

Benjamin TASSIGNON^{ab}, Perrine WEBER^a,
Sébastien HOYAS^{ab}, Agostino GALANTI^c, Julien DE WINTER^a,
Jérôme CORNIL^b, Paolo SAMORI^c, Pascal GERBAUX^a

^a Laboratoire de Synthèse et Spectrométrie de Masse Organiques
(S²MOs), Centre Interdisciplinaire de Spectrométrie de Masse
(CISMa) Université de Mons, UMONS,
23 Place du Parc, 7000 Mons, Belgique

^b Laboratoire de Chimie des Matériaux Nouveaux (CMN),
Centre d'Innovation et de Recherche des Matériaux Polymères
(CIRMAP) Université de Mons, UMONS,
23 Place du Parc, 7000 Mons, Belgique

^c Université de Strasbourg, CNRS, ISIS UMR 7006,
8 Allée Gaspard Monge, 67000 Strasbourg, France
Tel : +32 (0) 65 37 33 39,
benjamin.tassignon@umons.ac.be



Synthèse et Etudes Photochimiques de Peptoïdes Porteurs de Groupements Azobenzènes pour le Stockage Chimique de l'Énergie Solaire

Résumé

Le stockage des énergies renouvelables constitue une thématique importante de la science moderne. La source d'énergie la plus abondante est sans aucun doute le Soleil. Parmi les divers moyens de stockage déjà étudiés, le stockage chimique au moyen de « MOlecular Solar Thermal systems » (MOST), bien que difficile à optimiser, semble prometteur. Le principe de ces systèmes repose sur des cycles fermés de photoisomérisation et rétro-isomérisation entre un composé parent et son isomère métastable. L'énergie est stockée au sein de l'isomère métastable qui possède un certain temps de demi-vie et est ensuite relarguée sous forme de chaleur lors de la rétro-isomérisation. Parmi les systèmes MOST actuels, nous retrouvons les dérivés de l'azobenzène dont l'isomérisation $E \rightarrow Z$ est induite photochimiquement alors que la rétro-isomérisation $Z \rightarrow E$ peut être activée thermiquement. Cependant, ces dérivés d'azobenzène ne rencontrent pas encore toutes

les caractéristiques d'un système MOST efficace. Une stratégie actuellement envisagée pour les améliorer est le greffage du chromophore tout au long d'une macromolécule pour augmenter l'énergie stockée via des effets coopératifs. Dans le cadre de mes travaux de mémoire, des systèmes MOST particuliers basés sur l'incorporation d'azobenzènes le long d'une dorsale de type peptoïde ont été synthétisés et caractérisés.

Synthesis and Photochemical Characterization of Azobenzene-Functionalized Peptoids for the Chemical Storage of Solar Energy

Abstract

Storing renewable energies represents a major challenge in modern science. The most abundant energy source is undoubtedly the Sun. Several storage concepts have already been studied and among them, chemical storage with MOlecular Solar Thermal systems (MOST) appears

promising though challenging. The working principle of those systems is based on iterative closed cycles of photoisomerization and back-isomerization between a parent compound and its metastable isomer. Energy is stored within the metastable isomer which possesses a certain half-life time, and is then released as heat during the thermal back-isomerization process. Among the MOST systems, the azobenzene chromophore with its $E \rightarrow Z$ photoisomerization has been largely explored. However, the properties of this compound must be improved for MOST applications, especially the low storage enthalpy. To do so, several strategies have been considered in literature; in particular, anchoring chromophores on a macromolecular backbone appears to be an elegant strategy since cooperative effects between chromophores may help augmenting the stored energy. As part of my Master thesis work, I explored the possibility of preparing MOST systems using a peptoid-type backbone supporting different chromophores of azobenzene type incorporated at key positions.

Keywords: MOST, azobenzene, peptoid, photoisomerization, storage

1. Introduction

1.1. Le défi énergétique

De nos jours, avec l'accroissement de la population et les changements dans le mode de vie, la demande énergétique ne cesse d'augmenter chaque année. En effet, en 2017, la consommation énergétique mondiale s'élevait à 13511,2 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]. Pour répondre à cette demande importante, les principales sources d'énergie utilisées actuellement sont les énergies fossiles, c'est-à-dire le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Cependant, l'utilisation de ces énergies fossiles conduit à deux problèmes majeurs : l'épuisement des stocks et l'émission de CO₂,

l'un des acteurs contribuant au réchauffement climatique [1]. Il est donc évident qu'une solution plus durable est requise, notamment en se tournant vers les énergies renouvelables. 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'humanité sur une année entière [2]. Utiliser le Soleil pour alimenter la planète en énergie semble donc être la solution renouvelable idéale. L'énergie solaire est déjà utilisée de nos jours, notamment avec les panneaux photovoltaïques ou les panneaux solaires qui convertissent l'énergie solaire en électricité ou en chaleur, respectivement [2]. Néanmoins, utiliser le Soleil comme seule et unique source d'énergie est actuellement impossible. Effectivement, la nuit, l'absence de Soleil est préjudiciable à l'alimentation en énergie. De même, l'ensoleillement limité caractéristique des saisons automnales et hivernales n'est pas non plus de nature à inciter la société à l'utilisation unique de l'énergie solaire [3]. Trouver un système capable de stocker l'énergie en limitant les pertes et de la restituer à n'importe quel moment constitue dès lors l'un des plus gros défis scientifiques de notre époque [2]. 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) [4].

1.2. Fonctionnement des MOST

Comme mentionné ci-dessus, les systèmes MOST permettent de stocker l'énergie solaire de manière chimique. Leur principe de fonctionnement est représenté à la Figure 1. Un composé dit « parent » est irradié par la lumière solaire et transformé en un isomère de plus haute énergie dit « métastable ». Cette photoisomérisation est réversible et, si l'isomère métastable a un temps de vie suffisamment long, il permet de stocker une certaine quantité d'énergie solaire. Ensuite, lorsque l'énergie doit être utilisée, l'isomère métastable peut être reconverti en l'isomère parent, par catalyse ou chauffage, en relarguant sous forme de

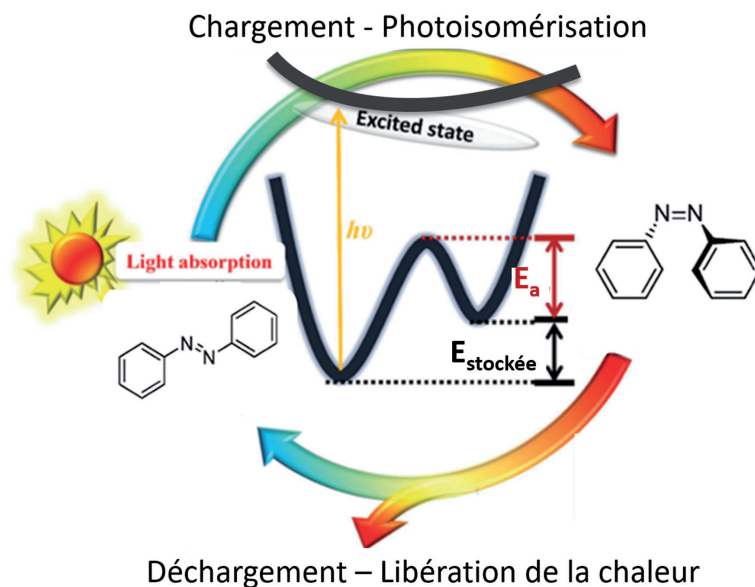


Figure 1. Principe de fonctionnement d'un système MOST. Cas de l'azobenzène passant de son isomère stable trans (E) à son isomère métastable cis (Z) [6]. Figure adaptée de la référence [6].

chaleur l'énergie stockée. Ces séquences de photoisomérisation et rétro-isomérisation peuvent théoriquement s'effectuer un nombre infini de fois et représentent des cycles fermés et neutres en carbone, ce qui est bénéfique pour l'environnement [4,5].

