

## Sujet de thèse proposé par CEMCA et IRDL (Brest)

**Titre de la thèse :** Matériaux Viscoélastiques Commutables et Fluorescents : vers des capteurs intelligents

(Switchable and Fluorescent Viscoelastic Materials: towards smart sensors)

**Porteurs / directeurs de thèse :** Smail TRIKI (CEMCA, Brest) et Thierry AUBRY (IRDL, Brest)

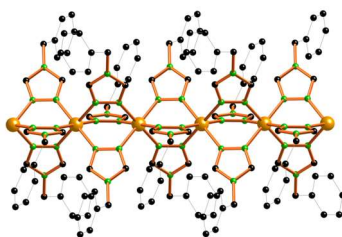
### Contexte et objectifs :

Le développement de capteurs dits "intelligents" est un enjeu important dans un grand nombre d'applications industrielles. Par exemple, dans le domaine agro-alimentaire, l'utilisation de dispositifs capables de changer de couleur avec la température, mais aussi de garder la mémoire de l'histoire thermique subie, permettrait de contrôler le maintien chaîne du froid depuis la fabrication.

Le projet **Mat-CoF** concerne la conception et l'étude d'une nouvelle génération de matériaux hybrides multifonctionnels, "**Complexes Inorganiques/Polymères Organiques**", se caractérisant par des transitions de spin fortement coopératives, associées à des propriétés viscoélastiques susceptibles d'induire de nouvelles commutations tout en permettant une mise en forme facile. L'intérêt est également d'associer une seconde propriété, telle que la fluorescence, en substituant un fluorophore approprié sur la partie inorganique ou sur le polymère, permettant ainsi d'élaborer des matériaux viscoélastiques, coopératifs et fluorescents.

### Etat de l'art

Les complexes à transition de spin possèdent deux états spin (haut spin et bas spin) se différenciant par leurs propriétés magnétiques, optiques et structurales. Les deux états commutent, d'une manière réversible et contrôlée, via des contraintes externes telles que la température, la lumière, la pression ou un champ magnétique.<sup>[1]</sup> Certains complexes, dits coopératifs, se distinguent par le phénomène de bistabilité magnétique permettant d'entrevoir de nombreuses applications potentielles dans des dispositifs d'affichage, de capteur et de stockage de l'information.<sup>[1]</sup> Cependant, ces matériaux sont souvent obtenus sous forme de poudres polycristallines ou de monocristaux, rendant difficile leur mise en forme en vue de leur intégration dans de tels dispositifs. Pour répondre à ce défi, un certain nombre de nouveaux protocoles d'élaborations a permis le développement de plusieurs systèmes hybrides à transition de spin, sous forme de composites, gels, cristaux liquides ou de films de Langmuir-Blodgett,<sup>[2,3]</sup> incluant notamment les complexes de coordination à base du triazole ( $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{X}_2$ , avec R-trz = 4H-1,2,4-triazole ou 4R-1,2,4-triazole,  $\text{X}^-$  = contre-anion),<sup>[1,4]</sup> se caractérisant par des températures de transitions voisines de la température ambiante et par des boucles d'hystérèses relativement larges (Fig. 1). Cependant, ces systèmes hybrides sont généralement moins coopératifs que les matériaux à transition de spin utilisés pour la synthèse de ces hybrides (complexes moléculaires tels que les chaînes de coordination de formule  $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]\text{X}_2$ ). La réduction significative de la coopérativité au sein de l'hybride (composite à base de polymère organique ou gel à base de longues chaînes alkyles) s'explique par la forme nanométrique du complexe inorganique dans le composite (effet de taille et de surface) ou par sa faible concentration dans le gel (faibles interactions intermoléculaires entre les complexes à transition de spin).

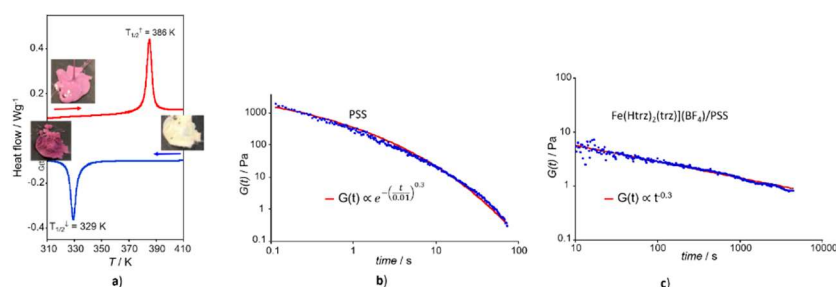


**Figure 1.** Structure de la chaîne  $[\text{Fe}(\text{R-trz})_3]^{2+}$  : l'une des deux structures déterminées par diffraction de rayons X.<sup>[4]</sup>

