

N° d'ordre : 2718

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

Lionel SANGUINET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Organique

***Les benzazolo-oxazolidines: Nouveaux
composés photochromiques dédiés aux
applications ONL***

Soutenue le : 14 Octobre 2003

Après avis de :

MM.

FRERE Pierre, Professeur, Université d'Angers
NAKATANI Keitaro, Professeur, ENS de Cachan

**Rapporteur
Rapporteur**

Devant la commission d'examen formée de :

MM.

DESVERGNE Jean-Pierre, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1
FRERE Pierre, Professeur, Université d'Angers
MORONI Marc, Docteur, Centre européen de recherche de Fontainebleau, Corning S.A
NAKATANI Keitaro, Professeur, ENS de Cachan
POZZO Jean-Luc, Professeur, Université Bordeaux 1
RODRIGUEZ Vincent, Maître de Conférence, Université Bordeaux 1
SOURISSEAU Claude, Directeur de Recherche, Université Bordeaux 1

**Examineur
Rapporteur
Examineur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Président**

“Tout avantage a ses inconvénients et réciproquement...”

(Jacques Roussel, *Les Schadocks*)

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre trois partenaires : deux laboratoires, le Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique (UMR 5802) et le Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (UMR 5803) de l'Université de Bordeaux 1, et la société Corning S.A. qui a financé ce projet.

Je remercie Messieurs Jean-Pierre Desvergne et Jean-Claude Rayez pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Keitaro Nakatani, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Cachan, et Pierre Frere, Professeur à l'Université d'Angers, pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Monsieur Claude Sourisseau, Directeur de recherche à l'Université de Bordeaux 1, m'a fait l'honneur et le plaisir de présider mon jury de thèse. Il a su également me donner les mots d'encouragement et les conseils essentiels au bon déroulement de ce projet qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je ne saurais oublier les personnes qui ont encadré ce travail. Tout d'abord, Monsieur Jean-Luc Pozzo, Professeur à l'université de Bordeaux 1, qui s'est occupé de la partie synthèse organique. Tout en me laissant une très grande liberté de mouvement, il a su m'encourager et me conseiller pour les synthèses les plus délicates. Il a également instauré au sein de l'équipe une ambiance chaleureuse voir familiale, je pense notamment à ses commentaires sportifs sur les résultats du championnat de ligue 1 et à ces parties de « darts » où, il faut le dire, je l'ai battu à plates coutures. Vincent Rodriguez, Maître de Conférence à l'université de Bordeaux 1, s'est occupé de la partie caractérisation physico-chimique de ce projet. Il a su m'initier à l'optique non linéaire et à la spectroscopie en générale avec la plus grande patience et cela malgré mes méthodes de travail « très personnelles ». Son investissement constant et sa disponibilité m'ont permis de mener à bien toutes les caractérisations physico-chimiques. Enfin, Marc Moroni, docteur au Centre Européen de Recherche de Fontainebleau, a assuré l'interface entre les équipes universitaires et l'entreprise. Il m'a fait pleinement confiance en ce qui concerne la gestion de mon temps et la coordination entre les divers partenaires, tout en m'évitant les charges administratives qui découlent d'une telle responsabilité. Ils ont tous les trois, à leur manière, contribué au bon déroulement de ma thèse, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Bien entendu, tous mes remerciements vont également à l'ensemble des membres des deux laboratoires que j'ai côtoyés tout au long de ces trois années. Je décernerai cependant quelques mentions spéciales : la première à Frédérique Adamietz qui a assuré le développement et la mise au point des différents appareillages de spectroscopie et de poling. Il a également participé activement à repeindre ma paillasse en rouge mais aussi à la bonne ambiance du laboratoire. Il a cependant encore quelques problèmes à comprendre et accepter certaines « techniques » employées en chimie organique.

La deuxième palme honorifique revient aux membres du saloon, et plus particulièrement à Delphine et Xavier qui n'ont partagé durant ces trois ans mon bureau mais aussi les moments de doutes et de désespoir. Je tenais donc à les remercier chaleureusement pour leur aide et leur amitié mais aussi les assurer de mon soutien pour la suite des événements.

La troisième mention spéciale sera pour mes partenaires de squash, Stéphane et Dario, qui ont participé largement à détendre l'atmosphère lors des périodes les plus tendues en me faisant courir d'un bout à l'autre de la salle.

Enfin, le dernier prix ira à Team 17, les concepteurs de WORMS. Ils ont permis que les moments de stress et de déception soient oubliés en un instant, car j'ai pris énormément de plaisir à balancer sur mon compère (il se reconnaîtra) bananes, vaches et autres moutons.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans quelques mots pour ma famille. Mes parents et ma femme ont toujours su m'apporter tous les mots d'encouragements et le soutien moral dont j'ai eu besoin tout au long de ces trois ans.

Chapitre 1 : Introduction aux matériaux en optique non linéaire 15

1.	Notions préliminaires sur les processus ONL.....	17
1.1.	A l'échelle moléculaire	17
1.2.	Exemple de phénomènes non linéaires : considérations sur les mélanges à 3 ondes.	19
1.3.	L'ONL du point de vue macroscopique.....	21
2.	Les matériaux ONL : Composition et mise en forme	25
2.1.	Les molécules organiques actives en ONL	25
2.1.1.	Généralités.....	25
2.1.2.	Les groupements électroniques	27
2.2.	Les systèmes organisés.....	31
2.2.1.	Les Cristaux.....	31
2.2.2.	Les films de Langmuir-Blodgett	33
2.3.	Les systèmes amorphes ou désorganisés polarisés	34
2.3.1.	Principes du «poling» thermique.....	34
2.3.2.	Les verres inorganiques.....	36
2.3.3.	Les systèmes « Guest-Host ».	38
2.3.3.1.	Les matrices inorganiques : les sol-gels.....	39
2.3.3.2.	Les matrices organiques : les polymères pour l'ONL.....	42
3.	Les composés photochromiques en ONL.....	47
3.1.	Généralités.....	47
3.2.	L'orientation photo assistée	48
3.3.	Photomodulation des propriétés ONL.....	51
4.	Description du projet.....	57

Chapitre2 : Méthode de préparation des benzazolo-oxazolidines..... 67

1.	Méthode de préparation des indolino[2,1-b]oxazolidines.....	69
2.	Méthode de préparation des benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines.....	81
2.1.	Les systèmes à pont éthylénique	81
2.1.1.	Les méthodes de préparations de dérivés 2-styrylbenzimidazole connues..	83
2.1.2.	Les méthodes de préparation de dérivés 2-styrylbenzimidazole développées	85
2.2.	Les systèmes à pont acétylénique.....	89
2.2.1.	Les méthodes de préparation existantes de dérivés de troisième génération	89
2.2.2.	Les méthodes développées pour la préparation de dérivés de troisième génération	90
2.2.2.1.	La voie A.....	91
2.2.2.2.	La voie B	95
2.3.	Récapitulatif des systèmes benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines préparés	98
3.	Méthode de préparation des benzothiazolo[2,3-b]oxazolidines.....	101

Chapitre 3 : Caractérisation des propriétés optiques linéaires 107

1.	Propriétés photochromiques et acidochromiques.....	109
1.1.	Les propriétés photochromiques	109
1.2.	Les propriétés acidochromiques.....	111
2.	Etude des spectres d'absorption UV-Visible des formes ouvertes protonées	115

2.1.	Influence du groupement donneur.....	116
2.2.	Influence de la nature du système π conjugué	118
2.3.	Influence de la nature de l'accepteur sur les propriétés ONL des benzazolo-oxazolidine	120

Chapitre 4 : Mesure des hyperpolarisabilités moléculaires quadratiques des composés en forme ouverte protonée

1.	Description du montage en diffusion Hyper Rayleigh.....	131
2.	Principes et exploitation du signal recueilli en diffusion Hyper Rayleigh.....	133
2.1.	Généralités.....	133
2.2.	Réponse d'un liquide pur : Le cas de l'acétonitrile.....	135
2.3.	Diffusion Hyper Rayleigh d'une molécule ONL en solution: Détermination des hyperpolarisabilités des Chromophores	140
2.4.	Détermination des hyperpolarisabilité de la p-nitroaniline (pNA) et du Disperse Red One (DR1) : description de la méthodologie	143
3.	Mesures des hyperpolarisabilités des benzazolo-oxazolidines	149
3.1.	Influence du groupement donneur.....	149
3.2.	Influence du groupement accepteur	155
3.3.	Influence du système π conjugué	160
3.4.	Bilan des mesures	165

Chapitre 5 : Premières tentatives de fabrication de matériaux pour l'ONL à base de benzazolo-oxazolidines

1.	Mesures des réponses ONL macroscopiques en Génération de Seconde Harmonique : franges de Maker.....	173
2.	Préparation, mise en forme et orientation des films dopés.	177
3.	Premiers résultats	181
3.1.	Les dérivés soufrés : C2 et C16.....	181
3.2.	Les dérivés carbonés : A2	186

Partie expérimentale

1.	Généralités.....	199
1.1.	Matières premières	199
1.1.1.	Produits divers.....	199
1.1.2.	Solvants	199
1.2.	Techniques générales d'analyse et de détermination structurale	199
1.2.1.	Chromatographie.....	199
1.2.2.	Méthodes spectroscopiques.....	200
2.	Synthèse des composés de première génération	201
2.1.	Synthèse des dérivés indolines.....	201
2.1.1.	5-méthoxy-2,3,3-triméthylindolénine (4).....	201
2.1.2.	2-méthylspiro[indolénine-3-cyclohexane] (5).....	201
2.1.3.	5-méthoxy-2-méthyl-spiro[indolénine -3-cyclohexane] (6).....	202
2.2.	Synthèses des iodures d'Indoléninium	202
2.2.1.	Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3).....	202
2.2.2.	Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2,3,3-triméthylindoléninium....	202

2.2.3.	Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-spiro[indoléninium –3-cyclohexane]	203
2.2.4.	Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2-méthyl-spiro[indoléninium –3-cyclohexane]	203
2.3.	Synthèses Indolino[2,1-b]oxazolidine	204
2.3.1.	10-[(9-anthryl)-2-éthényl]-9,9-diméthyl-indolino[2,1-b]oxazolidine (A9)	204
2.3.2.	9,9-diméthyl-10-[(9-phénanthryl)-2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A8)	205
2.3.3.	9,9-diméthyl-10-[(<i>p</i> -toluyl)2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A1)	205
2.3.4.	9,9-diméthyl-10-(4-diméthylaminostyryl)-indolino[2,1-b]oxazolidine (A2)	206
2.3.5.	9,9-diméthyl-10-{[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]- 2-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A10)	206
2.3.6.	9,9-diméthyl-10-{[9-(10-méthylanthryl)]- 2-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine	207
2.3.7.	9,9-diméthyl-10-[(2-naphthyl)- 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A5)	208
2.3.8.	9,9-diméthyl-10-[(1-naphthyl) 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A6)	208
2.3.9.	9,9-diméthyl-10-[(2-thienyl),2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A7)	209
2.3.10.	9,9-diméthyl-7-méthoxy-10-[2-(2-thienyl) 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A11)	209
2.3.11.	9,9-diméthyl-7-méthoxy-10-{[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]- 2-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A12)	210
2.3.12.	10-{2-[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]- 2-éthényl}-9-spirocyclohexyl{indolino[2,1-b]oxazolidine } (A13)	211
2.3.13.	7-méthoxy-10-{2-[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]-vinyl}-9-spirocyclohexyl{indolino[2,1-b]oxazolidine } (A14)	211
2.4.	Synthèses d'Indolino[2,1-b]oxazolidine à système π conjugué étendu	212
2.4.1.	Synthèse des aldéhydes correspondants	212
2.4.1.1.	2-Hydroxyméthylthiophène (7)	212
2.4.1.2.	2-Chlorométhylthiophène (8)	212
2.4.1.3.	Chlorure de 2-Thényltriphénylphosphonium (9)	212
2.4.1.4.	Bromure de benzyltriphénylphosphonium	213
2.4.1.5.	Bromure de 4-Bromobenzyltriphénylphosphonium (13a)	213
2.4.1.6.	<i>trans</i> -2-Styrylthiophène (11)	213
2.4.1.7.	<i>trans</i> -2-(4'-Bromostyryl)-thiophène (14a)	214
2.4.1.8.	5- <i>trans</i> -styryl-2-thiophène carboxaldéhyde (12)	215
2.4.1.9.	5- <i>trans</i> -(4'-Bromostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (17)	215
2.4.1.10.	2-[5- <i>trans</i> -(4'-Bromostyryl)-2-thiényl]-1,3-dioxolan (18)	216
2.4.1.11.	5- <i>trans</i> -(4-Diéthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (19)	216
2.4.2.	Synthèse des indolino-oxazolidines à système π conjugué étendu	217
2.4.2.1.	9,9-Diméthyl-10-{2-[2-(5- <i>trans</i> -styryl)-thienyl]-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A15)	217
2.4.2.2.	9,9-Diméthyl-10-{2-[2-(5- <i>trans</i> -4'-diéthylaminostyryl)-thienyl]-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A16)	218
3.	Synthèse des molécules de deuxième génération	219
3.1.	Synthèse des dérivés 1-méthyl-2-styrylbenzimidazole B1	219
3.1.1.	1'- <i>trans</i> -2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole(22) :	219

3.1.2.	1'- <i>trans</i> -1-méthyl-2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole (23) :	219
3.1.3.	Synthèse du iodure de 2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (24)....	220
3.1.4.	1'- <i>trans</i> -1-méthyl-2-(2'-(4-diméthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (voieA)	220
3.1.5.	2-Chlorométhyl-1-méthylbenzimidazole (27) :	221
3.1.6.	Chlorure de 1-méthyl-2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (28)	221
3.1.7.	1'- <i>trans</i> -1-méthyl-2-(2-(4'-diméthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (voie B)	222
3.1.8.	1'- <i>trans</i> -1-méthyl-2-(2'-(4-diméthylaminonaphtyl)éthényl)benzimidazole (B10)	222
3.2.	Synthèse des Formes ouvertes protonées	223
3.2.1.	Synthèse du iodure de 1'- <i>trans</i> -1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthyl-2-(2'- phényl)éthénylbenzimidazolium (B1).....	223
3.2.2.	Synthèse du iodure de 1'- <i>trans</i> -1-(2-hydroxyéthyl)-2-(2'-(4''- diméthylaminophényl)éthényl)-3-méthylbenzimidazolium (B2):	223
3.2.3.	Synthèse du iodure de 1'- <i>trans</i> -1-(2-hydroxyéthyl)-2-(2'-(4''- diméthylaminonaphtyl)éthényl)-3-méthylbenzimidazolium (B10):	224
4.	Synthèse des molécules de troisième génération	224
4.1.	Synthèse des dérivés benzimidazole	224
4.1.1.	2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole (32).....	224
4.1.2.	2-bromobenzimidazole (41)	225
4.1.3.	2-bromo-1-méthylbenzimidazole (42) (VoieA)	225
4.1.4.	2-mercapto-1-méthylbenzimidazole (43).....	226
4.1.5.	2-bromo-1-méthylbenzimidazole (42) (voie B)	226
4.2.	Synthèse des dérivés de l'aniline	227
4.2.1.	Synthèse du N,N-diéthyl-4-iodoaniline (38).....	227
4.2.2.	N,N-diéthyl-4-(2(triméthylsilyl)éthynyl)aniline (40).....	227
4.2.3.	4-acétylène-N,N-diéthylaniline (36)	227
4.3.	Synthèse des dérivés 2-éthénylbenzimidazole.....	228
4.3.1.	2-phényléthénylbenzimidazole (30) :.....	228
4.3.2.	1-méthyl-2-phényléthénylbenzimidazole (31).....	228
4.3.3.	Synthèse du 1-méthyl-2-(2-(4'-N',N'- diéthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (32) (voie A).....	229
4.3.4.	Synthèse du N-méthyl-2-(2-(4'- diéthylaminophényl)éthényl)benzimidazole(voie B).....	229
4.4.	Synthèse des Formes ouvertes protonées	230
4.4.1.	iodure de 1-(2-hydroxyéthyl) 3-méthyl-2-phényléthényl benzimidazolium (B'1) 230	
4.4.2.	iodure de 1-(2-hydroxyéthyl),2-(p-N,N-diéthylaminophényl)éthényl),3- méthylbenzimidazolium (B'2)	230
5.	Synthèse des molécules de quatrième génération	231
5.1.	Synthèses du iodure de benzothiazolinium : le Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2- méthylbenzothiazolinium (44)	231
5.2.	Synthèse du système conjugué étendu	231
5.2.1.	bromure de 5-bromo-2- thényltriphénylphosphonium (47)	231
5.2.2.	2-bromo-5-(4'-diméthylaminostyryl)thiophène (48)	232
5.2.3.	Synthèse du <i>trans</i> -5-(4'-diméthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (49)	232

5.3.	Synthèse des systèmes conjugués greffables	233
5.3.1.	Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthylaniline	233
5.3.2.	Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthylaniline (voie 1).....	233
5.3.3.	Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthylaniline (voie 2).....	233
5.3.4.	Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl),N-méthylaniline (voie 3)	234
5.3.5.	Synthèse de la N-(2-benzoyloxyéthyl)-N-éthylaniline	234
5.3.6.	Synthèse de la N-(2-benzoyloxyéthyl)N-méthylaniline.....	235
5.3.7.	Synthèse du N-(2-benzoyloxyéthyl)-N-éthyl,4-aminobenzaldéhyde.....	235
5.3.8.	Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthyl,4-aminobenzaldéhyde	235
5.4.	Synthèse des Formes ouvertes protonées	236
5.4.1.	Iodure de 1'- <i>trans</i> -1-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''- diméthylaminophényl]éthényl}-benzothiazolinium (C2)	236
5.4.2.	Iodure de 1'- <i>trans</i> -1-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''- diméthylaminonaphtyl]éthényl}-benzothiazolinium (C10)	236
5.4.3.	Iodure de 1'- <i>trans</i> -3-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[(5- <i>trans</i> -4- diméthylaminostyryl)-2-thienyl]-éthényl}-benzothiazolinium (C16).....	237
5.4.4.	Iodure de 1'- <i>trans</i> -3-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''-(N'-(2-hydroxyéthyl)-N'- éthylamino)phényl]éthényl}-benzothiazolinium (C3)	237

SIGLES, ABBREVIATIONS ET UNITES

a.u. = unité arbitraire
 Abs = Absorbance
 Coll. = Collaborateur
 DHR= diffusion hyper Rayleigh (HRS en anglais)
 DMF= diméthylformamide
 e.s.u. = electro-static units
 GSH = génération de seconde harmonique (SHG en anglais)
 HOMO = orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
 IE = impact électronique
 IR = Infrarouge
 LSIMS = liquid secondary ion mass spectrometry
 LUMO = orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie
 ONL = Optique non linéaire
 P = polarisation macroscopique
 PMMA = poly(méthylmethacrylate)
 Rdt =Rendement
 RMN = résonance magnétique nucléaire
 THF = tétrahydrofurane
 TMSA = triméthylsilylacétylène
 u.a.= unité atomique
 UV = ultraviolet
 ϵ =coefficient d'extinction molaire
 μ =moment dipolaire

CONVERSION DU SYSTEME CGS A MKS

	CGS (e.s.u)	MKS (I)	MKS (II)
V	1 statvolt	$2.9979 \cdot 10^2 \text{ V}$	$2.9979 \cdot 10^2 \text{ V}$
E	$1 \text{ statvolt} \cdot \text{cm}^{-1}$	$2.9979 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$	$2.9979 \cdot 10^4 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$
P	$1 \text{ statvolt} \cdot \text{cm}^{-1}$	$3.3356 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$	$3.3356 \cdot 10^{-6} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$
$\chi^{(1)}$	1	$1.2566 \cdot 10^1$	$1.1127 \cdot 10^{-10} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{J}^{-1}$
$\chi^{(2)}$	$1 \text{ statvolt}^{-1} \cdot \text{cm}$	$4.1888 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$	$3.7088 \cdot 10^{-15} \text{ C}^3 \cdot \text{J}^{-2}$
$\chi^{(3)}$	$1 \text{ statvolt}^{-2} \cdot \text{cm}^2$	$1.3963 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{V}^{-1}$	$1.2380 \cdot 10^{-19} \text{ C}^4 \cdot \text{m} \cdot \text{J}^{-3}$
μ	$1 \text{ statvolt} \cdot \text{cm}^2$	$3.3356 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{m}$	$3.3356 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{m}$
α	1 cm^3	$1.2566 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$	$1.1127 \cdot 10^{-16} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1}$
β	$1 \text{ statvolt}^{-2} \cdot \text{cm}^5$	$4.1888 \cdot 10^{-10} \text{ m}^4 \cdot \text{V}^{-1}$	$3.7088 \cdot 10^{-21} \text{ C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$

Avec l'utilisation des convention suivantes

CGS: $P^{(n)} = \chi^{(n)} = \chi^{(n)} (E)^n$; MKS (I): $P^{(n)} = \epsilon_0 \cdot \chi^{(n)} (E)^n$; MKS (II) $P^{(n)} = \chi^{(n)} (E)^n$

Introduction

L'essor des télécommunications depuis ces dix dernières années est considérable. Il se traduit à la fois par le développement des outils d'information (Internet, téléphonie mobile) et par le développement des vecteurs de l'information (réseaux de télécommunication). L'optique avec le photon en lieu et place de l'électron s'impose progressivement comme une des techniques principales pour le transport de l'information.