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 l'énergie solaire atteignant la surface de la Terre est située dans cette gamme de longueurs d'onde. Inversement, le photoisomère généré doit posséder la plus faible absorbance possible dans cette gamme de longueurs d'onde, pour ne pas être reconverti photochimiquement en l'isomère parent et mener à l'établissement d'un état photostationnaire. Un tel état correspond à l'établissement d'un équilibre chimique entre les différents photoisomères tant que l'illumination perdure. De plus, la quantité d'énergie stockée, qui est souvent associée à la variation d'enthalpie (Figure 1) doit être la plus élevée possible. En effet, étant donné que les effets entropiques de ces systèmes sont généralement négligeables, c'est la variation d'enthalpie qui est habituellement

utilisée pour décrire l'énergie stockée [5,6]. De plus, cette énergie est souvent exprimée sous la forme de la densité d'énergie stockée (kJ/g de matériau), qui est un paramètre plus important encore que l'énergie stockée elle-même. Une augmentation de la masse moléculaire des chromophores est donc préjudiciable par une diminution évidente de la densité d'énergie potentiellement stockée. Le temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'isomère métastable, lié à la hauteur de la barrière d'activation de la rétro-isomérisation (E_a , Figure 1), doit être suffisamment grand pour permettre un stockage sur une période de temps suffisamment longue par rapport à l'application envisagée. Le rendement quantique de photoisomérisation (noté ϕ), à savoir 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. Enfin, les réactions de photoisomérisation et de rétro-isomérisation doivent présenter une grande cyclabilité, c'est-à-dire que les chromophores ne doivent pas se dégrader au fil des cycles [5,7,8].

Différents systèmes ont été envisagés pour être utilisés en tant que MOST. Parmi eux, nous retrouvons l'anthracène et ses dérivés (Figure

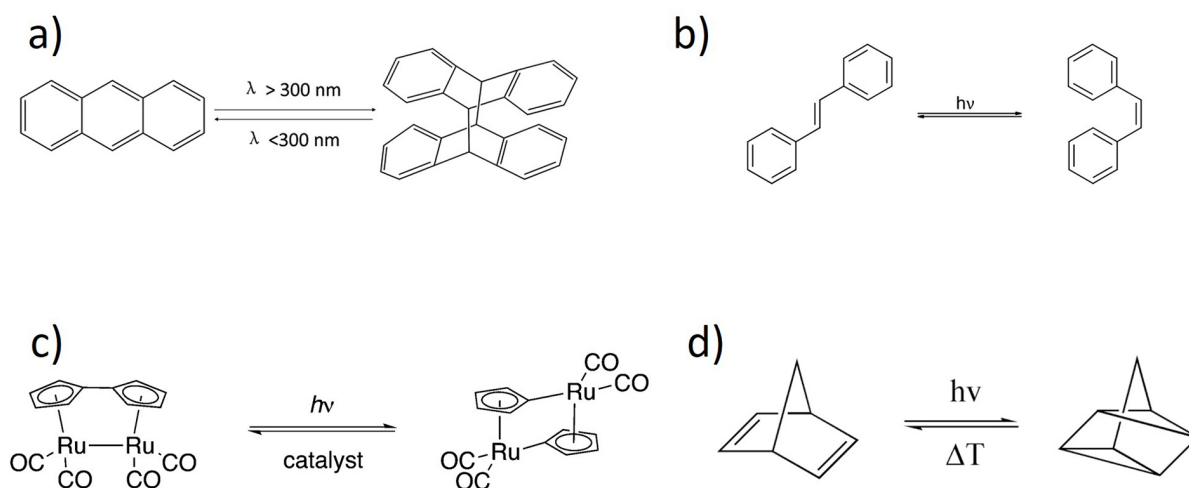


Figure 2. a) Dimérisation photochimique de l'anthracène. b) Photoisomérisation E \rightarrow Z du stilbène. c) Photoisomérisation du fulvalène diruthénium. d) Photoisomérisation du norbornadiène en quadricyclane. Figure adaptée de la référence [4].

2a), le stilbène et ses dérivés (Figure 2b), le fulvalène diruthénium (Figure 2c), ainsi que le système norbornadiène-quadricyclane (Figure 2d) [4,7]. Ce dernier a été abondamment étudié car il permet de stocker une grande quantité d'énergie ($\Delta H = 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) pendant un temps très long à température ambiante car la réaction de rétro-isomérisation thermique est interdite par les règles de symétrie de Woodward-Hoffmann. Néanmoins, la synthèse de ce composé est difficile et il n'absorbe que dans l'UV ($\lambda < 300 \text{ nm}$). De plus, il présente une mauvaise cyclabilité, ce qui le rend peu intéressant sans modification en tant que système MOST [5,9,10].

1.3. Azobenzène

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes focalisés sur l'azobenzène (Figure 3) en tant que

système MOST. Sous irradiation UV-visible, l'azobenzène subit une réaction de photoisomérisation de sa forme stable trans (E) vers son isomère métastable cis (Z). Ce chromophore présente des paramètres MOST attrayants tels qu'un $t_{1/2}$ raisonnable allant de 2 à 4,2 jours à température ambiante, une excellente cyclabilité et un rendement quantique pouvant aller jusqu'à $\phi = 0,45$ (heptane, $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$). De plus, la synthèse des dérivés des azobenzènes est maîtrisée, relativement aisée et bon marché [6,11].

Néanmoins, comme pour les autres systèmes MOST, l'azobenzène présente des inconvénients. En effet, l'enthalpie de la réaction de photoisomérisation à température ambiante n'est que de 49 kJ.mol^{-1} , c'est-à-dire moitié moindre que celle d'un système comme le norbornadiène-quadricyclane [12]. De plus, en raison de la superposition des spectres d'absorption des deux

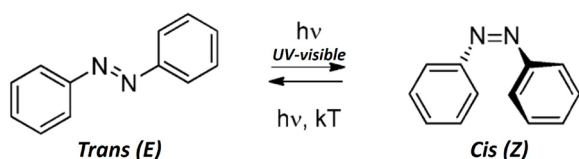


Figure 3. Photo-isomérisation de l'azobenzène sous irradiation UV-Vis : isomérisation réversible de l'isomère trans vers l'isomère cis [11]. Figure adaptée de la référence [11].

