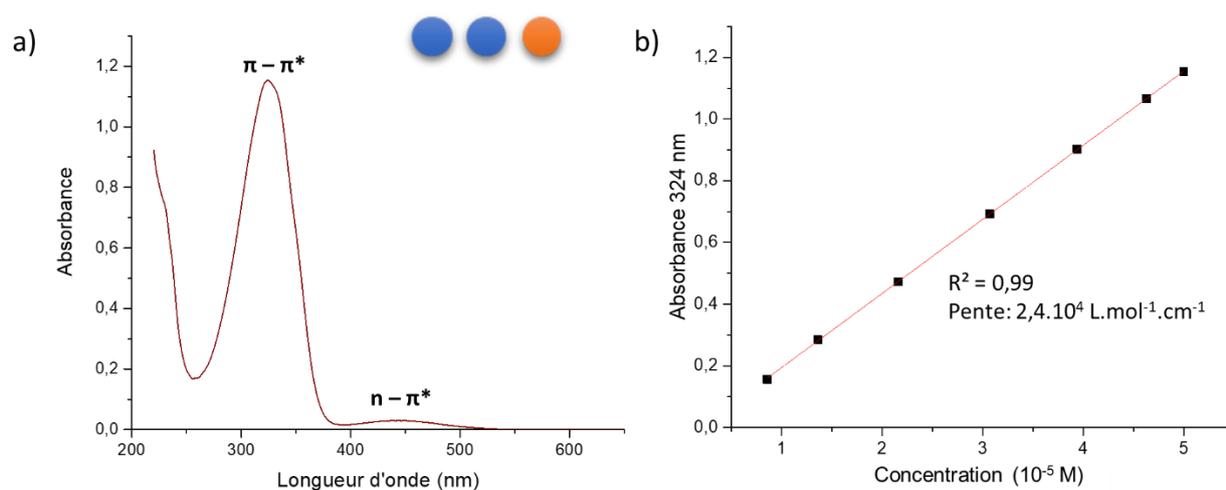


Figure 64. a) Spectre d'absorption du peptôïde NspeNspeNazo présentant l'azobenzène en configuration trans ($C= 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans le MeOH). b) Graphique de l'absorbance à 324 nm (transition $\pi-\pi^*$) en fonction de la concentration dont la pente correspond à ϵ .

En ce qui concerne le dernier isomère de 3 unités présentant un seul azobenzène, à savoir *NazoNspeNspe*, un spectre d'absorption totalement différent est enregistré (**Figure 65a**). Effectivement, contrairement aux peptoïdes précédents, les bandes attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ sont ici regroupées sous une seule bande. En effet, l'asymétrie du signal d'absorption permet de suggérer que les bandes associées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ sont superposées. Il est également à noter que le maximum du spectre subit un effet bathochrome, c'est-à-dire un déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde, et se voit ainsi décalé de ~ 325 nm à 391 nm. Cependant, bien que le maximum ne soit plus à la même longueur d'onde, le coefficient d'extinction molaire associé est le même que celui de *NspeNazoNspe* avec $\epsilon_{391\text{ nm}} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ (**Figure 65b**) et, par conséquent, le même que pour l'azobenzène seul.

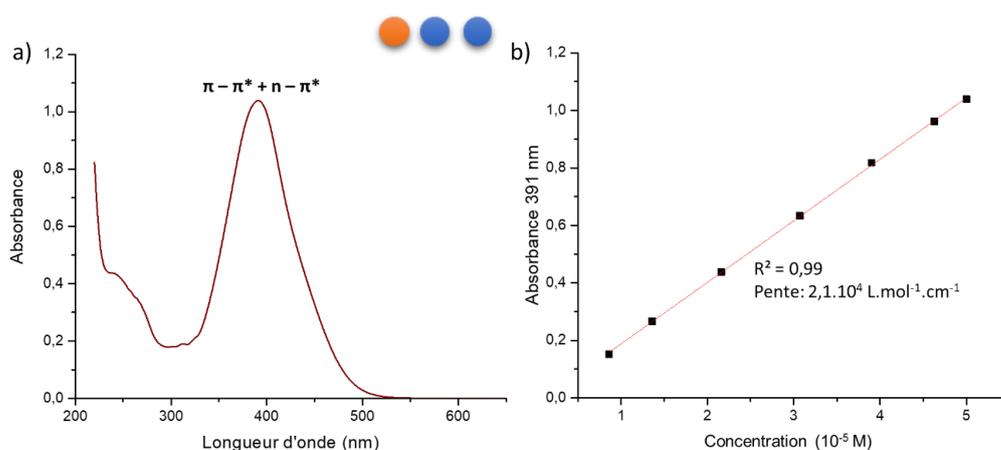


Figure 65. a) Spectre d'absorption du peptoïde *NazoNspeNspe* présentant l'azobenzène en configuration *trans* ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans le MeOH). b) Graphique de l'absorbance à 391 nm (transition $\pi-\pi^*$) en fonction de la concentration dont la pente correspond à ϵ .

Le changement dans le spectre d'absorption de cet isomère est expliqué par la position de l'azobenzène sur un azote « amine » (extrémité N terminale) et non plus sur un azote « amide », comme c'était le cas pour les deux isomères précédents. Cet effet bathochrome ainsi que la superposition pour les absorptions caractéristiques des transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ sont bien connus de la littérature pour les azobenzènes substitués par des amines. En effet, le passage d'une paire libre d'un azote « amide » à la paire libre d'un azote « amine » modifie l'énergie de la transition $\pi-\pi^*$ en raison de l'effet donneur mésomère plus important de l'amine. Par conséquent, la différence d'énergie entre les orbitales π et π^* diminue, causant le déplacement de la bande d'absorption correspondante (vers des transitions moins énergétiques) tandis que la différence énergétique pour la transition $n-\pi^*$, lui, ne change pas, conformément à ce qui est expliqué au point 3.1.2 de l'**Introduction**. De plus, la position des bandes de notre composé est identique à celles du 4-aminoazobenzène, l'amine utilisée pour incorporer le groupement azobenzène à une chaîne peptidique, étudié dans l'éthanol (solvant

très semblable au méthanol): la transition $\pi\text{-}\pi^*$ est située à 390 nm et la transition $n\text{-}\pi^*$ à 440 nm [38]-[68].

Les trois spectres d'absorption expérimentaux apportés ci-dessus ont été comparés aux spectres théoriques modélisés par Sébastien Hoyas au moyen de la TD-DFT. La fiabilité de la méthode de modélisation a d'abord été validée sur l'azobenzène seul (**Figure 66**), pour lequel le pic principal (transition $\pi\text{-}\pi^*$) est en parfait accord avec la littérature. En effet, le maximum de ce pic a été déterminé à 324 nm alors que la valeur expérimentale de l'azobenzène est de 320 nm. Il est à noter que la bande $n\text{-}\pi^*$ n'apparaît pas sur le spectre du trans-azobenzène parfait car elle est interdite par la symétrie des orbitales tel qu'illustré sur les orbitales impliquées dans la transition sur la **Figure 66**. Les orbitales sont effectivement totalement perpendiculaires les unes aux autres, empêchant ainsi tout recouvrement. Néanmoins, si comme en solution un flip se produit autour d'une liaison N-C de l'azobenzène (50° sur le spectre), la transition devient légèrement permise et nous voyons dès lors la bande $n\text{-}\pi^*$ qui augmente en intensité. De plus, le spectre de l'isomère cis de l'azobenzène est également en excellent accord avec la littérature où le shift de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ est retrouvé aux alentours de 270 nm et la transition $n\text{-}\pi^*$ est plus intense que pour l'isomère trans mais située à la même longueur d'onde.

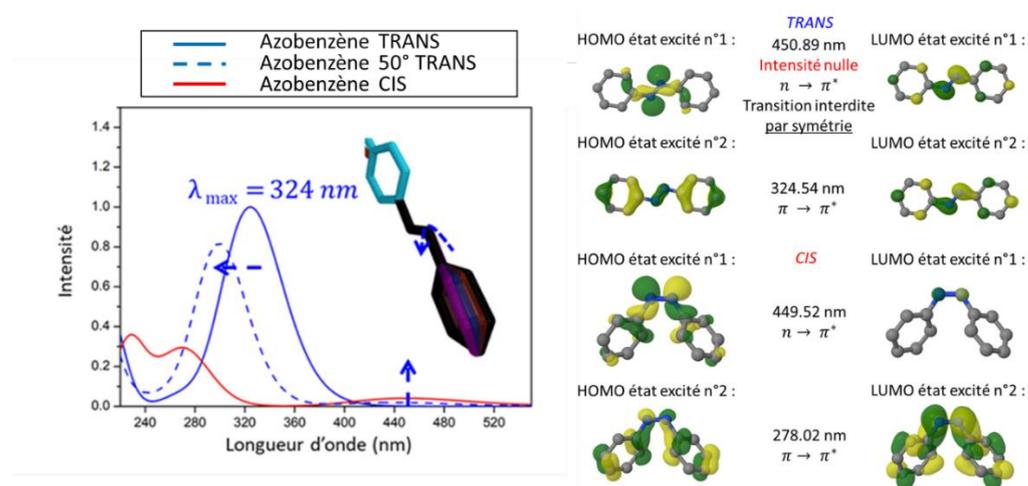


Figure 66. Spectres théoriques pour les azobenzènes trans et cis effectués sur une structure optimisée par DFT (B3LYP-D3/6-311G** C-PCM (MeOH)) suivie par un calcul TD-DFT (CAM-B3LYP/6-311+G** C-PCM (MeOH)), largeur à mi-hauteur de 0,333 eV). Les orbitales impliquées dans les transitions sont également représentées.

Ensuite, afin de représenter aisément les substituants de l'azobenzène sur le squelette peptidique, les spectres théoriques du N-méthyl-4-aminoazobenzène et du p-acétamidoazobenzène ont été modélisés. Concernant le N-méthyl-4-aminoazobenzène (**Figure 67**), le déplacement bathochrome de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ est bien visible au niveau du maximum à 383 nm : cela est dû à la contribution π de la paire libre de l'amine dans la délocalisation électronique, visible sur les représentations des orbitales impliquées dans la transition à la **Figure 67**. Pour confirmer que ce shift

est dû à la paire libre de l'amine, le spectre de la forme ammonium a été modélisé et il est possible d'y voir que cet effet bathochrome disparaît : nous retrouvons ainsi le pic de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ centré aux alentours de 320 nm. Ceci montre également que nos peptoides sont sous forme neutre en solution.

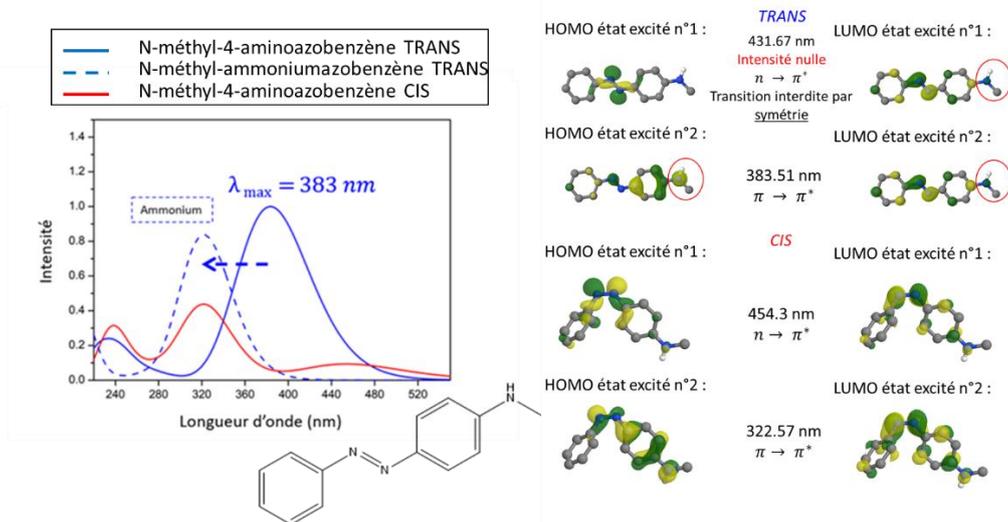


Figure 67. Spectres théoriques pour le N-méthyl-4-aminoazobenzène trans et cis et le 4-méthylammoniumazobenzène trans effectués sur une structure optimisée par DFT (B3LYP-D3/6-311G** C-PCM (MeOH)) suivie par un calcul TD-DFT (CAM-B3LYP/6-311+G** C-PCM (MeOH), largeur à mi-hauteur de 0,333 eV). Les orbitales impliquées dans les transitions sont également représentées.

Quant au p-acétamidoazobenzène en configuration trans (Figure 68), qui représente l'approximation de l'azobenzène sur les liens amide des peptoides, le comportement de l'azobenzène seul est retrouvé, même si un léger shift à 330 nm est présent en raison d'une faible influence des orbitales π et n de l'amide sur la transition $\pi\text{-}\pi^*$.

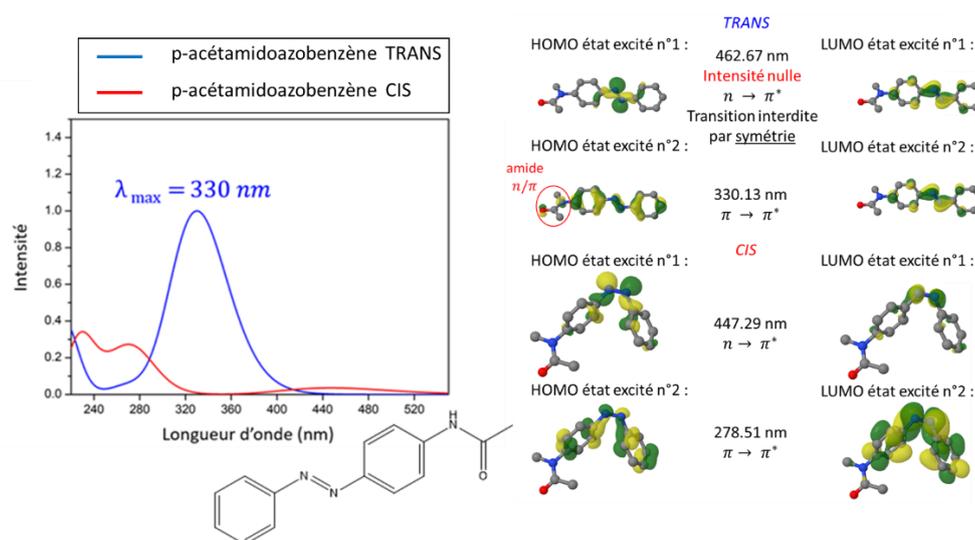


Figure 68. Spectres théoriques pour le p-acétamidoazobenzène trans et cis effectués sur une structure optimisée par DFT (B3LYP-D3/6-311G** C-PCM (MeOH)) suivie par un calcul TD-DFT (CAM-B3LYP/6-311+G** C-PCM (MeOH), largeur à mi-hauteur de 0,333 eV). Les orbitales impliquées dans les transitions sont également représentées.

Lorsque ces spectres théoriques sont comparés aux spectres expérimentaux des trois peptoïdes décrits précédemment, une certaine cohérence apparaît. En effet, nous voyons que les peptoïdes *NspeNazoNspe* et *NspeNspeNazo*, présentant donc l'azobenzène sur un lien amide, adoptent exactement le comportement du p-acétamidoazobenzène tandis que le peptoïde *NazoNspeNspe* suit l'allure du N-méthyl-4-aminoazobenzène en raison de la position de l'azobenzène sur l'amine terminale. Afin d'être plus précis, les spectres théoriques des peptoïdes complets ont été modélisés (**Figure 69 a-c**) et un très bon accord entre valeurs théoriques et expérimentales a pu être obtenu. Un décalage de quelques nm est observé mais en considérant un meilleur échantillonnage conformationnel, une plus grande précision pourrait être obtenue. Il est primordial ici de se rendre compte qu'en comparant les spectres théoriques des peptoïdes complets par rapport à ceux du p-acétamidoazobenzène et du N-méthyl-4-aminoazobenzène, il n'y a pas ou peu de différences dans l'allure des courbes, prouvant que l'information structurale des peptoïdes est perdue en spectroscopie UV-visible. Nous observons en effet la signature quasi exclusive de l'azobenzène.

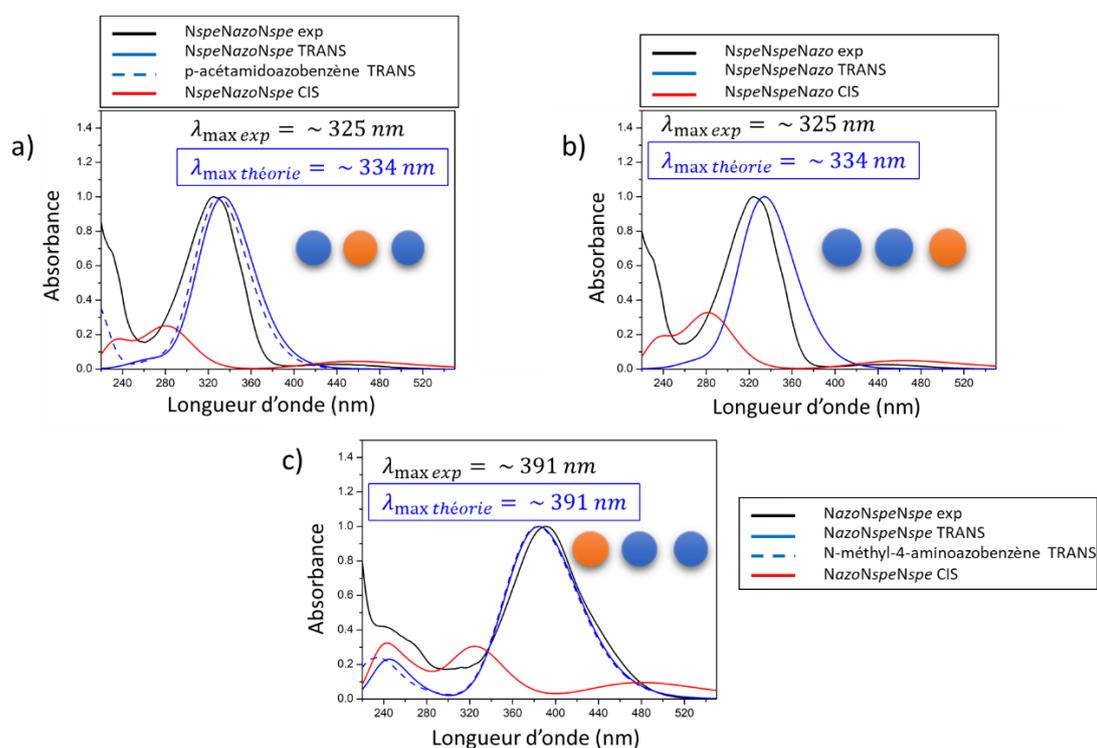


Figure 69. Comparaison entre les spectres d'absorption théoriques et expérimentaux pour a) *NspeNazoNspe* b) *NspeNspeNazo* et c) *NazoNspeNspe*. Tous les calculs ont été effectués sur une structure optimisée par DFT (B3LYP-D3/6-311G** C-PCM (MeOH)) suivie par un calcul TD-DFT (CAM-B3LYP/6-311+G** C-PCM (MeOH), largeur à mi-hauteur de 0,333 eV).