En effet, la lumière présente l'intérêt d'offrir des temps de propagation et de commutation extrêmement courts. Mais principalement, la photonique permet de concentrer des quantités d'information de plusieurs ordres de grandeur, supérieurs à celles obtenues par les techniques électroniques classiques. Ainsi, le développement de la fibre optique en remplacement du câble électrique dans les années 80-90 illustre cette évolution. Le passage à des systèmes de transport de l'information tout optique semble inéluctable. A travers cette voie, il est nécessaire d'inventer les équivalents optiques des systèmes électroniques pour les réseaux et les systèmes tout optique. Depuis les années 90, plusieurs éléments optoélectroniques ont vu le jour (amplificateur, routeur, coupleur, modulateur, commutateur). Cependant des problèmes subsistent et des améliorations, à la fois en recherche fondamentale et en recherche appliquée, sont à apporter.

Notre étude, dans le cadre d'une bourse CIFRE (Corning S.A. ; Centre Européen de Recherche de Fontainebleau), s'inscrit dans ce contexte de recherche de nouveaux systèmes électro-optiques. Plus particulièrement, nous désirons à terme réaliser un commutateur électro-optique basé sur l'effet Pockels linéaire. A ce jour, ces commutateurs existent mais ils sont issus d'une technologie coûteuse basée sur des matériaux cristallins. Dans un souci de standardisation, les matériaux polymères sont des candidats potentiellement intéressants. En effet, les polymères disposent de qualités essentielles pour le développement de ce dispositif telles leur mise en forme aisée, leur faible coût et surtout leur grande diversité de composition. Néanmoins, afin d'être exploités, ces matériaux doivent être actifs en optique non linéaire (ONL) et posséder une susceptibilité d'ordre deux. Le fait que l'application du traitement de poling (polarisation thermique sous champ électrique) rompt l'isotropie optique du système et confère des propriétés optique d'ordre deux ouvre la voie à la mise au point de

tels dispositifs. Les mécanismes à l'origine de la génération de seconde harmonique (GSH) dans les systèmes polymères reposent sur la présence d'entités polaires (chromophores susceptibles de se réorienter lors du poling).

Si on arrive à associer propriétés ONL et photochromisme au sein d'un même chromophore, il serait possible de se servir de la lumière pour structurer notre matériau. Notre objectif durant ce travail est d'élaborer des modulateurs électro-optiques miniatures planaires photo-inscriptibles à base de nouveaux chromophores organiques à propriétés ONL appropriées : les benzazolo-oxazolidines.

Durant la première partie de ce mémoire, nous aborderons tout d'abord quelques notions essentielles en ONL. Puis nous ferons l'état de l'art dans le domaine des matériaux utilisés en ONL quadratique, en prêtant une attention toute particulière à l'utilisation des photochromes dans ce domaine.

Dans une deuxième partie, nous présenterons les méthodes de synthèse que nous avons développées pour la préparation de l'ensemble de nos chromophores.

Les chapitres trois et quatre seront consacrés respectivement à la caractérisation de leurs propriétés optiques linéaires, et non linéaires et plus particulièrement à la détermination de leurs hyperpolarisabilités quadratiques.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous exposerons les résultats obtenus lors de nos premiers tests de dispersion de chromophores au sein d'une matrice polymère.

Chapitre 1 : Introduction aux **matériaux en optique non linéaire**

1. Notions préliminaires sur les processus ONL

La première mise en évidence expérimentale de phénomènes optiques non linéaires date de 1961 par Franken et Coll. ¹. Ils ont pu constater que lors de l'irradiation d'un cristal de quartz à l'aide d'un laser à Rubis émettant dans le rouge ($\lambda=694.3$ nm), il apparaît dans le faisceau transmis, une onde supplémentaire de fréquence double de couleur bleue ($\lambda=347.2$ nm). Cette observation illustre les réponses particulières des matériaux diélectriques lors d'une irradiation intense.

1.1. A l'échelle moléculaire

Les fortes intensités lumineuses émises par les lasers produisent des champs électriques dont l'ordre de grandeur s'approche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou des molécules. L'approximation de la réponse linéaire n'est alors plus valable. Si l'intensité de l'onde incidente reste dans un régime perturbateur, bien que très intense, on peut développer la polarisation induite en série de puissances du champ électrique, E , de cette onde lumineuse. Dans l'approximation de la réponse purement dipolaire, on peut écrire alors :

$$\mu = \mu^{(0)} + \mu^{(1)} + \mu^{(NL)} \quad [1]$$

Où, $\mu^{(0)}$ est la polarisation statique (le moment dipolaire), $\mu^{(1)}$, la polarisation linéaire, et $\mu^{(NL)}$, la polarisation non linéaire. La polarisation linéaire s'exprime selon la relation suivante, où α est la polarisabilité :

$$\mu^{(1)} = \epsilon_0 \cdot \alpha \cdot E \quad [2]$$

La polarisation non linéaire totale, $\mu^{(NL)}$, s'exprime comme la somme des polarisations d'ordre n , où $n=2$.

$$\mu^{(nl)} = \mu^{(2)} + \mu^{(3)} + \mu^{(4)} + \dots$$

Ainsi, les polarisations du deuxième, $\mu^{(2)}$, et troisième ordre, $\mu^{(3)}$, mettent en jeu la première (ou quadratique), β , et la seconde (ou cubique), γ , hyperpolarisabilité : ce sont des tenseurs de rang $(n+1)$, qui se développent de la façon suivante :

$$\mu^{(2)} = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot \beta \cdot E^2. \quad [3a]$$

$$\mu^{(3)} = \frac{1}{6} \cdot \epsilon_0 \cdot \gamma \cdot E^3. \quad [3b]$$

Durant ce travail, nous nous sommes restreints aux phénomènes ONL quadratiques qui concernent la polarisation d'ordre 2 et mettent en jeu la première hyperpolarisabilité, β .

En raison de la symétrie de la matière, il est possible d'exprimer β , l'hyperpolarisabilité quadratique, sous la forme d'une matrice réduite 6x3. L'expression [3a] peut se développer alors sous la forme :

$$\mu^{(2)} = \begin{pmatrix} \mu_x^{(2)} \\ \mu_y^{(2)} \\ \mu_z^{(2)} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \begin{pmatrix} \beta_{xxx} & \beta_{xyy} & \beta_{xzz} & \beta_{xyz} & \beta_{xzx} & \beta_{xxy} \\ \beta_{yxx} & \beta_{yyy} & \beta_{yzz} & \beta_{yyz} & \beta_{yxz} & \beta_{yyx} \\ \beta_{zxx} & \beta_{zyy} & \beta_{zzz} & \beta_{zyz} & \beta_{zxx} & \beta_{zxy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad [4]$$

Nous adopterons par la suite la notation usuelle pour décrire les processus élastiques mettant en jeu l'hyperpolarisabilité β , comme les mélanges à trois ondes, c'est à dire $\beta(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$, en tenant compte de la conservation de l'énergie qui s'exprime par $-\omega_3 + \omega_1 + \omega_2 = 0$. De façon plus simple, lorsqu'on parle de mesures optiques en génération de seconde harmonique (réponse optique pure avec $\omega_2 = \omega_1 = \omega$), par exemple, on mesure $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$. Pour une mesure électro-optique, c'est à dire lorsqu'on soumet l'échantillon à un rayonnement lumineux ($\omega_1 = \omega$) en lui appliquant simultanément un champ électrique statique (de fréquence nulle : $\omega_2 = 0$) on mesure le terme le $\beta(-\omega; \omega, 0)$.

Pour des raisons de symétrie, les tenseurs d'ordre impair s'annulent dans les systèmes centro-symétriques. En effet, si on se place toujours dans l'approximation de la réponse dipolaire, pour une molécule présentant un centre d'inversion il est possible d'écrire :

$$\mu(-E_i) = -\mu(E_i) \Rightarrow \beta = 0 \quad [5]$$

Ainsi, pour qu'une molécule puisse présenter une activité ONL quadratique, il faut que le tenseur β soit non nul. Cette condition n'est pas respectée lorsque la molécule possède un centre d'inversion.

1.2. Exemple de phénomènes non linéaires : considérations sur les mélanges à 3 ondes.

Comme indiqué précédemment, nous nous limiterons ici à la description des phénomènes non linéaires du second ordre. Nous avons vu dans le paragraphe 1.1 que les phénomènes ONL d'ordre deux font intervenir l'hyperpolarisabilité, β , qui, suivant la nature des champs excitateurs contient des contributions différentes (électroniques, orientationnelles, vibrationnelles,...). Notons ici que dans le cas des polymères organiques, l'origine du β est purement électronique.

Afin d'illustrer schématiquement quelques processus ONL quadratiques, considérons des ondes planes monochromatiques. D'un point de vue classique, l'amplitude du rayonnement total est la somme des amplitudes des 2 champs incidents :

$$E(\omega) = E_0 \cos(\omega t) = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t) \quad [6]$$

Si cette expression est injectée dans l'expression de la polarisation non linéaire d'ordre 2 (relation [3a]), on obtient

$$\begin{aligned} \mu^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{2} e_0 \beta_{(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)} E^2(\omega) = e_0 \beta \{E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t)\}^2 \\ \mu^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) &= \frac{1}{2} e_0 \beta_{(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)} \left\{ \begin{aligned} &\frac{E_1^2}{2} \cos(2\omega_1 t) + \frac{E_2^2}{2} \cos(2\omega_2 t) + \frac{E_1^2 + E_2^2}{2} \\ &+ E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \end{aligned} \right\} \quad [7] \end{aligned}$$

Il se dégage alors de la relation (7) quatre composantes fréquentielles différentes :

- La Génération de Seconde Harmonique (GSH) : $\frac{E_1^2}{2} \cos(2\omega_1 t), \frac{E_2^2}{2} \cos(2\omega_2 t)$
- La Génération de Fréquence Somme (GFS) : $E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t]$
- La Génération de Fréquence Différence (GFD): $E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t]$

On peut résumer cet ensemble de phénomènes par le schéma suivant :

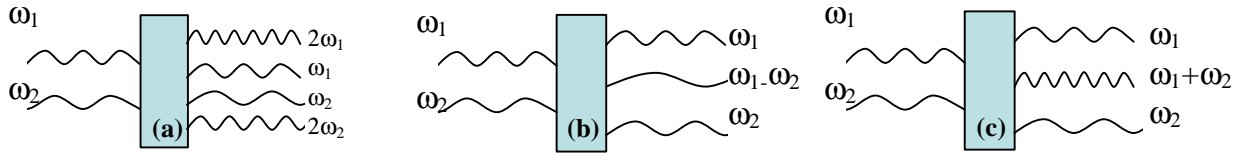


Figure 1 représentation des phénomènes ONL fréquentiels : (a) génération de seconde harmonique, (b) génération de fréquence différence, (c) Génération de fréquence somme

Dans le cas le plus simple où l'on utilise la même source, $\omega_2 = \omega_1 = \omega$, la relation (7) n'a plus que 2 termes, un fréquentiel et un statique.

- La Génération de seconde harmonique : $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)^2 \cos(2\omega t)$
- Polarisation macroscopique statique $\frac{1}{2}(E_1 + E_2)^2$

La génération de seconde harmonique est un cas particulier de la fréquence somme : elle met en jeu deux photons incidents colinéaires et de même fréquence (utilisation d'une seule source).

Dans le cas où il y a une excitation (optique par exemple) à la fréquence ω , E_ω , et une excitation statique (un champ électrique, par exemple), E_0 , la relation (7) devient alors

$$\mu^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \propto \left\{ \frac{E_\omega^2}{2} \cos(2\omega t) + \left(\frac{E_\omega^2 + E_0^2}{2} + \frac{E_0^2}{2} \right) + 2E_\omega E_0 \cos(\omega t) \right\} \quad [8]$$

Elle présente 3 termes dont 2 fréquentiels. Le premier terme est la GSH issue de la première excitation comme dans l'exemple précédent. Le deuxième terme fréquentiel s'observe à la fréquence ω et constitue la réponse électro-optique linéaire ou effet Pockels.

De façon plus générale, lorsqu'une molécule possédant une forte hyperpolarisabilité d'ordre 2 est soumise simultanément à une onde optique excitatrice, $E(\omega)$, et à l'application d'un champ électrique statique, E_0 , la polarisation totale induite jusqu'à l'ordre quadratique s'exprime par la relation suivante :

$$\mu_{(-\omega; \omega, 0)} = \epsilon_0 [\alpha(\omega) + \beta(-\omega; \omega, 0)E_0] E(\omega) \quad [9]$$

L'application d'un champ électrique statique modifie donc la polarisabilité totale qui inclue la réponse linéaire, α , et la réponse quadratique, β . Pour les molécules présentant une forte hyperpolarisabilité le terme βE est du même ordre de grandeur que α et contribue de ce fait à la variation de la polarisation totale de la molécule.

Mais avant d'aborder les différents types de matériaux actifs en ONL décrit dans la littérature, nous allons tout d'abord appliquer les quelques notions préliminaires en ONL, que nous avons introduites précédemment, à l'échelle macroscopique.

1.3. L'ONL du point de vue macroscopique

Lorsqu'un matériau massif est soumis à des conditions d'éclairement intense (irradiance =1 GW/cm²) la polarisation macroscopique induite (P) peut se développer en série de puissances du champ électrique, E, de cette onde lumineuse. Dans l'approximation de la réponse purement dipolaire, on peut écrire :

$$P = P^{(0)} + P^{(1)} + P^{(nl)} \quad [10]$$

Où P⁽⁰⁾ est la polarisation statique, P⁽¹⁾ la polarisation linéaire et P^(nl) la polarisation non linéaire totale du matériau. Par analogie avec la description moléculaire, la polarisation non linéaire du matériau peut s'écrire comme la somme des polarisations d'ordre n>1. En nous limitant toujours à la réponse quadratique, la polarisation macroscopique induite peut s'exprimer en fonction de $\chi^{(2)}$, la susceptibilité optique d'ordre 2 :

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \chi^{(2)} \cdot E \quad [11]$$

Comme dans le cas moléculaire, il est possible d'exprimer $\chi^{(2)}$ sous la forme d'une matrice réduite 6x3. L'expression (11) devient alors

$$P^{(2)} = \begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \begin{pmatrix} \chi_{xxx} & \chi_{xyy} & \chi_{xzz} & \chi_{xyz} & \chi_{xxz} & \chi_{xxy} \\ \chi_{yxx} & \chi_{yyy} & \chi_{yzz} & \chi_{yyz} & \chi_{yxz} & \chi_{yyx} \\ \chi_{zxx} & \chi_{zyy} & \chi_{zzz} & \chi_{zyz} & \chi_{zxz} & \chi_{zxy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{pmatrix} \quad [12]$$

Dans la littérature, il est courant pour la GSH d'exprimer ces termes sous la forme $d_{i,j}$ avec $i=1,2,3$ pour x,y,z et $j=1,2,3,4,5,6$ pour xx,yy,zz,yz,xz,xy . Suivant la convention adoptée par les auteurs, $\chi^{(2)}$ et d sont reliés par un facteur $1/2$ ou 1. Dans ce mémoire, nous adoptons la convention II où $d_{i,j} = \chi_{i,k,l}^{(2)}$.

La susceptibilité $\chi^{(2)}$ est fréquemment mesurée en GSH. Cependant si on veut que l'interaction non linéaire soit la plus efficace possible au sein d'un matériau (transfert maximal de l'énergie du faisceau source vers le faisceau harmonique), il faut que le faisceau

harmonique généré soit colinéaire avec le faisceau source (figure 2) : c'est la condition d'accord de phase. Cette condition sous-entend que les indices optiques à 2ω et à ω sont identiques. Dans le cas général (désaccord de phase), une oscillation périodique est observée en fonction du trajet optique parcouru : ce sont les franges de Maker³.

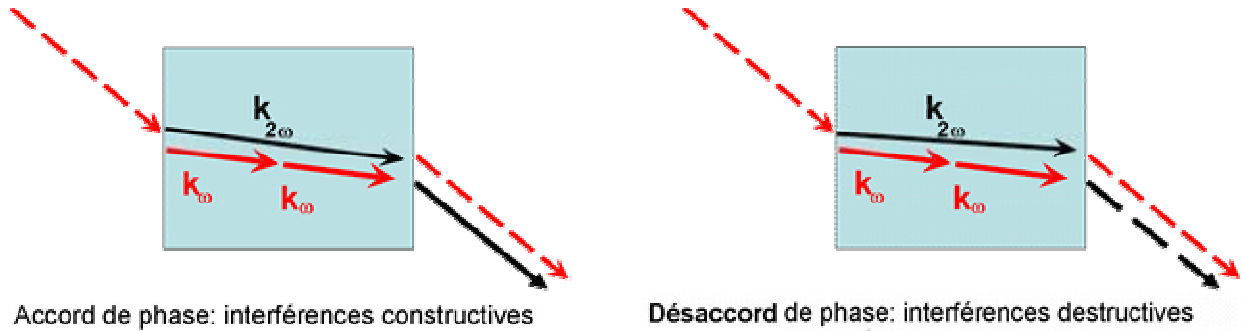


Figure 2 : Il y a accord de phase lorsque le faisceau harmonique (vecteur d'onde : $k_{2\omega} = n_{(2\omega)}(2\omega/C)$) se propage à la même vitesse que les deux ondes fondamentales (vecteur d'onde : $k_{\omega} = n_{(\omega)}(\omega/C)$). Dans le cas le plus général (à droite), les vecteurs d'onde $2k_{\omega}$ et $k_{2\omega}$ ne sont pas colinéaires et donnent lieu à des interférences appelées franges de Maker.

Pour de nombreuses applications en télécommunication, la réponse électro-optique est importante. Dans les systèmes moléculaires qui nous intéressent, la polarisation macroscopique induite, \vec{P} , est la somme sur l'ensemble du volume sondé, V , des polarisations moléculaires induites corrigées du champ local, $\vec{\mu}_i^*$, et s'exprime sous la forme :

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i^* = N \langle \vec{\mu}_i^* \rangle_V \quad [13]$$

Où, $N = \frac{n}{V}$, avec n le nombre de molécules contenues dans le volume V .

Il est possible de tirer de cette relation (13), une expression de la susceptibilité d'ordre 2 en fonction de l'hyperpolarisabilité.⁴

$$\chi^{(2)} = N \langle \beta^* \rangle_V \quad [14]$$

Où, β^* est l'hyperpolarisabilité corrigée du champ local. Cette susceptibilité d'ordre 2 (qui est une densité d'hyperpolarisabilité par unité de volume) s'exprime en $m.V^{-1}$ dans le système d'unités internationales. Nous voyons ainsi le lien entre les quantités moléculaires et macroscopiques qui nous intéressent par la suite. Ainsi, une molécule organique ayant une forte hyperpolarisabilité β , doit être capable de produire une propriété macroscopique $\chi^{(2)}$ important qui dépend de sa concentration et de l'organisation du matériau

Si nous revenons à l'effet Pockels introduit au paragraphe précédent, un champ électrique appliqué sur un matériau électro-optique irradié, modifie son indice optique selon la relation⁵ :

$$\Delta n = -\frac{1}{2}n^3rE \quad [15a]$$

Avec
$$r \approx \frac{2}{n^4} \chi_{(-\omega; \omega, 0)}^{(2)} \quad [15b]$$

Où, r est le coefficient électro-optique. Nous mettons ainsi en valeur le fait que la réponse électro-optique est reliée à la susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$. C'est sur la base de ce phénomène physique que reposent la plupart des modulateurs électro-optiques. Notons que l'effet Pockels n'est pas le seul phénomène ONL à être utilisé par le « milieu industriel ».

Pour conclure sur cette brève présentation sur l'optique non linéaire, les principales applications industrielles fondées sur les réponses ONL quadratiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Phénomène ONL	Relation ONL	Applications industrielles
GSH	$\omega, \omega \rightarrow 2\omega$	Doubleurs de fréquence
GFS	$\omega_1, \omega_2 \rightarrow \omega_1 + \omega_2$	Mélangeurs optique de fréquence Détection de signaux infrarouges Auto corrélation
GFD	$\omega_1, \omega_2 \rightarrow \omega_1 - \omega_2$	Amplification de photon Analyse de faisceaux Infrarouges Amplification paramétrique en fibre optique
Pockels	$\Delta n = f(E^0)$	Modulateurs électro-optiques

Tableau 1 : Principales applications ONL et leurs phénomènes liés.

Les matériaux utilisés en ONL sont de nature très différente. Ils sont l'objet de nombreuses études depuis l'explosion du marché des télécommunications, afin de toujours fournir des composants de plus en plus efficaces et dont le coût doit être le plus faible possible.