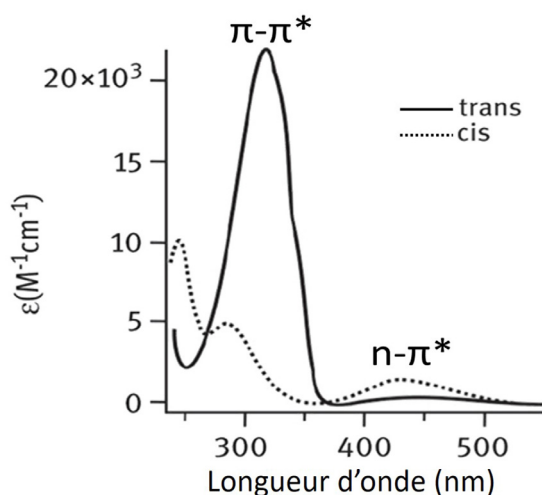


Figure 4. Spectres d'absorption du trans-azobenzène (trait plein) et du cis-azobenzène (trait pointillé) dans l'éthanol [15].

isomères (Figure 4), il est impossible d'obtenir 100 % de l'isomère métastable Z. Effectivement, nous pouvons observer que l'isomère trans présente deux bandes d'absorption caractéristiques : une bande intense dans l'UV à 320 nm correspondant à une transition $\pi\text{-}\pi^*$ et une bande de faible intensité dans le visible à 440 nm correspondant à une transition $n\text{-}\pi^*$. L'isomère cis présente également ces deux bandes mais la bande $\pi\text{-}\pi^*$ subit un déplacement hypsochrome vers 270 nm ainsi qu'une baisse d'intensité tandis que la bande $n\text{-}\pi^*$ reste à 440 nm et augmente en intensité. La superposition de ces deux spectres d'absorption conduit à un état photostationnaire (PSS) composé des deux isomères. Typiquement, le PSS de l'azobenzène est composé de 25 % de l'isomère Z [11,13,14].

Il est donc nécessaire de modifier la molécule d'azobenzène pour l'utiliser dans le domaine des MOST. Pour ce faire, deux stratégies principales ont été envisagées dans de nombreux travaux, la première étant de substituer le chromophore. Cette stratégie, même si elle permet de déplacer le spectre d'absorption de l'azobenzène vers le visible, n'est pas suffisante car, de manière générale, les paramètres MOST principaux, à savoir le ΔH et le $t_{1/2}$, se révèlent antagonistes : lorsque l'un augmente, l'autre est diminué,

parfois drastiquement [16]. Récemment, une autre stratégie a été étudiée, à savoir le greffage de l'azobenzène sur une macromolécule jouant le rôle de template. Cette dernière devrait permettre d'associer à l'échelle nanométrique les molécules les unes par rapport aux autres de manière suffisamment compacte que pour induire des interactions secondaires entre les chromophores. Dès lors, l'idée serait d'exploiter ces effets coopératifs pour adapter les propriétés MOST, notamment la densité énergétique stockée [17].

Différents types d'assemblages ont déjà été étudiés. Par exemple, dans une étude du groupe de Grossman *et al.* publiée en 2011, des études théoriques basées sur la DFT (Density Functional Theory) ont été réalisées en utilisant des nanotubes de carbone en guise de template. Les calculs ont montré qu'avec un azobenzène tous les 4,24 Å, l'énergie emmagasinée par azobenzène serait augmentée de 30 % par rapport à des molécules isolées [18]. De plus, si le chromophore est substitué par des groupements hydroxyles, l'apparition de liens H ainsi que des interactions stériques augmenteraient le ΔH par azobenzène de 260 %. De même, la barrière d'activation pour la rétro-isomérisation thermique serait augmentée de 20 %, augmentant ainsi le temps de demi-vie de l'isomère métastable. Néanmoins, expérimentalement, un taux de greffage trop faible a été obtenu que pour observer ces effets [18]. En 2016, en guise d'alternative, Zhitomirsky *et al.* ont utilisé un polymère de type polyacrylate pour supporter des azobenzènes. Peu d'effets ont cependant été observés sur les propriétés MOST, probablement en raison d'une trop grande flexibilité du squelette polymère [19]. C'est pourquoi, dans le cadre de nos études actuelles, un nouveau type de template a été envisagé : les peptoïdes.

1.4. Peptoïdes

Les peptoïdes sont des molécules peptidomimétiques, différant des peptides par la position de la chaîne latérale (Figure 5). En effet, celle-ci se trouve sur l'atome d'azote du lien amide et non plus sur l'atome de carbone

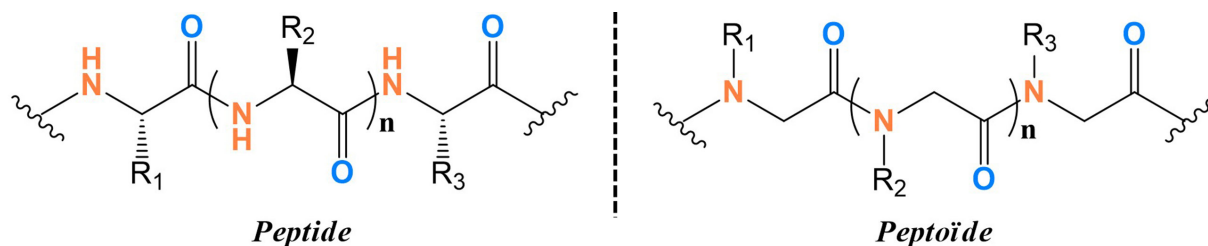


Figure 5. Comparaison entre la structure primaire d'un peptide et d'un peptoïde.

en α du carbonyle comme pour les peptides. En conséquence, il n'existe ni lien H entre les différentes fonctions amides, ni centre stéréogénique sur la chaîne principale comme pour les peptides [20,21].

La structure et les propriétés des peptoïdes sont donc dominées par la chimie de la chaîne latérale et par la séquence et la longueur du peptoïde. Ces molécules font partie de la classe des foldamères, c'est-à-dire des molécules capables d'adopter des structures secondaires spécifiques en solution. Par exemple, les peptoïdes portant des chaînes latérales aromatiques encombrées stériquement et chirales telles que la (S)-1-phényléthyle adoptent une structure hélicoïdale en solution (Figure 6). Cette hélice possède un pas de 6,7 Å, correspondant à trois unités peptoïdiques [22,23].

Le but de cette étude est donc de synthétiser des peptoïdes portant deux types de chaîne latérale, à savoir la (S)-1-phényléthyle (Nspe) et l'azobenzène de manière à bénéficier de la structuration secondaire des peptoïdes afin d'induire des interactions entre les azobenzènes et ainsi modifier leurs propriétés MOST. Le choix du template peptoïdique présente de

multiples avantages : (i) le squelette du peptoïde ($N-CH_2-C=O$) contribue peu à la masse moléculaire de la molécule et donc à la densité d'énergie stockée par les azobenzènes ; (ii) la structure secondaire peut être modulée par le choix des chaînes latérales ; et (iii) ces molécules présentent une stabilité chimique et thermique assez remarquable [22].