2.1.2. Peptoïdes possédant plusieurs groupements azobenzènes

Les spectres expérimentaux des peptoïdes portant plusieurs azobenzènes ont été enregistrés. Le premier de ces peptoïdes possède 3 unités, *NazoNspeNazo*, et présente deux azobenzènes dans des environnements différents. En effet, un azobenzène se trouve sur l'amine de l'extrémité N terminale

tandis que l'autre est positionné sur le lien amide de l'extrémité C terminale. Son spectre d'absorption (**Figure 70a**) met clairement en évidence ces deux positions caractéristiques avec deux bandes intenses situées à 324 et 394 nm. La première correspond à la transition $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène se trouvant sur l'amide en C terminale tandis que la deuxième bande est un mélange à la fois de la transition $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène se trouvant sur l'amine et des transitions $n-\pi^*$ des deux azobenzènes. Nous retrouvons donc ici les comportements des deux substituants différents. Quant aux coefficients d'extinction molaire (**Figure 70b-c**), nous observons une augmentation de ceux-ci par rapport à ceux déterminés pour les peptoïdes avec un seul azobenzène *NazoNspeNspe* et *NspeNspeNazo*. Effectivement, nous mesurons $\epsilon_{394 \text{ nm}} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{324 \text{ nm}} = 2,9 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui représente une augmentation assez significative de la capacité à absorber si nous comparons ces valeurs à l' ϵ de l'azobenzène seul (entre $2,1 \cdot 10^4$ et $2,2 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Néanmoins, en procédant à une déconvolution des deux signaux principaux correspondants aux transitions $\pi-\pi^*$ de l'azobenzène « amide » (324 nm) et de l'azobenzène « amine » (394 nm), une diminution significative des ϵ est observée. Effectivement, nous obtenons alors $\epsilon_{394 \text{ nm}} = 2,6 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{324 \text{ nm}} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. En déconvoluant également les signaux à plus faibles longueurs d'onde, nous retrouverions probablement les valeurs d' ϵ caractéristiques de l'azobenzène seul. Cela signifie sans doute que les deux chromophores agissent indépendamment l'un de l'autre, ce qui n'est évidemment pas ce que nous recherchons.

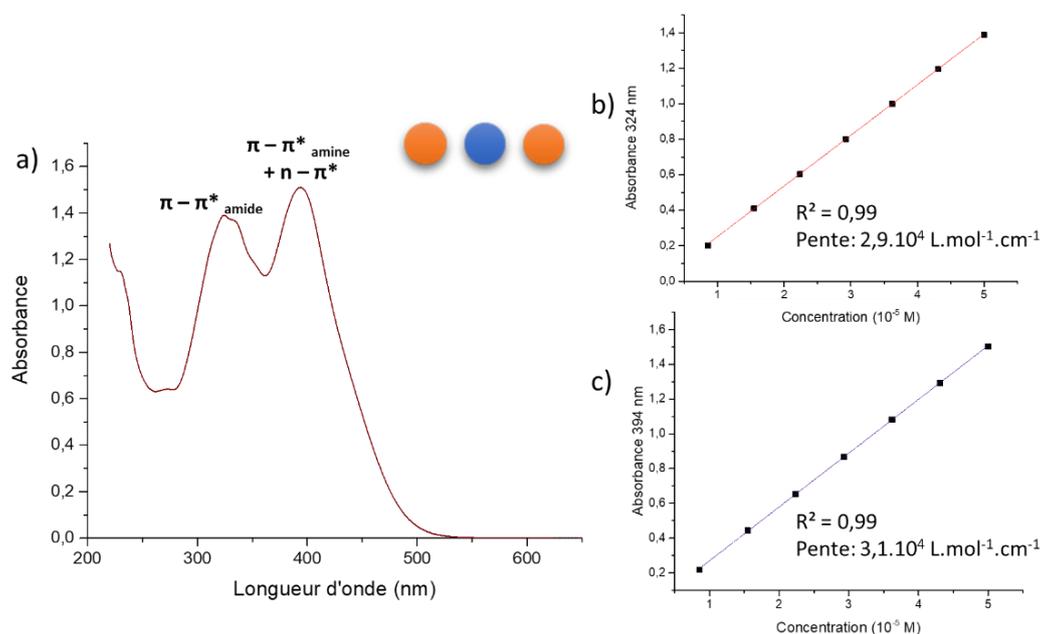


Figure 70. a) Spectre d'absorption du peptoïde *NazoNspeNazo* présentant les azobenzènes en configuration *trans* ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans le MeOH). b) Détermination d' ϵ à 324 nm (erreur moyenne de 0,5 %). c) Détermination d' ϵ à 394 nm (erreur moyenne de 0,5 %).

Le premier peptoïde de 6 unités, *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*, montre un comportement d'absorption similaire à *NspeNazoNspe*. Le spectre (**Figure 71a**) présente effectivement les transitions

π - π^* et n - π^* à 326 et 440 nm, comme attendu par la position des azobenzènes sur les liens amides, mais celles-ci sont plus intenses. L' ϵ de ce composé dans le MeOH (**Figure 71b**) reflète bien la présence de deux azobenzènes avec $\epsilon_{326 \text{ nm}} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, ce qui équivaut à environ deux fois le coefficient d'extinction molaire de l'azobenzène seul. Similairement au peptoïde précédent, aucune augmentation de la capacité à absorber la lumière ne semble donc avoir eu lieu dû à la présence des deux azobenzènes sur la même molécule car l' ϵ par azobenzène ne diffère pas de celui de l'azobenzène seul.

Afin d'évaluer l'effet de solvant sur l'absorption, le coefficient d'extinction molaire de ce composé a été déterminé dans l'acétonitrile (**Figure 71c**), un autre solvant dans lequel le peptoïde est parfaitement soluble. Avec un $\epsilon_{326 \text{ nm}} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, on constate que l'absorption du peptoïde y est moindre par rapport au MeOH, montrant dès lors l'importance du solvant utilisé. En perspective de ce mémoire, une étude de l'absorption du composé dans différents solvants pourrait être réalisée afin de déterminer celui donnant le plus grand ϵ .

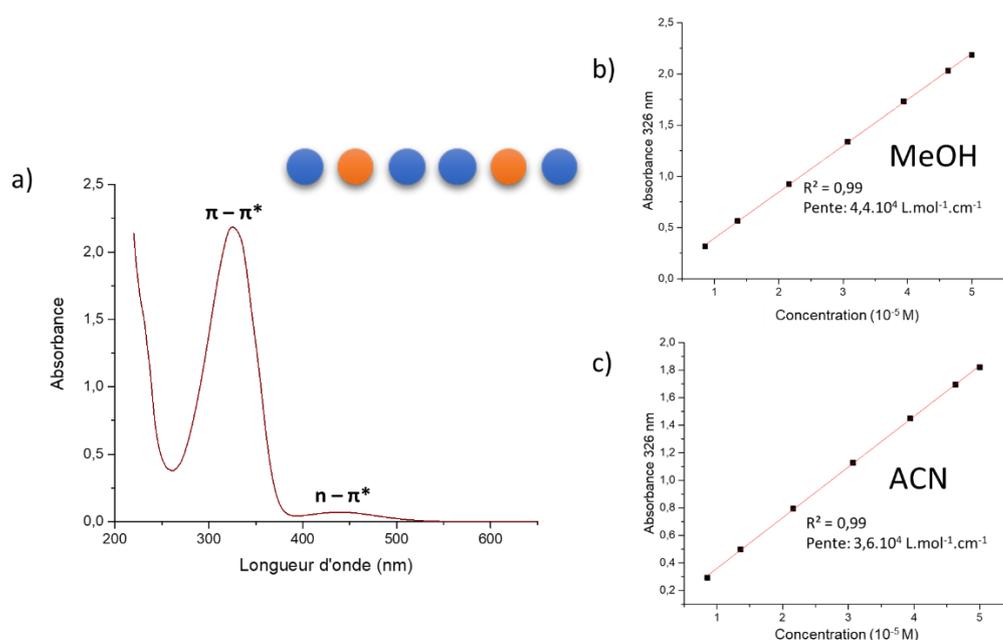


Figure 71. a) Spectre d'absorption du peptoïde *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* présentant les azobenzènes en configuration *trans* ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans le MeOH). b) Détermination de l' ϵ à 326 nm dans le MeOH (erreur moyenne de 1,2 %). c) Détermination de l' ϵ à 326 nm dans l'ACN (erreur moyenne de 0,8 %).

Les deux derniers spectres d'absorption concernent les peptoïdes possédant trois azobenzènes et ayant rencontré des problèmes lors de la purification, à savoir la seconde séquence de 6 unités *NazoNspeNazoNspeNazoNspe* et celle de 9 unités *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe*. Le peptoïde de 6 unités contient deux azobenzènes sur des liens amides et un azobenzène sur l'amine terminale. Nous observons donc sur le spectre d'absorption (**Figure 72a**) le même comportement que pour *NazoNspeNazo* (**Figure 70a**) mais avec un rapport d'intensité 2:1 entre la bande des transitions

π - π^* des azobenzènes sur les liens amides et la bande regroupant la transition π - π^* de l'azobenzène sur l'amide et les transitions n - π^* . Ce rapport 2:1 est également visible sur les coefficients d'extinction molaire aux maxima des deux bandes d'absorption avec $\epsilon_{327 \text{ nm}} = 4,9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{394 \text{ nm}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Figure 72b-c**). Ces deux ϵ présentent une augmentation par rapport à l'azobenzène seul lorsque nous normalisons par rapport au nombre d'azobenzène. Cependant, les valeurs habituelles de l'azobenzène seul seraient probablement retrouvées en procédant à une déconvolution, comme pour le *NazoNspeNazo*. Également, malgré les problèmes de purification discutés précédemment, l'aspect du spectre d'absorption semble cohérent avec le nombre et la position des azobenzènes.

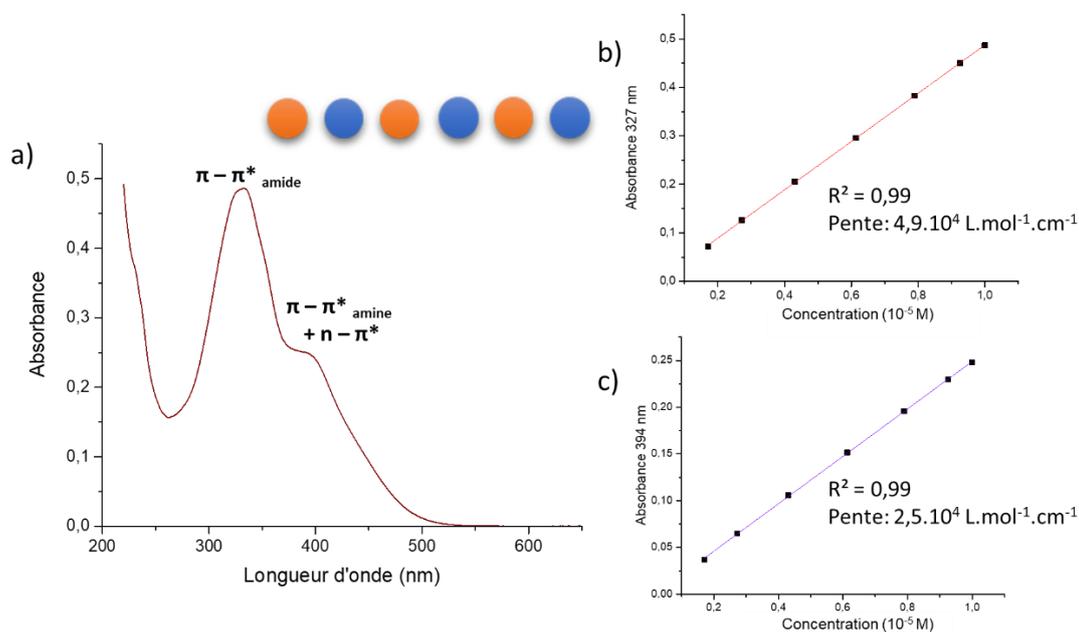


Figure 72. a) Spectre d'absorption du peptotide *NazoNspeNazoNspeNazoNspe* présentant les azobenzènes en configuration *trans* ($C = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ dans le MeOH). b) Détermination d' ϵ à 324 nm. c) Détermination d' ϵ à 394 nm

Finalement, le spectre du peptotide de 9 unités (**Figure 73a**) présente les mêmes caractéristiques que les peptitides *NspeNazoNspe* et *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* mais avec une augmentation du coefficient d'extinction molaire au maximum d'absorption (**Figure 73b**) en raison de l'ajout d'un groupement azobenzène dans la molécule. En effet, celui-ci vaut $\epsilon_{326 \text{ nm}} = 6,7 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, mais il ne montre à nouveau aucune augmentation de la capacité à absorber par rapport à l'azobenzène seul puisque l' ϵ par azobenzène vaut environ $2,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, comme pour le dimère correspondant *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*. La valeur d' ϵ du peptotide ainsi que l'aspect cohérent du spectre d'absorption laissent penser que la pureté de ce composé n'est pas si mauvaise et que les pics présents dans le spectre de masse (**Figure 59**) devaient probablement être dû à de la fragmentation en source.

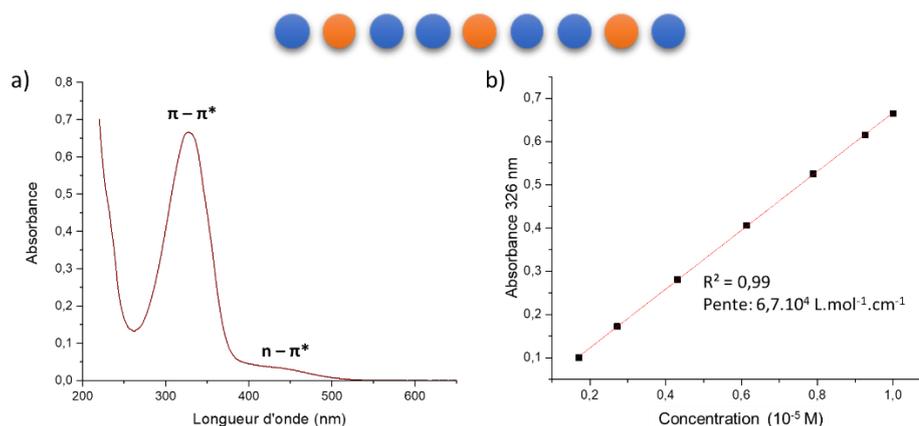


Figure 73. a) Spectre d'absorption du peptoïde *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNazoNspeNazoNspe* présentant les azobenzènes en configuration *trans* ($C = 1.10^{-5}$ M dans le MeOH). b) Détermination d' ϵ à 326 nm.

2.2. Photoisomérisation des peptoïdes

La suite des analyses photochimiques ne fait intervenir que les peptoïdes dont la pureté a pu être attestée, c'est-à-dire les trois isomères de 3 unités présentant un seul azobenzène et les peptoïdes contenant deux azobenzènes de séquences *NazoNspeNazo* et *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*. Afin de pouvoir étudier la photoisomérisation, ces molécules ont d'abord été irradiées à des temps variables à des longueurs d'ondes définies par des lasers LED (point 2.2 de la **Partie expérimentale**). La première longueur d'onde d'irradiation, 365 nm, a pour but d'induire l'isomérisation des azobenzènes de leur configuration *trans* vers leur configuration *cis*. Pour rappel, les isomères *cis* des azobenzènes ne sont jamais obtenus à 100% car les espèces *trans* et *cis* absorbent toutes les deux dans l'UV-visible. Dès lors, un état photostationnaire (PSS) est obtenu, dans lequel la proportion des deux isomères dépend du rapport entre les coefficients d'extinction molaire de ceux-ci à la longueur d'onde d'irradiation. Des spectres d'absorption sont alors réalisés après différents temps d'irradiation afin de voir quand ce PSS est atteint. Une fois isomérisé, le mélange à l'équilibre est alors irradié à 455 nm pour provoquer la rétro-isomérisation *cis* → *trans* des azobenzènes. A nouveau, en irradiant à 455 nm, même si une grande partie des isomères *trans* est récupérée, il restera une faible proportion de formes *cis* dans l'échantillon étant donné que l'isomère *trans* peut également absorber la lumière visible à 455 nm.

Le peptoïde *NspeNazoNspe*, présentant donc un seul azobenzène sur un lien amide, s'isomérisé de manière efficace sous irradiation à 365 nm (**Figure 74a**). En effet, il est possible de voir la décroissance de la bande $\pi\text{-}\pi^*$ parallèlement à l'augmentation de l'intensité de la bande $n\text{-}\pi^*$. Également, le sommet de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ subit un effet hypsochrome, soit un déplacement vers les longueurs d'onde plus courtes, en raison de la perte de planéité et donc de la conjugaison lors du passage de l'isomère *trans* à l'isomère *cis* de l'azobenzène, tel que décrit au point 3.1.2 de l'**Introduction**.

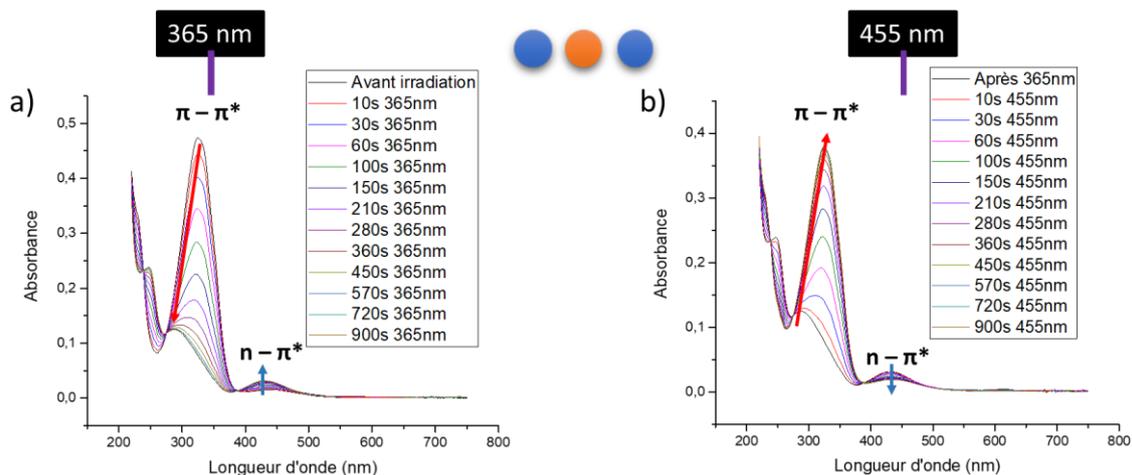


Figure 74. a) Photoisomérisation à 365 nm de NspeNazoNspe ($C = 2,51 \cdot 10^{-5} M$ dans le MeOH). b) Rétro-isomérisation de cette solution sous irradiation à 455 nm.