2. Les matériaux ONL : Composition et mise en forme

Dans ce chapitre nous ferons l'état de l'art dans le domaine des matériaux utilisés en ONL quadratique. Ces derniers peuvent être séparés en deux groupes. Le premier groupe est constitué des matériaux « auto-organisés » tel que les cristaux ou les films de Langmuir-Blodgett. Ces matériaux, de part leur structure, sont polaires et donc actifs notamment en génération de seconde harmonique. Le deuxième groupe, les matériaux amorphes ou désorganisés, nécessitent par contre un traitement préalable afin de leur faire perdre leur isotropie : le « poling ». Les différentes techniques de « poling » utilisées à ce jour feront également l'objet d'un paragraphe.

Mais avant d'en arriver à cette échelle macroscopique, nous commencerons au niveau moléculaire en énonçant les différentes règles qui régissent la conception des chromophores ONL organiques.

2.1. Les molécules organiques actives en ONL

2.1.1. Généralités

La grande majorité des chromophores ONL sont des molécules dipolaires. Celles-ci sont généralement constituées d'un groupement attracteur et d'un groupement donneur d'électrons, reliés par un système π conjugué. Ce type de chromophore est appelé « push-pull », ou encore unidimensionnel, en raison de la forte directionnalité du transfert de charge au sein de la molécule. Le reste des chromophores ONL sont des molécules multipolaires où le transfert de charge intramoléculaire n'est plus uni- mais bi- voire tridimensionnel. Nous citerons ici à titre d'exemple octupolaire la 1,3,5-tris(amino)-2,4,6-trinitrobenzene (figure 3) étudiée par Ledoux et al⁶.

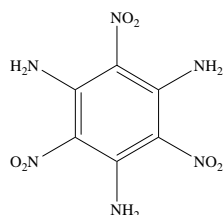


Figure 3 :Formule de la 1,3,5-tris(amino)-2,4,6-trinitrobenzene.

Par la suite, nous nous consacrerons uniquement aux molécules dipolaires qui constituent le cadre de notre étude. La structure des molécules « push-pull » est schématisée ci-dessous (figure 4). Elles présentent toutes un fort moment dipolaire, ainsi qu'un fort transfert de charge intramoléculaire qui vont de pair avec une absence de centre d'inversion. A titre d'exemple, on peut citer la para-nitroaniline (figure 5) qui est un des chromophores les plus simples et les plus étudiés, correspondant parfaitement au schéma d'une molécule « push-pull ».

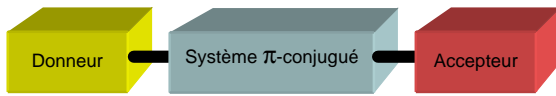


Figure 4 : Schéma d'une molécule Push-pull.

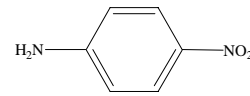


Figure 5 : Formule de la para-nitroaniline.

Dans le cas particulier des systèmes push-pull, l'hyperpolarisabilité moléculaire a pour composante principale la composante suivant l'axe de transfert de charge le tenseur d'hyperpolarisabilité β peut se réduire à un scalaire (β_{CT}). Oudar et Coll. ⁷ ont développé un modèle théorique qui permet d'estimer cette grandeur à partir des caractéristiques physico-chimiques de la molécule étudiée ⁸:

$$\beta_{CT}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} |\mu_{01}|^2 \Delta\mu \frac{3\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)} \quad [16]$$

Où e est la charge de l'électron, μ_{01} le moment de transition électronique, $\Delta\mu$ la différence entre le moment dipolaire du premier état excité et le moment dipolaire de l'état fondamental, ω_0 la fréquence caractéristique de la transition électronique, et ω la fréquence d'excitation de l'onde lumineuse. Comme le modèle ne fait intervenir que deux orbitales moléculaires (la HOMO et la LUMO) ce modèle est dit à deux niveaux.

Nous pouvons, d'une part, extraire de ce modèle simplifié qu'une molécule présentant une forte variation de son moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité, ainsi qu'une forte absorption dû au transfert de charge aux environs de 2ω présentera une bonne efficacité en ONL quadratique. D'autre part, une fois l'hyperpolarisabilité connue à la fréquence d'excitation ω , il est envisageable d'extrapoler sa valeur à partir de ce modèle simpliste dans le domaine spectral recherché. Il est également important de remarquer que sonder la réponse d'un matériau ou d'une molécule à proximité de sa fréquence de résonance

($\omega \rightarrow \omega_0$) va considérablement exalter l'hyperpolarisabilité (on observe une divergence du β car le dénominateur tend vers 0).

Durant ces 20 dernières années de nombreux chromophores ONL ont été synthétisés puis étudiés. L'optimisation de leur efficacité ONL s'est faite suivant deux axes : en jouant d'une part sur la force des groupements électroniques (donneur et accepteur) et d'autre part sur la longueur du transfert de charge (nature du système π conjugué). Chaque élément de la molécule a son importance et son rôle propre. Nous allons présenter les différentes possibilités qui ont été envisagées dans la littérature, très riche dans ce domaine.

2.1.2. Les groupements électroniques

De nombreux couples donneur/accepteur sont envisageables. Pour nous guider dans leur choix, il est possible de prendre en compte les constantes de Hammett comme le suggère Singer et al⁹. En effet, celles-ci donnent une appréciation de l'effet d'un substituant sur une molécule hyperpolarisable, car cette constante (σ_P) représente la somme des effets mésomères (σ_R) et inductifs (σ_I).

Dans le tableau (2) nous avons répertorié quelques constantes pour les groupements les plus communs.

Groupement	σ_P	σ_I	σ_R
NMe ₂	-0.63	0.06	-0.55
OMe	-0.28	0.27	-0.24
Br	0.26	0.44	-0.16
CN	0.70	0.56	0.08
SO ₂ Me	0.73	0.60	0.12
NO ₂	0.81	0.65	0.15

Tableau 2 : Valeurs des coefficients de Hammett pour les groupements électroniques les plus utilisés¹⁰ avec $\sigma_P = \log(K/K_0)$ où K est la constante d'équilibre d'ionisation de XC₆H₄COOH dans l'eau à 25°C et K₀ celle d'ionisation de C₆H₅COOH. Une constante σ_P positive montre un effet électroattracteur alors qu'une valeur négative témoigne d'un effet donneur.

Parmi les groupes électro-donneurs « usuels », le groupement diméthylamino est le plus largement utilisé. Cependant, des études récentes ont montré que le remplacement des substituants méthyles par des aryles peut encore améliorer les hyperpolarisabilités¹¹ des systèmes envisagés et accroître leur stabilité thermique, ce qui présenterait par la suite un avantage supplémentaire. Pour des raisons de synthèse, le groupe amino peut être également inclus dans un cycle à 5 chaînons ou plus étendu sans altérer ses performances^{12, 13} (figure 6).

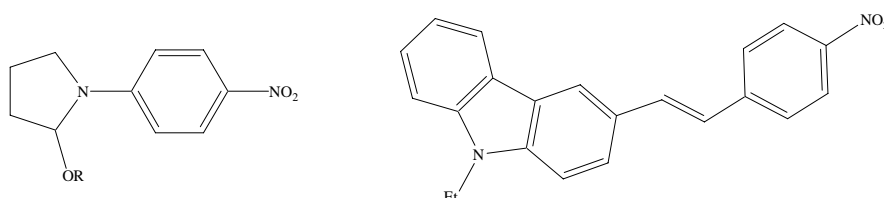


Figure 6 : Exemples d'hétérocycle « contenant » un groupement amino.

Dans les chromophores ONL, les groupements triméthylsilyle¹⁴ et alkoxy sont aussi très largement employés, même si leur efficacité est moindre vis-à-vis du groupe diméthylamino.

Dernièrement, en raison des avancées réalisées en chimie organométallique, il n'est plus rare de trouver de très nombreux complexes métalliques employés comme groupement donneur, le plus répandu d'entre eux étant le ferrocène¹⁵ (figure 7).

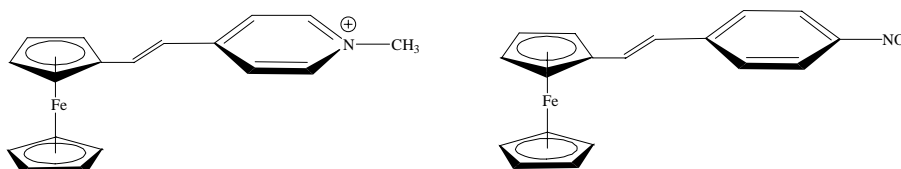


Figure 7 : Exemples de chromophores ONL employant un ferrocène comme groupe donneur.

La recherche sur les groupements électro-attracteurs est également très active, et de nombreux groupements ont été employés dans la fabrication de chromophores ONL. Parmi les plus usuels, le groupe nitro est le plus simple et le plus fréquemment utilisé. Néanmoins, de nombreuses équipes se sont penchées sur la création de groupements plus complexes et surtout beaucoup plus efficaces, les plus connus d'entre eux sont les dérivés du dicyanovinyle¹⁶ (figure 8).

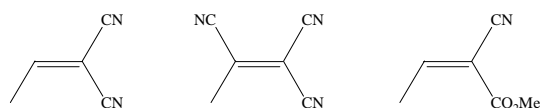


Figure 8 : Formule des groupements dicyanovinyle, le tricyanovinyle, et cyanométhylacétatevinyle.

La formation de groupements beaucoup plus attracteurs que le groupement nitro peut être obtenue en jouant sur la mésomérie de ces groupements. En effet, si la forme zwitterionique du composé, issue du transfert de charge, est aromatique, celle-ci s'en retrouve stabilisée. On peut donc de manière intuitive, en espérer un meilleur transfert de charge. Les dérivés 2-substitués 4-méthylène-4H-oxazol-5-ones¹⁷ en sont un des nombreux exemples disponibles parmi la littérature (figure 9).

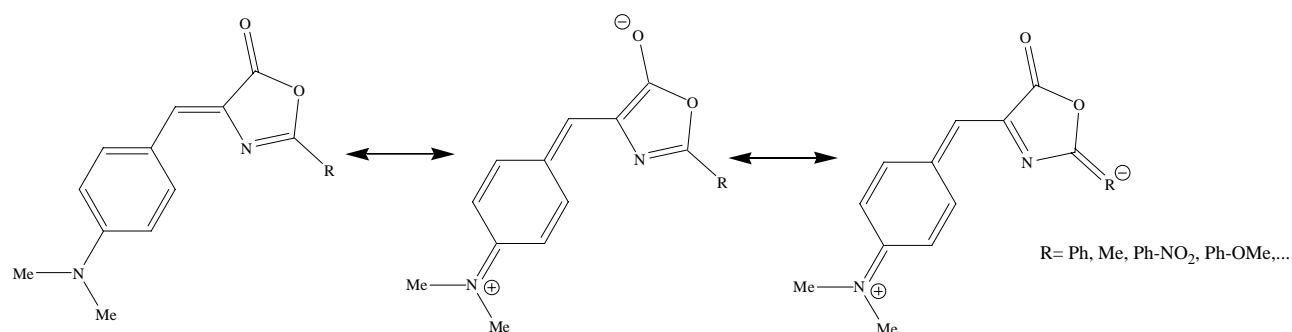


Figure 9 : Principales formules limites des dérivés oxazolones, avec ici comme groupement donneur la 4-N,N-diméthylaminophényle.

Comme pour les groupements donneurs, les complexes métalliques sont de plus en plus employés comme attracteurs. La modification des ligands peut permettre d'augmenter leur potentiel attracteur ; pour cela, il suffit d'appauvrir le métal en électron. Les chromophores préparés par Pizzotti et Coll.¹⁸ illustrent parfaitement ce point (figure 10):

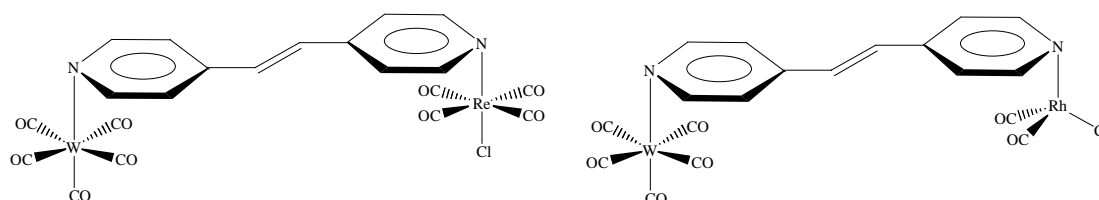


Figure 10 : Systèmes Push-Pull ne comprenant que des complexes comme groupement électronique, avec $W(CO)_5$ comme donneur.

Pour optimiser les propriétés ONL des molécules push-pull, la nature des groupements électroniques n'est pas le seul critère important: ils prédisposent au transfert de charge. A ce niveau, le système π conjugué joue un rôle majeur. Pour favoriser le transfert de charge, il faut que la délocalisation des électrons π soit effective d'un groupement à l'autre. Le recouvrement des orbitales π doit être maximum : ceci impose une planéité maximale du chemin de conjugaison. De plus, plus le transfert est effectué sur une grande distance, plus on peut espérer une forte variation du moment dipolaire, $\Delta\mu$ (voir relation (16)). Cependant il ne faut pas oublier que les push-pull de nature dipolaire sont des systèmes unidimensionnels : à la planéité et à la taille vient s'ajouter la directionnalité. On doit donc se rapprocher au maximum d'une forme de type bâtonnet pour avoir une optimisation maximale des propriétés ONL quadratiques.

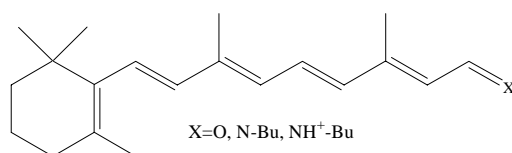


Figure 11 : Dérivés du rétinol étudiés par Hendrickx et Coll.

Toutes ces constatations sur les systèmes π conjugués ont fait l'objet d'études de la part de nombreux groupes. Nous citerons les études réalisées par Hendrickx et Coll.¹⁹, qui ont étudié la variation de la première hyperpolarizabilité des dérivés du Retinal (figure 11) en fonction de la nature de l'accepteur et de la conformation de la chaîne polyéthylène, et celles plus récentes menées par Del Zoppo et Coll.²⁰, qui montrent l'influence de la longueur et de la flexibilité des chaînes polyéthylènes employées pour réaliser leurs chromophores (figure 12).

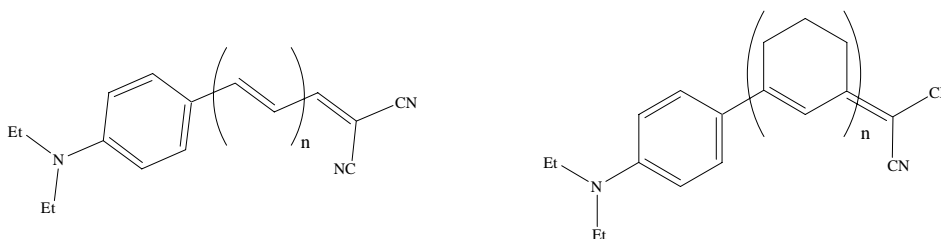


Figure 12 : Molécules étudiées par Del Zoppo et Coll.²⁰

Dans la littérature, outre les chaînes polyéthylènes plus ou moins contraintes, comme on a pu voir ci-dessus, de nombreux autres systèmes ont été étudiés. Nous ne citerons ici, à titre d'exemple que les plus connus et les plus utilisés : les stilbènes (molécules du type **1**), les

azobenzènes (molécules du type **2**), les α -phénylpolyènes (molécules du type **3**)^{21,22}, les α,ω -diphénylpolyynes (molécules du type **4**)²³, les fluorènes (molécules du type **5**), les polyaryles (molécules du type **6**)²⁴, les poly(vinylthiophènes) (molécules du type **7**)^{25,26}, et les polythiophènes (molécules du type **8**)^{27,28} (figure 13).

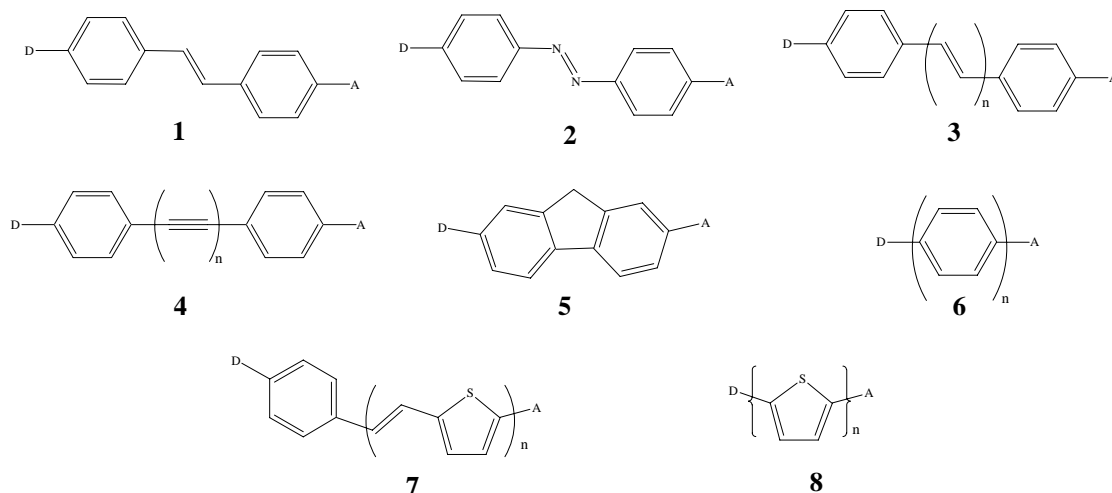


Figure 13 : Formules des espaceurs π conjugués les plus courants.

Une fois la molécule synthétisée, il reste un travail important qui consiste à assembler et organiser ces molécules pour obtenir un matériau actif en ONL quadratique.

2.2. Les systèmes organisés

Historiquement, les cristaux furent les premiers à être employés, comme le quartz avec les expériences de Franken en 1961¹. Dans ces matériaux tri-dimensionnels, nous pouvons distinguer deux classes : les cristaux inorganiques et organiques. Notons que dans les systèmes organisés il existe d'autres types comme par exemple les cristaux liquides, les films de Langmuir-Blodgett. L'objectif de ce paragraphe est de situer les différents aspects des matériaux utilisés en ONL.

2.2.1. Les Cristaux

Depuis le quartz de Franken¹, largement étudié et servant toujours de référence dans le milieu de l'ONL, de nombreux autres cristaux inorganiques ont été caractérisés puis utilisés

pour plusieurs applications. Les cristaux inorganiques les plus usuels et les valeurs de leurs coefficients non linéaires correspondant sont rassemblés dans le tableau ci-dessous²⁹ :

Matériaux	d_{ij} (pm.V ⁻¹) $\lambda=1.064 \mu\text{m}$	Domaine de transmission (nm)
Quartz (SiO ₂)	$d_{11}=0.30$	350-1500
LiNbO ₃	$d_{31}=-5.95$ $d_{33}=34.40$ $d_{22}=2.76$	350-4500
KDP (KH ₂ PO ₄)	$d_{36}=0.89$	200-1500
KTP (KTiOPO ₄)	$d_{33}=13.70$ $d_{32}=5.00$ $d_{31}=6.50$	350-4500
ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	$d_{36}=0.53$	200-1200
β -BBO (β -BaB ₂ O ₄)	$d_{31}=0.16$ $d_{22}=2.22$	190-3500

Tableau 3 : Caractéristiques des principaux cristaux inorganiques utilisés en ONL.

Certains de ces cristaux, comme le BBO, sont utilisés pour leurs propriétés de générateurs de fréquences multiples dans le domaine des sources cohérentes (laser). Actuellement le niobate de lithium, LiNbO₃, dont les coefficients ONL sont reportés ci-dessus, est un matériau largement utilisé pour ses propriétés photoréfractives ou électro-optiques. Cependant, le coût d'élaboration inhérent aux cristaux (qualité optique, fragilité,...), mais aussi les difficultés d'en faire des systèmes planaires ou des guides d'onde sont des obstacles majeurs à leur plus large utilisation dans le domaine des modulateurs électro-optiques.

Tout comme les composés inorganiques, les premiers matériaux à base de molécules organiques utilisés en ONL furent les cristaux. Malheureusement, Mighell et Coll.³⁰ ont montré que statistiquement un tiers seulement des composés organiques cristallisent dans une structure non centro-symétrique active en ONL quadratique. L'ingénierie cristalline peut apporter des solutions à ce problème, comme par exemple en modifiant très légèrement le squelette carboné, ou encore en réussissant une cristallisation orientée³¹. Parmi les nombreux exemples³² donnés par la littérature, on peut citer la 4-amino-3-méthyl-nitrobenzène qui fut un des premiers^{33,34} cristaux organiques (figure 14):

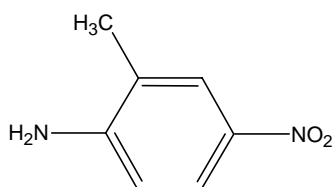


Figure 14 : Formule du 4-amino-3-méthyl-nitrobenzène.