2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse des peptoïdes

Les peptoïdes ont été synthétisés en utilisant le protocole de synthèse sur support solide développé par Zuckermann *et al.* en l'adaptant aux chaînes latérales sélectionnées [25,26]. Cette voie de synthèse permet, via l'emploi d'une résine Rink amide, de construire le peptoïde unité par unité en obtenant un contrôle strict sur la séquence et la longueur de la molécule. Tous les solvants et réactifs sont commercialement disponibles et sont utilisés sans purification supplémentaire. Dans un réacteur tricol thermostatisé à 80°C, la résine (1 g) est gonflée avec la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant pendant 10 min. Une agitation continue est assurée par un

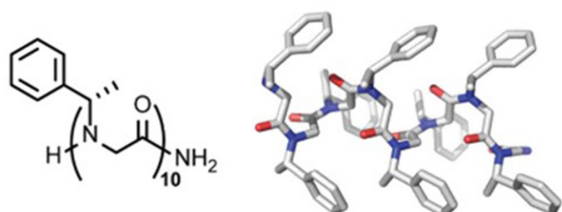


Figure 6. Structure hélicoïdale adoptée par un peptoïde de 10 unités portant la chaîne latérale (S)-1-phényléthyle ((Nspe)₁₀) [24].

bullage à l'azote. Après évacuation du solvant, la résine est déprotégée de son groupement Fmoc avec 5 ml d'une solution de N-méthylpipéridine à 20 % dans la NMP. Après élimination des produits et 3 lavages à la NMP, le peptoïde est construit sur l'amine libre de la résine au travers de cycles de deux étapes (Figure 7). La première étape est une bromoacétylation pendant laquelle 2,5 ml de N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIC) 2 M et 2,5 ml d'acide bromoacétique 2 M dans la NMP sont ajoutés pendant 5 min. La seconde étape est une substitution nucléophile permettant d'incorporer la chaîne latérale au moyen de l'amine correspondante. Dans ce travail, deux amines ont été utilisées : la (S)-1-phényléthylamine et le 4-aminoazobenzène. Pour incorporer la première, une solution 1,5 M dans la NMP est ajoutée durant 10 min. En revanche, dû à la faible nucléophilie de l'aminoazobenzène, une solution 2 M est ajoutée pour un temps de réaction de 16 h [26]. La bromoacétylation suivant l'incorporation de l'azobenzène doit être réalisée durant 1h30 au lieu des 5 minutes évoquées précédemment. Ces cycles sont répétés jusqu'à obtenir la longueur de chaîne désirée [26].

Le peptoïde est alors clivé de la résine en agitant magnétiquement la résine dans 8 ml d'une solution acide trifluoroacétique : eau (95 : 5) par gramme de résine durant 10 minutes. Le mélange est alors filtré et la solution contenant le peptoïde

est basifiée avec une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 2 M jusqu'à un pH 10 - 11. Le peptoïde est récupéré par trois extractions liquide-liquide avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à trois reprises avec de l'eau Milli-Q avant d'être séchée et évaporée. Le peptoïde est obtenu sous forme d'une poudre orange.

Les peptoïdes sont purifiés par chromatographie sur silice avec un mélange CH_2Cl_2 : méthanol (95 : 5). Les produits purifiés sont caractérisés par spectrométrie de masse et spectrométrie de masse en tandem.

2.2. Mesures photochimiques

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 : 1 cm). Les solutions des différents peptoïdes ont été préparées dans le noir en utilisant du méthanol (grade spectroscopique).

2.2.1. Coefficients d'extinction molaire

Les coefficients d'extinction molaire (ϵ) ont été déterminés en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon C l$$

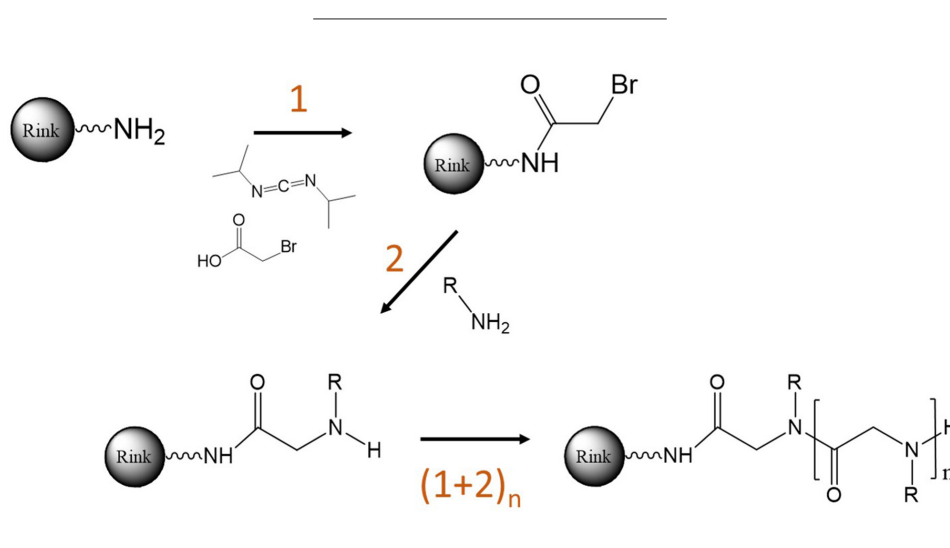


Figure 7. Cycles de bromoacétylation et de substitution nucléophile pour synthétiser le peptoïde sur la résine Rink amide.

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 peptoïde 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 .

2.2.2. Réactions de photoisomérisation

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 ainsi la conversion d'un isomère à l'autre. L'irradiance des LEDs est réglée à $2,7 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Des spectres d'absorption sont enregistrés à différents temps d'irradiation.

2.2.3. 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 ($5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, 8 min d'irradiation) et un spectre d'absorption est enregistré après chaque irradiation.

2.2.4. 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 » permettant d'irradier l'échantillon au sein même de la source du spectrophotomètre et de contrôler la température du système à l'aide d'une unité Peltier. 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 le 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 :

$$y = y_0 + A e^{kx}$$

La constante de vitesse k est alors extraite et reliée au temps de demi-vie par la formule :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

2.2.5. Rendements quantiques de photoisomérisation [27]

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 :

$$\Phi = \frac{(dn(R)/dt)}{q_{\text{ab}}}$$

Il faut donc enregistrer la variation de concentration de R en fonction du temps d'irradiation avec une lumière (presque) monochromatique et intégrer 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. Nous pouvons donc écrire :

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

Cependant, comme la concentration en réactif diminue avec le temps d'irradiation, le flux de photons absorbés change également, rendant l'intégration exacte de cette équation 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 :

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

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 que $\epsilon_{cis} \ll \epsilon_{trans}$

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

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

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 en isomère trans (M) au temps 0 et au temps t .

En pratique, pour chaque peptoïde, une solution de concentration connue est préparée. Pour estimer 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 ($\lambda_{irr} = 365$ 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 ($\lambda_{irr} = 455$ nm). Les ϕ sont déterminés à ces différents temps d'irradiation et une moyenne est ensuite réalisée.

Les flux de photons incidents des deux lampes LEDs sont déterminés par un actinomètre ferrioxalate de potassium. Les valeurs obtenues sont : $q_{in(365nm)} = (2,2 \cdot 10^{-7} \pm 2 \cdot 10^{-8})$ Einstein.min⁻¹ et $q_{in(455nm)} = (6,3 \cdot 10^{-8} \pm 5 \cdot 10^{-9})$ Einstein.min⁻¹

2.3. LC-MS

Les analyses HPLC-MS ont été réalisées à différents temps d'irradiation sous la lampe UV Arimed B6 (émission : approx. 290-350 nm, λ_{max} : approx. 300-320 nm) à l'aide d'une HPLC (colonne C₁₈ – Agilent Eclipse Plus – taille des billes : 3,5 μ m – dimensions colonne : 4,6x100 mm) couplée au spectromètre de masse Waters QToF API-US. Pour chaque peptoïde, 2 μ l d'une solution préalablement préparée (50 μ l d'une solution initiale de 1 mg.ml⁻¹ dans MeOH ajoutés à 800 ml de ce solvant) sont déposés sur la colonne (injection). Les conditions initiales de l'analyse sont 95:5 H₂O Milli-Q (0,1% CH₃COOH) / acétonitrile (ACN), à 25 °C. Durant l'analyse, un gradient linéaire est programmé pour atteindre 100 % d'ACN en 30 min.