Lorsque le PSS est atteint, après plus ou moins 15 min, l'échantillon est irradié à 455 nm. La **Figure 74b** permet de se rendre compte de la réversibilité de la réaction car au plus longtemps l'échantillon est soumis à une irradiation à 455 nm, au plus le spectre UV-Vis retourne à son allure initiale où l'isomère trans était le plus abondant dans l'échantillon. Cependant, une absorbance moindre par rapport à la solution initiale est observée et est expliquée par la faible proportion d'isomères cis restante. Nous pouvons confirmer que le PSS est atteint après chaque irradiation en regardant la croissance/décroissance de l'absorbance à 325 nm (transition $\pi-\pi^*$) et à 440 nm (transition $n-\pi^*$) en fonction du temps (**Figure 75a-b**). Ainsi, nous observons que le plateau des courbes de croissance/décroissance exponentielle était chaque fois bel et bien atteint.

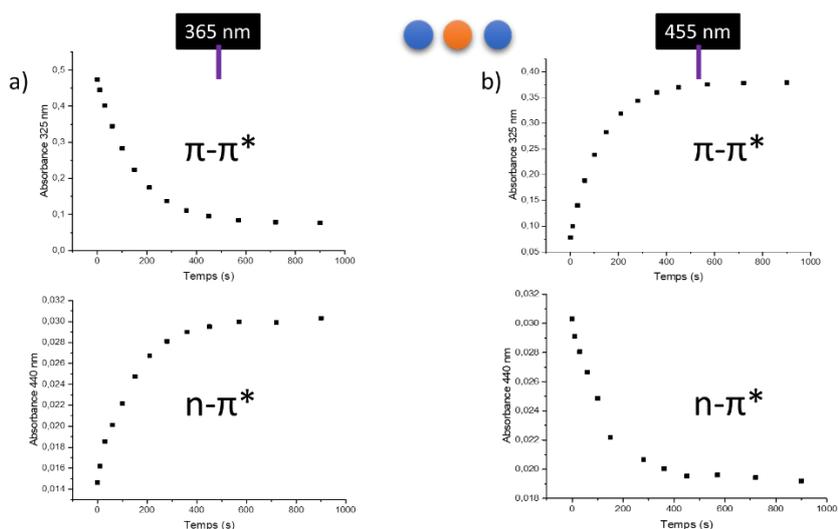


Figure 75. a) Décroissance de l'absorbance à 325 nm ($\pi-\pi^*$) et croissance de l'absorbance à 440 nm ($n-\pi^*$) en fonction du temps lors de l'irradiation réalisée à 365 nm pour NspeNazoNspe. b) Croissance de l'absorbance à 325 nm ($\pi-\pi^*$) et décroissance de l'absorbance à 440 nm ($n-\pi^*$) en fonction du temps lors de l'irradiation à 455 nm de ce même peptoïde.

Ce peptoïde a également été soumis à une mesure de cyclabilité, c'est-à-dire de sa capacité à résister à une éventuelle dégradation lors de la répétition des cycles d'isomérisation trans \rightarrow cis et cis \rightarrow trans. Pour ce faire, l'absorbance du composé à 325 nm a été mesurée lors de chaque irradiation et a été portée en graphique en fonction du nombre de cycles d'isomérisation (**Figure 76**). Nous observons qu'après 10 cycles d'isomérisation, l'absorbance de chaque mélange d'isomères reste constante, signifiant que l'azobenzène ne subit pas de dégradation significative après ces 10 cycles, ce qui est un avantage pour une application en tant que systèmes MOST. De plus, il est bien visible sur ce graphique avec la différence d'absorbance à 325 nm avant et après irradiation, qu'une proportion de forme cis reste présente après irradiation du PSS à 455 nm.

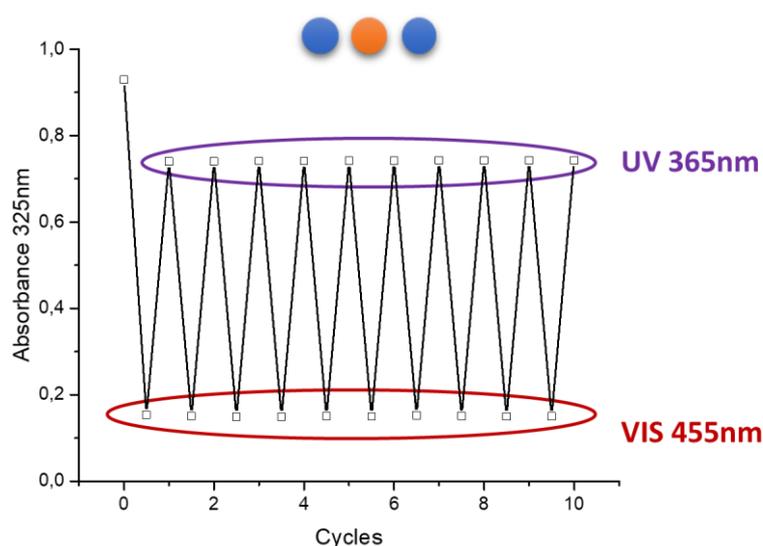


Figure 76. Mesure de résistance à la dégradation du peptoïde *NspeNazoNspe* après 10 cycles d'irradiation ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ M dans le MeOH).

Les autres peptoïdes possédant uniquement des azobenzènes sur les liens amides, à savoir le peptoïde de 3 unités possédant l'azobenzène sur l'extrémité C terminale *NspeNspeNazo* et le peptoïde de 6 unités de séquence *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* avec deux azobenzènes en positions *i* et *i + 3*, présentent exactement les mêmes caractéristiques de photoisomérisation (**Figure 77a-d**) que le peptoïde précédent. Il est également important de noter que l'hexamère possédant deux azobenzènes présente des points isobestiques durant le photoswitch, c'est-à-dire des longueurs d'onde pour lesquelles l'absorbance reste constante tout au long du processus d'isomérisation trans \rightarrow cis et cis \rightarrow trans, signifiant qu'il n'existe pas d'interaction entre les deux chromophores [61]-[69].

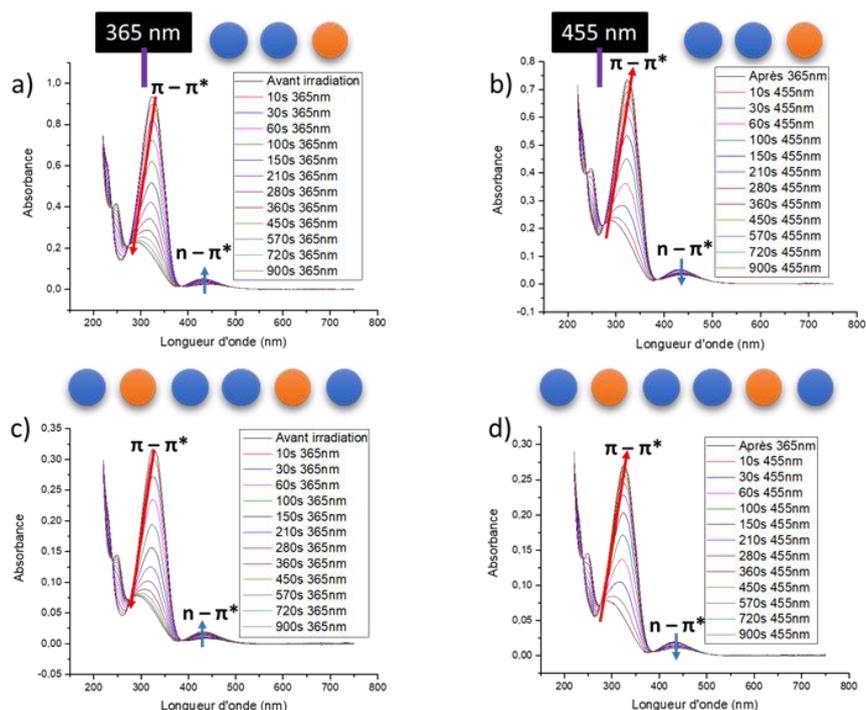


Figure 77. a) Photoisomérisation à 365 nm de NspeNspeNazo ($C = 4,16 \cdot 10^{-5}$ M dans le MeOH). b) Rétro-isomérisation de ce composé sous irradiation à 455 nm. c) Photoisomérisation à 365 nm de NspeNazoNspeNazoNspe ($C = 8,56 \cdot 10^{-6}$ M dans le MeOH). d) Rétro-isomérisation de ce composé sous irradiation à 455 nm.

Parmi ces deux peptoides, seul celui de 6 unités a été soumis à une mesure de cyclabilité (**Figure 78**). Comme précédemment, les azobenzènes ne subissent aucune dégradation après 10 cycles de « charge-décharge ». Ceci est en effet une propriété connue de l'azobenzène qui est capable de résister à de nombreux cycles d'isomérisation, faculté qui ne semble pas être modifiée par le squelette peptoidique.

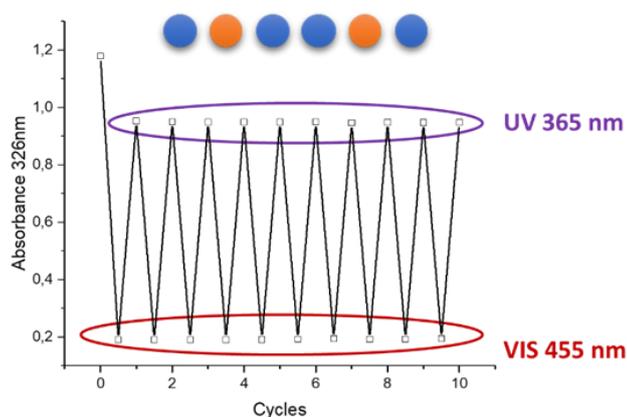


Figure 78. Mesure de résistance à la dégradation du peptuide NspeNazoNspeNazoNspe après 10 cycles d'irradiation ($C = 2,5 \cdot 10^{-5}$ M dans le MeOH).

Si les azobenzènes subissent une photoisomérisation efficace pour donner la configuration cis lorsqu'ils sont situés sur les liens amides peptoidiques, des subtilités apparaissent lorsqu'ils sont

positionnés sur l'amine terminale. En effet, pour le peptoïde de 3 unités possédant l'azobenzène sur l'amine de l'extrémité N terminale (NazoNspeNspe), la photoisomérisation ne se produit pas ou très peu (**Figure 79a-b**).

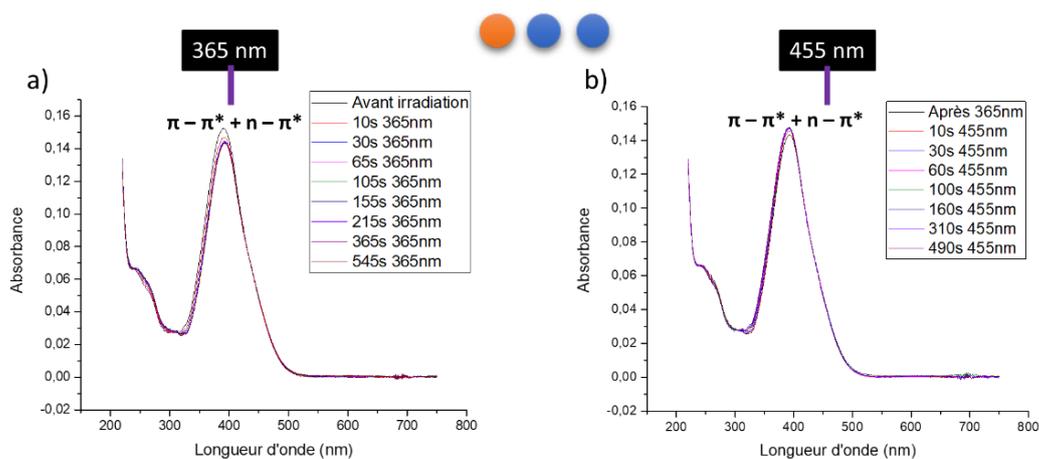


Figure 79. a) Photoisomérisation à 365 nm de NazoNspeNspe ($C = 8,56 \cdot 10^{-6} M$ dans le MeOH). b) Rétro-isomérisation de ce composé sous irradiation à 455 nm.

Cette faible faculté de photoisomérisation est due à une rétro-isomérisation trop rapide. En effet, il est rapporté dans la littérature que lorsqu'un substituant de type amine est présent sur l'azobenzène, l'énergie d'activation de la réaction inverse est fortement abaissée, diminuant ainsi le $t_{1/2}$ de l'isomère cis par rapport aux azobenzènes seuls et le rendant par conséquent instable. Cette diminution de l'énergie d'activation est explicable par la corrélation inverse existant entre la barrière d'activation et la force de l'effet donneur mésomère du substituant en para de l'azobenzène. Effectivement, un substituant tel qu'une amine possédant un effet donneur mésomère important diminue l'ordre de liaison du lien N=N central de l'azobenzène par résonance, causant ainsi la diminution de la barrière d'activation de la réaction thermique de back-isomérisation. La présence du substituant amine rend donc la réaction d'isomérisation cis \rightarrow trans thermique plus rapide. Dès lors, ce composé n'est pas adéquat pour l'utilisation dans le domaine du stockage de l'énergie solaire étant donné que l'isomère métastable se reconvertit trop rapidement, ce qui explique pourquoi la mesure du cycle de dégradabilité n'a pas été effectuée. De plus, pour les mêmes raisons, le PSS présente une proportion quasi exclusive d'isomère trans. En revanche, dans les cas précédents où l'azote porteur de l'azobenzène est de type amide, sa paire libre est principalement délocalisée dans ce lien amide, c'est pourquoi les propriétés de l'azobenzène sur les liens amides peptoïdiques ressemblent fortement à celles de l'azobenzène seul [16]-[38]-[70].

Le dernier peptoïde pur, NazoNspeNazo, présente à la fois un azobenzène sur l'amine terminale et un azobenzène sur un lien amide. Sur les différents spectres d'absorption (**Figure 80a-b**), on voit que seul l'azobenzène sur l'azote de l'amide s'isomériser avec la décroissance de la bande d'absorption

π - π^* à 325 nm. L'augmentation de la bande d'absorption n - π^* n'est, quant à elle, pas visible étant donné que celle-ci est cachée par la transition π - π^* de l'azobenzène sur l'amine aux alentours de 390 nm. De plus, comme précédemment, la photoisomérisation de l'azobenzène sur l'amine n'est pas visible en raison d'une rétro-isomérisation trop rapide. Également, comme pour l'hexamère contenant deux azobenzènes, la présence de points isobestiques sur les spectres d'absorption enregistrés durant la photoisomérisation indique que les deux azobenzènes de NazoNspeNazo sont découplés.

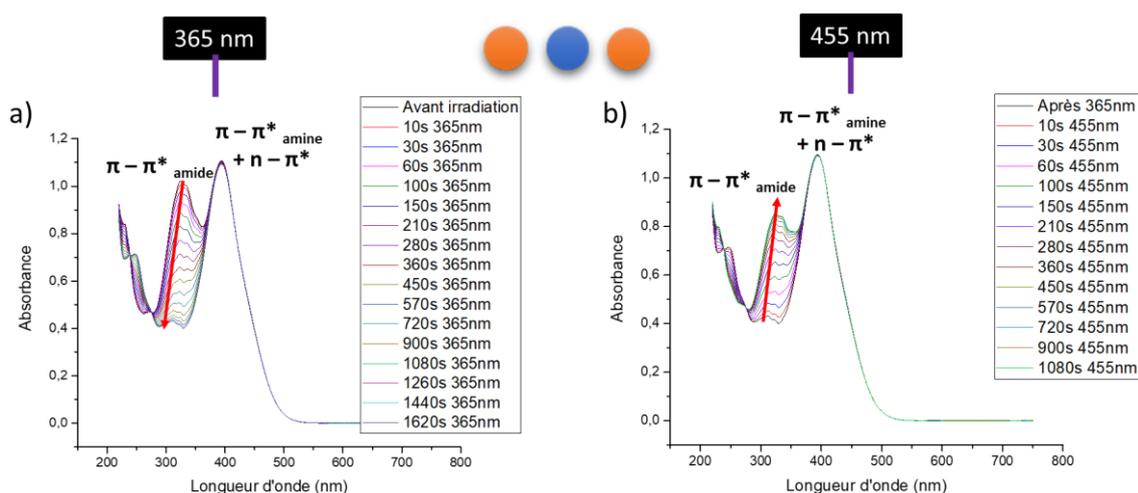


Figure 80. a) Photoisomérisation à 365 nm de NazoNspeNazo ($C = 8,56 \cdot 10^{-6} M$ dans le MeOH). b) Rétro-isomérisation de ce composé sous irradiation à 455 nm.

La cyclabilité de ce dernier composé a été évaluée sur l'évolution de l'absorbance à 325 nm au travers de 10 cycles d'isomérisation (**Figure 81**). Comme pour les autres peptoïdes comportant un azobenzène sur un lien amide peptidique, aucune dégradation n'est observée après les différents cycles, montrant que la faible isomérisation de l'azobenzène sur l'amine terminale n'influence pas ce paramètre.

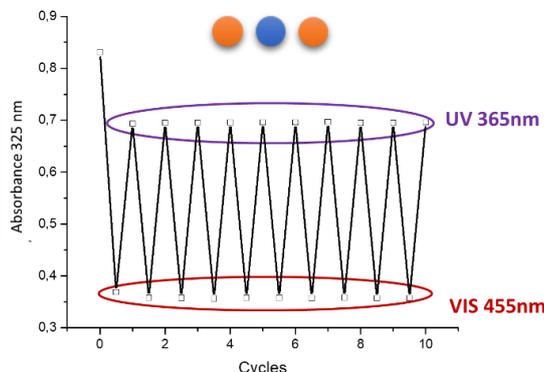


Figure 81. Mesure de résistance à la dégradation du peptoïde NazoNspeNazo après 10 cycles d'irradiation ($C = 3,05 \cdot 10^{-5} M$ dans le MeOH).

De ces différentes photoisomérisations, il peut être conclu que la position N terminale des peptoïdes est à proscrire pour l'incorporation d'azobenzènes sur le squelette peptidique dans le

cadre des MOST. Néanmoins, en modifiant chimiquement cette amine terminale en lien amide, c'est-à-dire en acétylant, cette position serait rendue à nouveau exploitable. En effet, cela a été confirmé par les spectres d'absorption théoriques, dans lesquels le passage du N-méthyl-4-aminoazobenzène au p-acétamidoazobenzène (**Figures 67** et **68**) permet de retrouver les bandes d'absorption de l'azobenzène classique avec la transition $\pi\text{-}\pi^*$ légèrement déplacée à 330 nm dû à la présence du groupement amide.

2.3. Cinétiques de rétro-isomérisation Z→E

Les mesures de constante de vitesse (k) pour la réaction de rétro-isomérisation cis → trans des azobenzènes ont été réalisées à l'abri de la lumière ambiante à l'aide du dispositif « home-made » représenté au point **2.4** de la **Partie expérimentale**. La mesure est donc réalisée par spectroscopie UV-visible en enregistrant l'évolution de l'absorbance au maximum de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ des azobenzènes au cours du temps à partir du PSS. La solution est donc préalablement irradiée à 365 nm au sein de la source du spectrophotomètre. Etant donné que le processus de rétro-isomérisation thermique est un processus cinétique de premier ordre, les courbes d'absorbance au cours du temps obtenues sont fittées avec une expression exponentielle pour en extraire la constante de vitesse. Ces mesures sont alors répétées à différentes températures pour extraire l'énergie d'activation (E_a) de cette réaction.