L'encombrement latéral provenant du groupement méthyle permet de minimiser les interactions fortes dipôle-dipôle qui ont tendance à donner des dimères antiparallèles présentant un centre de symétrie.

2.2.2. Les films de Langmuir-Blodgett

Cette technique de dépôt, développée dans les années 30, conduit à des empilements de monocouches, d'épaisseur moléculaire, déposés sur un substrat. Si cette technique semble bien adaptée à la fabrication de matériau ONL en raison du fort degré d'orientation des molécules au sein des couches; elle ne s'adresse cependant qu'aux molécules amphiphiles.

Lors de la fabrication de film de Langmuir-Blodgett il est possible d'obtenir trois sortes d'empilements reportés sur la figure 15.

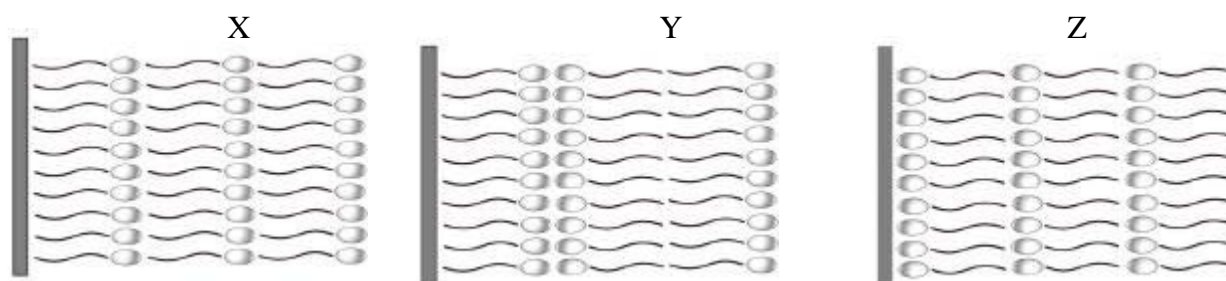


Figure 15 : Les différents types d'alignement dans les films Langmuir-Blodgett.

Nous noterons que les films de type X et Z sont des empilements de type « tête-queue » qui se différencient suivant la nature du substrat, tandis que l'empilement d'une même molécule de type Y est du type « tête-tête » et donc, en raison de leur empilement antiparallèle, inactif en ONL.

Les premiers travaux sur ce type de films furent réalisés en 1985 par Akstiperov et Coll.³⁵ Des empilements de type Z ont été obtenus à partir de dérivé du 4-amino-4'nitroazobenzène (Figure 16).

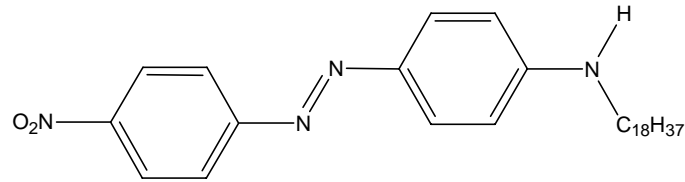


Figure 16 : Formule du dérivé de la 4-amino-4' nitroazobenzène.

L'inconvénient de ce type de matériau provient de la perte de l'organisation parallèle au cours du temps. Les films de type X ou Z ont tendance à se réarranger en type Y car les interactions tête/tête et queue/queue sont beaucoup plus favorables. Ceci associé à une fragilité mécanique limite d'autant leur utilisation dans le monde industriel.

2.3. Les systèmes amorphes ou désorganisés polarisés

2.3.1. Principes du «poling» thermique

Contrairement aux systèmes organisés, les systèmes amorphes sont des matériaux isotropes. Il faut donc générer une anisotropie polaire pour induire une réponse ONL quadratique. Ceci peut-être réalisé par un traitement approprié comme par exemple le «poling» thermique que nous allons plus particulièrement développer.

Le «poling» thermique consiste à appliquer un fort champ électrique sur le matériau que l'on porte préalablement à une température élevée : la température de «poling», T_p . Celle-ci dépend essentiellement de la nature de la matrice et va faciliter les mouvements et/ou la restructuration des entités polarisables au sein du matériau.

Nous pouvons résumer le «poling» par le schéma suivant (figure 17) où le cycle de «poling» est découpé en trois phases principales : chauffage, « poling », et refroidissement.

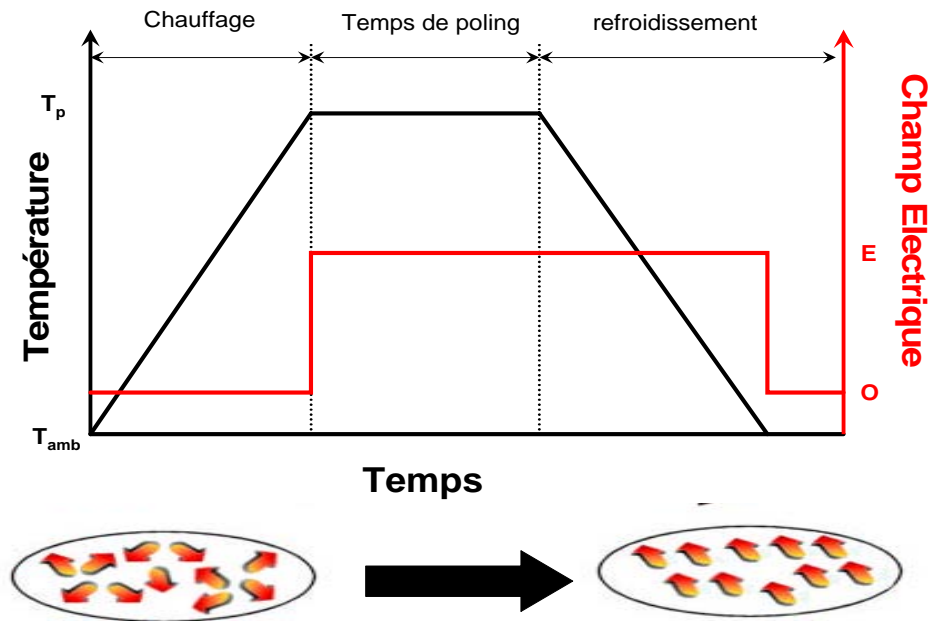


Figure 17 : Déroulement d'un cycle de «poling» : première phase, le chauffage, l'échantillon est amené à T_p , puis le champ électrique est appliqué, à la fin du temps de poling, l'échantillon est ramené à température ambiante tout en conservant le champ électrique appliqué.

La première étape, le chauffage, consiste essentiellement à porter l'échantillon à T_p . Une fois T_p atteinte ; on applique à l'échantillon un champ électrique. Au bout d'un temps, qu'on appellera temps de «poling», qui peut aller de quelques minutes à quelques heures suivant les matériaux, l'échantillon est ramené à température ambiante afin de figer l'orientation de ces entités. Une fois seulement à température ambiante, le champ électrique est coupé.

Les techniques de «poling» employées pour les différents systèmes amorphes sont de deux types. Le «poling» en contact (figure 18, montage A) : le matériau est déposé directement entre deux électrodes et une différence de potentiel allant de quelques volts à plusieurs kilovolts est appliquée suivant la nature du matériau.

L'autre technique de «poling» est un traitement par corona. Dans ce cas là, une pointe (figure 18, montage B) ou un fil (figure 18, montage C) est placé à la verticale de l'échantillon, à une distance typiquement de 2 à 3 centimètres. Une forte tension, de plusieurs kilovolts, est appliquée et déclenche l'ionisation de l'air, provoquant le dépôt d'ions sur la surface du film déposé sur un substrat (du verre en général) en contact avec la masse. Cette accumulation de charge donne naissance à un champ électrostatique qui provoque l'alignement dipolaire des molécules polaires présentes dans le matériau. Il existe bien évidemment de nombreuses variantes de ces trois types de montage.

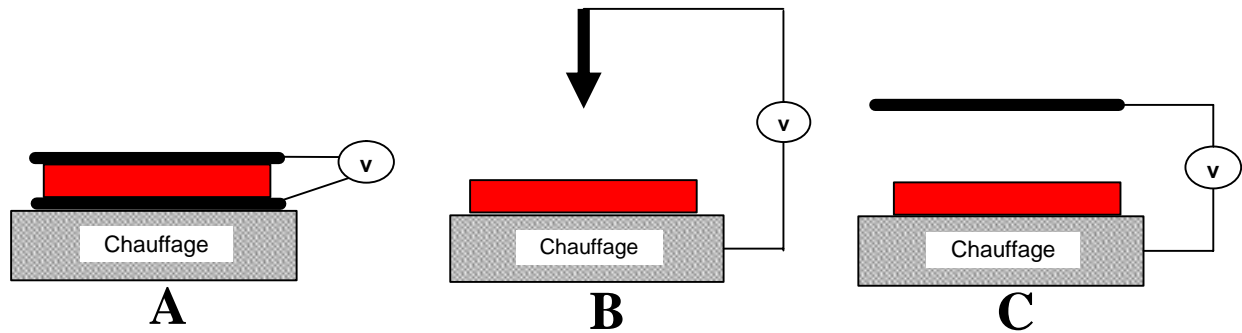


Figure 18 : Les différents types de montage expérimentaux utilisés pour le «poling» thermique, avec le «contact poling» (montage A) et les systèmes corona employant comme électrode une pointe (montage B), ou un fil (montage C).

Les conditions expérimentales utilisées par les différents groupes sont très diversifiées, mais les paramètres mis en jeu sont typiquement, la température à laquelle est portée l'échantillon (température de « poling », la durée du traitement et la tension appliquée. Cependant chaque équipe possède son propre montage et sa façon d'opérer (température, durée, valeur du potentiel appliqué, ...).

2.3.2. Les verres inorganiques

Dans le domaine des verres, seul le « contact poling » est réalisé, les deux électrodes appliquant la différence de potentiel sont en contact direct avec le verre. La littérature nous fournit également certains cas où, en plus du champ électrique, le matériau est irradié à l'aide d'une source lumineuse^{36,37}.

Le mécanisme à l'origine de l'apparition d'une susceptibilité d'ordre 2 dans les matrices vitreuses reste encore controversé. Deux explications sont évoquées. La première hypothèse vient de Kazanski³⁸ et Coll. qui considèrent que la migration d'impuretés cationiques observée (notamment Na⁺ et H⁺) dans le verre est responsable d'un champ statique induit $E_{dc}(0)$. Le $\chi^{(2)}$ proviendrait alors de la combinaison entre le $\chi^{(3)}$ présent pour chaque matériau et le champ statique:

$$\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)} E_{dc}(0) \quad [2]$$

La deuxième hypothèse expliquant l'apparition des propriétés ONL quadratiques dans les verres est soutenue par Mukherjee et al³⁹. Ils proposent l'orientation d'entités polaires (comme Si-O⁻ dans le cas de la silice) sous l'action du champ électrique local. Ces entités

présentent une hyperpolarisabilité qui se répercute macroscopiquement à travers la susceptibilité d'ordre deux, $\chi^{(2)}$, qui peut être exprimée par les relations vues dans le paragraphe 1.3 (relation 14).

Même si la première hypothèse est la plupart du temps mise en avant, il semblerait cependant que les deux mécanismes coexistent dans des proportions variant selon la nature des verres étudiés⁴⁰. Voyons maintenant la nature des différentes matrices vitreuses employées pour la fabrication des verres polés.

De très nombreuses études ont été publiées sur la silice vitreuse^{41, 42, 43}. En effet, beaucoup d'équipes ont travaillé sur l'enrichissement de la silice vitreuse, en insérant des entités polarisables comme des oxydes métalliques tel que GeO_2 ⁴⁴ ou encore en incorporant des ions comme $\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{F}^-, \dots$ ^{45,46,47}. En parallèle, la littérature est riche en étude sur d'autres familles de matrices vitreuses comme les verres tellurites⁴⁸, les chalcogénures⁴⁹, les borates⁵⁰, les borophosphates⁵¹,...

Dans la majorité des systèmes étudiés le mécanisme par migration de charges semblent prépondérant, le $\chi^{(2)}$ est alors induit par le $\chi^{(3)}$ (relation 1). Le tableau ci-dessous reporte les valeurs des $\chi^{(3)}$ pour les différentes familles de verres étudiées dans l'objectif de les évaluer puis de les classer suivant leurs activités en ONL quadratique⁵².

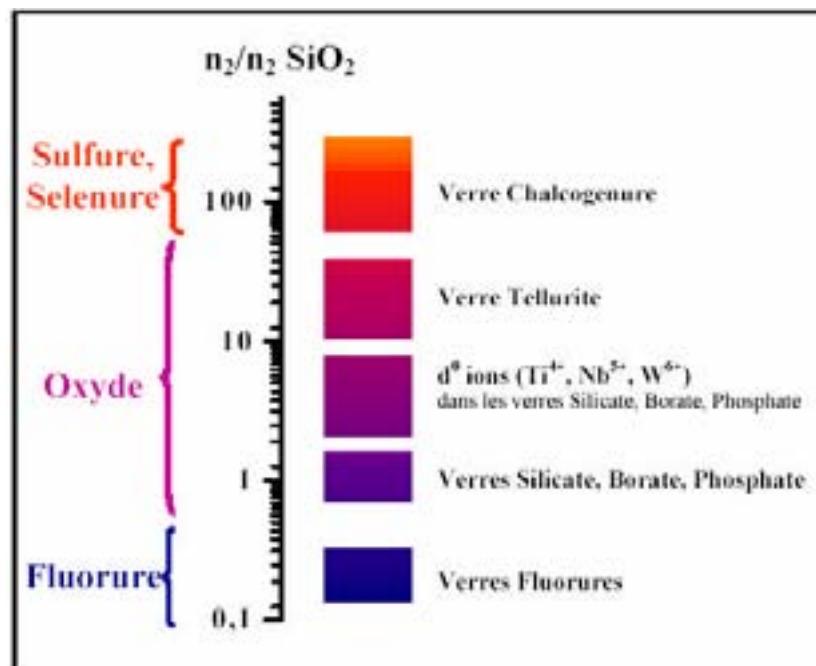


Figure 19 : Comparaison des rapports des susceptibilités non linéaires d'ordre trois de différentes familles de verre.

Selon ce schéma, il apparaît clairement que les matériaux réalisés à partir d'entités fortement polarisables, comme les verres chalcogénures, sont les meilleurs candidats.

Même si de nombreux progrès ont été réalisés, les susceptibilités quadratiques de tels matériaux ne dépassent guère le pm.V^{-1} . C'est pour cela et malgré de nombreux avantages (comme une mise en forme aisée) que les verres n'arrivent pas encore à concurrencer les matériaux cristallins. Cependant de nombreuses équipes restent mobilisées dans ce domaine et tentent d'améliorer encore les performances de leurs matériaux.

2.3.3. Les systèmes « Guest-Host ».

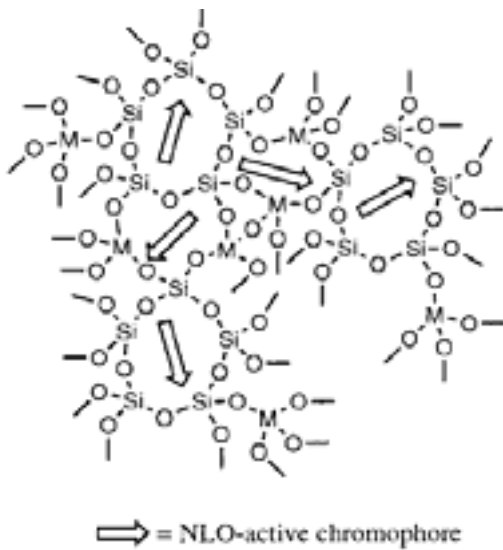
Ces systèmes « Guest-Host » constituent la seconde approche proposée pour le remplacement des matériaux cristallins. Ils sont constitués d'une matrice dans laquelle est inséré un chromophore ONL organique. Leur premier avantage est leur très grande facilité à former des systèmes planaires (dépôt de film sur un substrat) ou de guide d'onde, et le deuxième est un coût de fabrication très peu élevé.

Les phénomènes physiques mis en jeu lors du «poling» sont ici mieux compris. Il s'agit de mettre à profit le moment dipolaire important des molécules ONL pour les aligner à l'aide d'un champ électrique. Les techniques de «poling» employées pour les systèmes « Guest-Host » sont soit le «poling» en contact, soit le corona qui est la méthode la plus largement utilisée.

Parmi les systèmes de types « Guest-Host », quelle que soit la nature de la matrice, il est possible d'appliquer à l'ensemble de ces systèmes la classification mise au point par Sanchez⁵³ pour les sol-gels (systèmes « Guest-Host » où la matrice est inorganique). Ce dernier les sépare en deux classes selon le type d'interactions qu'il existe entre la matrice et le chromophore ONL (figure 20):

- Pour la **classe I** (systèmes dopés). Les molécules organiques dispersées dans la matrice sont soumises à des interactions faibles de types Van Der Waals, Coulombiennes, ou liaisons Hydrogènes.
- Pour la **classe II** (systèmes greffés), les interactions entre la matrice et le chromophore ONL sont fortes, de nature covalente ou iono-covalente.

Classe I



Classe II

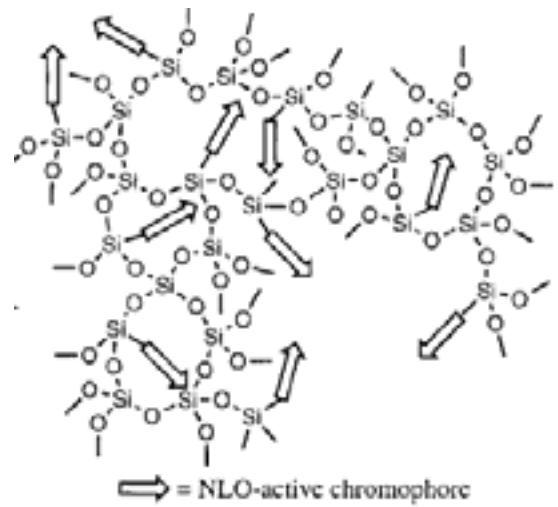


Figure 20 : Schémas des deux classes de sol-gels existants, les dopés (à gauche) et les greffés (à droite).

Malheureusement, les matériaux de type « Guest-Host » présentent une instabilité orientationnelle. En effet, l'alignement des chromophores a tendance à disparaître, et par la même la polarisation du matériau, faisant ainsi chuter inexorablement l'activité ONL quadratique. La relaxation angulaire et le temps qu'elle prend dépendent essentiellement de la matrice employée (plus la T_g est élevée plus c'est long) mais elle peut être également ralentie par le greffage du chromophore sur la matrice. La nature de cette dernière peut-être soit inorganique et on parle de matériaux hybrides, soit de nature organique et c'est alors le domaine des polymères.

2.3.3.1. Les matrices inorganiques : les sol-gels

La relaxation de l'alignement polaire dans un matériau polarisé est directement liée à la mobilité orientationnelle des chromophores au sein de la matrice. Pour contrer ce phénomène deux possibilités s'offrent. La première est la formation d'une ou plusieurs liaisons covalentes entre le chromophore et la matrice afin de gêner la mobilité du chromophore. La deuxième possibilité consiste à rigidifier la matrice. Dans ce but, une partie des équipes travaillant sur les systèmes « Guest-Host » s'est intéressée aux matrices à haute température de transition vitreuse : les matrices inorganiques.

L'encapsulation d'éléments organiques dans une matrice inorganique est réalisée par procédé sol-gel. Celui-ci commence par la dispersion de chromophore dans une solution colloïdale: le sol. Il est constitué d'un solvant organique et d'un ou plusieurs précurseurs organométalliques polymérisables⁵⁴. Après polymérisation inorganique, le composé organique se retrouve piégé dans un réseau inorganique amorphe poreux : le gel. Il s'ensuit une étape de séchage qui permet d'éliminer le solvant contenu dans le matériau : on obtient le xérogel.

La polymérisation inorganique résulte de deux réactions chimiques : l'hydrolyse et la condensation (figure 21).

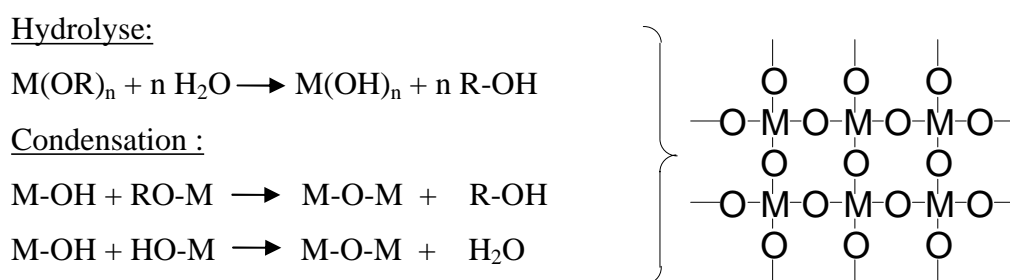


Figure 21 : Réactions de formation de la matrice inorganique.