3. Résultats

La première partie de ce travail a été consacrée à la synthèse de trois peptoïdes possédant des chaînes latérales (S)-1-phényléthyles et azobenzènes. Par convention, la notation des peptoïdes s'effectue de l'extrémité N terminale à l'extrémité C terminale. Une unité portant la (S)-1-phényléthyle comme chaîne latérale est notée *Nspe*, tandis qu'une unité avec un azobenzène est notée *Nazb*.

Le premier peptoïde synthétisé, *NspeNazbNspe* (**1**) possède donc trois unités dont un résidu de type azobenzène sur l'unité centrale (Figure 8a). Le second peptoïde est un isomère du premier, de séquence *NazbNspeNspe* (**2**) (Figure 8b). La grande différence entre ces deux molécules est la nature de la fonction chimique contenant l'atome d'azote portant l'azobenzène. Effectivement, celui-ci se situe sur un azote de type amide dans **1** tandis que, dans **2**, la chaîne latérale est portée par un atome d'azote de type amine. Enfin, le dernier peptoïde possède six unités et sa séquence correspond à *NspeNazbNspeNspeNazbNspe* (**3**) (Figure 8c). Cette dernière structure a été choisie car l'hélice peptoïdique de (S)-1-phényléthyle commence à se former en solution à partir de 5 unités et, de plus, celle-ci possède trois résidus par tour [24]. Dès lors, les azobenzènes

Nter → Cter

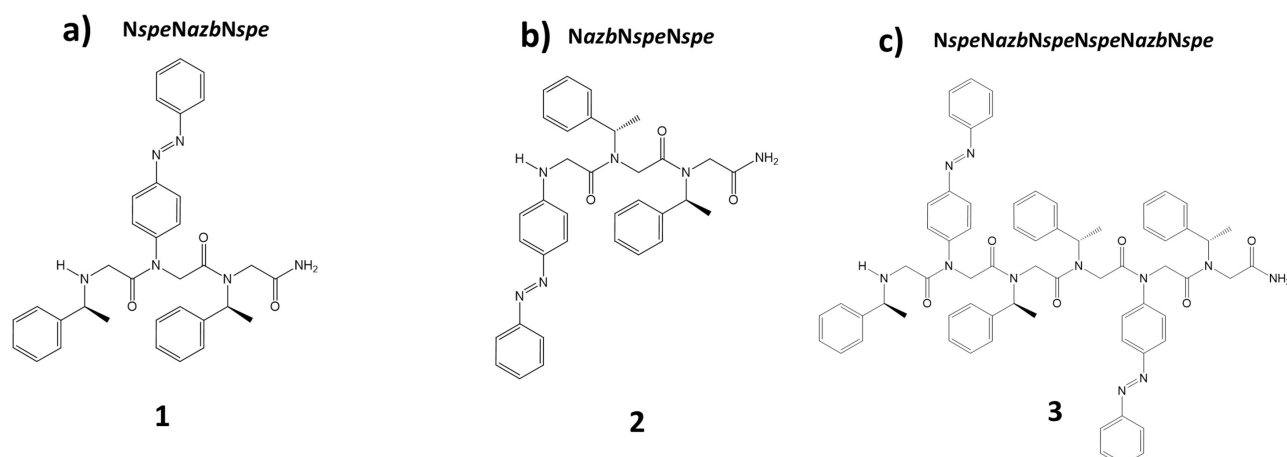


Figure 8. Représentation des peptoides synthétisés, de l'extrémité N terminale (Nter) à l'extrémité C terminale (Cter) : a) *NspeNazbNspe* b) *NazbNspeNspe* c) *NspeNazbNspeNspeNazbNspe*.

ont été positionnés en position i et $i+3$, pour éventuellement permettre aux azobenzènes d'interagir entre eux, ce qui est souhaité pour moduler les propriétés MOST. Après purification, la séquence des molécules produites a pu être confirmée par spectrométrie de masse et spectrométrie de masse en tandem sur base des schémas de fragmentations des peptoides ionisés en phase gazeuse que nous avons précédemment établis au laboratoire [28].

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

Les spectres d'absorption de **1**, **2** et **3** sont représentés sur la Figure 9.

Nous observons que le composé **1**, possédant l'azobenzène sur un azote « amide », se comporte exactement comme l'azobenzène, avec la transition $\pi-\pi^*$ à 325 nm et la transition $n-\pi^*$ à 440 nm. Le squelette peptoidique ne semble donc pas modifier la position des bandes d'absorption de l'azobenzène qui y est greffé. En revanche, pour **2**, où l'azobenzène est positionné sur un azote « amine », le spectre d'absorption est différent : les bandes attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ sont ici regroupées sous une seule bande. L'asymétrie du signal d'absorption permet de suggérer que les bandes associées

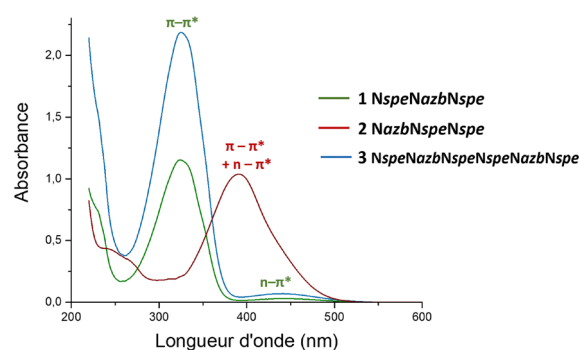


Figure 9. Spectres d'absorption UV-visible de **1** (vert), **2** (rouge) et **3** (bleu) dans le MeOH ($C = 5.10^{-5}$ M)

aux transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ sont superposées. Il est également à noter que le maximum du spectre subit un effet bathochrome, et se voit ainsi décalé de 325 nm à 391 nm du fait de l'effet donneur mésomère prononcé de l'amine. Ce spectre d'absorption est similaire à celui du 4-aminoazobenzène, montrant ainsi l'importance de la position de l'azobenzène sur la chaîne peptoidique. Concernant **3**, le peptoidé contenant deux azobenzènes sur des azotes « amides », le spectre d'absorption est similaire à celui de **1**, sauf que les bandes d'absorption sont d'intensité double. Les coefficients d'extinction molaire correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ de ces 3 composés ont également été déterminés et

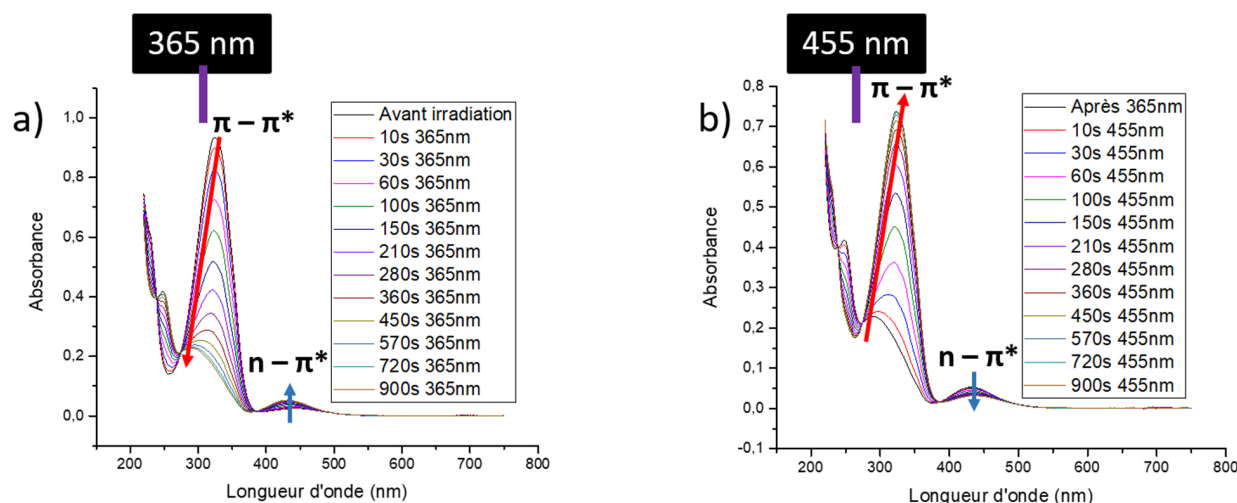


Figure 10. Photoisomérisation des chaînes latérales azobenzènes sur les peptoïdes **1** et **3**. Spectres d'absorption pour différents temps d'irradiation à a) 365 nm et b) 455 nm.