A titre d'exemple, le type de courbe obtenue est représenté sur la **Figure 82** pour le peptoïde NspeNazoNspe à 25°C. Nous observons bien une augmentation de l'absorbance de la transition $\pi\text{-}\pi^*$ (325 nm) au cours du temps, signe que l'isomère cis de l'azobenzène se reconvertit en trans. Le plateau de l'exponentielle n'est pas atteint car il faudrait enregistrer ces mesures durant plusieurs jours pour y arriver. Les mesures ont donc été arrêtées après quelques heures. Néanmoins, le coefficient de corrélation de la courbe exponentielle R^2 vaut 0,99, ce qui indique que le fit est tout à fait correct avec ce nombre de points.

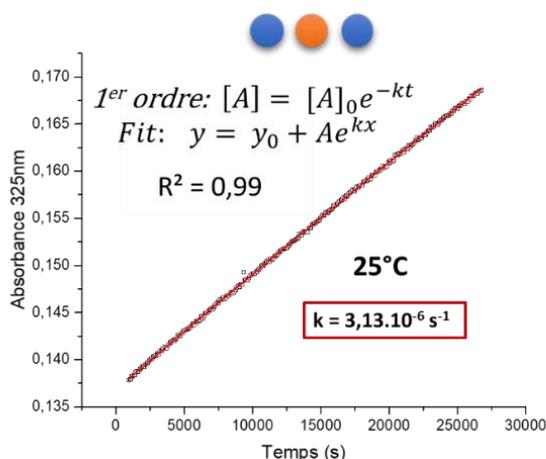


Figure 82. Courbe de cinétique de rétro-isomérisation pour le peptoïde NspeNazoNspe à 25°C. La constante de vitesse extraite est de $k = 3,13 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

Les mesures de cinétiques ont été réalisées sur les trois peptoïdes isomères de 3 unités *NspeNazoNspe*, *NspeNspeNazo* et *NazoNspeNspe* ainsi que sur le peptoïde de 6 unités de séquence *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*. Les constantes de vitesse à différentes températures pour la réaction de rétro-isomérisation de ces composés sont reprises dans le **Tableau 4**.

Température (°C)	20	25	30	35
k (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	8,98	3,28	12,29	8,14
Température (°C)	20	25	30	35
k (s ⁻¹)	/	0,95225	/	/
Température (°C)	20	25	30	35
k (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	7,36	6,69	7,02	6,08
Température (°C)	20	25	35	45
k (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	6,99	3,13	4,06	13,17

Tableau 4. Constantes de vitesse (*k*) pour la réaction de rétro-isomérisation *cis* → *trans* des azobenzènes greffés sur les peptoïdes *NspeNspeNazo*, *NazoNspeNspe*, *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* et *NspeNazoNspe*.

La première conclusion à tirer de ce tableau est que, lorsque la température augmente, la constante de vitesse de la réaction, elle, n'augmente pas alors qu'elle le devrait. Il existe donc une erreur sur nos mesures, rendant impossible le calcul de l'énergie d'activation de la réaction de rétro-isomérisation de nos composés. Cette erreur peut provenir soit du temps de mesure trop court (entre 3 et 12 heures), soit des faibles variations de températures étudiées. Cela suggère également que les cinétiques de rétro-isomérisation de nos composés sont longues étant donné qu'un temps de mesure entre 3 et 12 heures n'est pas suffisant pour observer des variations significatives de la cinétique entre les différentes températures. Ceci est un avantage vu que de longues cinétiques de rétro-isomérisation sont désirées pour une application en tant que système MOST. La seule exception concerne le peptoïde possédant l'azobenzène sur l'extrémité N terminale *NazoNspeNspe*. En effet, cet azobenzène étant substitué par une amine, la rétro-isomérisation est très rapide et la courbe exponentielle peut être observée dans son entièreté très rapidement à température ambiante (**Figure 83**).

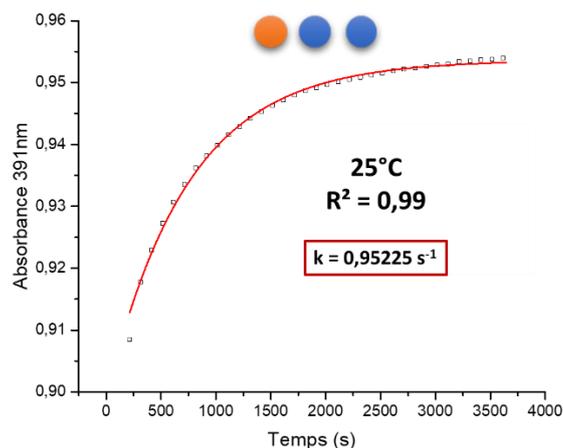


Figure 83. Courbe de cinétique de rétro-isomérisation pour le peptoïde NazoNspeNspe à 25°C. La constante de vitesse extraite est de $k = 0,95225 \text{ s}^{-1}$.

Même si l'énergie d'activation ne peut pas être extraite, le temps de demi-vie $t_{1/2}$ des isomères cis de chaque composé, lui, peut être déterminé pour une température donnée. En effet, la rétro-isomérisation thermique étant un processus cinétique de premier ordre, le $t_{1/2}$ peut être obtenu par la formule $t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$. Les $t_{1/2}$ des composés à 25°C sont repris dans le **Tableau 5**.

Composé	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (s)}$	$t_{1/2} \text{ (h)}$
	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$2,11 \cdot 10^5$	59
	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^5$	61
	$6,69 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^5$	29
	0,95225	0,728	$2 \cdot 10^{-4}$

Tableau 5. $t_{1/2}$ des peptoïdes NspeNspeNazo, NspeNazoNspe, NspeNazoNspeNspeNazoNspe et NazoNspeNspe à 25°C.

Les deux peptoïdes isomères de 3 unités portant l'azobenzène sur un lien amide, NspeNspeNazo et NspeNazoNspe possèdent un $t_{1/2}$ similaire d'environ 60 h. Cette valeur concorde avec les valeurs de $t_{1/2}$ pour l'azobenzène seul rapportées dans la littérature, variant entre 2 et 4 jours selon les auteurs [16]-[33].

Concernant le peptoïde NspeNazoNspe, le groupe de Shah *et al.* avait déterminé un $t_{1/2}$ de 5,7 h, une valeur moins élevée d'un facteur 10 par rapport à la valeur déterminée dans ce travail. L'hypothèse pour expliquer cette différence est que leur échantillon a été irradié non pas à une longueur d'onde unique mais par une gamme de longueurs d'onde comprise entre 275 et 375 nm. Etant donné la grande gamme de longueurs d'onde, la quantité d'isomères cis générée était probablement moindre que dans

notre cas vu que cet isomère absorbe dans cette gamme de longueurs d'onde pour se reconvertir en sa forme trans. De plus, aucune information sur la thermalisation de l'échantillon n'est donnée dans l'article, ce qui peut influencer sur la cinétique de rétro-isomérisation [58].

Le dernier isomère de 3 unités, *NazoNspeNspe*, présente un $t_{1/2}$ inférieur à la seconde en raison de la position de l'azobenzène sur l'amine terminale, expliquant ainsi pourquoi la photoisomérisation n'a pas pu être observée en spectroscopie UV-visible, même si la mesure a été prise dans le noir. Ceci confirme une nouvelle fois que la position N terminale sans acétylation n'est pas exploitable pour l'application du stockage de l'énergie solaire.

Lors du passage au peptoïde de 6 unités présentant deux azobenzènes sur des liens amide en positions i et $i + 3$, le temps de demi-vie est divisé par 2. Cette observation signifie que les deux azobenzènes sont indépendants sur le corps peptoïdique et qu'aucune coopérativité ou interaction n'est présente entre eux, conformément à ce qui avait été suggéré par la présence de points isobestiques sur les spectres d'absorption enregistrés lors des réactions de photoswitch. En effet, ce temps de demi-vie deux fois plus court est lié au caractère statistique de la réaction : la rétro-isomérisation thermique des composés présentant plusieurs azobenzènes est une réaction en cascade dont chaque étape est un processus cinétique de premier ordre. Le passage des isomères (Z,Z) vers les isomères (E,E) s'effectue par l'intermédiaire des isomères mélangés (Z,E) ou (E,Z). Dès lors, la première isomérisation thermique peut avoir lieu sur les deux unités équivalentes avec la même probabilité, d'où la constante de vitesse multipliée par deux par rapport au composé avec un seul azobenzène. Par conséquent, en normalisant le $t_{1/2}$ par azobenzène, aucun gain de temps de stockage de l'énergie n'est observé pour ce peptoïde. Les positions i et $i + 3$ du squelette peptoïdique ne sont donc pas à privilégier pour les azobenzènes [61]-[69].

Afin de vérifier la reproductibilité de ces mesures et de pouvoir calculer l'énergie d'activation de la rétro-isomérisation de ces molécules, des cinétiques plus longues devraient être réalisées avec des écarts en température plus grands, même si le méthanol présente certaines limitations en raison de sa faible température d'ébullition (64,7°C). Néanmoins, malgré le fait que les valeurs exactes de temps de demi-vie doivent être vérifiées, les valeurs relatives entre les composés semblent tout à fait cohérentes.

2.4. Rendements quantiques de photoisomérisation

Les rendements quantiques de photoisomérisation (ϕ) des peptoïdes ont été déterminés pour établir l'efficacité des réactions de photoisomérisation trans \rightarrow cis ($\lambda_{irr} = 365$ nm) et cis \rightarrow trans ($\lambda_{irr} = 455$ nm) des azobenzènes sur nos peptoïdes. Ces mesures ont été effectuées sur la transition π - π^* des peptoïdes *NspeNazoNspe*, *NspeNspeNazo*, *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* et *NazoNspeNazo*

conformément à la procédure de la « pente initiale » (voir point 2.5 de la *Partie expérimentale*) consistant à suivre la réaction aux faibles taux de conversion (< 10 %). Pour rappel, les Eq. 7 et 8 décrivent la formule du rendement quantique de photoisomérisation obtenue grâce aux approximations réalisées :

$$\Phi \approx ([R]_0 - [R]_t) \frac{V}{q_{in} t} \frac{1}{(f_{ab})_n} \quad (\text{Eq. 8})$$

où V est le volume de la solution (L), q_{in} le flux de photons incidents (Einstein.min⁻¹), t le temps d'irradiation (min), $[R]_0$ et $[R]_t$ les concentrations (M) en isomère trans (ou cis dépendamment de l'isomérisation trans → cis ou cis → trans étudiée) au temps 0 et au temps t et f_{ab} la fraction de lumière absorbée, définie par la relation suivante :

$$(f_{ab})_n = \frac{q_{ab}}{q_{in}} = \frac{(1 - 10^{-A_0}) + (1 - 10^{-A_t})}{2} \quad (\text{Eq. 7})$$

où A_0 et A_t correspondent à l'absorbance (à la longueur d'onde d'irradiation) au temps 0 et au temps t, respectivement.

Les flux de photons q_{in} des deux LEDs ont été déterminés préalablement avec l'actinomètre ferrioxalate de potassium comme étant $q_{in(365nm)} = (2,2 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8})$ Einstein.min⁻¹ et $q_{in(455nm)} = (6,3 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-9})$ Einstein.min⁻¹. Les Φ de ces composés aux deux longueurs d'onde étudiées sont repris dans le **Tableau 6**.

Composé	$\Phi_{365 \text{ nm}} (\text{trans} \rightarrow \text{cis})$	$\Phi_{455 \text{ nm}} (\text{cis} \rightarrow \text{trans})$
	0,16 ± 0,01	0,50 ± 0,06
	0,21 ± 0,05	0,66 ± 0,04
	0,08 ± 0,01	0,32 ± 0,03
	0,03 ± 0,01	0,07 ± 0,02

Tableau 6. Rendements quantique de photoisomérisation des peptoïdes *NspeNspeNazo*, *NspeNazoNspe*, *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* et *NazoNspeNazo* dans le MeOH.

Le rendement quantique du peptoïde *NspeNspeNazo* à 365 nm vaut 0,16, ce qui est tout à fait cohérent avec les valeurs déterminées dans la littérature pour l'azobenzène seul dans le méthanol, situées entre 0,13 et 0,16 [16]-[60]. L'autre peptoïde de 3 unités *NspeNazoNspe* se trouve également dans cette gamme de rendement quantique en comptant l'erreur sur la mesure. Comparé à ces deux peptoïdes, le peptoïde de 6 unités *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* a un rendement quantique deux fois

moins élevé. A nouveau, cela est dû au caractère statistique de la réaction d'isomérisation : lorsque la molécule est excitée, le photon peut aller sur n'importe quel azobenzène avec la même probabilité en raison de leur indépendance déjà évoquée précédemment. Également, il peut être observé que le ϕ de *NazoNspeNazo* est beaucoup plus faible que 0,08 alors qu'il présente aussi deux azobenzènes. L'hypothèse avancée pour expliquer cette différence est la suivante : comme nous enregistrons le rendement quantique de la transition π - π^* de l'azobenzène sur le lien amide, et qu'elle est la plus élevée en énergie, il est possible qu'il y ait un transfert d'énergie vers l'azobenzène situé sur l'amine, dont la transition π - π^* est plus faible en énergie.

Les rendements quantiques à 455 nm (réaction cis \rightarrow trans) sont beaucoup plus élevés, montrant ainsi que l'efficacité de l'isomérisation cis \rightarrow trans est plus grande que celle de la réaction trans \rightarrow cis, ceci étant un des problèmes majeurs des azobenzènes. Néanmoins, les valeurs de rendement quantique pour la réaction cis \rightarrow trans sont probablement entachées d'une erreur plus importante que pour la première isomérisation. En effet, nous considérons pour cette mesure un état initial composé de 100% de cis-azobenzène alors que nous savons que l'état initial est en réalité un PSS composé d'un certain pourcentage d'isomère trans.

De plus, discuter des rendements quantiques de photoisomérisation est délicat étant donné qu'ils dépendent de nombreux facteurs comme la température, la polarité et la viscosité du solvant utilisé ainsi que de la longueur d'onde d'irradiation en raison des différents mécanismes d'isomérisation possibles.

3. Quantification de l'état photostationnaire par HPLC-MS

La dernière partie de ce travail est consacrée à la génération de l'état photostationnaire par la lampe solaire Arimed B6. Le spectre d'émission de cette lampe et la comparaison avec celui du Soleil ont été discutées au point 2 de la **Partie expérimentale**, montrant ainsi que seule la gamme des longueurs d'onde UV du spectre solaire est exploitée avec cette lampe. Le but est de se rapprocher du PSS généré en conditions réelles d'utilisation et de séparer les différents isomères le composant par HPLC couplée à la spectrométrie de masse afin de déterminer leurs proportions dans cet état photostationnaire. Pour ce faire, trois peptoïdes portant respectivement 1, 2 et 3 azobenzènes sur des liens amides ont été étudiés : NspeNspeNazo, NspeNazoNspeNspeNazoNspe ainsi que la chaîne peptoïdique de 9 unités NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe. Ces peptoïdes ont été choisis car ils ne comportent pas d'azobenzène sur l'extrémité N terminale. Ainsi, les isomères cis générés par l'irradiation ont un temps de demi-vie suffisamment long que pour être étudié.

Le peptoïde NspeNspeNazo, présentant une seule chaîne latérale azobenzène, ne comporte que deux isomères possibles, le trans (E) et le cis (Z). En regardant les chromatogrammes extraits (EIC) à différents temps d'irradiation des molécules protonées (m/z 577) (**Figure 84**), nous pouvons observer l'évolution de la composition du PSS.

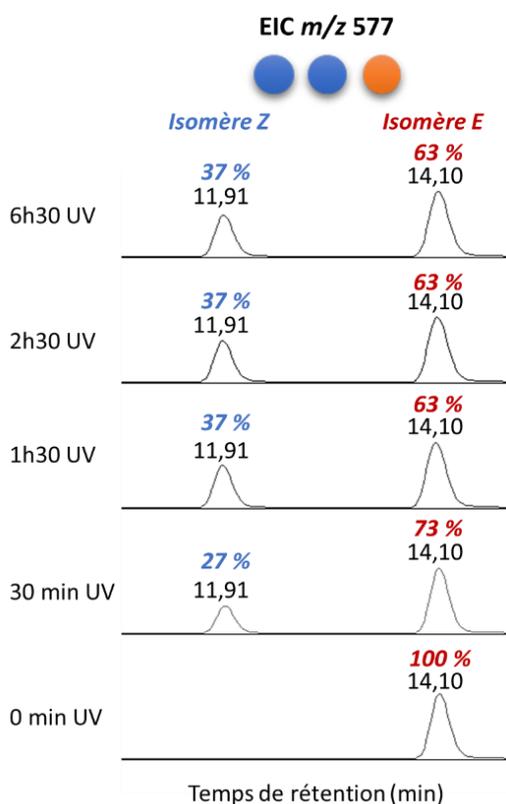


Figure 84. Analyse LC-MS des solutions irradiées : EIC (Extracted Ion Current) des molécules protonées associées au peptoïde NspeNspeNazo (m/z 577) montrant l'évolution de la composition de la solution avec le temps d'irradiation.

Le pic à 14,10 min est associé à l'isomère E étant donné que c'est le seul présent dans le chromatogramme avant irradiation. De plus, la position relative des deux isomères dans le chromatogramme est logique puisque l'isomère Z est le plus polaire, il interagit donc moins avec la colonne C₁₈ et est élué en premier lieu lorsque les deux isomères sont séparés. Après 1h30 d'irradiation, les proportions des deux isomères ne varient plus, signifiant que le PSS est atteint. Ainsi, nous voyons qu'avec cette lampe à UV solaire, le PSS de ce peptoïde est composé à 37 % d'isomère cis sur base des proportions relatives dans le chromatogramme. Etant donné que la lampe utilisée présente un rayonnement essentiellement dans l'UV, le pourcentage d'isomère Z dans le PSS est plus élevé que celui rapporté dans la littérature pour l'azobenzène seul, c'est-à-dire 25 % d'isomères Z [40].

Lors du passage à un peptoïde contenant deux azobenzènes, quatre isomères sont possibles : (E,E), (E,Z), (Z,E) et (Z,Z). La **Figure 85** présente les EIC des ions m/z 1136 correspondant aux peptoïdes *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* protonés. Ces résultats expérimentaux permettent d'observer l'évolution des proportions relatives de chacun de ces quatre isomères à différents temps d'irradiation.