Le précurseur est pour la plupart du temps un alkoxyde : R (un alkyl) et M le métal (le plus souvent Si, Ti, Zr, Al). Le solvant utilisé pour la réaction est presque toujours un alcool afin de faciliter la miscibilité entre l'eau et l'alkoxyde. On notera que les réactions d'hydrolyse et de condensation peuvent être améliorées par la présence d'une catalyse acide ou basique⁵⁵.

Il est possible de modifier quelques propriétés physiques (telles que la rigidité, la température de transition vitreuse,...) et quelques propriétés optiques (essentiellement l'indice de réfraction), en jouant sur la composition de la matrice⁵⁶. Pour cela, des alcoxysilanes comme $R_xSi(OR')_{4-x}$ sont généralement rajoutés au mélange initial.

Parmi les travaux portant sur les matériaux hybrides de classe I dédiés à l'ONL, on peut citer trois exemples (figure 22). Tout d'abord l'un des premiers sol-gel⁵⁷ actif en ONL quadratique, préparé par insertion de N-(4-nitrophenyl)-(S)-prolinol (NPP) dans une matrice $CH_3SiO_{1,5}-ZrO_2$, donne un coefficient non linéaire principal : $d_{33}=0.16 \text{ pm.V}^{-1}$. Une amélioration notable du coefficient non linéaire principal a été obtenu par Nosaka et al ⁵⁸ qui ont incorporé la 2-méthyl-4-nitroaniline (MNA) dans une matrice d'alumine. Enfin, l'insertion d'un chromophore ONL très courant, le DR1 (le 4-[amino-N-(2-hydroxyéthyl)-N-

(éthyle]-4'-nitroazobenzène), dans de la silice⁵⁹ a permis d'obtenir un coefficient non linéaire principal très élevé ($d_{33}=75\text{pm.V}^{-1}$).

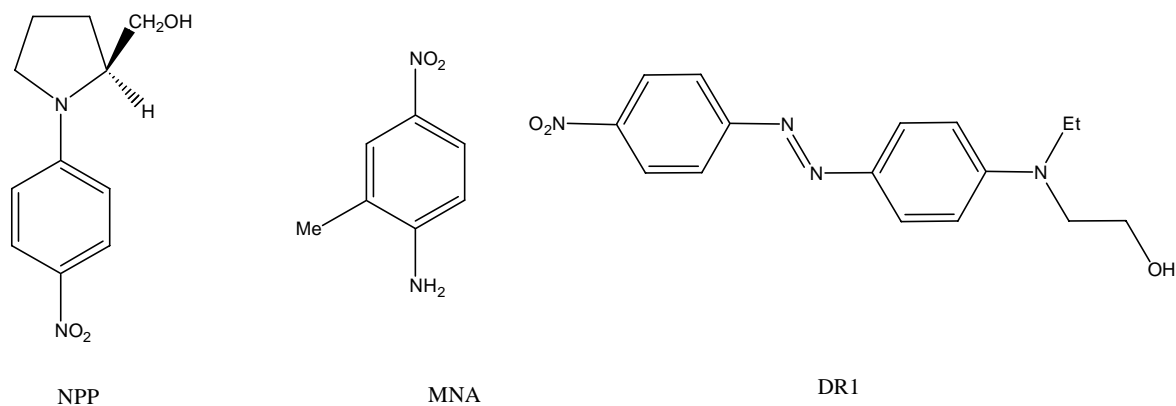


Figure 22 : Divers chromophores ONL employés dans les sol-gels.

Ces matériaux ne sont cependant pas les candidats idéaux pour la fabrication de modulateurs électro-optiques. En effet, l'alignement des chromophores se perd rapidement avec le temps jusqu'à revenir isotrope (et donc inactif en ONL quadratique). Notons qu'il est extrêmement difficile d'améliorer la réponse ONL en augmentant la quantité de chromophores insérés car ceci génère la formation d'agrégats ainsi qu'une séparation de phases lors de la préparation. Une façon de résoudre ce problème, consiste à relier de façon covalente le chromophore à la matrice. On améliore ainsi le taux d'insertion mais également la stabilité de l'alignement en raison de la contrainte imposée. Nous ne citerons ici que trois exemples de matériaux hybrides de classe II qui illustrent les différentes possibilités de greffage. B. Lebeau et Coll. ont synthétisé une molécule de DR1 modifiée (système **1**, figure 23) qu'ils ont reliée par une liaison covalente à la matrice. La réponse ONL obtenue est moins forte ($d_{33}=20\text{pm.V}^{-1}$) mais la persistance de l'alignement est plus importante : le signal ne baisse que de 20 % en un mois à température ambiante. Il est rapporté également dans la littérature des systèmes à liaisons multiples entre la matrice et le chromophore ; citons les travaux de Lebeau et Coll.^{60,61} pour des systèmes à deux liaisons (système **2**, figure 23), et les travaux de Kim et Coll.⁶² qui fixent de façon covalente leur chromophore à la matrice en trois points (systèmes **3**, figure 23).

Néanmoins, les résultats obtenus sont décevants bien que prévisibles : si par cette voie il est possible de diminuer très nettement le phénomène de relaxation orientationnelle, il est de plus

en plus difficile d'aligner les chromophores. Pour résumer la situation, cette voie conduit à l'obtention de coefficients non linéaires stables dans le temps mais faibles.

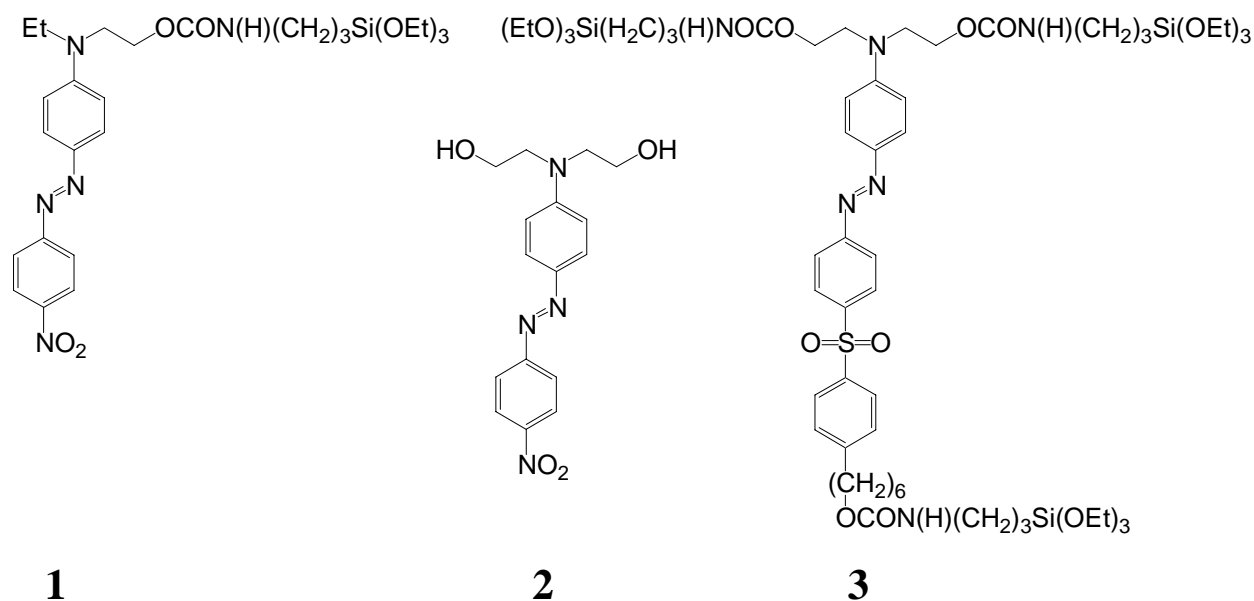


Figure 23 : Exemple de précurseurs employés pour la fabrication des sol-gels de classe II.

L'amélioration des matériaux greffés et dopés est toujours d'actualité. Il est clair qu'il est nécessaire d'améliorer les conditions de «poling» afin d'augmenter efficacement l'alignement des molécules notamment dans les systèmes greffés. Malheureusement, il existe des restrictions. La principale limitation lors du «poling» d'un sol-gel est sa température de dégradation. Cette faible stabilité thermique est principalement due à la température de décomposition du chromophore organique⁶³. Il faut donc réaliser un compromis entre température de décomposition et température de transition vitreuse. La solution peut venir des polymères qui outre leur facile mise en œuvre présentent l'avantage d'être relativement modulables notamment au point de vue de la température de transition vitreuse.

2.3.3.2. Les matrices organiques : les polymères pour l'ONL

Comme pour les sol-gels, les polymères nécessitent une phase d'orientation qui permet de générer la réponse non linéaire quadratique recherchée. Les techniques de « poling » en contact ou par décharge corona sont toutes les deux employées. Mais des études^{64,65} ont

cependant montré que le traitement utilisant la pointe corona et, plus particulièrement celui réalisé avec un fil (montage C, figure 18), s'avère être la technique la plus efficace de toutes en terme d'efficacité d'orientation.

Comme dans le cas des sol-gels, les systèmes dispersés (classe I) demandent moins de mise en œuvre. Pour les fabriquer, la simple dissolution du chromophore et du polymère dans un solvant commun, suivi du dépôt de cette solution sur un substrat en verre par exemple, permet d'obtenir des films de bonne qualité optique. Le traitement par « poling » thermique de ces derniers conduit à un matériau actif en ONL quadratique.

La littérature portant sur ce domaine est conséquente. Les différentes équipes ont joué sur la nature du chromophore employé, aussi bien que sur le type de polymère, afin de proposer des matériaux de plus en plus efficaces. Parmi les nombreux systèmes publiés, on peut citer l'un des premiers matériaux élaboré par l'équipe de Singer et Coll. réalisé par dispersion de DR1 dans du polyméthylmétaacrylate (**système 1**, tableau 4) qui présentait un d_{33} de 2.51 pm.V^{-1} (à $1.5 \text{ }\mu\text{m}$)⁶⁶. Nous pouvons également noter les matériaux réalisés par Hearly et Coll.⁶⁷, résultant de la dispersion de Diméthylamino-2-méthylcarbamate-4-nitrobenzène (DAN) dans des matrices poly(ether-cétone) (**système 2**, tableau 4), qui présentent des réponses ONL plus importantes, avec $d_{33} = 3 \text{ pm.V}^{-1}$. Il y a quelques temps W. Shi⁶⁸, (**système 3**, tableau 4), a encore repoussé les limites des systèmes dispersés en obtenant un coefficient de 20.9 pm.V^{-1} .

Cependant, ces systèmes comme leurs homologues hybrides présentent une relaxation orientationnelle rapide. Celle-ci peut être directement liée à la température de transition vitreuse selon la théorie du volume libre associé à chaque matrice. Les polymères dopés présentent un autre point commun avec les systèmes hybrides de classe I : il est impossible d'augmenter indéfiniment la quantité de chromophore introduits, ce ne sont plus les risques de séparation de phase qui vont nous gêner ici, mais les phénomènes d'agrégation entre dipôles. De plus, une étude a montré que les dopants jouent également un rôle de plastifiant : plus leur concentration augmente, plus la valeur du T_g décroît, limitant ainsi la stabilité thermique de l'orientation⁶⁹.

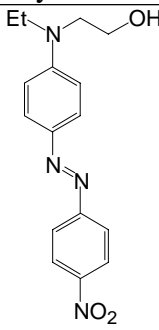
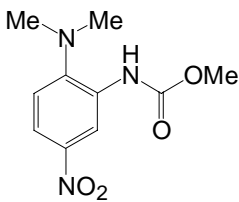
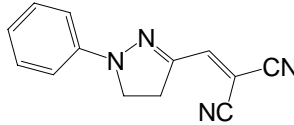
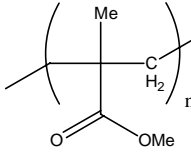
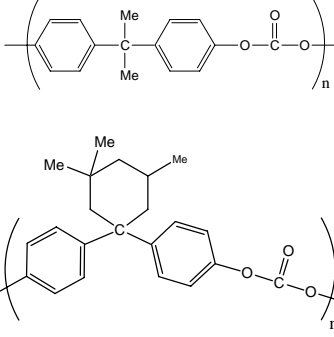
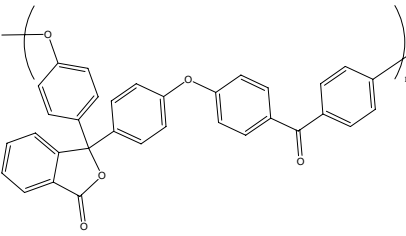
Système 1	Système 2	Système 3
		
		

Tableau 4 : Exemples de systèmes (chromophore/matrice polymère) de classe I utilisés en ONL quadratique.

Par analogie avec les sol-gel, la solution envisagée consiste à greffer le chromophore sur le polymère. La mise en place d'une telle approche est ici bien plus aisée que dans les sol-gel. En effet, il est possible d'aboutir à un polymère greffé de plusieurs manières ; il peut résulter soit de la copolymérisation entre deux monomères différents dont l'un porte le chromophore, soit par post-fonctionnalisation de la matrice. Les copolymères sont toutefois les plus représentés dans la littérature. Dans le tableau ci-dessous (tableau 5) nous représentons trois exemples à base de PMMA issus de la littérature avec leurs caractéristiques^{70,71,72} :

Si les systèmes à base de polyméthyl métacrylate sont très nombreux, bien d'autres familles de polymères sont aujourd'hui employées, comme les polyuréthanes^{16,73}, les polyamides⁷⁴, les polyimides^{75,76}..., avec la volonté d'aboutir à des matrices possédant des Tg de plus en plus

élevées afin de ralentir, voire de bloquer, la relaxation orientationnelle des chromophores dans le matériau.

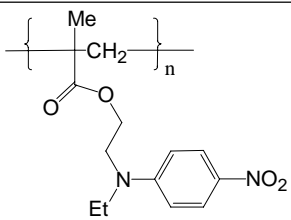
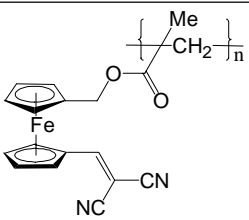
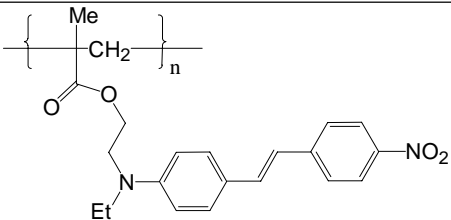
Polymère			
d_{33}^{λ}	29 pm.V ⁻¹	1.72 pm.V ⁻¹	68 pm.V ⁻¹
(λ)	(1.5 μ m)	(1.064 μ m)	(1.064 μ m)

Tableau 5 : Exemples de systèmes (chromophore/matrice polymère) de classe II, issus de la copolymérisation entre deux monomères différents, et utilisés en ONL quadratique.

Bien évidemment, la stabilité orientationnelle des polymères greffés est largement supérieure aux systèmes dopés équivalents. Comme dans le cas des sol-gels, on est tenté d'améliorer celle-ci en augmentant le nombre de liaisons et en jouant sur la longueur de l'espaceur qui relie chromophore et matrice. Mais malheureusement, l'orientation sous champ électrique est plus difficile et moins efficace car le système est trop contraint⁷⁷. Pour contourner ce problème, il est possible de générer une ou plusieurs liaisons avec la matrice après le «poling» par activation chimique ou thermique. Il existe plusieurs cas de figures. Le premier cas consiste à réticuler le polymère : au départ le chromophore est simplement dispersé dans un polymère, orienté, puis réticulé par la suite. Par ce procédé, on réduit le volume libre disponible dans le polymère, gênant par la même la relaxation angulaire du chromophore. La deuxième possibilité qui s'offre est la plus répandue : au départ, le matériau est lié à la matrice par au moins une liaison, polé afin d'obtenir une orientation optimale, puis, par réaction thermique, chimique ou photo-induite, on crée une nouvelle liaison avec le chromophore.

De nombreux exemples sont disponibles dans la littérature. Nous citerons ici deux exemples pour illustrer nos propos : les travaux de Y.S Cho⁷⁸ et Coll. et ceux de Beecher⁷⁹ et Coll.

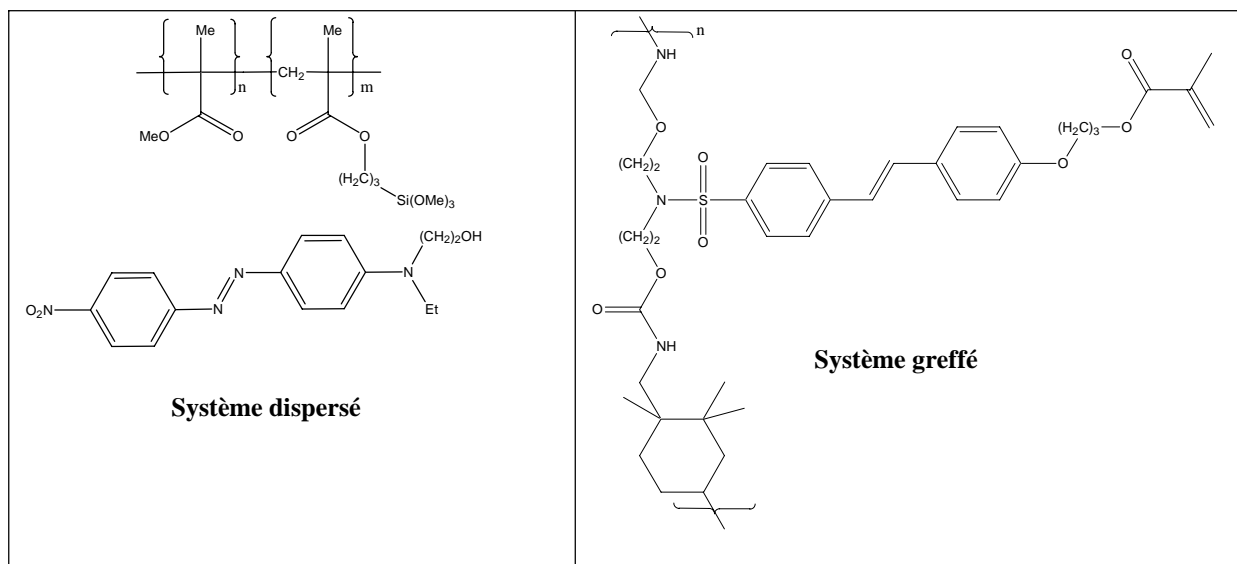


Figure 24 : Deux exemples de systèmes à base de polymère où la relaxation orientationnelle est amoindrie par réduction du volume libre (système dispersé) ou création d'une nouvelle liaison avec la matrice (système greffé).

Nous venons de voir que les systèmes « Guest-Host » à base de matrice polymère sont les plus faciles à mettre en œuvre, d'autant plus si nous nous contentons de systèmes dopés. L'origine purement électronique des réponses ONL du chromophore organique inséré dans ces systèmes leur permet d'atteindre des vitesses de réponse élevées et donc des fréquences d'utilisation importantes (~100 GHz). De plus, leur faible coût et leur mise en forme aisée en font des systèmes particulièrement bien adaptés à nos besoins.

3. Les composés photochromiques en ONL

Nous développerons ici plus précisément le domaine très particulier dans lequel s'effectue notre travail : le photochromisme en ONL. Or, nous avons vu dans le paragraphe précédent que, parmi tous les matériaux utilisés en ONL, les systèmes constitués d'un chromophore organique et d'une matrice polymère sont les plus adaptés à nos besoins. Pour ces raisons, nous limiterons cette étude aux photochromes organiques, en commençant tout d'abord par définir le terme photochromisme.

On désigne sous le terme photochromisme la transformation réversible induite par un rayonnement électromagnétique d'une espèce chimique d'un état A vers un état B dont les spectres d'absorption sont différents. Etant donné que ces deux états présentent généralement des propriétés physico-chimiques différentes, il serait donc possible, si l'on associe photochromisme et propriétés ONL, de photo-moduler la réponse en ONL d'un matériau.

Notre projet s'inscrit dans cette thématique, à savoir, développer une famille originale de photochromes dont les deux états présentent une activité très différente en ONL quadratique. Cette différence de comportement a principalement été utilisée dans la littérature pour créer sous irradiation lumineuse des zones actives ou inactives en ONL. Cette différence de réponse en ONL ouvre de nombreuses possibilités relatives à la création de composants photoniques actifs.

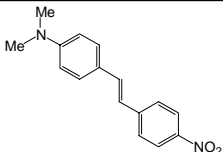
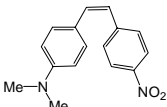
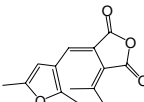
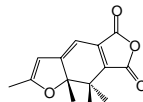


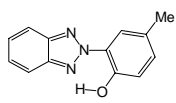
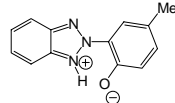
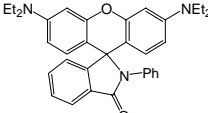
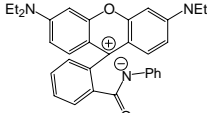
Avant de nous pencher sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de photochromes nous allons commencer par donner quelques généralités sur le photochromisme. Par la suite, nous ferons rapidement le point sur les deux principales utilisations des photochromes dans les matériaux pour l'ONL quadratique, en commençant par l'orientation photo-assistée et pour finir, dans le cadre de notre projet, sur la photo-modulation des propriétés ONL.