Outre la présence d'une forte coopérativité, ces systèmes composites doivent se distinguer par la présence de la fluorescence en synergie avec la commutation de spin, et par des propriétés mécaniques (ex. viscoélasticité) permettant leur intégration aisée dans des dispositifs d'affichage. Un certain nombre de systèmes composites multifonctionnels composés de complexes à transition de spin et de polymères organiques ont été étudiés ces dernières années. Cependant, bien que ces derniers soient commutables et fluorescents, très peu ont montré une synergie entre les deux propriétés et aucun d'entre eux ne présente des propriétés mécaniques appropriées pour sa mise en forme facile.

### Description du projet Mat-CoF

Suite aux résultats préliminaires réalisés, notamment, dans le cadre de plusieurs stages de Master 2, et en accord avec les objectifs détaillés ci-dessus, un premier matériau composite de formule "[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>/PSS" (**1**) (Htrz = 1,2,4-triazole, PSS = polystyrène sulfonate de sodium), résultant de l'approche expérimentale innovante, s'est révélé être un matériau hybride très prometteur, se caractérisant par de la coopérativité et de la viscoélasticité (Fig. 2). Depuis septembre 2021, une étude rhéologique approfondie menée sur des solutions concentrées de PSS et des systèmes "[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>/PSS", a permis de caractériser les comportements viscoélastiques linéaires de ces matériaux. Ces expériences, menées en cisaillement oscillatoire et en relaxation, ont montré des différences significatives dans le comportement viscoélastique de ces deux systèmes (Fig. 2b et 2c). Ces résultats rhéologiques mettent en évidence l'effet structurant du complexe à transition de spin, qui confère au système un comportement de type gel critique,<sup>[5]</sup> caractérisé par une structure auto-similaire. Pour confirmer ces résultats, une vaste étude structurale à différentes échelles (en MEB, microscopie confocale et AFM), doit être menée en 2022, avant soumission de l'ensemble des résultats obtenus sur ce premier système pour publication dans une revue internationale à comité de lecture.



**Figure 2.** Propriétés thermiques et mécaniques de l'hybride "[Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>/PSS" (**1**)

Malgré des propriétés magnétiques et mécaniques exceptionnelles (système fortement coopératif, viscoélastique et structure s'apparentant à un gel critique), l'hybride [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub>/PSS (**1**) présente, cependant, deux contraintes non négligeables liées à ses températures de transition (T<sub>1/2</sub><sup>↓</sup> = 329 K et T<sub>1/2</sub><sup>↑</sup> = 388 K, Fig. 2a) situées au-dessus de la température ambiante : **i**) la température élevée de l'état haut spin (> 386 K) rend difficile l'étude de l'effet de l'état de spin sur les propriétés mécaniques ; **ii**) les températures de transition relativement élevées limitent sensiblement les possibilités d'intégration de ce gel critique dans des dispositifs. Ainsi, pour lever ce verrou scientifique et accéder à des nouveaux systèmes se distinguant par de la coopérativité et des propriétés mécaniques autour de la température ambiante, nous avons envisagé, dans le cadre de ce projet, d'étendre cette étude à d'autres polymères organiques se distinguant par des propriétés physico-chimiques et optiques proches de celles du PSS, et à des chaînes de coordination de Fe(II) à base d'aminotriazole (NH<sub>2</sub>trz), présentant des transitions de spin au voisinage de la température ambiante. En jouant sur la nature du polymère, du complexe de Fe(II) et du contre ion, nous envisageons, dans un premier temps, l'étude de nouveaux systèmes. Ainsi, on peut noter que l'introduction du polymère de coordination, [Fe(NH<sub>2</sub>trz)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>, se distinguant par une transition coopérative mais à des températures plus basses que celles observées pour le complexe [Fe(Htrz)<sub>2</sub>(trz)]BF<sub>4</sub> intégré dans le premier système (cf. Fig. 2), permettrait le contrôle des températures de transition. Dans un second temps, ces complexes coopératifs seront intégrés dans différents types de polymères fonctionnels, tels que des polymères luminescents, photo-actifs et isotactiques, conformément aux objectifs énoncés ci-dessus.