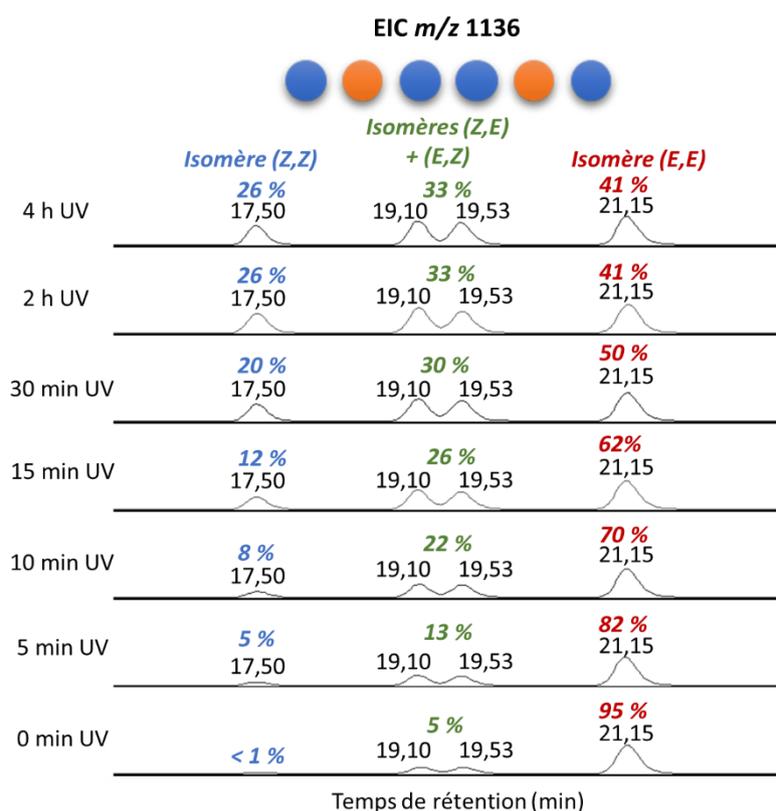


Figure 85. Analyse LC-MS des solutions irradiées : EIC des molécules protonées associées au peptoïde *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* (m/z 1136) montrant l'évolution de la composition de la solution avec le temps d'irradiation.

Nous observons sur ces chromatogrammes, dans l'ordre d'apparition, l'isomère (Z,Z), les isomères (Z,E) et (E,Z) (ou (E,Z) et (Z,E)) et enfin l'isomère (E,E). La nature exacte de l'ordre d'éluion des deux isomères centraux n'est pas connue et nécessiterait une étude complémentaire. En effet, pour

attribuer exactement lequel des deux signaux centraux peut être associé à l'isomère (Z,E) et donc lequel correspond au (E,Z), une analyse de l'échantillon en spectrométrie de mobilité ionique afin de déterminer les sections efficaces de collision (CCS) des ions associés pourrait être envisagée. Ces CCS expérimentales devraient ensuite être comparées à des CCS théoriques pour attribuer chacun des signaux du chromatogramme. Dans le contexte particulier de la fin de travail (Covid-19), malheureusement, il n'a pas été possible de réaliser les analyses par mobilité ionique. Cependant, des données théoriques ont pu être générées grâce à l'appui de Sébastien Hoyas. Il a été démontré en théorie qu'une différence de CCS de l'ordre de 1% est observable entre l'isomère (Z,E) et (E,Z). Cette différence est trop faible que pour permettre une identification non-ambiguë de nos espèces sur un spectromètre de masse Waters Synapt G2-Si. Cependant, sur un appareillage de plus haute résolution, il sera plus que probablement possible de faire une identification non-ambiguë. Concernant la composition, l'échantillon comportait déjà avant irradiation un faible pourcentage (5 %) du mélange d'isomères (Z,E) et (E,Z), en raison d'un possible contact avec la lumière lors de la préparation de celui-ci. Tel que repris à la **Figure 85**, la composition de la solution évolue jusqu'à arriver à un pourcentage d'isomère (Z,Z) de 26 % qui pourrait être caractéristique du PSS. De plus, ce PSS est également constitué de 33% du mélange d'isomères (Z,E) et (E,Z), ce qui veut dire qu'au total, 42,5 % des azobenzènes de cet état photostationnaire adoptent la configuration Z. Une légère augmentation de la proportion d'isomères Z est donc à souligner pour cet échantillon, même si elle n'est pas drastique.

De plus, afin de vérifier si les différents isomères peuvent être distingués par la réalisation d'expériences de spectrométrie de masse en tandem. Une analyse HPLC-MSMS préliminaire a été réalisée. Les spectres MSMS (**Figure 86**) des ions associés à l'isomère (E,E), au mélange d'isomères (Z,E) et (E,Z) et à l'isomère (Z,Z) montrent des comportements en CID tout à fait similaires. En effet, les ions possédant un ou deux azobenzènes en configuration Z voient la rétro-isomérisation thermique favorisée lors des collisions avec le gaz. Il en résulte que la dissociation apparaît après un retour à la configuration E, impliquant que les trois spectres MSMS sont identiques et correspondent également au spectre MSMS de la molécule $N_{spe}N_{azo}N_{spe}N_{spe}N_{azo}N_{spe}$ protonée au point **1.4** de ce chapitre (**Figure 52**). Cette observation n'est cependant pas totalement inattendue car la rétro-isomérisation est un processus photochimique mais également thermique. Comme l'activation collisionnelle que subissent les ions correspond à une augmentation de l'énergie interne similaire à un échauffement thermique, cette réaction d'isomérisation est plus que cohérente.

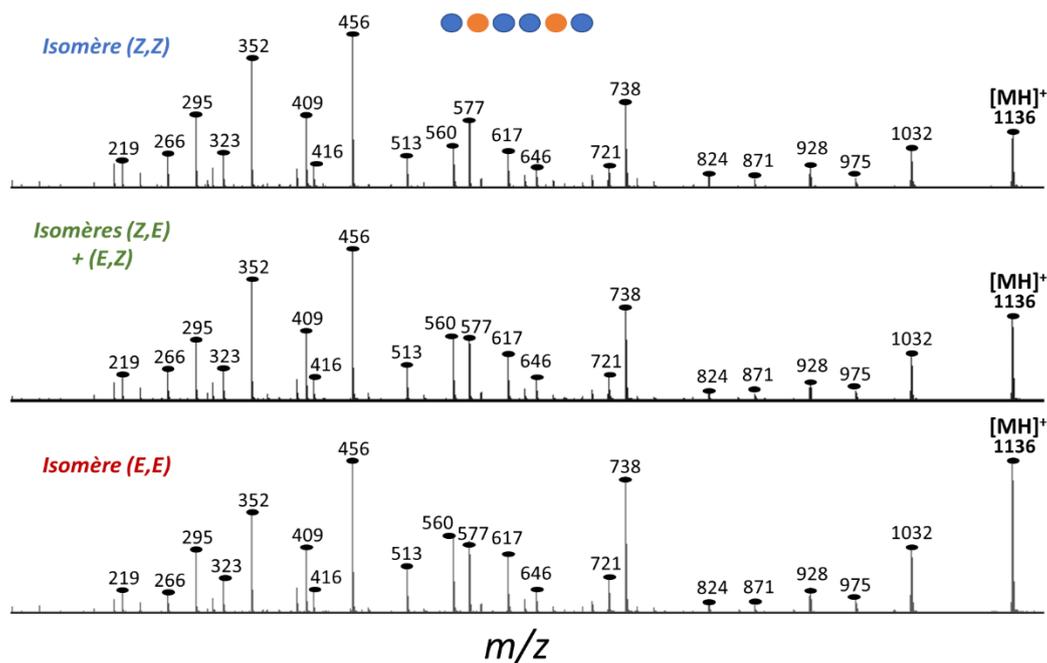


Figure 86. Spectres MSMS des molécules protonées (m/z 1136) associées aux différents isomères (E,E), (E,Z)/(Z,E) et (Z,Z) du peptotide NspeNazoNspeNazoNspe (Ecol = 30 eV).

Enfin, le dernier peptotide investigué est celui de 9 unités portant trois azobenzènes. Pour celui-ci, 8 isomères (2^3) sont donc envisageables: (E,E,E), (E,E,Z), (E,Z,E), (Z,E,E), (E,Z,Z), (Z,E,Z), (Z,Z,E) et (Z,Z,Z). La **Figure 87** présente les EIC des ions de m/z 1695 correspondant aux peptoides NspeNazoNspeNazoNspeNazoNspe protonés. Ces résultats expérimentaux permettent d'observer l'évolution des proportions relatives de chacun de ces 8 isomères à différents temps d'irradiation. Dans l'ordre de sortie de la colonne nous observons le signal associé à l'isomère (Z,Z,Z) à 21,21 min, un massif correspondant aux isomères avec deux des trois azobenzènes en configuration Z centré à 22,87 min, un second massif pour les isomères contenant un seul des trois azobenzènes en configuration Z centré à 24,80 min et enfin le pic correspondant à l'isomère (E,E,E) à 26,54 min. Nous observons que les deux massifs centraux ne semblent être composés que de deux signaux avec de fortes différences alors que trois signaux de même intensité étaient attendus. Il est dès lors plus que probable que deux isomères co-éluent menant à l'apparition de signaux deux fois plus intenses (23,09 et 24,59 min). Il est donc à noter que, dans l'état actuel des choses, il n'est pas possible de différencier les deux familles de trois isomères présents dans les massifs centraux.

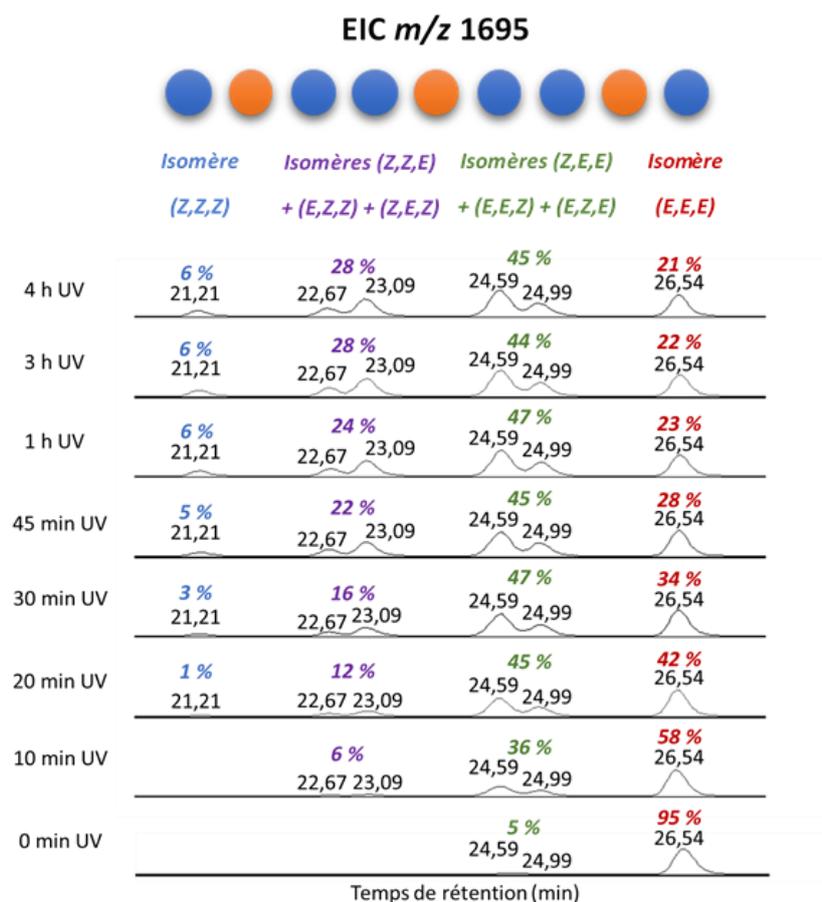


Figure 87. Analyse LC-MS des solutions irradiées : EIC des molécules protonées associées au peptide NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe (m/z 1695) montrant l'évolution de la composition de la solution avec le temps d'irradiation.

Concernant la composition des différents isomères, l'échantillon avant irradiation contient, comme précédemment, une faible proportion (5%) des isomères (E,E,Z), (E,Z,E) et (Z,E,E) due à une exposition à la lumière ambiante lors de sa préparation. Ensuite, lors de l'irradiation, une augmentation progressive du taux d'isomères Z est visible dans l'échantillon. Après 3 h d'irradiation, l'état photostationnaire est atteint. Dans celui-ci, seuls 6% de l'isomère (Z,Z,Z) sont présents, montrant ainsi la difficulté à atteindre la conversion complète de tous les azobenzènes. Néanmoins, 28% de l'échantillon est composé d'isomères présentant deux azobenzènes en configuration Z, et 45% d'isomères avec un seul azobenzène dans cette configuration. Cela porte le total d'azobenzènes en configuration Z dans ce PSS à 39,5%. Les trois peptides investigués comportent donc approximativement la même quantité d'azobenzènes en configuration Z dans leur état photostationnaire et devraient donc, par conséquent, stocker une quantité d'énergie similaire par azobenzène (mais pas par gramme de produit, la masse molaire des trois composés étant différente).

Le dernier paramètre important à déterminer pour l'application MOST de nos peptoïdes est donc la quantité d'énergie ΔH stockée par l'isomère cis des azobenzènes. Cette mesure peut être réalisée au moyen de la technique de Differential Scanning Calorimetry (DSC). [12]-[71] En effet, en effectuant une rampe de chauffe sur l'échantillon préalablement irradié, le thermogramme fourni par la DSC montrerait un pic exothermique correspondant à la rétro-isomérisation thermique cis \rightarrow trans. L'intégration de ce pic nous donnerait le ΔH stocké par l'isomère métastable. Néanmoins, en raison de la pandémie de Covid-19, ces mesures n'ont pu être réalisées, l'évaluation de ce paramètre est donc une perspective à ce mémoire. De même, l'évaluation du PSS par mobilité ionique couplée à la chimie théorique dans le but d'identifier chaque pic du chromatogramme est à postposer en raison de cette pandémie.

Conclusions et perspectives

Avec l'évolution technologique et l'accroissement de la population mondiale, la demande énergétique ne cesse d'augmenter. La majorité de cette demande est comblée au moyen de ressources fossiles, mais celles-ci sont limitées et leur utilisation génère des produits secondaires néfastes pour l'environnement, typiquement le gaz carbonique. Dès lors, le besoin de se tourner vers les ressources renouvelables devient urgent. Parmi ces ressources, la plus abondante est sans aucun doute le Soleil, déjà utilisé pour la production d'électricité, notamment avec le développement des systèmes photovoltaïques. Cependant, en raison de l'absence de cette source d'énergie la nuit et parfois même durant la journée, l'utilisation de l'énergie solaire comme ressource principale ne peut se faire sans le développement de moyens de stockage performants. Les études dans ce domaine se multiplient et parmi elles, l'idée de stocker l'énergie solaire sous forme d'énergie chimique a émergé. Ce stockage sous forme chimique peut s'effectuer au travers de systèmes MOST (MOlecular Solar Thermal systems) dont le principe de fonctionnement a pour base la photoisomérisation d'un composé stable en un isomère moins stable, appelé isomère métastable. Ce dernier doit alors avoir un temps de vie assez long pour garantir un stockage efficace : cela passe par une barrière d'activation suffisamment élevée pour prévenir la rétro-isomérisation. Lorsqu'elle est requise, l'énergie stockée peut alors être récupérée à l'aide d'un stimulus extérieur tel qu'une augmentation de température, provoquant ainsi la rétro-isomérisation vers le composé parent. Ces opérations de photoisomérisation et rétro-isomérisation peuvent théoriquement être effectuées un nombre infini de fois, formant ainsi des cycles fermés et neutres en carbone, idéaux pour l'environnement [8]-[10].

Pour ce mémoire, le système MOST envisagé a été axé autour du système azobenzène pouvant subir une photoisomérisation de sa forme stable E vers son isomère métastable Z. Ces molécules possèdent une excellente résistance à la dégradation au fil des cycles d'isomérisation mais ses propriétés MOST telles que l'énergie stockée ($\Delta H = 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et le temps de demi-vie $t_{1/2}$ variant de 2 à 4,2 jours, doivent impérativement être améliorées [16]-[36]. Récemment, l'utilisation d'un template tel que le graphène ou les nanotubes de carbone sur lesquels sont greffés des azobenzènes, éventuellement substitués, a montré des résultats prometteurs dans l'amélioration de leurs propriétés MOST, grâce au positionnement proche et ordonné des chromophores sur ces surfaces [44]-[46]. Cette amélioration étant *a priori* due à une interaction entre les azobenzènes, il a été imaginé au cours de ce travail de mémoire d'utiliser les peptoïdes comme squelette et venir y greffer les groupements azobenzènes. Les peptoïdes, similaires aux peptides et abondamment synthétisées au sein du laboratoire S²MOs, font partie de la classe des foldamères, c'est-à-dire des molécules adoptant des structures définies en solution. Particulièrement, les peptoïdes de minimum 5 unités portant des chaînes latérales (S)-phényléthyle commencent à adopter des structures hélicoïdales en solution [54]-

[56]. Cette hélice de trois résidus par tour est envisagée en tant que template pour améliorer les propriétés MOST de l'azobenzène en espérant voir apparaître une coopération entre les chaînes latérale constituées de groupements azobenzènes.

➤ Partie I : Synthèse des molécules d'intérêt

Pour ce faire, la première partie du mémoire a été consacrée à la synthèse et à la purification de toute une série de peptoïdes. Les conditions de synthèse ainsi que les méthodes de purification ont été optimisées dans le cadre de ce travail. De plus, l'ensemble des peptoïdes originaux synthétisés, c'est-à-dire sept peptoïdes de longueurs différentes et portant de 1 à 3 azobenzènes, ont été caractérisés par spectrométrie de masse (MS) et spectrométrie de masse en tandem (MSMS).

Les synthèses ont été effectuées sur support solide en suivant le protocole établi par Zuckemann *et al.* Néanmoins, parmi les optimisations, nous pouvons noter un temps de réaction de 16 h pour l'ajout de l'amine porteuse du groupement azobenzène contre 10 min pour la réaction avec la (S)-phényléthylamine. Si l'azobenzène doit être positionné sur l'extrémité C terminale, les conditions de synthèse doivent être poussées encore plus loin avec un temps de réaction de 24 h, une augmentation de la concentration en amine à 2 M et une élévation de la température du réacteur à 80 °C.

Ne connaissant pas le comportement de l'azobenzène sur le squelette peptoïdique, trois isomères de 3 unités portant un seul azobenzène ont d'abord été synthétisés afin d'évaluer si la position de l'azobenzène sur le peptoïde influence les propriétés MOST: *NspeNazoNspe*, *NspeNspeNazo* et *NazoNspeNspe*. Ensuite, des peptoïdes portant deux azobenzènes ont été synthétisés : un peptoïde de 3 unités *NazoNspeNazo* et un de six unités *NspeNazoNspeNspeNazoNspe*. La séquence de ce dernier a été choisie car l'hélice peptoïdique est supposée se former à partir de 5 unités en solution et comporte trois résidus par tour. Avec cette séquence, les deux azobenzènes sont disposés en position *i* et *i*+3, pouvant ainsi potentiellement générer des interactions entre les chromophores. Suivant le même raisonnement, le peptoïde de 9 unités *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe* présente un tour d'hélice et un azobenzène supplémentaire. Enfin, un dernier peptoïde de 6 unités, *NazoNspeNazoNspeNazoNspe*, présentant une alternance de chaînes azobenzènes et (S)-phényléthyles a été synthétisé. La structure primaire de tous ces peptoïdes a pu être confirmée à l'aide de la MS et particulièrement de la MSMS *via* l'enchaînement des fragmentations A/Y des peptoïdes. Néanmoins, un doute subsistait quant à la pureté des deux peptoïdes portant trois azobenzènes étant donné les nombreux pics présents dans le spectre MS. Les résultats ultérieurs semblaient indiquer cependant que ces pics étaient probablement dû à de la fragmentation en source du spectromètre de masse. Une analyse HPLC-MS serait nécessaire pour le confirmer définitivement.