3.1. Généralités

Les premières observations de phénomènes photochromiques datent de la fin du XIX^e siècle. Fritzsche en 1867⁸⁰ qui travaillait sur le tétracène et ter Meer en 1876⁸¹ qui étudiait les sels de potassium dans le dinitroéthane, observèrent un changement de couleur. Ces

modifications apparaissent lorsque le composé est exposé alternativement à la lumière du jour et à l'obscurité. Hirshberg en 1950⁸² définira le photochromisme comme une transformation réversible d'une espèce chimique, induite dans au moins un sens par un rayonnement électromagnétique entre deux états dont les spectres d'absorption sont différents. La différence majeure entre le photochromisme et une réaction photochimique classique est la réversibilité du phénomène. Par analogie avec une réaction chimique, il est possible de décomposer le photochromisme en deux étapes : la première, où le réactif A donne le produit B par absorption d'un photon UV, visible ; et la seconde, la réaction de retour (de B vers A), qui peut avoir lieu par voie photochimique seule ou par voie photochimique et thermique.

Il existe déjà de nombreuses familles de photochromes organiques étudiées dans la littérature, mais il est possible, de les classer suivant le mécanisme photochromique mis en jeu, en 5 catégories⁸³ :

Mécanisme	Exemples	
	Forme stable	Forme photogénérée
Isomérisation cis/trans		
Réactions d'électrocyclisation		
Réactions de cycloaddition		
Transferts de proton ou tautomérie		
Dissociations photo-induites		

3.2. L'orientation photo assistée

Les dérivés azobenzènes, tel que le DR1, et les dérivés stilbènes, comme le DANS, ont été les premiers photochromes utilisés en ONL. En effet, la mise en évidence de la création d'une anisotropie axiale à l'aide d'une irradiation lumineuse polarisée a abouti à la mise au

point d'une nouvelle technique de polarisation de systèmes amorphes: le « poling » photo-assisté.

Cette technique d'orientation de chromophores vient en complément de celles préalablement citées (paragraphe 2.3.1). Cependant, elle n'est appliquée qu'aux photochromes basés sur une isomérisation cis/trans d'une double liaison⁸⁴ (comme par exemple le DR1) et, dans des cas plus rares, aux systèmes reposant sur une électrocyclisation.

Le «poling» photo-assisté consiste simultanément à appliquer un champ électrique statique (E_0) au matériau et à l'irradier avec un faisceau lumineux polarisé linéairement ou circulairement d'énergie coïncidant avec la bande d'absorption déclenchant la réaction photochromique (figure 25)

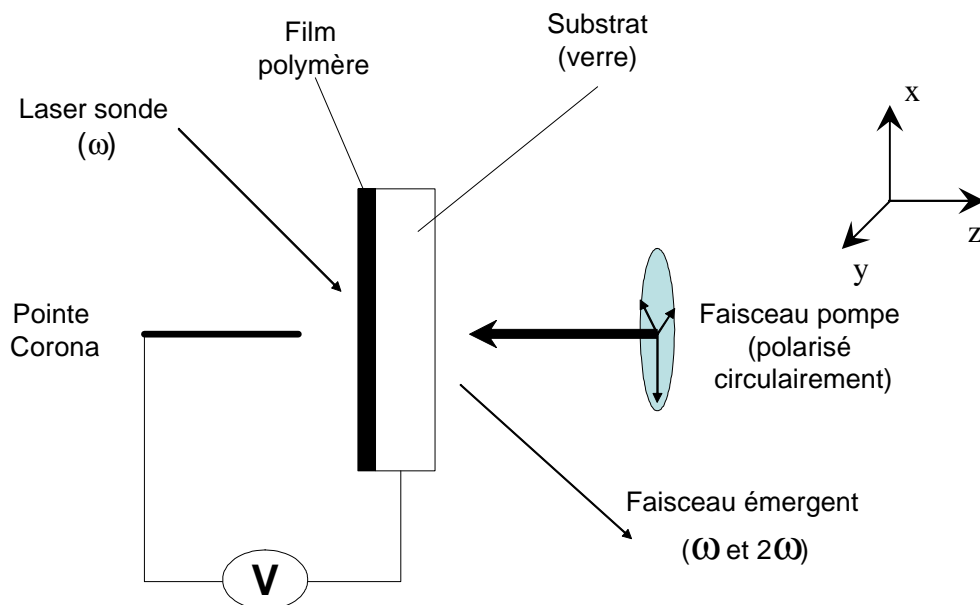


Figure 25 : Montage expérimental pour la réalisation d'une orientation photo assistée et le suivi « in situ » de l'orientation des chromophores par GSH.

La description complète des phénomènes mis en jeu lors du «poling» photo-assisté a été traitée par Dumont⁸⁵ et Sekkat⁸⁶. Mais il est possible de les simplifier à travers, l'exemple du DR1, qui est un des chromophores les plus utilisés, irradié avec une lumière polarisée circulairement (E dans le plan (x,y)), et subissant un champ électrique statique E_0 suivant l'axe z (figure 26).

Lors de l'irradiation, les chromophores dont le moment de transition, μ , n'est pas perpendiculaire à l'axe de polarisation du faisceau incident sont excités. C'est un processus d'excitation sélective. De façon simplifiée, le chromophore passe par absorption de la forme trans, état fondamental, à la forme trans, état excité, puis relaxe dans une forme cis. Enfin, par relaxation, la molécule revient à la forme trans mais orientée perpendiculairement à l'état initial, de façon à minimiser son énergie d'interaction avec le champ électrique, $(\vec{\mu} \cdot \vec{E})$, selon la direction de E_0 . Après plusieurs cycles excitation/relaxation, les chromophores sont majoritairement dans un plan perpendiculaire à l'axe de polarisation de la lumière (suivant z).

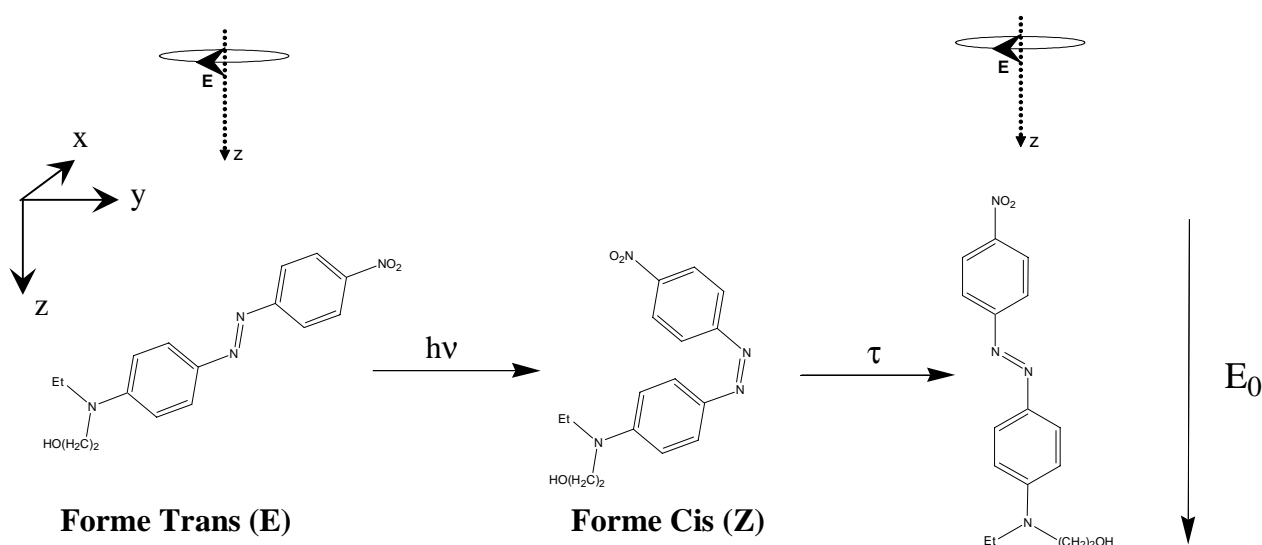


Figure 26 : Mécanisme de réorientation du DR1 lors du « poling » photo-assisté, z est la direction commune de propagation du laser (lumière polarisée circulairement) et d'application du champ électrique statique.

Il est important de comprendre que cette réorientation n'est possible qu'en raison d'un élargissement de la cavité autour du chromophore, provoqué par le changement de géométrie de la molécule, le volume libre est alors plus important⁸⁷. Les premiers matériaux polarisés à l'aide de cette technique furent des polymères dopés et greffés à base de PMMA et de DR1^{88,89}. La famille des chromophores azobenzènes et leurs équivalents stilbènes (tel que le DANS) reste cependant la plus étudiée avec une grande variété de matrices : polystyrène^{90,91}, polyesters⁹², polycarbonates, polyéthylène⁹³,...

De nouveaux systèmes comportant d'autres familles de photochromes comme les spiropyranes ou encore les fulgides sont maintenant orientés par « poling » photo-assisté.

Donnons ici l'exemple de la nitro-BIPS qui a été utilisée dans des systèmes greffés ou dopés^{94,95}.

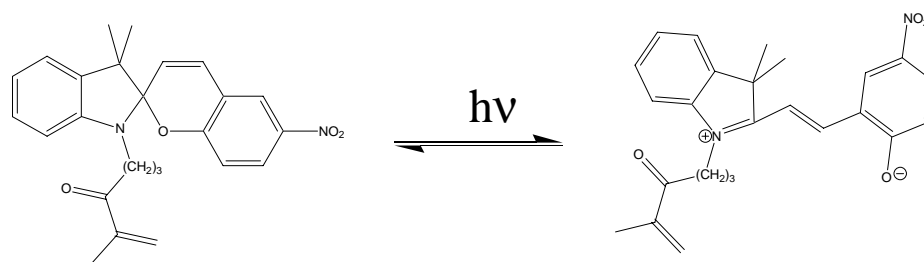


Figure 27 : Réaction photochromique de la nitro-BIPS, représentée ici avec une fonction greffable.

Pour résumer, cette technique de «poling» donne généralement de bien meilleurs résultats que les méthodes classiques au point de vue des coefficients non linéaires obtenus, notamment pour les matrices à haute température de transition vitreuse (T_g), telles que les polyimides. Ceci peut être expliqué en partie par le fait qu'avec les techniques classiques, il faut porter l'échantillon à haute température (aux abords de T_g). Ceci peut entraîner, d'une part, une dégradation partielle des chromophores mais surtout, d'autre part, la forte agitation thermique introduite a tendance à redistribuer les chromophores orientés par le champ électrique. Dans le « poling » photo-assisté ceci n'est pas le cas, car la température reste en général peu élevée. Cependant, la stabilité orientationnelle des matériaux polarisés par cette technique est bien moindre que celle obtenue avec les techniques classiques.

3.3. Photomodulation des propriétés ONL...

Outre le «poling» photo-assisté qui ne concerne qu'un nombre limité d'entre eux, le principal intérêt de l'utilisation des photochromes en ONL quadratique réside dans leur transformation réversible d'un état A vers un état B présentant des propriétés physico-chimiques différentes. Lorsque cette différence porte sur les réponses ONL quadratique, on parle de photo-modulation des propriétés ONL d'un matériau. Ces systèmes trouvent alors naturellement une application industrielle dans la fabrication de composés photoniques actifs. Pour cela, il faut réussir à étendre ces propriétés moléculaires à l'échelle macroscopique. La littérature relate de nombreux essais, que nous allons exposer par la suite, aussi bien dans les

systèmes organisés (monocouches, cristaux) que dans des systèmes amorphes (essentiellement des polymères).

Les modifications structurales impliquées par la réaction photochromique (isomérisation, électrocyclisation,...) vont avoir un effet important sur les réponses ONL moléculaires. En effet, les deux états A et B ne présenteront pas le même chemin de conjugaison dans certains cas, ou la même polarisabilité dans d'autres. La différence des propriétés physico-chimiques entre ces deux états permet à la plus grande partie des photochromes d'intervenir dans la photo-modulation des réponses ONL quadratiques d'un matériau. Le tableau 6 illustre ce propos en donnant pour quelques photochromes les caractéristiques de la réponse ONL pour chaque état (initial et photo induit)

Dans la plupart des études de la littérature sur les monocouches, les dépôts sont réalisés sur des substrats en quartz. La non centrosymétrie est donc induite par la surface du quartz. Ceci est confirmé par le fait que le signal en seconde harmonique ne provient que de la surface du dépôt. Les dialcoxybenzènes⁹⁶ (figure 28) sont un des nombreux exemples.

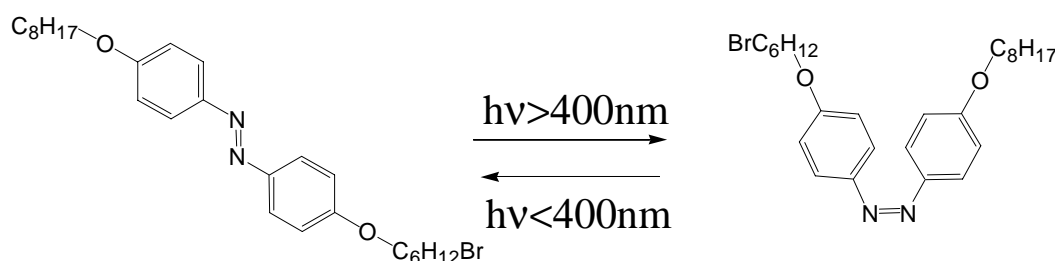


Figure 28 : Réaction photochromique du dialcoxybenzène employé par Yamada pour réaliser ces monocouches.

D'autres systèmes photochromiques utilisés dans les films de Langmuir-Blodgett ont fait l'objet d'une revue par Barachevsky et Chudinova⁹⁷. Malheureusement, nous avons vu précédemment que ce type de matériau est difficilement transposable au niveau industriel en raison de leur fragilité et de leur faible stabilité thermique et orientationnelle.

Il existe également des cristaux photochromiques actifs en ONL comme les cristaux de 4-bromosalicylideneaniline (molécule **5**, Tableau 6) qui combinent à la fois des propriétés photochromiques par échange de proton et une cristallisation non centrosymétrique. Mais en

plus des difficultés liées au fait de travailler avec des matériaux cristallins, ils n'offrent qu'une faible variation photo-induite du signal en seconde harmonique (10% à 1.907 μm)⁹⁸.

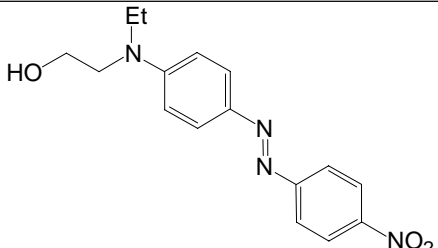
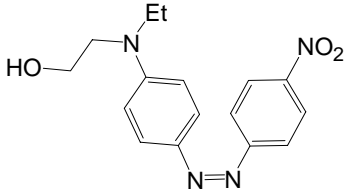
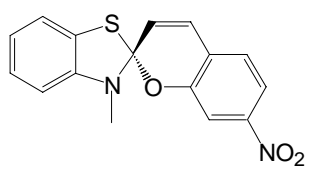
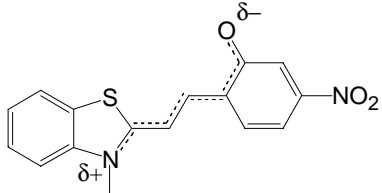
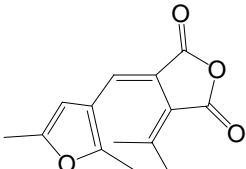
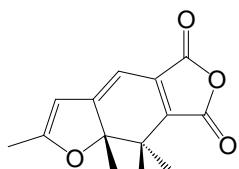
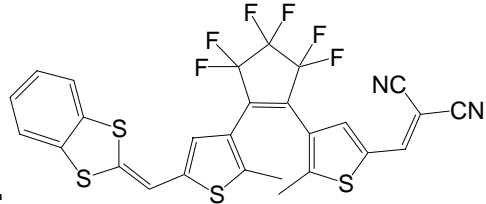
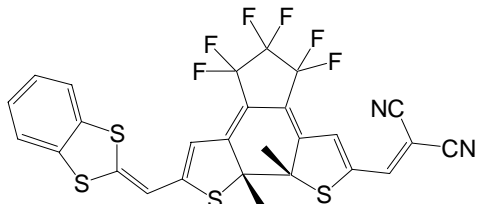
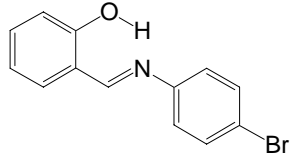
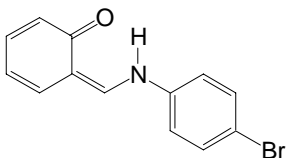
Système photochromes		Méthodes
<p>1</p>  <p>$\mu = 8.6 \text{ D}$ $\beta = 44.6 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	 <p>$\mu = 6.3 \text{ D}$ $\beta = 8.4 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	AM1/FF
<p>2</p>  <p>$\mu = 7.5 \text{ D}$ $\beta = 1.9 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	 <p>$\mu = 13.6 \text{ D}$ $\beta = -40 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	AM1/FF
<p>3</p>  <p>$\mu = 7.2 \text{ D}$ $\mu\beta = 6.6 \cdot 10^{-48} \text{ e.s.u.}$</p>	 <p>$\mu = 6.6 \text{ D}$ $\mu\beta = 91 \cdot 10^{-48} \text{ e.s.u.}$</p>	EFISH (1.907 μm)
<p>4</p>  <p>$\mu\beta = 13 \cdot 10^{-48} \text{ e.s.u.}$</p>	 <p>$\mu\beta = 1100 \cdot 10^{-48} \text{ e.s.u.}$</p>	EFISH (1.064 μm)
<p>5</p>  <p>$\mu = 2.9 \text{ D}$ $\beta = 2.3 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	 <p>$\mu = 2.7 \text{ D}$ $\beta = 1.3 \cdot 10^{-30} \text{ e.s.u.}$</p>	AM1/FF

Tableau 6 : Couples de photochromes avec leurs caractéristiques associées et la méthode de mesure ou de calcul utilisée pour déterminer le moment dipolaire et l'hyperpolarisabilité quadratique de chaque espèce.

Les études réalisées sur les systèmes amorphes sont les plus nombreuses. Ces matériaux sont constitués d'un photochrome dispersé ou greffé dans une matrice polymère. Les dérivés azobenzènes sont encore ici très présents. Citons deux exemples utilisant des matrices polyimides^{99,100}. Lors de l'irradiation de ces matériaux dans la bande d'absorption des chromophores, une baisse du signal en seconde harmonique, corrélée à une transformation trans/cis est observée. Lorsqu'on stocke ces matériaux à l'abri de la lumière, il est alors possible, après un long moment, d'observer leur retour à l'état trans initial.

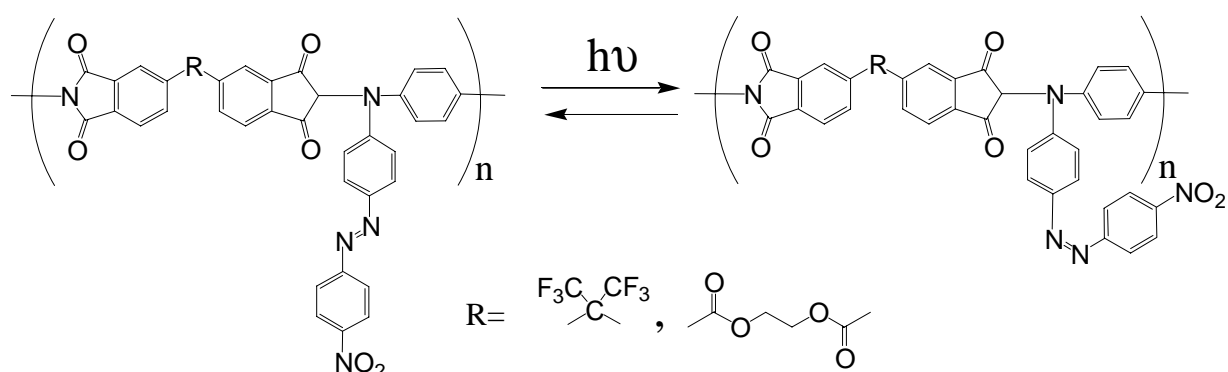


Figure 29 : Système photochromique utilisé par Z. Sekkat et Coll. pour la fabrication de leurs matériaux à réponse ONL photomodulable.

