

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 42323

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : HAMD I Ismail

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement (SMRE)
Laboratoire : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR)
Discipline : Optiques, Lasers, Physico-chimie et Atmosphère
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : **BUNTINX Guy** et **ALOISE Stéphane**
- Rapporteurs : **Jean-Claude MICHEAU** et **Christian LEY**
- Examineurs : **Laurent BOUTEILLER** ; **Michinori TAKESHITA** ; **Sophie BARRAU** ; **Nejm-Eddine JAIDANE**

SOUTENANCE : 27 Janvier 2017 à 14h dans la salle de réunion-Bâtiment M2-1^{er} étage

TITRE DE LA THESE :

Photoréactivité de dithiényléthènes fonctionnalisés pour l'assemblage supramoléculaire : de la solution jusqu'au film opto-activable

RESUME :

Ce travail porte sur la photoréactivité de dithiényléthènes A (solution et film mince), molécules photochromiques permettant l'obtention d'un film présentant un effet opto-mécanique sous irradiation UV ou Visible. Son obtention est basée sur l'assemblage supramoléculaire réversible par liaisons hydrogènes quadripolaires entre A et des élastomères B, tous deux fonctionnalisés par les mêmes groupements UPy.

La première étape de ce travail s'est concentrée sur la cinétique des assemblages supramoléculaires par DLS, RMN, AFM, et calculs DFT. Concernant l'auto-assemblage AAAA, une forte sensibilité aux conditions initiales et des particularités cinétiques (temps de latence, « overshoot ») ont été interprétées en termes de nucléation et croissance 3D de nano-objets. Après ajout de B, ces effets disparaissent au profit d'un mélange qui s'homogénéise sur plusieurs heures.

La deuxième étape, conduite par spectroscopie d'absorption nanoseconde/femtoseconde et calculs TDDFT, s'est focalisée sur les mécanismes de photocommutation de A sous différents environnements (oligomères, grands assemblages). Si, concernant les états S_1 , des temps caractéristiques de photoréversion (≈ 5 ps) et photocyclisation (≈ 150 fs) proches de ceux de la littérature ont été observés, deux états triplets ont pu être identifiés (conforme antiparallèle et parallèle) dont l'un est photoactif ($\tau \approx 10$ μ s). Contrairement au processus de photoréversion qui est insensible aux changements de l'environnement, le processus de photocyclisation y est lui très sensible. Donc, il est très probable que l'interface forme ouverte-forme fermée au sein des films (A,B) soit l'une des clefs pour comprendre l'effet optomécanique.

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42323

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: HAMD I Ismail

Doctoral School: Matter sciences, of the radiation and environments

Laboratory: Spectrochemistry Infrared and Raman Laboratory

Discipline: Optics, Lasers, Physical Chemistry and Atmosphere

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution:

THESIS COMMITTEE:

- Thesis supervisor(s): **BUNTINX Guy et ALOISE Stéphane**
- Referees: **Jean-Claude MICHEAU et Christian LEY**
- Examiners: **Laurent BOUTEILLER ; Michinori TAKESHITA ; Sophie BARRAU ; Nejm-Eddine JAIDANE**

DEFENSE: January the 27th 2017 at 14h in the Meeting room-Building M2-1st floor

TITLE OF THE THESIS:

Photoreactivity of functionalized dithienylethenes for supramolecular assembly: from the solution to the photoresponsive thin film

ABSTRACT:

This work concerns the photoreactivity of photochromic dithienylethenes A (in solution and thin film) able to form a film exhibiting an opto-mechanical effect under UV or Visible irradiation. The production of this film is based on the reversible supramolecular assembly by quadrupolar hydrogen bonds between A and elastomers B, both being functionalized by UPy groups.

The first step of this work focused on the kinetics of supramolecular assemblies by DLS, NMR, AFM, and DFT calculation. Concerning the self-assembly AAAA, a strong sensitivity to initial conditions and a typical kinetics (overshoot) have been interpreted in terms of nucleation and 3D growth of nano-objects. After addition of B, these effects disappear in favor of a mixture which homogenizes within several hours.

The second step, conducted by nanosecond / femtosecond absorption spectroscopy and TDDFT calculations, focused on the photocommutation mechanisms of A in different environments (oligomer, large assembly). Considering the S_1 states, the characteristic times of photoreversion (≈ 5 ps) and photocyclization (≈ 150 fs) processes appear to agree with literature data: Two triplet states have been identified (antiparallel and parallel conformers), one of which is photoactive ($\tau \approx 10$ μ s). Compared to the photoreversion process which is insensitive to changes in the environment, the photocyclisation process appears to be very sensitive. These, the interface between the open and closed forms within the films (A, B) is probably one of the keys to understand the optomechanical effect.