valent $\epsilon_{325\text{ nm}} = 2,2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour **1**, $\epsilon_{391\text{ nm}} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour **2** et $\epsilon_{325\text{ nm}} = 4,4 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour **3**. Nous constatons donc que pour **1** et **2**, aucun changement n'est observé par rapport à l'azobenzène seul [29]. Le coefficient d'extinction molaire de **3** est doublé par rapport à **1**, suggérant que les deux chromophores agissent indépendamment l'un de l'autre.

3.2. Photoisomérisation

La capacité des azobenzènes ancrés sur des peptoïdes à switcher entre les formes trans et cis a été évaluée par irradiation avec deux types de LEDs. La première source lumineuse a été sélectionnée dans l'UV à $\lambda = 365 \text{ nm}$ pour induire l'isomérisation trans \rightarrow cis, tandis que l'autre est située dans le visible à $\lambda = 455 \text{ nm}$ pour induire la rétro-isomérisation cis \rightarrow trans. Pour les peptoïdes **1** et **3**, ne possédant que des azobenzènes sur des azotes de type « amide », nous observons que la photoisomérisation se produit efficacement (Figure 10a). En effet, au cours du temps d'irradiation, la bande $\pi-\pi^*$ décroît et son maximum se déplace aux alentours de 270 nm, tandis que la bande $n-\pi^*$ augmente en intensité, tout en restant à 440 nm. Le spectre d'absorption obtenu correspond à la forme cis de l'azobenzène. Etant donné que le spectre d'absorption n'est plus modifié malgré

l'irradiation prolongée, nous pouvons aussi conclure que l'état photostationnaire – PSS - a été atteint. Lorsque ce mélange est irradié à $\lambda = 455 \text{ nm}$, la rétro-isomérisation est également observée (Figure 10b) comme l'indique la modification progressive du spectre d'absorption et l'obtention finale du spectre typique de l'isomère trans.

Ces cycles d'isomérisation et de rétro-isomérisation pour les composés **1** et **3** ont été répétés à dix reprises sans observer aucune dégradation (Figure 11). En effet, l'absorbance de chaque mélange d'isomères reste constante, signifiant que l'azobenzène ne subit pas de dégradation significative après ces 10 cycles.

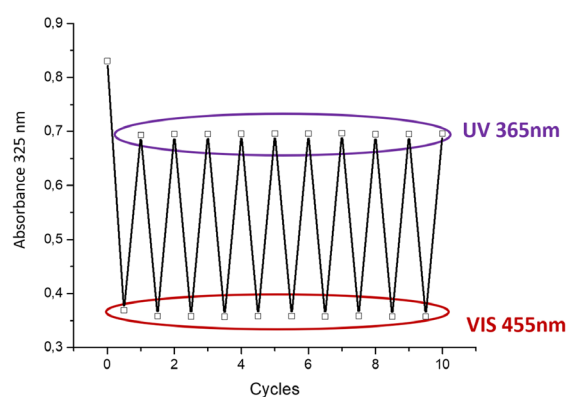


Figure 11. Mesure de la cyclabilité des processus d'isomérisation/rétro-isomérisation démontrant l'absence de dégradation significative des peptoïdes **1** et **3** après 10 cycles de photoisomérisation et rétro-isomérisation.

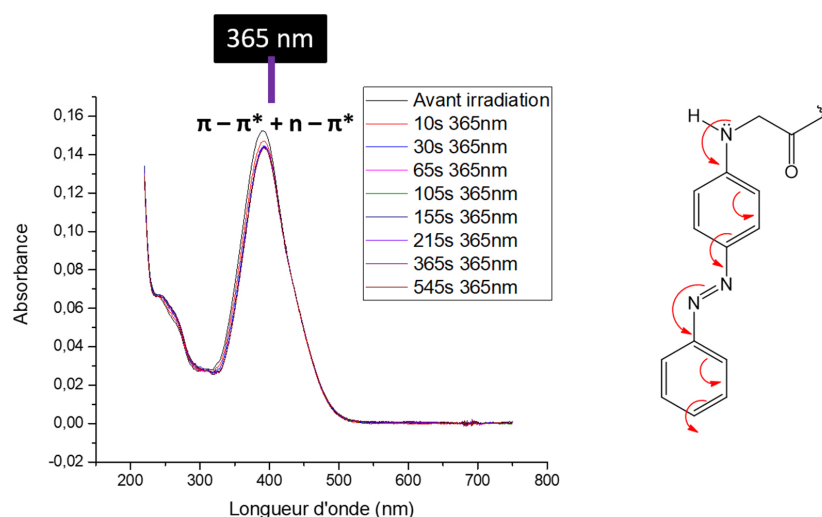


Figure 12. Spectres d'absorption du peptoïde **2** à différents temps d'irradiation ($\lambda = 365$ nm). La rétro-isomérisation est trop rapide en raison de la délocalisation de la paire libre de l'amine portant l'azobenzène.

En revanche, le comportement du peptoïde **2** est complètement différent. Sous irradiation UV, la photoisomérisation semble ne pas se produire (Figure 12). Ceci doit être lié à la position de l'azobenzène sur le peptoïde qui se trouve sur un azote « amine ». Ce changement d'environnement crée une différence significative étant donné que, dû à la délocalisation de la paire libre de l'amine, un caractère simple liaison apparaît sur le lien N=N central dans la forme de résonance. Ce phénomène pourrait permettre une rotation plus aisée autour de ce lien, causant ainsi une rétro-isomérisation trop rapide que pour être observée. Une autre hypothèse pourrait être que l'état excité décroît de manière non radiative plus rapidement que l'isomérisation. Dans tous les cas, le composé **2** est donc jugé inadéquat pour le stockage de l'énergie solaire [11,30].

3.3. Temps de demi-vie ($t_{1/2}$)

Les constantes de vitesse (k) de rétro-isomérisation thermique $Z \rightarrow E$ à 25 °C ainsi que les $t_{1/2}$ associés des peptoïdes **1,2** et **3** sont repris dans le Tableau 1 ci-dessous.