Atassi et Coll.¹⁰¹ ont dispersé de la Nitro-BIPS (tableau 6, système 2) dans une matrice de PMMA. Après irradiation, et donc transformation de la spiropyrane en photomerrocianine, en accord avec les valeurs de β que nous avons citées précédemment (tableau 6), nous devrions théoriquement observer une augmentation du signal en seconde harmonique de trois ordres de grandeur pour une conversion complète. Malheureusement, après irradiation, ils n'ont observé en seconde harmonique une augmentation du signal que d'un seul ordre de grandeur. Par contre, une seconde irradiation, cette fois ci dans la bande d'absorption de la photomerrocianine, permet de retourner à l'état initial. Ces expériences montrent clairement la possibilité de réaliser des matériaux photo-modulables actifs en ONL quadratique. Ce type de système présente néanmoins les inconvénients suivant : l'espèce possédant la plus forte hyperpolarisabilité n'est pas stable thermiquement, et le retour à l'état initial est plutôt long. De plus, dans le cas de la Nitro-BIPS, le système présente une forte fatigabilité, c'est à dire que le « switch » du signal en seconde harmonique n'est possible que pour un nombre très limité de cycles. Le signal maximal obtenu après irradiation UV, décroît rapidement avec le nombre de cycles réalisés : il y a un effet de désorientation des

chromophores au sein de la matrice lors de réaction photochrome. En effet, il se crée un élargissement de la cavité autour du chromophore provoqué par le changement de géométrie de la molécule, le volume libre est alors plus important : c'est l'effet contraire de l'orientation photo-assistée. Habituellement, dans ce type de système (photo-modulateur), la désorientation est plus rapide dans les polymères greffés avec des chaînes pendantes que dans les systèmes dopés (effet cascade)¹⁰².

Enfin, le même type de système a été réalisé en utilisant cette fois ci comme photochrome un furylfugide : l'Aberchrome 540¹⁰³ (molécule **3**, Tableau 6). Les résultats et les observations faites sont identiques aux matériaux contenant le spiropyranes, cependant la décroissance du signal avec le nombre de cycle est plus lente. Ceci s'explique par le fait que, comparé aux spiropyranes, l'ouverture/fermeture du cycle nécessite moins de volume libre et par conséquent la matrice est moins perturbée par la réaction photochromique. La plus grande stabilité thermique de l'espèce possédant une forte hyperpolarisabilité constitue un autre avantage des furylfugides par rapport aux spiropyranes.

4. Description du projet

Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'utilisation des photochromes dans les matériaux pour l'ONL permet à priori d'obtenir une photomodulation des réponses ONL quadratiques. Nous avons envisagé d'utiliser ce type de chromophores en vue d'une autre application : si l'état photogénéré peut être stabilisé, il serait alors possible de structurer nos matériaux à l'aide de la lumière. Par photolithographie, nous générerions ainsi des zones actives, ou au contraire, inactives en ONL quadratique.

Si les applications industrielles visées dans le paragraphe précédent se situent dans le domaine de la fabrication de composants photoniques actifs, ici, nous envisageons plutôt la conception de composants passifs. Plus précisément, notre projet, initié avec la société CORNING S.A. (Centre Européen de Recherche de Fontainebleau), consiste à élaborer des modulateurs électro-optiques miniatures planaires photo-inscriptibles, à base de nouveaux chromophores à propriétés ONL appropriées. Avant de cibler les molécules, regardons les principes des modulateurs électro-optiques.

Les modulateurs électro-optiques sont pour la plupart des interféromètres de type Mach-Zehnder, où au moins un des bras de l'interféromètre est à base de matériau à réponse ONL. L'application d'une différence de potentiel sur ce dernier va provoquer une variation d'indice optique par effet Pockels (relation (15a)). Un déphasage du faisceau lumineux passant par ce bras est ainsi introduit vis à vis du second bras, via le potentiel appliqué. Sur l'un d'eux, des interférences s'établissent lors de la recombinaison des deux faisceaux issus de chaque bras. Il est ainsi possible, de moduler, voire d'atténuer complètement, la lumière transmise (figure 30). Etant donné que les matériaux organiques auxquels nous nous intéressons ont une réponse électro-optique d'origine essentiellement électronique, la réponse de ces systèmes est très rapide et permet d'atteindre des fréquences très élevées de l'ordre de ~100GHz.

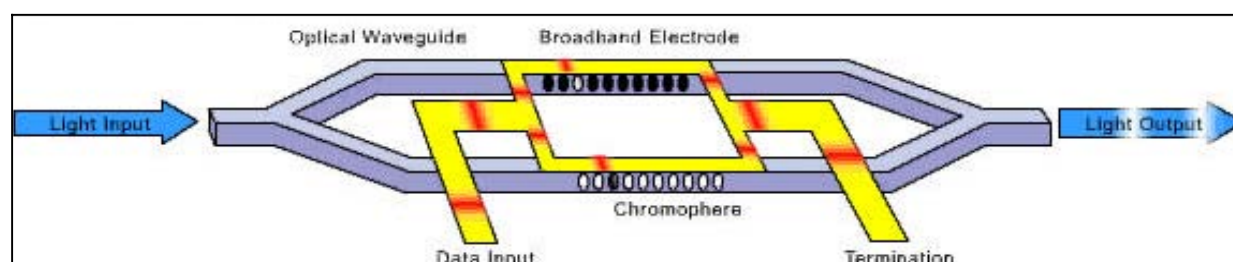


Figure 30 : Exemple d'un modulateur électro-optique réalisé à partir de polymère organique (Pacific Wave) (interféromètre de type Mach-Zehnder) représenté ici avec deux brins actifs : les chromophores ONL sont ici orientés de façon opposée afin d'augmenter l'efficacité du composant.

Dans le cadre de ce projet, nous recherchons donc un système photochromique ayant d'une part une forme photo-générée présentant toutes les caractéristiques d'un bon chromophore ONL et d'autre part un état initial ne présentant pas ou peu de réponse ONL quadratique. Nous avons vu auparavant que de nombreuses familles de photochromes répondent à ce critère. Mais, d'autres points doivent être pris en considération et le tout premier d'entre eux est l'importance de la réponse ONL de la forme photogénérée dont va dépendre les performances du système électro-optique. Plus l'hyperpolarisabilité quadratique moléculaire est élevée, plus faible sera la différence de potentiel à appliquer sur le modulateur : il s'agit évidemment d'un critère important concernant le gain énergétique réalisé lors du fonctionnement du composant.

La mise en forme des composants visés peut être décomposée en trois étapes distinctes : dispersion du photochrome au sein d'une matrice polymère et dépôt de l'ensemble sur un substrat pour constituer un film, puis polarisation du système amorphe ainsi constitué, et enfin irradiation des zones prédéfinies afin de générer l'état photo-induit. Ces différentes étapes impliquent un certain nombre de contraintes sur les molécules recherchées. Pour guider notre choix, il est possible de se référer aux principes d'ingénierie moléculaire présentés précédemment. Mais pour rendre la deuxième étape efficace, il est impératif de prendre également en compte les moments dipolaires de l'état initial et de l'état photo-induit. Le moment dipolaire de l'état initial doit être suffisamment important pour permettre une orientation efficace du chromophore au sein de la matrice, mais également le plus colinéaire possible avec celui de la forme photo-générée afin de conserver au maximum l'orientation initialement obtenue. D'autre part, tous les systèmes photochromiques impliquant une importante modification structurale sont à proscrire. En effet, pour conserver l'alignement obtenu, nous avons vu que la modification du volume libre créée par la réaction photochromique doit être la plus faible possible afin de perturber au minimum l'ensemble de la matrice polymère. Enfin, le dernier point qui va guider notre choix sur le type de photochrome à utiliser concerne à la fois la stabilité thermique et temporelle de la forme photo-induite, qui peut être achevée par l'existence d'un moyen de blocage de l'état final actif en ONL.

Tous les systèmes décrits dans la littérature ne répondent qu'à l'une ou l'autre de ces prérogatives mais pas à l'ensemble. Ainsi, les spiropyranes, ne peuvent pas être retenus ici en raison du manque de stabilité, à la fois thermique et temporelle, de leur forme « ouverte ». Dans le cas des dihydroindolizines, l'instabilité de la forme photo-induite n'est pas le seul

motif de leur écart. En effet, la grande variation de géométrie lors de la réaction photochromique représente un inconvénient important. Les furylfugides et les diaryléthènes, quant à eux, sont connus pour la stabilité de leur forme photo-induite, mais présentent des moments dipolaires à l'état initial, soit trop faibles pour permettre une orientation quelconque par «poling» thermique, soit non-colinéaires avec celui de l'état photo-induit. Tous les systèmes photochromiques reposant sur une dissociation photo-induite à base de dimères (nitrosyle par exemple) ou de triarylméthane ont été éliminés pour les mêmes raisons.

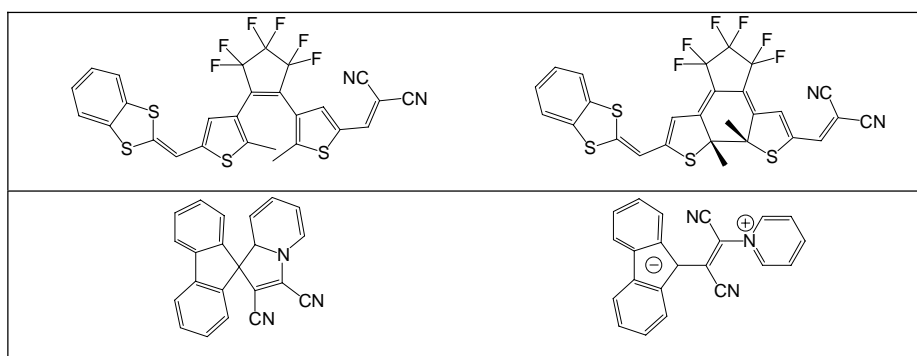


Figure 31 : Etats initial et photo-induit des diaryléthènes (en haut) et des dihydroindolizines (en bas).

Cependant une famille peu connue et très peu étudiée dans la littérature (un seul cas recensé)¹⁰⁴, répond à l'ensemble de ces critères : les dérivés de type indolino[2,1-b]oxazolidine (figure 32). La forme photogénérée de ces composés est à la fois très stable et présente toutes les fonctionnalités pour en faire un composé actif en ONL. L'état initial, quant à lui, ne peut pas être actif car le groupement accepteur n'est généré que lors de la rupture photo-induite de la liaison carbone-oxygène. De plus, les moments dipolaires de la forme fermée et de la forme ouverte sont quasiment colinéaires. Le faible volume libre généré par la réaction photochromique constitue un autre atout pour cette famille de photochromes.

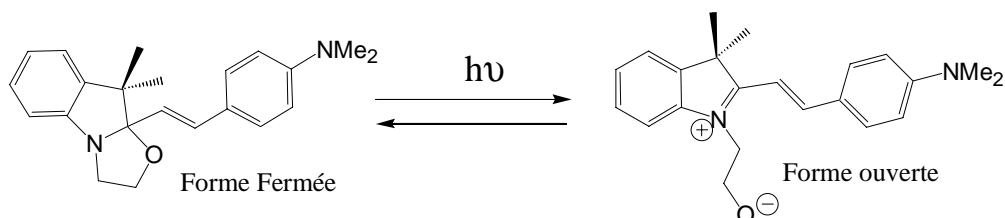


Figure 32 : Réaction photochromique de la 9,9-diméthyle-10-[(4-diméthylaminophényl)-2-éthényl]-indolino[2,1,b]oxazolidine.

L'ensemble de ces qualités nous a conduits à porter notre choix sur ces systèmes photochromiques.

Ainsi le chapitre 2 sera dédié à la synthèse des nouvelles molécules. Nous y exposerons dans un premier temps la méthode de préparation originale des dérivés indolino[2,1-b]oxazolidine mise au point. Cette méthode de préparation permet d'introduire de nombreuses modifications structurales. Nous y verrons donc la synthèse de molécules à système π conjugué plus ou moins étendu, et de composés comportant des groupements donneurs différents. Puis nous y traiterons de la synthèse de composés analogues aux indolino[2,1-b]oxazolidines où la partie indolénine de la forme ouverte a été remplacée par un benzimidazole ou par un benzothiazole. Pour ces deux cas de figure les nouvelles voies de synthèse développées pour ces chromophores seront décrites au cours de ce chapitre.

Dans le chapitre 3 nous discuterons des propriétés optiques linéaires des différents chromophores préparés. Nous y aborderons les propriétés photochromiques et acidochromiques des benzazolo-oxazolidines, et nous y réaliserons également une étude sur l'influence des modifications structurales apportées au motif de base sur les spectres d'absorption des formes ouvertes.

Le chapitre 4, quant à lui sera consacré à la caractérisation des propriétés optiques non-linéaires. Nous y déterminerons les hyperpolarisabilités moléculaires de quelques chromophores. Ces mesures seront réalisées par diffusion Hyper Rayleigh. Une partie de ce chapitre sera donc voué à la mise au point du montage expérimentale ainsi qu'à sa validation par la détermination des hyperpolarisabilités de chromophores déjà connus. Nous discuterons également ici, de l'influence des modifications structurales apportées sur les propriétés optiques non linéaires.

Enfin, dans le dernier chapitre nous aborderons nos premiers essais concernant l'élaboration de matériaux amorphes comportant nos chromophores. Cela nous permettra de connaître et de tester leur potentiel dans le domaine des matériaux ONL.

- ¹ P.A. Franken, ; A.E. Hill ; C.W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.*, **(1961)**, 7, 118
- ² M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical Materials*, Dekkered, New York, **(1998)**, 1-36
- ³ P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys Rev. Lett.*, **(1962)**, 8, 1, 73
- ⁴ M.G. Kuzyk, C.W. Dirk *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical Materials*, Dekkered, New York, **(1998)**, 134
- ⁵ M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical Materials*, Dekkered, New York, **(1998)**, 8
- ⁶ I. Ledoux, J. Zyss, J.S. Siegel, J. G. Brienne, J.M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.*, **(1990)**, 172, 440
- ⁷ J.L. Oudar, *J. Chem Phys.*, **(1977)**, 67, 446
- ⁸ J.L. Oudar D.S. Chemla, *J. Chem Phys.* **(1977)**, 66, 2664
- ⁹ K. Singer, H. Katz, J. Sohn, C. Dirk, L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1987)**, 109, 6561
- ¹⁰ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley Interscience, 3eme Ed., **(1985)**, 244
- ¹¹ C.R. Moylan, R.J. Twieg, V.Y. Lee, A. Swason, K.M. Betterton, *J. Am. Chem. So.*, **(1993)**, 115, 12599
- ¹² J.H. Im, J.H. Kim, J. Jang, S.H. Lee, *Thin Solid Film*, **(2001)**, 396, 250
- ¹³ Z. Qin, C. Fang, Q. Pan, Q. Gu, F. Cheng, *J. Mater. Sci.*, **(2002)**, 37, 4849
- ¹⁴ J. Zyss, I. Ledoux, J.F. Nicoud , *Molecular Nonlinear Optics : materials, physics and devices*, Academic Press, Ed. J. Zyss, **(1994)**, 129
- ¹⁵ D.R. Kanis, P.G. Lacroix, M.A. Ratner, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **(1994)**, 116, 10089.
- ¹⁶ J.Y. Lee, E.J. Park, H. Lee, B.K. Rhee ,*Polym Bull.*,**(2002)**, 48, 233
- ¹⁷ J.L. Diaz, B. Villacompa, F. Lopez-Calahorra, D. Velasco, *Chem. Mater.*, **(2002)**, 14, 2240
- ¹⁸ M. Pizzotti, R. Ugo, D. Roberto, S. Bruni, D. Fantucci, C. Rovizzi, *Organomet.*, **(2002)**, 21, 5830
- ¹⁹ E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J.L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **(1995)**, 117, 3547
- ²⁰ M. Del Zoppo, S. Sugliani, G. Zerbi, *Synth. Met.*, **(2001)**, 124, 167
- ²¹ T. Toury, J. Zyss, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. phys. Chem. A.*, **(2001)**, 105, 5692
- ²² M. Blanschard-Desce, J.M. Lehn, M. Barzoukas, C. Runser, A. Fort, *Nonlinear Opt.*, **(1995)**, 10, 23
- ²³ A.E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L.R. Khundkar, L.T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1991)**, 113, 7658

- ²⁴ I. Ledoux, J. Zyss, A. Jutand, C. Amatore, *Chem. Phys.*, **(1991)**, 150, 117
- ²⁵ L.R. Dalton, W.H. Steier, B.H. Robienson, C. Zang, S. Garner, A. Chen, *Mater. Chem.*, **(1999)**, 9, 1905
- ²⁶ J. Santos, E.A. Mintz, O. Zehnder, C. Bosshard, X.R. Bu, P. Günter, *Tet. Lett.*, **(2001)**, 42, 805
- ²⁷ C. Branger, R.M. Lequan, M. Barzoukas, A. Fort, *J. Mater. Chem.*, **(1996)**, 6,4, 555
- ²⁸ C. Cai, I. Iliakatas, M.S. Wong, M. Bosch, C. Bosshard, P. Günter, *Organic Lett.*, **(1999)**, 1, 1847
- ²⁹ Dimitriev and Coll. , *Handbook of Nonlinear optical Crystals*, Springer, Berlin, **(1991)**
- ³⁰ A.D. Mighell, V.L. Himes, J.R. Rodgers, *Acta Cryst. A*, **(1983)**, 39, 737
- ³¹ P. Damman, R. Vallée, M. dosière, E. Toussaere, J. Zyss, *Synth. Met.*, **(2001)**, 124, 227
- ³² J. Zyss, *J. Non-Cryst. Solids*, **(1982)**, 47, 211
- ³³ B.F. Levine, C.G. Bethea, C.D. Thrumond, R.T. Lynch, J.L. Bernstein, *J. Appl. Phys.* **(1979)**, 50, 2523
- ³⁴ J.F. Lipscomb, A.F. Garito, R.S. Narang , *J. Chem. Phys.* **(1981)**, 75,
- ³⁵ O.A. Aktsiperov, N.N. Akhmediev, I.M. Baranova, E.D. Mishnina, V.R. Novak, *Sov. Tech. Lett*, 11, G, 249
- ³⁶ T. Fujiwara, S. Matsumoto, M. Ohama, A. Ikushima, *J. Non-Cryst. Solidl.*, **(2000)**, 273, 203
- ³⁷ P. Blazkiewicz, W. Xu, D. Wong, J. Canning, M. Asland, G. Town, *Opt. Lett.* , **(2000)**, 254, 2000
- ³⁸ P.G. Kazansky, P.St. J. Russel; *Opt. Com.*, **(1994)**, 110, 611
- ³⁹ N. Mukherjee, R.A. Mayers, S.R. J. Brueck; *J. Opt. Soc. B*, **(1994)**, 11, 4, 665
- ⁴⁰ K.D. Singer M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **(1987)**, 4, 968
- ⁴¹ W. Margulis, *Lett. Nature*, **(1985)**, 378, 14, 699
- ⁴² D. Pureur, *Opt. Lett.*, **(1998)**, 23, 5, 588
- ⁴³ P.G. Kazansky, *Elect. Lett.*, **(1993)**, 18, 9, 693
- ⁴⁴ T. Fujiwara, M. Takahashi, A.J. Ikushima, *Appl. Phys. Lett* , **(1997)**, 71, 8, 1032
- ⁴⁵ V. Pruneri, G. Bonfrate, P.G. Kazansky, H. Takebe, *Appl. Phys. Lett.*, **(1999)**, 74, 18, 2578
- ⁴⁶ M. Qiu, Y. Takagaki, S. Egawa, T. Mizunami, R. Vilaseca, *Opt. Com.*, **(1999)**, 172, 97
- ⁴⁷ M. Qiu , *J. Appl. Phys.*, **(1999)**, 88, 8, 4666
- ⁴⁸ T. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, *Opt. Lett.*, **(2000)**, 25, 4, 251
- ⁴⁹ T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, *J. Non Cryst. Solids*. **(1999)**, 256-257, 353