➤ Partie II : Etude photochimique

La deuxième partie du mémoire s'est portée sur la caractérisation photochimique des peptoïdes purifiés. D'abord, les spectres d'absorption UV-visible des composés ont été relevés et tous les peptoïdes possédant un (ou des) azobenzène(s) uniquement sur des liens amides présentent exactement le même spectre d'absorption que l'azobenzène seul, à un shift de quelques nm près. En effet, deux bandes d'absorption caractéristiques se distinguent ; *i.e.* la bande d'absorption associée à la transition π - π^* , très intense autour de 325 nm, et la bande d'absorption n - π^* aux alentours de 440 nm, de faible intensité en raison de l'interdiction de cette transition par symétrie. En revanche, si l'azobenzène se trouve sur l'amine terminale des peptoïdes (*NazoNspeNspe*), le spectre d'absorption change complètement. Effectivement, un shift bathochrome est observé pour la transition π - π^* qui se trouve à 390 nm, tandis que la bande n - π^* reste inchangée (440 nm), menant à une superposition de ces deux bandes d'absorption caractéristiques. Ce shift est explicable par la position de l'azobenzène sur un azote « amine », le passage d'une paire libre « amide » à une paire libre « amine » menant à une modification de l'énergie de l'orbitale π , diminuant ainsi l'énergie de la transition π - π^* . Enfin, les peptoïdes possédant à la fois un azobenzène sur l'amine terminale et un (des) azobenzène(s) sur des azotes « amides » montrent un mélange des deux environnements différents avec la bande π - π^* des azobenzènes sur liens amides à 325 nm et la superposition de la bande π - π^* de l'azobenzène sur l'amine terminale avec les bandes n - π^* de ces deux types d'azobenzènes. Globalement, c'est la signature quasi exclusive de l'azobenzène qui est observée sur les spectres d'absorption UV-visible de nos peptoïdes, comme en atteste la comparaison des spectres d'absorption des peptoïdes possédant un seul azobenzène avec des spectres simulés par TD-DFT.

Les coefficients d'extinction molaire ϵ au sommet des bandes de transition π - π^* ont également été déterminés par utilisation de la loi de Beer-Lambert. Les ϵ normalisés par rapport au nombre d'azobenzènes sur nos peptoïdes ne diffèrent pas de celui de l'azobenzène seul, à savoir $\epsilon = 22.10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹, montrant à nouveau que le squelette peptoïdique n'influence pas la capacité à absorber des chromophores, suggérant l'absence de coopération entre les azobenzènes.

La photoisomérisation trans \rightarrow cis ainsi que la rétro-isomérisation cis \rightarrow trans des azobenzènes sur les peptoïdes dont la pureté a été attestée ont également été évaluées par spectroscopie UV-visible. Les peptoïdes ne présentant que des azobenzènes « amides » effectuent ces cycles d'isomérisation de manière très efficace sans montrer de dégradation après dix cycles de « charge-décharge ». En revanche, les peptoïdes possédant un azobenzène sur l'amine terminale, eux, ne s'isomérisent pas ou très peu en raison de l'énergie d'activation de la rétro-isomérisation fortement abaissée dû à la présence du substituant amine sur l'azobenzène. Par conséquent, le peptoïde

NazoNspeNazo présentant les deux types d'azobenzène ne montre une photoisomérisation efficace que pour celui positionné sur un azote « amide ». Finalement, la présence de points isobestiques sur les spectres d'absorption de peptoïdes présentant plusieurs azobenzènes indique que les chromophores sont indépendants sur le squelette peptoïdique.

Les temps de demi-vie $t_{1/2}$, essentiels pour l'évaluation des propriétés MOST, ont été mesurés sur quatre peptoïdes au moyen de l'enregistrement de la cinétique de rétro-isomérisation. Les composés NspeNspeNazo et NspeNazoNspe présentent un $t_{1/2}$ de 60 h, ce qui est similaire à celui de l'azobenzène seul, montrant une nouvelle fois que le squelette peptoïdique n'affecte pas les propriétés MOST de l'azobenzène. Le peptoïde de six unités NspeNazoNspeNspeNazoNspe présentant deux azobenzènes « amides » possède un $t_{1/2}$ de 30 h en raison de l'indépendance des deux chromophores et donc du caractère statistique de la réaction de rétro-isomérisation. Effectivement, étant donné qu'aucune interaction n'a lieu entre les azobenzènes, la première rétro-isomérisation thermique peut avoir lieu sur les deux unités équivalentes avec la même probabilité. Enfin, le peptoïde NazoNspeNspe, possédant l'azobenzène sur l'amine terminale, a un $t_{1/2}$ inférieur à la seconde en raison de l'abaissement de l'énergie d'activation pour la rétro-isomérisation, rendant ainsi la position N terminale inappropriée pour l'application MOST de nos peptoïdes. Afin de déterminer des valeurs d'énergie d'activation pour la rétro-isomérisation de nos peptoïdes, des cinétiques plus longues et avec des écarts en température plus importants sont nécessaires.

La dernière propriété MOST investiguée lors de cette caractérisation photochimique est le rendement quantique de photoisomérisation à 365 nm. A nouveau, les peptoïdes NspeNspeNazo et NspeNazoNspe présentent un rendement quantique identique à celui de l'azobenzène seul ($\phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}} = 16\%$). Également, l'indépendance des chromophores et, par conséquent, le caractère statistique de l'isomérisation des azobenzènes s'est une nouvelle fois fait ressentir pour NspeNazoNspeNspeNazoNspe ($\phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}} = 8\%$). Enfin, le rendement quantique pour NazoNspeNazo chute à 3 % alors qu'il possède également deux azobenzènes. L'hypothèse avancée est un éventuel transfert d'énergie de l'azobenzène « amide » étudié vers l'azobenzène « amine », dont la transition $\pi-\pi^*$ est plus basse en énergie.

➤ Partie III : Etude de l'état photostationnaire

La troisième et dernière partie de ce mémoire a été consacrée au dernier problème lié à l'azobenzène. En effet, étant donné que les isomères E et Z absorbent dans la même gamme de longueurs d'onde, l'obtention de 100 % d'isomère Z lors de la photoisomérisation n'est pas possible. C'est donc un état photostationnaire (PSS) composé d'un mélange des deux isomères qui est généré. La quantification de ce dernier, produit à partir d'une lampe solaire, a été évaluée par HPLC-MS à

différents temps d'irradiation sur trois peptoïdes possédant 1,2 ou 3 azobenzènes « amides ». Sur les deux peptoïdes comportant plusieurs azobenzènes, les chromophores sont placés en position *i* et *i*+3. *NspeNspeNazo* et *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* possèdent des isomères bien résolus contrairement à *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe*. Ce peptoïde à 3 azobenzènes présente la co-élution de deux isomères sur les trois attendus dans les massifs correspondants aux isomères E et Z « mélangés ». Par cette méthode, nous avons pu montrer que l'état photostationnaire des composés *NspeNspeNazo*, *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* et *NspeNazoNspeNspeNazoNspeNspeNazoNspe* est respectivement composé de 37 %, 42,5 % et 39,5 % d'azobenzènes en configuration Z. L'augmentation par rapport à la quantité d'isomère Z dans le PSS de l'azobenzène seul (25 %) est explicable par la présence uniquement de longueurs d'onde UV dans le spectre d'émission de la lampe solaire utilisée. Ceci devra être vérifié.

La conclusion principale de ce mémoire est que le squelette peptoïdique tel que substitué dans ce travail n'influence *a priori* pas drastiquement les propriétés MOST de l'azobenzène. En effet, les positions *i* et *i*+3 ainsi que *i* et *i*+2 investiguées ne permettent pas une interaction entre les chromophores. Également, l'extrémité N terminale présentant un azote de type « amine » n'est pas une position exploitable pour y placer un azobenzène étant donné que l'amine provoque une diminution drastique de l'énergie d'activation pour la réaction de rétro-isomérisation, rendant celle-ci trop rapide pour permettre un stockage efficace. En revanche, l'enrichissement du PSS en l'isomère métastable est une donnée particulièrement intéressante car une augmentation de la quantité d'isomères métastables dans le PSS est synonyme de plus grand stockage d'énergie pour une concentration donnée en colorant.

Ce travail n'est bien évidemment pas clôturé et ouvre la voie à de nombreuses perspectives.

I. Détermination de l'énergie stockée et mesures de mobilité ionique

En raison de la pandémie du Covid-19, le dernier paramètre essentiel pour caractériser un système MOST, à savoir la quantité d'énergie stockée lors de la photoisomérisation, ΔH , n'a pu être déterminée. La première perspective de ce travail consiste donc en la détermination de ce paramètre par Differential Scanning Calorimetry (DSC). Également, pour l'étude du PSS des peptoïdes, une analyse par mobilité ionique couplée à la chimie théorique serait intéressante afin d'attribuer quel isomère correspond à chaque pic du chromatogramme généré au moyen de la comparaison entre sections efficaces de collision (CCS) expérimentales et théoriques. Néanmoins, les données théoriques préliminaires générées par Sébastien Hoyas semblent indiquer que pour un peptoïde contenant deux azobenzènes, la séparation des isomères (E,Z) et (Z,E) est compliquée avec le spectromètre de masse disponible au laboratoire (Waters Synapt G2-Si), en raison d'une faible différence en termes de CCS.

II. Etudes photochimiques dans différents solvants

Il a déjà pu être montré que les propriétés photochimiques de l'azobenzène dépendent énormément du solvant dans lequel il se trouve. Lors de ce mémoire, les composés ont été principalement étudiés dans le méthanol. Afin d'aller plus loin dans l'étude de ces composés, l'investigation de différents solvants pourrait s'avérer intéressante. Nous avons déjà effectué une mesure de spectre d'absorption et de coefficient d'extinction molaire à 325 nm pour le peptoïde *NspeNazoNspeNspeNazoNspe* dans l'acétonitrile. Si le spectre d'absorption s'est avéré tout à fait similaire, le coefficient d'extinction molaire est apparu inférieur par rapport à la mesure effectuée dans le méthanol, démontrant ainsi l'importance du solvant utilisé. De plus, l'utilisation d'un solvant autre que le méthanol peut s'avérer utile notamment pour les mesures de cinétique à différentes températures. En effet, le méthanol ne permet pas de monter assez haut en température en raison de sa faible température d'ébullition. De plus, pour une application réelle, il faudrait privilégier un solvant tel que l'eau.

III. Design du squelette peptoïdique et de l'azobenzène

Nous avons établi lors de ce travail que la position N terminale des peptoïdes n'est pas adéquate pour y apposer un azobenzène en raison de la rétro-isomérisation trop rapide. Néanmoins, nous avons démontré à l'aide des spectres d'absorption théoriques que l'acétylation de cette extrémité N terminale permettrait de récupérer les caractéristiques habituelles de l'azobenzène. De plus, le groupe de Shah *et al.* indique dans son étude que cette acétylation engendrerait une augmentation du $t_{1/2}$ de l'azobenzène sur le peptoïde [58]. Par ailleurs, la perspective d'étudier un peptoïde ne comportant que des azobenzènes comme chaînes latérales pourrait être intéressante afin de voir si la proximité immédiate de ces groupements couplée à de potentiels effets stériques aurait un effet sur les propriétés MOST.

Enfin, la perspective de décorer l'azobenzène par des groupements donneurs de liens H tels que des hydroxyles pourrait aider à augmenter l'énergie stockée et le temps de demi-vie. Effectivement, il a pu être montré que des azobenzènes greffés sur des templates (nanotubes de carbone, graphène) et possédant plus de liens H dans la forme E que dans la forme Z mèneraient à une augmentation drastique de ces deux propriétés [44]-[46]. Les peptoïdes possédant des carbonyles adjacents à la chaîne latérale azobenzène, cette stratégie pourrait s'avérer efficace.

Références

- (1) BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World. *Ed. BP Stat. Rev. World Energy* **2019**.
- (2) Planetoscope - Statistiques : Consommation mondiale d'énergie (en tep)
[https://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-consommation-mondiale-d-energie-en-tep.html#targetText=La consommation énergétique mondiale&targetText=La consommation d'énergie finale,et de 40%25 depuis 2000](https://www.planetoscope.com/Source-d-energie/229-consommation-mondiale-d-energie-en-tep.html#targetText=La%20consommation%20%C3%A9nerg%C3%A9tique%20mondiale&targetText=La%20consommation%20d'%C3%A9nergie%20finale,et%20de%2040%25%20depuis%202000) (accessed Oct 30, 2019).
- (3) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. Powering the Planet: Chemical Challenges in Solar Energy Utilization. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (43), 15729–15735.
- (4) Belessiotis, V.; Kalogirou, S.; Delyannis, E. Indirect Solar Desalination (MSF, MED, MVC, TVC). *Therm. Sol. Desalin.* **2016**, 283–326.
- (5) Trenberth, K. E.; Fasullo, J. T.; Kiehl, J. Earth's Global Energy Budget. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **2009**, *90* (3), 311–323.
- (6) Hou, Y.; Vidu, R.; Stroeve, P. Solar Energy Storage Methods. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (15), 8954–8964.
- (7) Moth-Poulsen, K.; Coso, D.; Börjesson, K.; Vinokurov, N.; Meier, S. K.; Majumdar, A.; Vollhardt, K. P. C.; Segalman, R. A. Molecular Solar Thermal (MOST) Energy Storage and Release System. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (9), 8534–8537.
- (8) Lennartson, A.; Roffey, A.; Moth-Poulsen, K. Designing Photoswitches for Molecular Solar Thermal Energy Storage. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (12), 1457–1465.
- (9) Börjesson, K.; Lennartson, A.; Moth-Poulsen, K. Efficiency Limit of Molecular Solar Thermal Energy Collecting Devices. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1* (6), 585–590.
- (10) Kucharski, T. J.; Tian, Y.; Akbulatov, S.; Boulatov, R. Chemical Solutions for the Closed-Cycle Storage of Solar Energy. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (11), 4449–4472.
- (11) A molecular approach to solar power | MIT News <http://news.mit.edu/2014/molecular-approach-to-solar-power> (accessed Nov 7, 2019).
- (12) Kucharski, T. J.; Ferralis, N.; Kolpak, A. M.; Zheng, J. O.; Nocera, D. G.; Grossman, J. C. Templated Assembly of Photoswitches Significantly Increases the Energy-Storage Capacity of Solar Thermal Fuels. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (5), 441–447.
- (13) Wang, Z.; Losantos, R.; Sampedro, D.; Morikawa, M. A.; Börjesson, K.; Kimizuka, N.; Moth-Poulsen, K. Demonstration of an Azobenzene Derivative Based Solar Thermal Energy Storage System. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (25), 15042–15047.
- (14) Jiang, Y.; Li, Y.; Tong, J.; Mao, L.; Zhou, Y.; Zhang, F. *Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage*; 2018.
- (15) Li, R.; Li, C. *Photocatalytic Water Splitting on Semiconductor-Based Photocatalysts*, 1st ed.; Elsevier Inc., 2017; Vol. 60.
- (16) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825.
- (17) Garcia-Amors, J.; Velasco, D. Polysiloxane Side-Chain Azobenzene-Containing Liquid Single Crystal Elastomers for Photo-Active Artificial Muscle-Like Actuators. *Adv. Elastomers - Technol. Prop. Appl.* **2012**.
- (18) Jones, G.; Chiang, S. H.; Xuan, P. T. Energy Storage in Organic Photoisomers. *J. Photochem.* **1979**, *10* (1), 1–18.
- (19) Jones, G.; Reinhardt, T. E.; Bergmark, W. R. Photon Energy Storage in Organic Materials- The Case of Linked Anthracenes. *Sol. Energy* **1978**, *20* (3), 241–248.

- (20) Heat of combustion https://www.engineeringtoolbox.com/standard-heat-of-combustion-energy-content-d_1987.html (accessed May 18, 2020).
- (21) Saltiel, J.; Ganapathy, S.; Werking, C. The ΔH for Thermal Trans/Cis-Stilbene Isomerization: Do S₀ and T₁ Potential Energy Curves Cross? *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (11), 2755–2758.
- (22) Bastianelli, C.; Caia, V.; Cum, G.; Gallo, R.; Mancini, V. Thermal Isomerization of Photochemically Synthesized (Z)-9-Styrylacridines. An Unusually High Enthalpy of Z→E Conversion for Stilbene-like Compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1991**, *35* (5), 679–683.
- (23) Bren', V. A.; Dubonosov, A. D.; Minkin, V. I.; Chernoivanov, V. A. Norbornadiene–Quadricyclane — an Effective Molecular System for the Storage of Solar Energy. *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60* (5), 451–469.
- (24) Jorner, K.; Dreos, A.; Emanuelsson, R.; El Bakouri, O.; Galván, I. F.; Börjesson, K.; Feixas, F.; Lindh, R.; Zietz, B.; Moth-Poulsen, K.; et al. Unraveling Factors Leading to Efficient Norbornadiene–Quadricyclane Molecular Solar-Thermal Energy Storage Systems. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12369–12378.
- (25) Jevric, M.; Wang, Z.; Petersen, A. U.; Mansø, M.; Sumbly, C. J.; Nielsen, M. B.; Moth-Poulsen, K. Tuning Molecular Solar Thermal Properties by Modification of a Promising Norbornadiene Photoswitch. *European J. Org. Chem.* **2019**, *2019* (13), 2354–2361.
- (26) Schwendiman, D. P.; Kutal, C. Transition Metal Photoassisted Valence Isomerization of Norbornadiene. An Attractive Energy-Storage Reaction. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (3), 719–721.
- (27) Harpham, M. R.; Nguyen, S. C.; Hou, Z.; Grossman, J. C.; Harris, C. B.; Mara, M. W.; Stickrath, A. B.; Kanai, Y.; Kolpak, A. M.; Lee, D.; et al. X-Ray Transient Absorption and Picosecond IR Spectroscopy of Fulvalene(Tetracarbonyl)Diruthenium on Photoexcitation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (31), 7692–7696.
- (28) Peter, K.; Weidman, T. W.; Vollhardt, C. Efficient Syntheses of New Fulvalene-Bridged Carbonyl Complexes of Cobalt, Ruthenium, Chromium, Molybdenum, and Tungsten. *Organometallics* **1984**, *3* (1), 82–86.
- (29) Vollhardt, K. P. C.; Weidman, T. W. Synthesis, Structure, and Photochemistry of Tetracarbonyl(Fulvalene)Diruthenium. Thermally Reversible Photoisomerization Involving Carbon-Carbon Bond Activation at a Dimetal Center. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (6), 1676–1677.
- (30) Kanai, Y.; Srinivasan, V.; Meier, S. K.; Vollhardt, K. P. C.; Grossman, J. C. Mechanism of Thermal Reversal of the (Fulvalene)TetracarbonylDiruthenium Photoisomerization: Toward Molecular Solar-Thermal Energy Storage. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (47), 8926–8929.
- (31) Zhu, B.; Miljanić, O. Š.; Vollhardt, K. P. C.; West, M. J. Synthesis of 2,2',3,3'-Tetramethyl- and 2,2',3,3'-Tetra-Tert- Butylfulvalene: Attractive Platforms for Dinuclear Transition Metal Fragments, as Exemplified by (H₅:H₅-2,2',3,3'-t-BU 4C10H₄)M₂(CO)_n (M = Fe, Ru, Os, Mo) and First x-Ray Crystal Structures Of . *Synthesis (Stuttg.)* **2005**, *2* (19), 3373–3379.
- (32) Lennartson, A.; Lundin, A.; Börjesson, K.; Gray, V.; Moth-Poulsen, K. Tuning the Photochemical Properties of the Fulvalene-Tetracarbonyl-Diruthenium System. *Dalt. Trans.* **2016**, *45* (21), 8740–8744.
- (33) Dong, L.; Feng, Y.; Wang, L.; Feng, W. Azobenzene-Based Solar Thermal Fuels: Design, Properties, and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (19), 7339–7368.
- (34) Merino, E. Synthesis of Azobenzenes: The Coloured Pieces of Molecular Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (7), 3835–3853.
- (35) HARTLEY, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. *Nature* **1937**, *140* (3537), 281–281.
- (36) Adamson, A. W.; Vogler, A.; Kunkely, H.; Wachter, R. Photocalorimetry. Enthalpies of Photolysis of Trans-Azobenzene, Ferrioxalate and Cobaltioxalate Ions, Chromium Hexacarbonyl, and Diruthenium Decarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (4), 1298–1300.
- (37) Olmsted, J.; Lawrence, J.; Yee, G. G. Photochemical Storage Potential of Azobenzenes. *Sol. Energy* **1983**, *30* (3), 271–274.