Le peptoïde **1** présente un $t_{1/2}$ de 60 h. Une nouvelle fois, cette valeur coïncide avec celle de l'azobenzène seul, située entre 2 et 4,2 jours selon les auteurs ([6], [11]), montrant ainsi

que le squelette peptoïdique n'influence que marginalement ce paramètre MOST. Son isomère, le peptoïde **2**, présente quant à lui un $t_{1/2}$ inférieur à la seconde, montrant une nouvelle fois la vitesse élevée de la rétro-isomérisation thermique lorsque l'azobenzène est porté par un azote « amine ». Cela explique donc pourquoi la photoisomérisation n'a pas été observée lors de notre mesure, rendant ainsi le stockage d'énergie impossible.

Composé	k (s^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
1	$3,1 \cdot 10^{-6}$	61
2	0,952	$2 \cdot 10^{-4}$
3	$6,7 \cdot 10^{-6}$	29

Tableau 1. Constantes de vitesse et $t_{1/2}$ à 25 °C associés aux cinétiques de rétro-isomérisation $Z \rightarrow E$ des peptoïdes **1,2** et **3**.

Concernant le peptoïde **3**, celui-ci possède un $t_{1/2}$ deux fois plus court que **1**. Au regard du spectre d'absorption et du coefficient d'extinction molaire, nous avons conclu précédemment que les deux unités azobenzènes se comportaient de manière indépendante sur le squelette peptoïdique lorsqu'elles sont placées en position i et $i+3$. Si cela

était vraiment le cas, le temps de demi-vie devrait être le même que pour le composé **1**. Cependant, la mesure de la constante de vitesse par suivi UV-visible ne permet pas de séparer les différents isomères. Or, le passage des isomères (Z,Z) de ce composé vers les isomères (E,E) lors de la rétro-isomérisation s'effectue par l'intermédiaire des isomères (Z,E) et (E,Z). Il faudrait donc étudier cette cinétique de rétro-isomérisation par une technique permettant de séparer les isomères, telle que la LC-MS, afin de connaître les $t_{1/2}$ séparés des réactions (Z,Z) \rightarrow (Z,E) (ou (E,Z)) et (Z,E) (ou (E,Z)) \rightarrow (E,E). Cela permettra de déterminer le temps exact pour récupérer complètement l'isomère (E,E) à partir du PSS et ainsi confirmer ou infirmer notre mesure.

3.4. Rendement quantique de photoisomérisation (Φ)

Les rendements quantiques de photoisomérisation des peptoïdes ont été déterminés pour établir l'efficacité des réactions de photoisomérisation trans \rightarrow cis ($\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$) et cis \rightarrow trans ($\lambda_{\text{irr}} = 455 \text{ nm}$) des azobenzènes ancrés sur les peptoïdes. Étant donné la rapidité de la rétro-isomérisation, le rendement quantique de **2** n'a pu être déterminé. Les valeurs pour **1** et **3** sont reprises dans le Tableau 2.

Composé	$\Phi_{365 \text{ nm}} (\text{E} \rightarrow \text{Z})$	$\Phi_{455 \text{ nm}} (\text{Z} \rightarrow \text{E})$
1	0,21 \pm 0,05	0,66 \pm 0,04
3	0,08 \pm 0,01	0,32 \pm 0,03

Tableau 2. Rendements quantiques de photoisomérisation des peptoïdes **1** et **3** dans le MeOH.

Le rendement quantique du peptoïde **1** à 365 nm vaut 21%, ce qui, en considérant la déviation standard, est tout à fait cohérent avec les valeurs déterminées dans la littérature pour l'azobenzène seul dans le méthanol, situées entre 13% et 16% [11,27]. Quant au peptoïde **3**, il possède un rendement quantique de seulement 8%. Cela est vraisemblablement lié au caractère statistique de la réaction d'isomérisation. Lorsque la molécule est excitée, l'excitation peut se localiser sur

n'importe quel azobenzène avec la même probabilité en raison de leur indépendance déjà évoquée avec les coefficients d'extinction molaire. De plus, il est peu probable d'exciter deux fois le même peptoïde.

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, ce qui est un problème majeur pour le stockage. 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'isomères trans.

3.5. Quantification du PSS par LC-MS

La méthode de LC-MS a été utilisée dans le but de pouvoir séparer les différents photoisomères constituant le PSS des peptoïdes portant un ou deux azobenzènes. Ainsi les proportions relatives des photoisomères peuvent être déterminées pour autant que les efficacités d'ionisation des différentes espèces soient identiques. Les solutions des peptoïdes **1** et **3** (dont la photoisomérisation est facilement observable) ont été irradiées pendant différents temps sous une lampe émettant dans l'UV. Pour le peptoïde **1**, seuls deux isomères sont possibles, le E et le Z. Sur les chromatogrammes extraits (EIC – m/z 577) à différents temps d'irradiation (Figure 13), nous pouvons observer l'évolution de la composition de l'échantillon.

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 étant plus polaire, il interagit moins avec la colonne C_{18} et est donc élué en premier lieu lorsque les deux isomères sont séparés. Après 1h30 d'irradiation, les proportions des deux

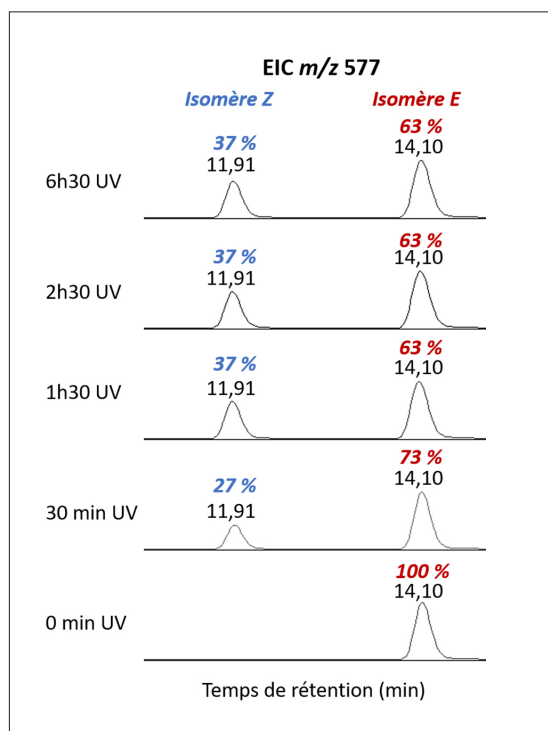


Figure 13. Analyse LC-MS des solutions irradiées : EIC (Extracted Ion Current) des molécules protonées associées au peptoïde **1** (m/z 577) montrant l'évolution de la composition de la solution avec le temps d'irradiation.

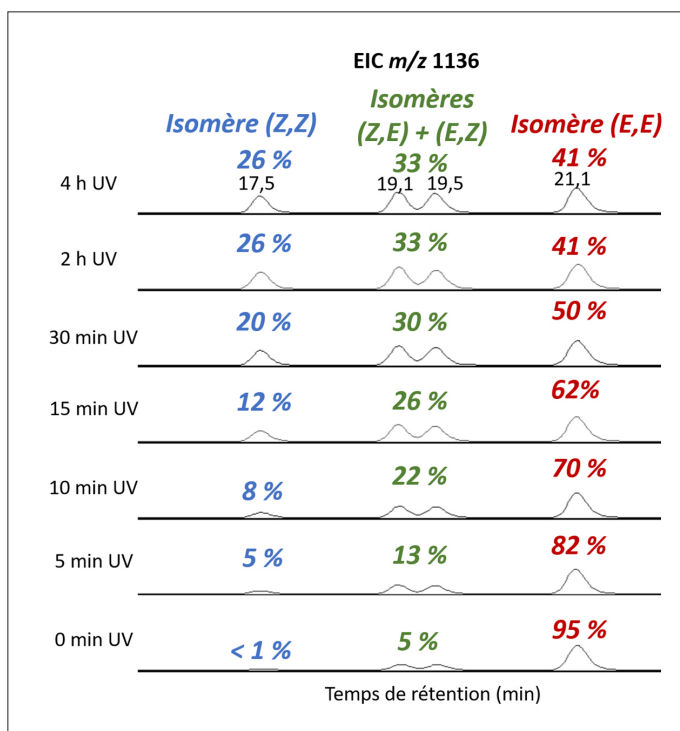


Figure 14. Analyse LC-MS des solutions irradiées : EIC des molécules protonées associées au peptoïde **3** (m/z 1136) montrant l'évolution de la composition de la solution avec le temps d'irradiation

isomères ne varient plus, signifiant que le PSS est atteint. Ainsi, nous voyons qu'avec cette lampe UV, le PSS de ce peptoïde est composé à 37 % d'isomères 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.