### Contexte et environnement

Le consortium de ce projet implique deux partenaires hautement complémentaires (chimistes et physiciens), qui sont largement reconnus dans leurs domaines respectifs : Partenaire 1, groupe supervisé par le Prof. Smail Triki (CEMCA, UMR 6521, Brest) pour la synthèse chimique; Partenaire 2, groupe supervisé par le Prof. Thierry Aubry (Equipe de Rhéologie des systèmes composites, nanocomposites et biocomposites UMR 6027, IRDL) pour les études de rhéologie linéaire et non-linéaire, incluant les mesures en température nécessaires pour l'étude de l'influence de l'état de spin sur les propriétés rhéologiques (et vis-versa). La pluridisciplinarité de ce projet nécessite trois collaborations étroites : le Prof. Kamel Boukheddaden (GEMAC, UMR 8635, Versailles) pour les études photophysique (absorption optique, photoluminescence et microscopie optique) et les Prof. Carlos J. Gómez-García et Eugenio Coronado (ICMol, Valence, Espagne) pour les études magnétiques et photomagnétiques.

### Références.

[1] a) B. Benaïcha, K. Van Do, A. Yangui, N. Pittala, A. Lusson, M. Sy, G. Bouchez, H. Fourati, C. J. Gómez-García, S. Triki, K. Boukheddaden, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 6791; b) Halcrow, M. A. (Eds.), *Spin-Crossover Materials*,

*Properties and Applications*, **2013**, John Wiley & Sons Ltd, Oxford, UK; c) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. (Eds.) *Top. Curr. Chem.* **2004**, 233-235, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.

[2] a) C. Göbel, C. Hils, M. Drechsler, D. Baabe, A. Greiner, H. Schmalz, B. Weber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020** (doi. 10.1002/ange.201914343); b) O. Klimm, C. Gobel, S. Rosenfeldt, F. Puchtler, N. Miyajima, K. Marquardt, M. Drechsler, J. Brey, S. Forster, B. Weber, *Nanoscale* **2016**, *8*, 19058; c) J. M. Herrera, S. Titos-Padilla, Pope, Simon J. A., I. Berlanga, F. Zamora, J. J. Delgado, K. V. Kamenev, X. Wang, A. Prescimone, E. K. Brechin et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7819; d) T. Fujigaya, D.-L. Jiang and T. Aida, *Chem.–Asian J.* **2007**, *2*, 106, e) A. Nakamoto, N. Kojima, X.-J. Liu, Y. Moritomo and A. Nakamura, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2909; f) O. Roubeau, A. Colin, V. Schmitt and R. Clérac, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3283; g) O. Roubeau, B. Agricole, R. Clérac and S. Ravaine, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15110; h) S. Hayami, K. Danjobara, K. Inoue, Y. Ogawa, N. Matsumoto and Y. Maeda, *Adv. Mater.*, **2004**, *24*, 2821.

[3] a) S. Rat, M. Piedrahita-Bello, L. Salmon, G. Molnár, P. Demont, and A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705275; b) M. Mikolasek, M. D. Manrique-Juarez, H. J. Shepherd, K. Ridier, S. Rat, V. Shalabaeva, A.-C. Bas, I. E. Collings, F. Mathieu, J. Cacheux, T. Leichle, L. Nicu, W. Nicolazzi, L. Salmon, G. Molnár and A. Bousseksou, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8970; c) V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnar, L. Salmon, A. Bousseksou and L. Csoka, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7897; d) A. B. Gaspara, M. Seredyuka, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 41; e) S. Basak, P. Hui and R. Chandrasekar, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 3408; f) M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polymer J.* **2011**, *47*, 52; g) P. Grondin, O. Roubeau, M. Castro, H. Saadaoui, A. Colin and R. Clérac, *Langmuir* **2010**, *26*, 5184; h) M. Rubio, D. López, *Eur. Polymer J.* **2009**, *45*, 3339; i) S.-W. Lee, J.-W. Lee, S.-H. Jeong, I.-W. Park, Y.-M. Kim, J.-I. Jin, *Synth. Met.* **2004**, *142*, 243; j) K. Kuroiwa, T. Shibata, A. Takada, N. Nemoto and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2016; k) H. Soyer, C. Mingotaud, M.-L. Boillot and P. Delhaes, *Langmuir* **1998**, *14*, 5890.

[4] N. Pittala, F. Thétiot, S. Triki, K. Boukheddaden, G. Chastanet, M. Marchivie, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 490.

[5] H. H. Winter, F. Chambon, *J. Rheol.* **1986**, *30*, 367.