- (38) Griffiths, J. II. Photochemistry of Azobenzene and Its Derivatives. *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1* (4), 481.
- (39) CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, Volumes 1 & 2 - Google Livres https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=ryZtbp6CX34C&oi=fnd&pg=PP1&dq=H.+Knoll,+in+CRC+Handbook+of+Organic+Photochemistry+and+Photobiology,+ed.+W.+Horspool+and+F.+Lenci,+CRC+Press,+Boca+Raton,+FL,+2nd+edn,+2004,+pp.+89/81-89/16&ots=tZv_xEv1uQ&sig=pP-ULLmw0VJOJwjtjKaUUq5o-grs#v=onepage&q&f=false (accessed Dec 4, 2019).
- (40) Taoda, H.; Hayakawa, K.; Kawase, K.; Yamakita, H. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy by Azobenzene. *J. Chem. Eng. Japan* **1987**, *20* (3), 265–270.
- (41) Zimmerman, G.; Chow, L. yung; Paik, U. jin. The Photochemical Isomerization of Azobenzene. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (14), 3528–3531.
- (42) Durgun, E.; Grossman, J. C. Photoswitchable Molecular Rings for Solar-Thermal Energy Storage. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4* (6), 854–860.
- (43) Zhitomirsky, D.; Cho, E.; Grossman, J. C. Solid-State Solar Thermal Fuels for Heat Release Applications. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (6), 1–8.
- (44) Feng, Y.; Liu, H.; Luo, W.; Liu, E.; Zhao, N.; Yoshino, K.; Feng, W. Covalent Functionalization of Graphene by Azobenzene with Molecular Hydrogen Bonds for Long-Term Solar Thermal Storage. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1–8.
- (45) Luo, W.; Feng, Y.; Qin, C.; Li, M.; Li, S.; Cao, C.; Long, P.; Liu, E.; Hu, W.; Yoshino, K.; et al. High-Energy, Stable and Recycled Molecular Solar Thermal Storage Materials Using AZO/Graphene Hybrids by Optimizing Hydrogen Bonds. *Nanoscale* **2015**, *7* (39), 16214–16221.
- (46) Kolpak, A. M.; Grossman, J. C. Azobenzene-Functionalized Carbon Nanotubes as High-Energy Density Solar Thermal Fuels. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3156–3162.
- (47) Shin, S. B. Y.; Kirshenbaum, K. Conformational Rearrangements by Water-Soluble Peptoid Foldamers. *Org. Lett.* **2007**, *9* (24), 5003–5006.
- (48) Hill, D. J.; Mio, M. J.; Prince, R. B.; Hughes, T. S.; Moore, J. S. A Field Guide to Foldamers. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3893–4012.
- (49) Luxenhofer, R.; Fetsch, C.; Grossmann, A. Polypeptoids: A Perfect Match for Molecular Definition and Macromolecular Engineering? *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51* (13), 2731–2752.
- (50) Seo, J.; Korea, R. *Peptoids: Synthesis, Characterization, and Nanostructures*; Elsevier Ltd., 2011.
- (51) Zuckermann, R.; Kerr, J.; Kent, S.; Moos, W. Efficient Method for the Preparation of Peptoids [Oligo(N-Substituted Glycines)]. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (6), 10646–10647.
- (52) Tran, H.; Gael, S. L.; Connolly, M. D.; Zuckermann, R. N. Solid-Phase Submonomer Synthesis of Peptoid Polymers and Their Self-Assembly into Highly-Ordered Nanosheets. *J. Vis. Exp.* **2011**, No. 57, 1–7.
- (53) Laursen, J. S.; Engel-Andreasen, J.; Olsen, C. A. β -Peptoid Foldamers at Last. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (10), 2696–2704.
- (54) Knight, A. S.; Zhou, E. Y.; Francis, M. B.; Zuckermann, R. N. Sequence Programmable Peptoid Polymers for Diverse Materials Applications. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (38), 5665–5691.
- (55) Sui, Q.; Borchardt, D.; Rabenstein, D. L. Kinetics and Equilibria of Cis/Trans Isomerization of Backbone Amide Bonds in Peptoids. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (39), 12042–12048.
- (56) Wu, C. W.; Sanborn, T. J.; Zuckermann, R. N.; Barron, A. E. Peptoid Oligomers with α -Chiral, Aromatic Side Chains: Effects of Chain Length on Secondary Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (13), 2958–2963.
- (57) Sanborn, T. J.; Wu, C. W.; Zuckermann, R. N.; Barron, A. E. Extreme Stability of Helices Formed by Water-Soluble Poly- N -Substituted Glycines (Polypeptoids) with α -Chiral. **2001**, *63* (2002), 12–20.

- (58) Shah, N. H.; Kirshenbaum, K. Photoresponsive Peptoid Oligomers Bearing Azobenzene Side Chains. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6* (14), 2516–2521.
- (59) Science http://solspec.projet.latmos.ipsl.fr/Solspec_F/Science.html (accessed Mar 30, 2020).
- (60) Ceroni, P. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*; Ceroni, P., Ed.; Lecture Notes in Chemistry; Springer Netherlands: Dordrecht, 2012; Vol. 78.
- (61) Galanti, A.; Santoro, J.; Mannancherry, R.; Duez, Q.; Diez-Cabanes, V.; Valášek, M.; De Winter, J.; Cornil, J.; Gerbaux, P.; Mayor, M.; et al. A New Class of Rigid Multi(Azobenzene) Switches Featuring Electronic Decoupling: Unravelling the Isomerization in Individual Photochromes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (23), 9273–9283.
- (62) Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. Chemical Actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76* (12), 2105–2146.
- (63) Morishetti, K. K.; Russell, S. C.; Zhao, X.; Robinson, D. B.; Ren, J. Tandem Mass Spectrometry Studies of Protonated and Alkali Metalated Peptoids: Enhanced Sequence Coverage by Metal Cation Addition. *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *308* (1), 98–108.
- (64) Steen, H.; Mann, M. The ABC's (and XYZ's) of Peptide Sequencing. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2004**, *5* (9), 699–711.
- (65) Halin, E.; Hoyas, S.; Lemaure, V.; De Winter, J.; Laurent, S.; Connolly, M. D.; Zuckermann, R. N.; Cornil, J.; Gerbaux, P. Backbone Cleavages of Protonated Peptoids upon Collision-Induced Dissociation: Competitive and Consecutive B-Y and A1-YX Reactions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, *30* (12), 2726–2740.
- (66) Halin, E.; Hoyas, S.; Lemaure, V.; De Winter, J.; Laurent, S.; Cornil, J.; Roithová, J.; Gerbaux, P. Side-Chain Loss Reactions of Collisionally Activated Protonated Peptoids: A Mechanistic Insight. *Int. J. Mass Spectrom.* **2019**, *435*, 217–226.
- (67) Vetráková, L.; Ladányi, V.; Anshori, J. Al; Dvořák, P.; Wirz, J.; Heger, D. Electronic Supporting Information for The Absorption Spectrum of Cis -Azobenzene. **2017**, 1–11.
- (68) Wang, Y. P.; Zhang, S.; Sun, S. M.; Liu, K.; Zhang, B. Ultrafast Excited State Dynamics of Trans -4-Aminoazobenzene Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy. *Chinese J. Chem. Phys.* **2013**, *26* (6), 651–655.
- (69) Bléger, D.; Dokić, J.; Peters, M. V.; Grubert, L.; Saalfrank, P.; Hecht, S. Electronic Decoupling Approach to Quantitative Photoswitching in Linear Multiazobenzene Architectures. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (33), 9930–9940.
- (70) Blevins, A. A.; Blanchard, G. J. Effect of Positional Substitution on the Optical Response of Symmetrically Disubstituted Azobenzene Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (16), 4962–4968.
- (71) Pang, W.; Xue, J.; Pang, H. A High Energy Density Azobenzene/Graphene Oxide Hybrid with Weak Nonbonding Interactions for Solar Thermal Storage. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–12.

Annexes

- **Annexe 1 :** Analyse des mécanismes de fragmentation MSMS du peptoïde *NspeNazoNspe*

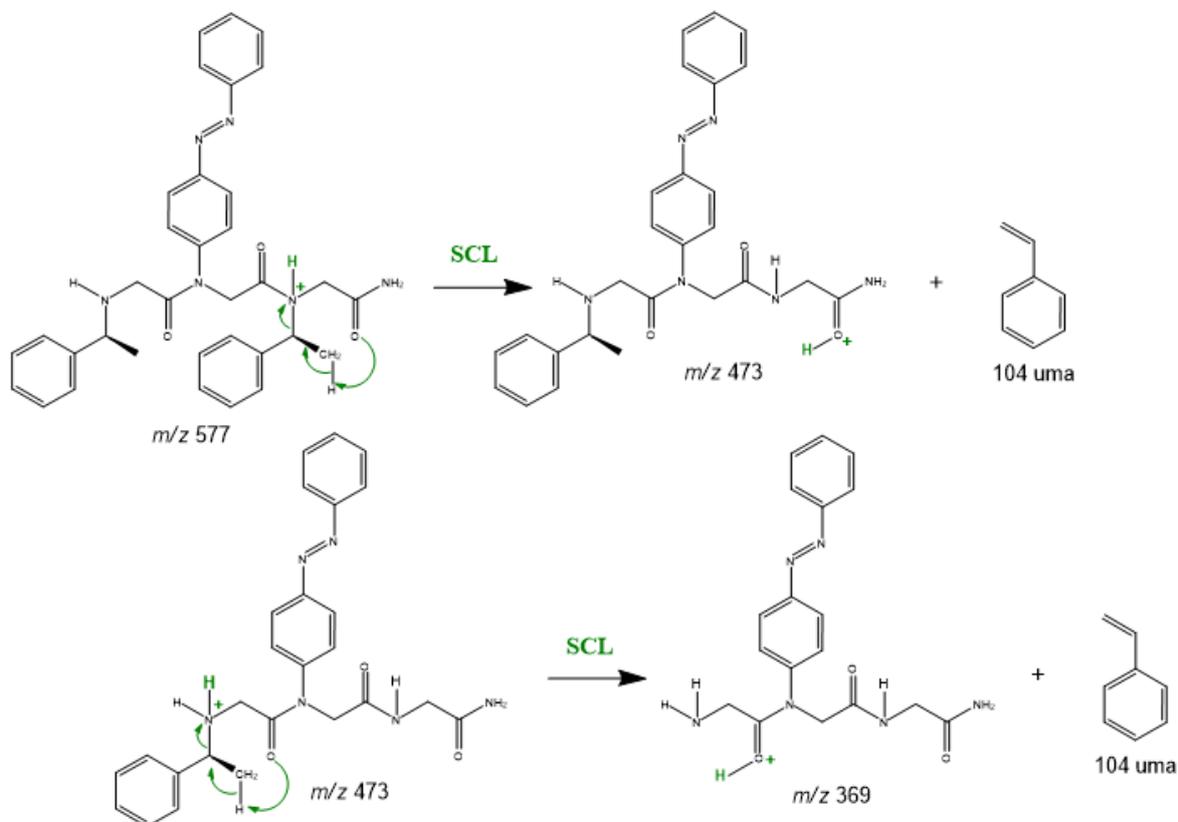


Figure 88. Mécanisme de fragmentation pour les pertes consécutives des deux chaînes latérales *spe* à partir de l'ion parent protoné à m/z 577 pour *NspeNazoNspe*. Un transfert de proton au sein de l'ion est effectué entre les deux pertes.

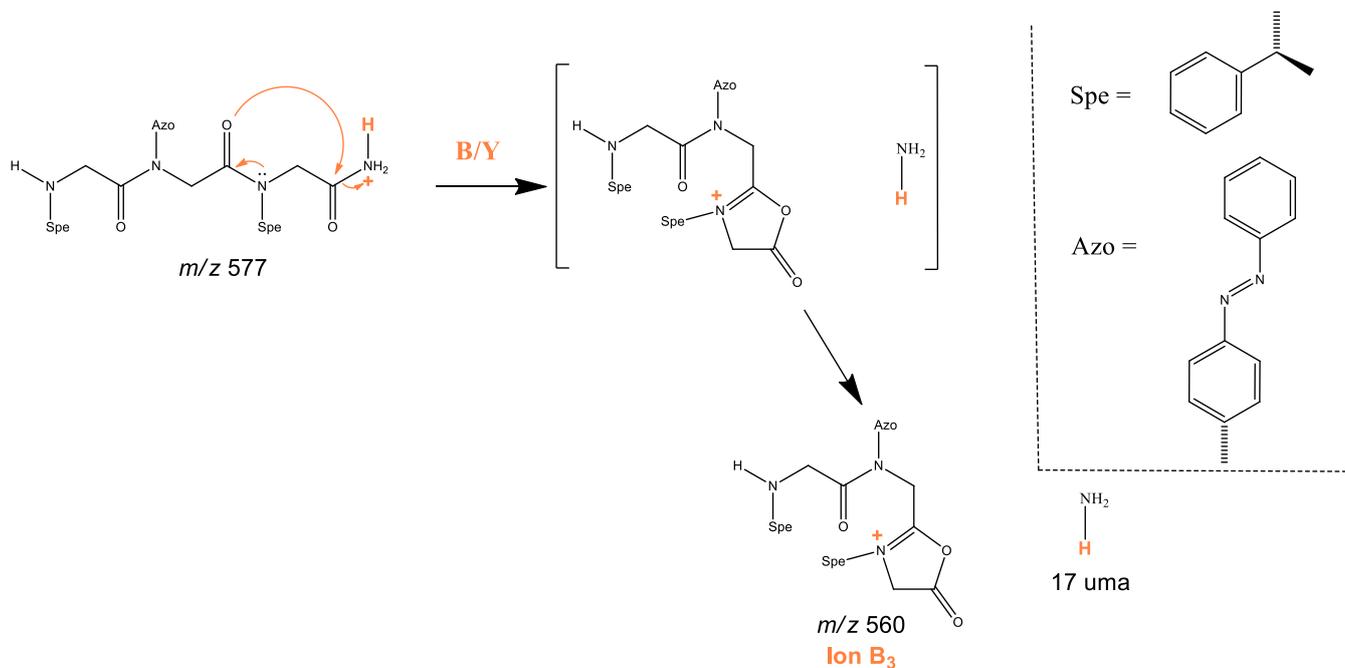


Figure 89. Perte de 17 *uma* à partir de l'ion parent protoné à m/z 577 pour *NspeNazoNspe* par un mécanisme de fragmentation B/Y. L'ion B₃ est obtenu.

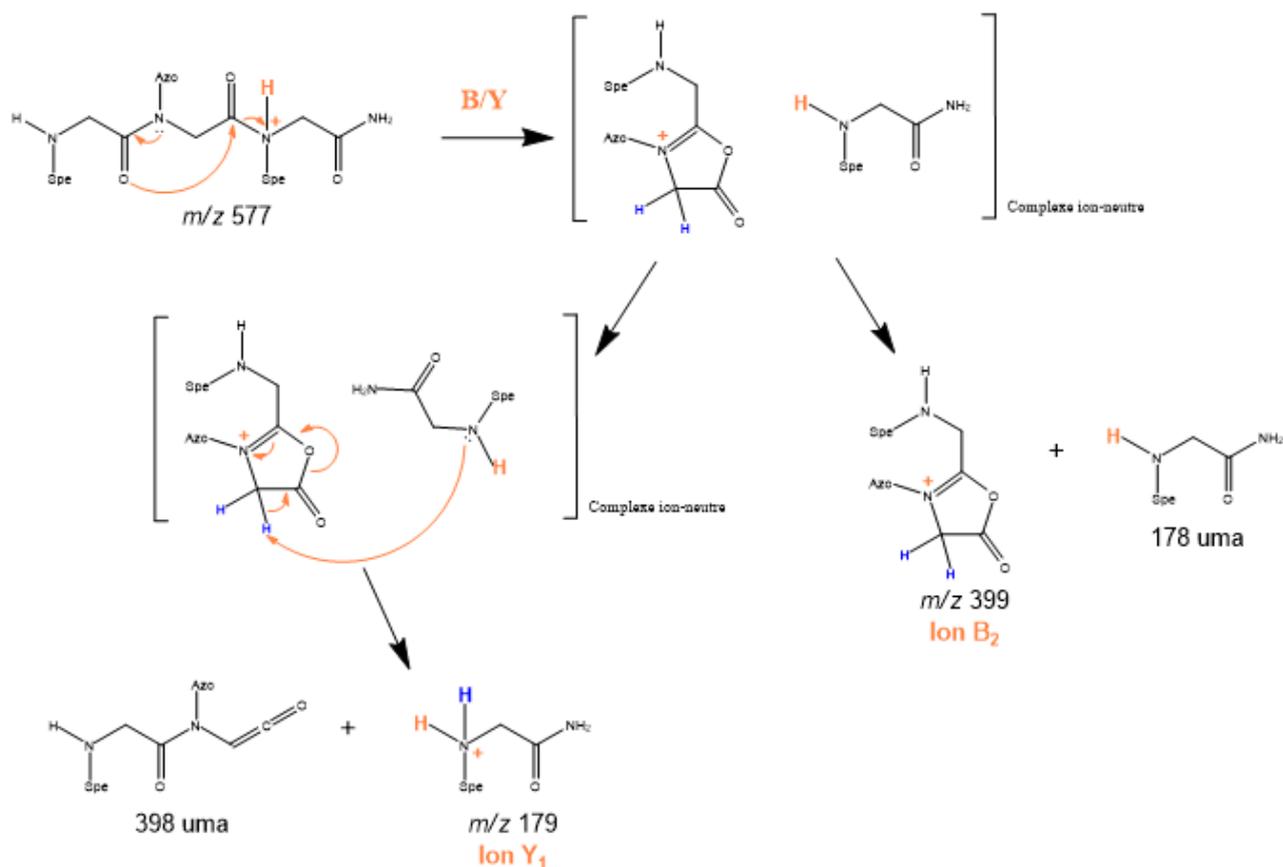


Figure 90. Mécanisme de fragmentation B/Y pour obtenir les ions B_2 et Y_1 à partir de l'ion parent protoné à m/z 577 pour NspeNazoNspe.