Pour le peptoïde **3** contenant deux azobenzènes, quatre isomères sont possibles : (E,E), (E,Z), (Z,E) et (Z,Z). Nous observons, sur les chromatogrammes (EIC - m/z 1136) (Figure 14), ces quatre isomères dont les proportions varient avec le temps d'irradiation. Avant irradiation, l'échantillon comprenait déjà un faible pourcentage (5 %) du mélange d'isomères (Z,E) et (E,Z), en raison d'une possible exposition à la lumière du jour lors de la préparation de l'échantillon. Au total, 42,5 % de motifs azobenzènes de configuration Z sont présents dans cet échantillon, que ce soit sous forme (Z,Z),

(Z,E) ou (E,Z). Ainsi une légère augmentation est observée par rapport au peptoïde **1**, même si elle n'est pas drastique.

4. Conclusions et perspectives

Dans ce travail, nous envisageons l'utilisation de peptoïdes en tant que template pour les azobenzènes afin d'améliorer leurs propriétés MOST dans un but de stockage d'énergie solaire. Actuellement, trois peptoïdes contenant des chaînes latérales (S)-1-phényléthyles et azobenzènes ont pu être synthétisés suite à l'optimisation du protocole de synthèse sur support solide développé par Zuckermann *et al.* Après purification, les études photochimiques ont démontré l'importance de la position de l'azobenzène sur la chaîne peptidique. En effet, si le chromophore est porté par un azote de type « amide », la photoisomérisation est efficace et présente un temps de demi-vie suffisamment long que pour observer les photoisomères. Cependant,

Références

si le chromophore est porté par un azote « amine », la rétro-isomérisation est trop rapide que pour observer le switch de l'azobenzène. Pour les peptoïdes **1** et **3** ne contenant que des azobenzènes sur des azotes de type « amide », le comportement des chromophores est similaire à celui de l'azobenzène seul, ne montrant aucune amélioration ou dégradation des propriétés MOST. Aucune interaction ne semble donc se produire entre les chromophores lorsque les azobenzènes sont positionnés tel que décidé dans cette première étude, même si cela doit être confirmé par les mesures de $t_{1/2}$ par LC-MS et les mesures des ΔH .

En perspective de ce travail, il faudra donc mesurer le ΔH entre les isomères trans et cis pour les azobenzènes ancrés sur nos peptoïdes. Ce paramètre est fondamental dans le cadre des MOST, étant donné qu'il détermine la quantité d'énergie stockable. La méthode de LC-MS développée pour quantifier le PSS pourra aussi être utilisée pour évaluer le $t_{1/2}$ exact du peptoïde **3** grâce à la séparation des différents photoisomères. Ensuite, un simulateur solaire sera utilisé pour évaluer les paramètres MOST en conditions réelles d'utilisation étant donné que seuls des rayonnements UV ont été utilisés dans cette étude. Enfin, des peptoïdes de séquences différentes seront synthétisés pour induire plus d'interactions entre les chromophores, tels qu'un peptoïde ne comportant que des azobenzènes en tant que chaîne latérale ou des azobenzènes substitués par des groupements donneurs/accepteurs de liens H.

6. Remerciements

Les auteurs remercient le Fonds pour la formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture (FRIA) pour les financements de Benjamin Tassignon et Sébastien Hoyas ainsi que le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.R.S. – F.N.R.S.) pour les financements de Perrine Weber et Jérôme Cornil.

- [1] BP 'Statistical Review of World Energy Statistical Review of World'. Ed. BP Stat. Rev. World Energy, London, **2019**, p.8-10.
- [2] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103*, 15729-15735.
- [3] Y. Hou, R. Vidu, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 8954-8964.
- [4] A. Lennartson, A. Roffey, K. Moth-Poulsen, *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1457-1465.
- [5] T.J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4449-4472.
- [6] L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7339-7368.
- [7] T.J. Kucharski, N. Ferralis, A.M. Kolpak, J.O. Zheng, D.G. Nocera, J.C. Grossman, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 441-447.
- [8] A. Lennartson, K. Moth-Poulsen, in 'Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage', Ed. H. Tian, G. Boschloo, A. Hagfeldt, Springer Nature, Singapore, **2018**, p. 327-352.
- [9] V.A. Bren', A.D. Dubonosov, V.I. Minkin, V.A. Chernouvanov, *Russ. Chem. Rev.* **1991**, *60*, 451-469.
- [10] D.P. Schwendiman, C. Kutal, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 719-721.
- [11] H.M.D. Bandara, S.C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [12] G.S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [13] J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 481.
- [14] H. Taoda, K. Hayakawa, K. Kawase, H. Yamakita, *J. Chem. Eng. Japan* **1987**, *20*, 265-270.
- [15] A.A. Beharry, G.A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422-4437.
- [16] J. Olmsted, J. Lawrence, G.G. Yee, *Sol. Energy*, **1983**, *30*, 271-274.
- [17] E. Durgun, J.C. Grossman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 854-860.
- [18] A.M. Kolpak, J.C. Grossman, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3156-3162.
- [19] D. Zhitomirsky, E. Cho, J.C. Grossman, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1-8.
- [20] S.B.Y. Shin, K. Kirshenbaum, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5003-5006.
- [21] D.J. Hill, M.J. Mio, R.B. Prince, T.S. Hughes, J.S. Moore, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3893-4012.
- [22] S. Xuan, R.N. Zuckermann, *Polymer (Guildf)*. **2020**, *202*, 122691.
- [23] C.W. Wu, T.J. Sanborn, R.N. Zuckermann, A.E. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2958-2963.
- [24] A.S. Knight, E.Y. Zhou, M.B. Francis, R.N. Zuckermann, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5665-5691.
- [25] R.N. Zuckermann, J. Kerr, S. Kent, W. Moos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10646-10647.
- [26] N.H. Shah, K. Kirshenbaum, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2516-2521.
- [27] M.T. Gandolfi, L. Moggi, in 'The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques', Ed. P. Ceroni, Springer, Dordrecht, Heidelberg, London, New York, **2012**, p.74-85.
- [28] E. Halin, S. Hoyas, V. Lemaury, J. De Winter, S. Laurent, M.D. Connolly, R.N. Zuckermann, J. Cornil, P. Gerbaux, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, *30*, 2726-2740.
- [29] L. Vetráková, V. Ladányi, J. Al. Anshori, P. Dvořák, J. Wirz, D. Heger, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1749-1756.
- [30] A.A. Blevins, G.J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4962-4968.