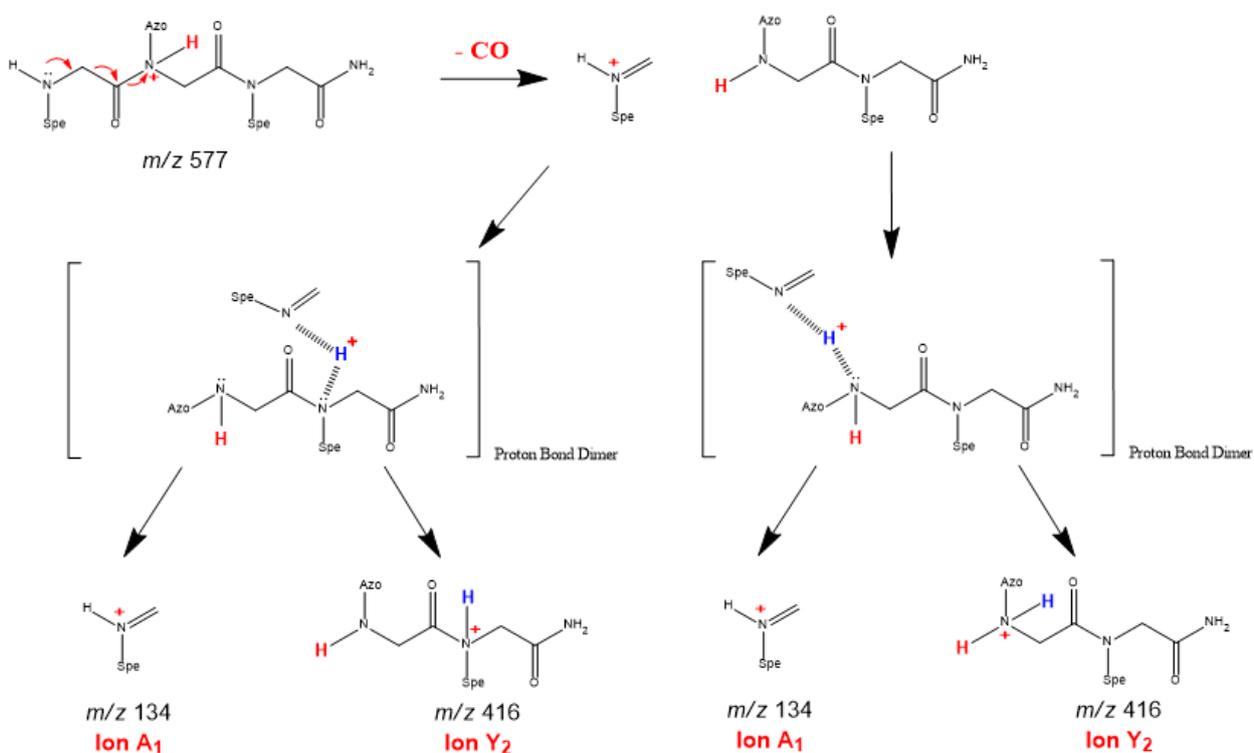


Figure 91. Première fragmentation A/Y à partir de l'ion parent protoné à m/z 577 pour NspeNazoNspe. Obtention des ions A_1 et Y_2 . Deux sites de protonation sont possibles pour l'ion Y_2 correspondant à partir du Proton Bond Dimer.

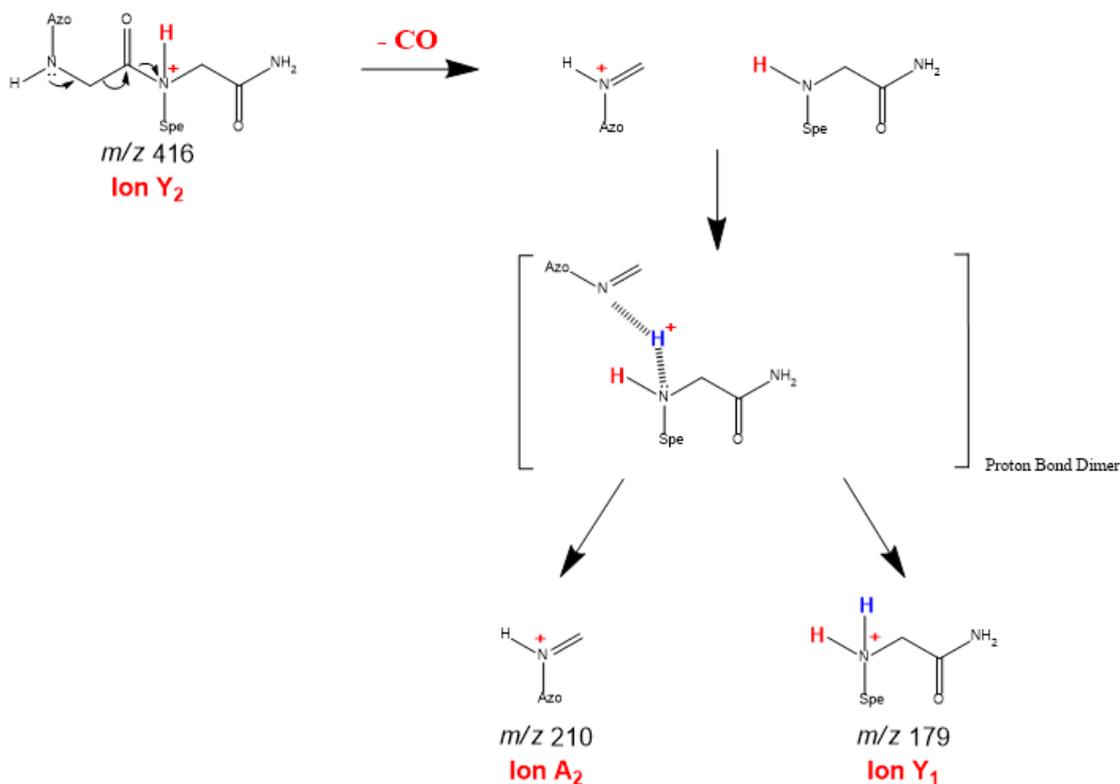


Figure 92. Seconde fragmentation A/Y consécutive à partir de l'ion Y₂ (m/z 416) obtenu lors de la première fragmentation A/Y pour NspeNazoNspe. Obtention des ions A₂ et Y₁ correspondants.

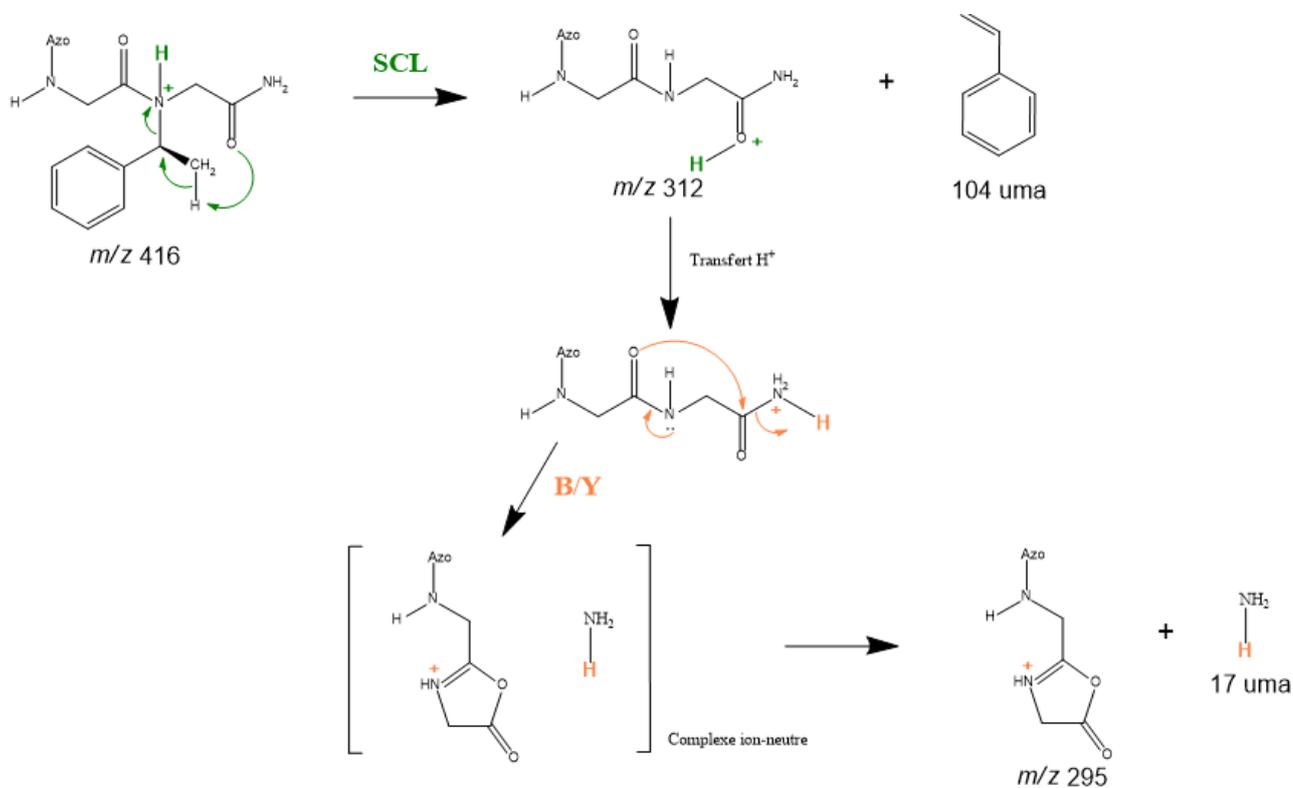


Figure 93. Perte de spe par SCL à partir de l'ion Y₂ (m/z 416). Sur l'ion obtenu (m/z 312), une fragmentation B/Y s'effectue pour perdre 17 uma et donner l'ion à m/z 295.

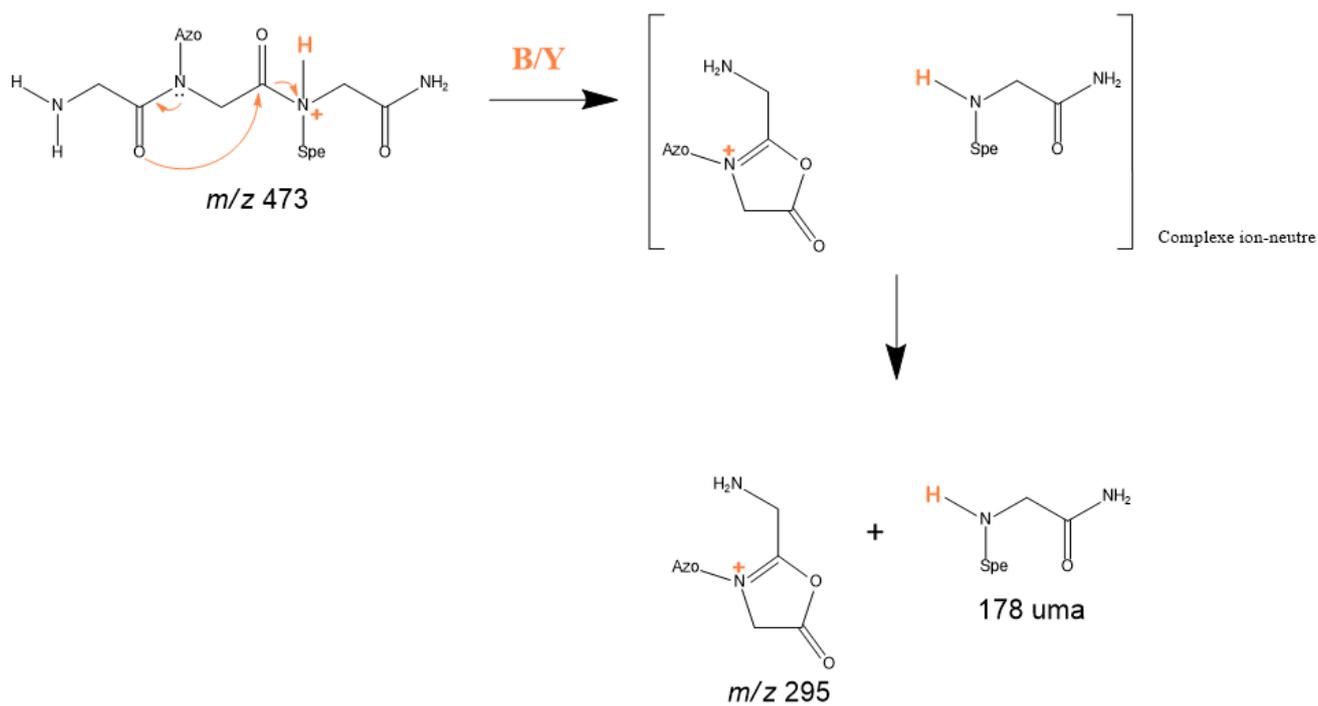


Figure 94. Après la première perte de SCL sur l'ion parent à m/z 577, une fragmentation B/Y s'effectue sur l'ion à m/z 473 pour donner un ion à m/z 295.

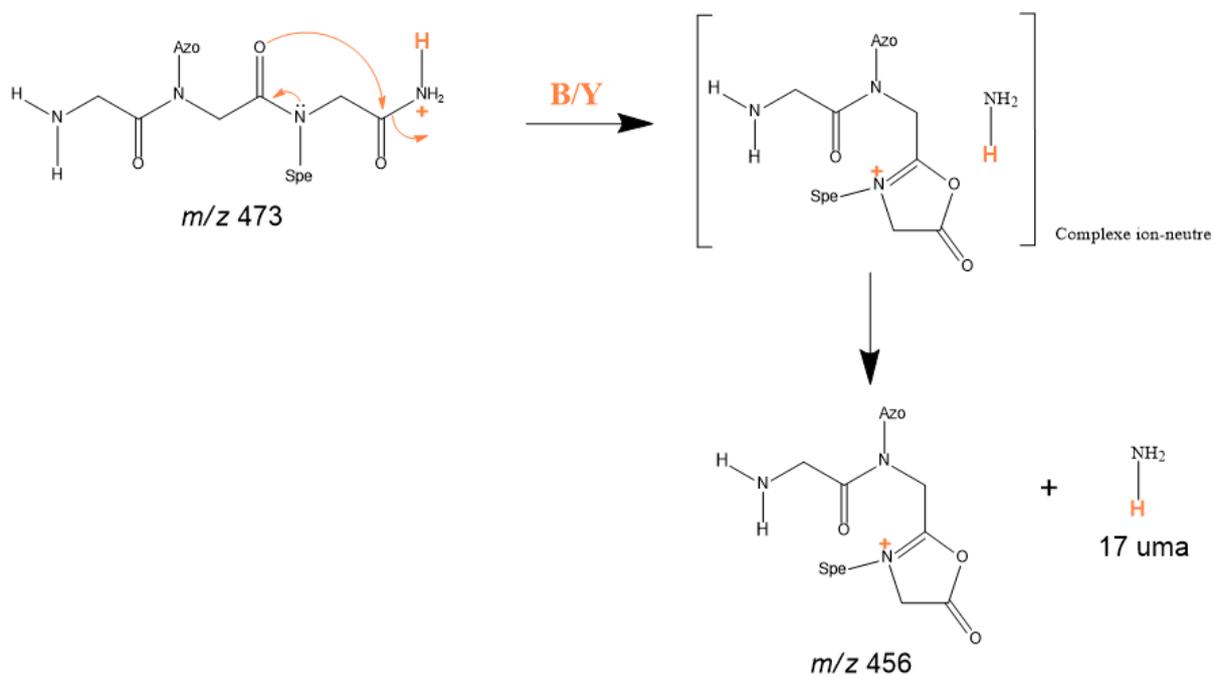


Figure 95. Perte de 17 uma par un mécanisme de fragmentation B/Y sur l'ion ayant perdu une chaîne latérale spe (m/z 473).

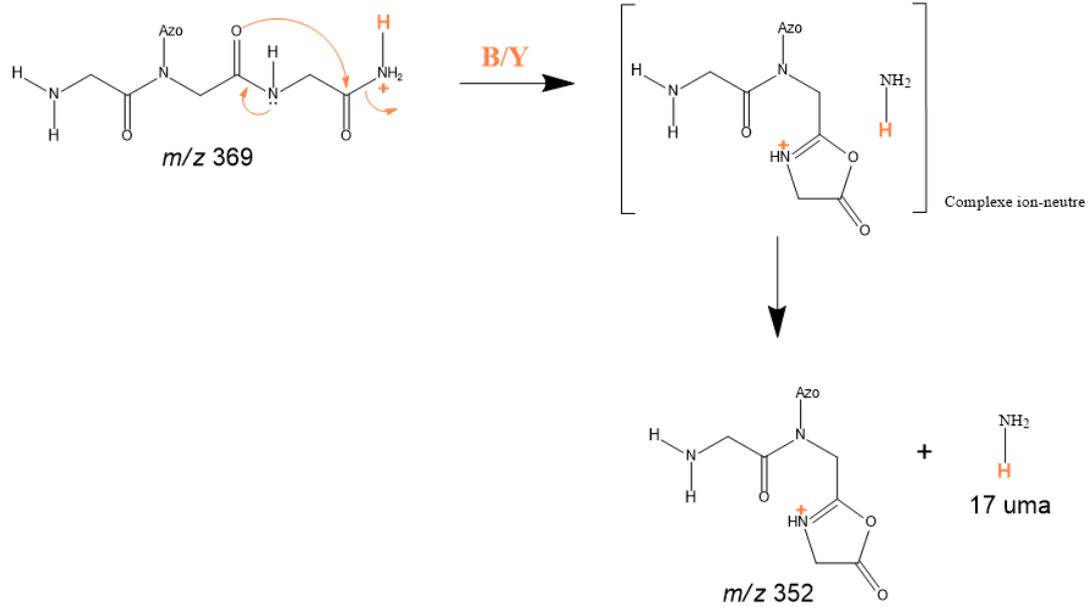


Figure 96. Perte de 17 uma par un mécanisme de fragmentation B/Y sur l'ion ayant perdu les deux chaînes latérales spe (m/z 369).