- ⁵⁰ V. Nazabal, E. Fargin, B. Ferreira, G. Le Flem, B. Desbat, T. Buffeteau, M. Couzi, V. Rodriguez, S. Santran, L. Canioni, L. Sarger *J. Non Cryst. Solids*, **(2001)**, 290, 73
- ⁵¹ V. Nazabal, E. Fargin, C. Labrugère, G. Le Flem, *J. Non Cryst. Solids*, **(2000)**, 270, 223
- ⁵² Q. Liu, X. Zhao, K. Tanaka, A. Narazaki, K. Hirao, F. Gan, *Opt. Com.*, **(2001)**, 198, 187
- ⁵³ C. Sanchez, B. Lebeau, *Pure Appl. Opt.*, **(1996)**, 5, 689
- ⁵⁴ C.J. Brinker, G.C. Scherrer, *Sol-gel science ,the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, San Diego, **(1989)**
- ⁵⁵ B. Lebeau, C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **(1999)**, 4, 11
- ⁵⁶ D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, *Chem. Mater.*, **(2000)**, 12, 3624
- ⁵⁷ E. Toussaere, J. Zyss, J. Griesmar, C. Sanchez, *Nonlin. Opt.*, **(1991)**, 1, 349
- ⁵⁸ Y. Nosaka, N. Tohriwa, T. Kobayashi, N. Fuji, *Chem. Mater.*, **(1993)**, 5, 930
- ⁵⁹ K. Izawa, N. Okamoto, O. Sugihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **(1993)**, 32, 807
- ⁶⁰ B. Lebeau, C. Sanchez, S. Brasselet, G. Frog, *New J. Chem.* **(1996)**, 20, 13
- ⁶¹ B. Lebeau, S. Brasselet, J. Zyss, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **(1997)**, 9, 1012
- ⁶² Y.H. Kim, S.J. Kang, S.K. Choi, Y.H. Min, C.S. Yoon, *Chem. Mater.*, **(1999)**, 11, 779
- ⁶³ E.J.A. pope, S. Saka, L.C. Klein, *Sol-Gel Science and technology*, America Ceramic Society, Westerville, **(1995)**
- ⁶⁴ M.A. Mortazavi, A. Knoesen, S.T. Kovel, B.G. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B.* **(1989)**, 6, 733
- ⁶⁵ P.C. Ray, P.K. Das, *Eur. Polym. J.* **(1996)**, 32, 51
- ⁶⁶ K.D. Singer, M.G. Kuzyk, J.E. Sohn, *J. Opt. Soc. Am.*, **(1987)**, 4, 968
- ⁶⁷ D. Hearly, D. Bloor, D. Glay, G.H. Cross, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **(1997)**, 30, 3079
- ⁶⁸ W. Shi, C. Fang, Z. Xu, Q. Pan, Q. Gu, D. Xu, H. Wei, J. Yu, *Solid State Com.* **(2000)**, 113, 483
- ⁶⁹ J. Valey R. Lytel, *Appl. Phy. Lett.*, **(1992)**, 60, 160.
- ⁷⁰ T. Pliska, W-R Cho, J. Meier, A-C Le Duff, V. Ricci, A. Otomo, P. Raimond, F. Kajzar, *J. Opt. Soc. Am. B*, **(2000)**, 17, 1554
- ⁷¹ E.G. Toplikar, R.F. Kubin, M.D. Seltzer, *Macromol.*, **(1992)**, 25, 1838
- ⁷² D.R. Martinez, K. Koch, F.K. Ratsavong, G.O. Carlisle, *J. Appl. Phys.*, **(1994)**, 75, 4273
- ⁷³ C.K. Park, J. Zieba, C-F Zhao, W.M.K.P. Wijekoon, P.N. Prasad, *Macromol.*, **(1995)**, 28, 3713
- ⁷⁴ C. Weder, P. Neuenschwander, U.W. Sater, P. Pretre, P. Kaatz, P. Günter, *Macromol.*, **(1994)**, 27, 2181

- ⁷⁵ C. Marestin, R. Mercier, B. Sillon, J. Chauvin, K. Nakatani, J.A. Delaire, *Synth. Met.*, **(1996)**, 81, 143
- ⁷⁶ H.Y. Wood, H.K. Shim, K.S. Lee, M-Y. Jeong, T-K. Lim, *Chem. Mater.*, **(1999)**, 11, 218
- ⁷⁷ R.D. Miller, D.M. Burand, M. Jurich, V.Y. Lee, C.M. Moylan, J.I. Thackara, R.J. Twieg, *Macromol.*, **(1995)**, 28, 4970
- ⁷⁸ Y.S. Cho, J.S. lee, G. Cho, T. Wada, H. Sasabe, *Polymer*, **(2001)**, 42, 9379
- ⁷⁹ J.E. Beecher, M.J. Frechet, C.S. Willand, D.R. Robello, D.J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **(1993)**, 115, 12216
- ⁸⁰ M. Fritzche, *Comp. Rend.*, **(1867)**, 69, 1035
- ⁸¹ E. ter Meer, *Ann. Chem.*, **(1876)**, 181, 1
- ⁸² Y. Hirsthberg, *Comp. Rend.*, **(1950)**, 231, 903
- ⁸³ H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism molecules and systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent Ed., Elsevier, Amsterdam, **(1990)**
- ⁸⁴ M. Dumont, Z. Sekkat, R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, *Nonlinear Optics*, **(1993)**, 5, 395
- ⁸⁵ M. Dumont, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **(1996)**, 282, 437
- ⁸⁶ Z. Sekkat, M. Dumont, *Synth. Met.*, **(1993)**, 54, 373
- ⁸⁷ J.A. Delaire, K. Nakatani, *Chem. Rev.*, **(2000)**, 100, 1817
- ⁸⁸ Z. Sekkat, M. Dumont, *Appl. Phys. B*, **(1992)**, 54, 486
- ⁸⁹ Z. Sekkat, M. Dumont, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. B* **(1992)**, 2, 359
- ⁹⁰ J.A. Delaire, Y. Atassi, R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, *Nonlinear Opt.*, **(1995)**, 9, 317
- ⁹¹ Y. Atassi, R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani J.A. Delaire, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **(1994)**, 246, 355
- ⁹² Z. Sekkat, C.S. Kang, E.F. Aust, G. Wegner, W. Knoll, *Chem. Mater.*, **(1995)**, 7, 142
- ⁹³ L.M. Blinov, M.I. Barnik, T. Weyrauch, S.P. palto, A.A. Tevesov, W. Haase, *Chem. Phys. Lett.*, **(1994)**, 231, 246
- ⁹⁴ S. Hosotte, M. Dumont, *Synth. Met.*, **(1995)**, 81, 125
- ⁹⁵ K. Nakatani, Y. Atassi, J.A. Delaire, R. Guglielmetti, *Nonlinear Opt.*, **(1994)**, 8, 33
- ⁹⁶ K. Yamada, H. Otsubo, H. Yonemura, T. Yamada, T. Matsuo, *Chem. Lett.* **(1997)**, 5, 451
- ⁹⁷ V. Barachevsky, G. Chudinova, *Mat. Sci. Eng. C*, **(1999)**, 8-9, 73
- ⁹⁸ K. Nakatani, J.A. Delaire, *Chem. Mater.*, **(1997)**, 9, 2682
- ⁹⁹ Z. Sekkat, P. Prêtre, A. Knoesen, W. Volksen, V.Y. Lee, R.D. Miller, J. Wood, W. Knoll, *J. Opt. Soc. Am. B*, **(1998)**, 15, 401

¹⁰⁰ H. Aoki, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys A*, **(1996)**, 35, 168

¹⁰¹ Y. Atassi, J.A. Delaire, K. Nakatani, *J. Phys. Chem*, **(1995)**, 99, 16320

¹⁰² R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mater.*, **(1993)**, 5, 229

¹⁰³ K. Nakatani, Y. Atassi, J.A. Delaire, *Nonlinear Opt.*, **(1996)**, 15 351

¹⁰⁴ N. Sertova, J.M. Nunzi, I. Petkov, T. Deligeorgiev, *J. Photochem. Photobiol.* **1998**, 112, 187

Chapitre2 : Méthode de préparation des **dérivés benzazolo-oxazolidine**

1. Méthode de préparation des indolino[2,1-b]oxazolidines

Jusqu'à ce jour seuls deux composés photochromiques issus de la famille des benzazolo[2,3-b]oxazolidines sont connus. Il s'agit de deux dérivés de type indolino[2,1-b]oxazolidine étudiés par Sertova et Coll. . Ils ont mis en évidence les propriétés photochromiques, acidochromiques, et électrochromiques de ces deux composés (Figure 33).

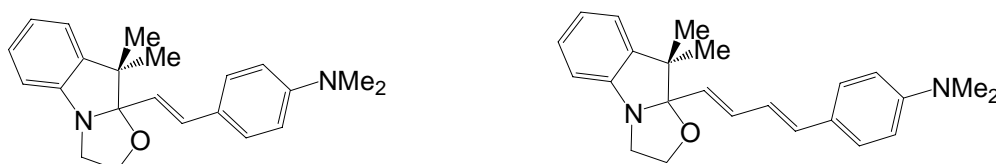


Figure 33 : Molécules étudiées par Sertova et Coll.

La préparation de ces deux composés avait été décrite brièvement par Bartnik et Coll. en 1990¹⁰⁵ durant leurs travaux sur les cyanines, elle était basée sur la réaction entre un aldéhyde et le composé **1**. Dans le schéma ci-dessous (Figure 34), nous donnons un exemple de la synthèse mise en place par Bartnik pour la préparation de ces cyanines.

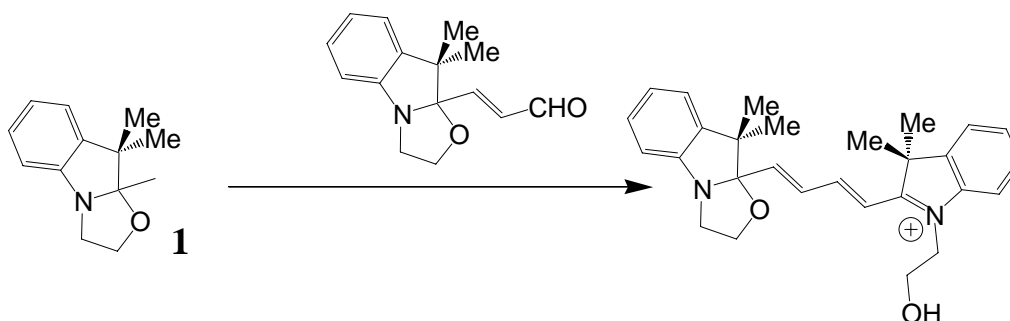


Figure 34 : Synthèse mise en place par Bartnik et Coll pour la préparation de ses Cyanines.

Notre premier travail a consisté à enrichir cette famille des indolino[2,1-b]oxazolidines d'un nombre important de composés où nous avons fait varier le système π conjugué et/ou le groupement donneur. Pour cela, nous avons mis au point une méthode de préparation de ces composés en forme fermée. Une retrosynthèse basée sur la préparation de l'indolénine suivant une réaction de Fisher n'est pas envisageable ici (Figure 35), car elle requiert une cétone α,β -éthylénique portant un noyau aromatique en β . Ces composés sont difficilement accessibles et leur préparation nécessite un travail important en synthèse organique.

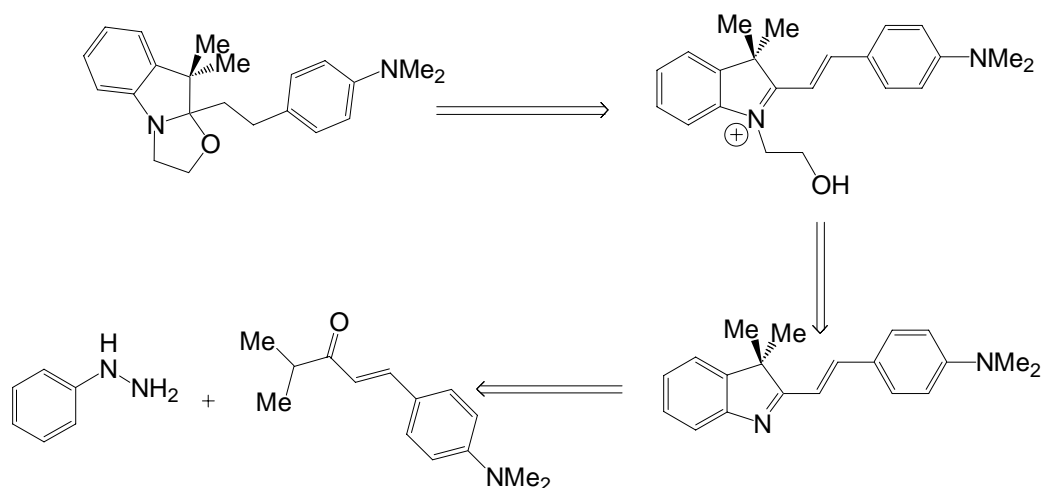


Figure 35 : Rétrosynthèse des indolino[2,1-b]oxazolidines sur la base d'une réaction de Fischer entre la phénylhydrazine et une cétone α,β -éthylénique

En nous inspirant de l'étude de Bartnik et des nombreux travaux relatifs à la préparation des spiropyranes, nous avons mis au point une méthode de préparation des indolino[2,1-b]oxazolidines plus convergente (**Figure 36**).

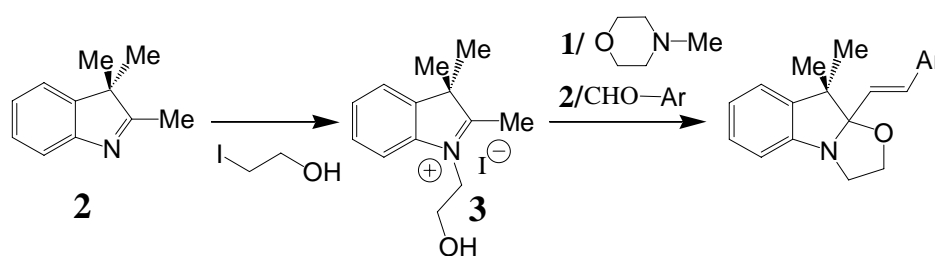


Figure 36 : méthode de préparation proposée

Cette approche repose sur la réaction entre une base de Schiff générée in situ et un aldéhyde aromatique qui conduit à la formation de la liaison éthylénique reliant les deux cycles. La chaîne 2-hydroxyéthyl portée par l'azote va permettre par la suite, la formation du cycle oxazolidine. Grâce à cette voie de synthèse convergente (figure 36), il est possible d'obtenir rapidement à partir d'un même synthon une grande variété de composés.

La synthèse de cet iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindolénium (**3**) est réalisée par substitution nucléophile du 2-iodoéthanol par la triméthylindolénine (**2**), tout les deux étant des composés commercialisés. Comme le mécanisme est du type S_N2 , l'utilisation d'un solvant polaire devrait favoriser la réaction en diminuant l'énergie d'activation.

Cependant nous avons fait le choix d'utiliser plutôt du toluène, dont d'une part la haute température d'ébullition nous permet de franchir aisément la barrière énergétique, et d'autre part, parce qu'il ne dissout pas les sels. Le produit de la réaction va précipiter sur les parois du ballon, ce qui facilitera sa récupération et sa purification (rendement=70%). Il est à noter qu'il est possible de déplacer l'équilibre de la réaction et ainsi, améliorer son rendement en réalisant plusieurs cycles de chauffage : c'est-à-dire, après quelques heures au reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante, puis filtré afin de récupérer le produit, et le filtrat est de nouveau reporté à ébullition afin d'effectuer un nouveau cycle. Ce mode opératoire n'est vraiment intéressant et profitable que lorsqu'on fait réagir une indolénine complexe et difficilement synthétisable.

Une fois l'iodure préparé, il est mis à réagir avec l'aldéhyde aromatique en milieu basique. Le mécanisme supposé de la réaction se déroule comme suit (Figure 37) :

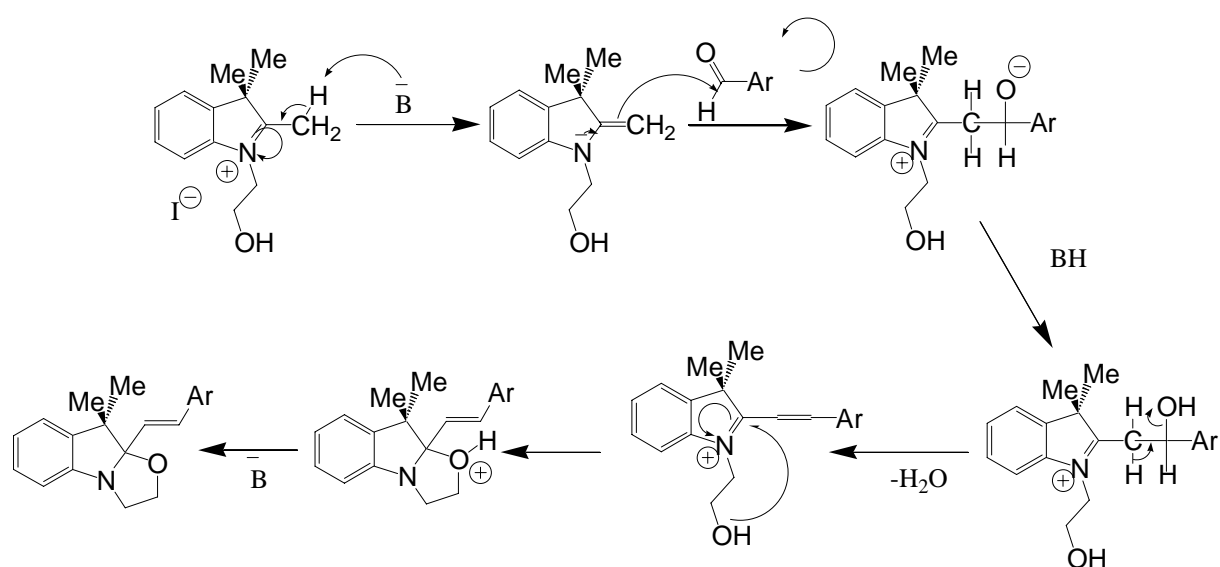


Figure 37 : Mécanisme de la réaction entre la base de Schiff et l'aldéhyde aromatique

Plusieurs observations expérimentales doivent être soulignées. La toute première d'entre elles concerne l'ajout de la base au milieu réactionnel. En effet, deux réactions sont ici en compétition dès le départ. D'un côté, on trouve la réaction acido-basique entre la base et le composé (3) qui aboutit à la formation de la base de Schiff (voie A). De l'autre côté, sous l'effet de la température, la fonction alcool du composé (3) devient suffisamment nucléophile pour réagir avec lui-même (voie B) (Figure 38). Il est donc possible de favoriser la voie A en réalisant un ajout lent de la base au milieu réactionnel. En effet, dès que la base de Schiff se

forme celle ci se trouve en présence d'un excès d'aldéhyde et donc réagit avec lui, déplaçant les équilibres vers la formation du composé désiré.

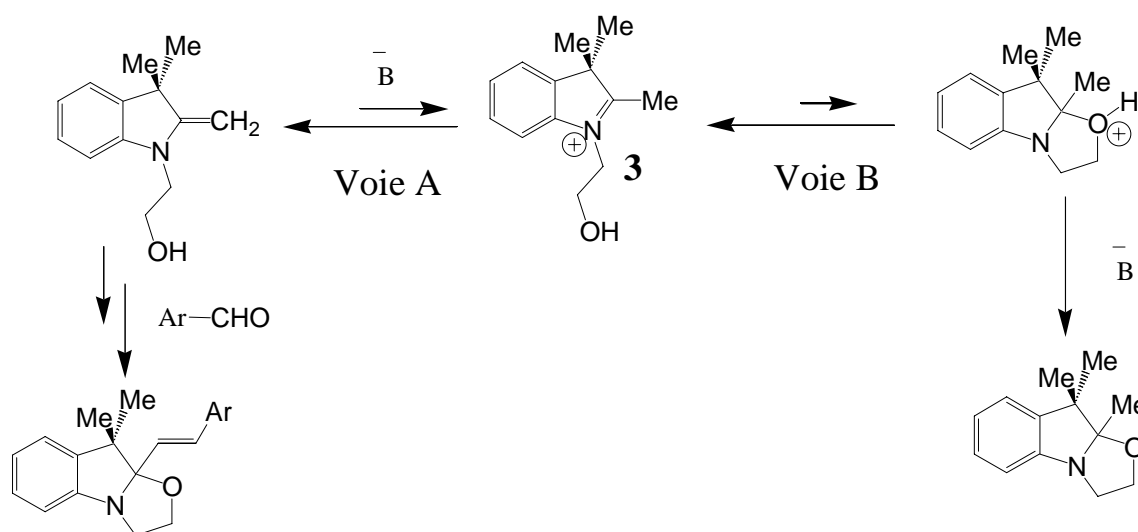


Figure 38 : Les deux types de chemins réactionnels que le composé (**3**) peut subir, la voie A quand l'ajout de la base au milieu réactionnel est lent, et la voie B quand la base est en excès.

Il est également très important de signaler que, durant cette réaction, seul l'isomère trans de la liaison éthylénique se forme. Il est donc inutile de réaliser une isomérisation à l'aide par exemple de diiode.

Le dernier point que nous voulons abordé sur cette méthode de préparation des indolino[2,1-b]oxazolidines, concerne l'obtention directe de la forme fermée seulement dans certain cas. Ainsi, lors de la présence d'un groupe donneur en para de l'aldéhyde aromatique, la réaction ne conduit pas à la forme fermée attendue, mais s'arrête à ce que nous nommerons par la suite la forme ouverte protonée. Ceci peut s'expliquer par le fait que le groupement donneur situé à l'extrémité du système π conjugué va, par effet mésomère, diminuer l'électrophilie du carbone en position 2. La fonction alcool n'est alors plus suffisamment nucléophile pour réagir. La solution à ce problème consiste à augmenter la nucléophilie de l'oxygène en passant d'un alcool à un alcoolate. Le mode opératoire consiste à dissoudre la forme ouverte protonée dans du dichlorométhane, puis ajouter un volume équivalent d'une solution de soude à 2.5M et laisser sous forte agitation jusqu'à l'obtention d'une décoloration totale du milieu réactionnel. On récupère ainsi la forme fermée dans la phase organique.

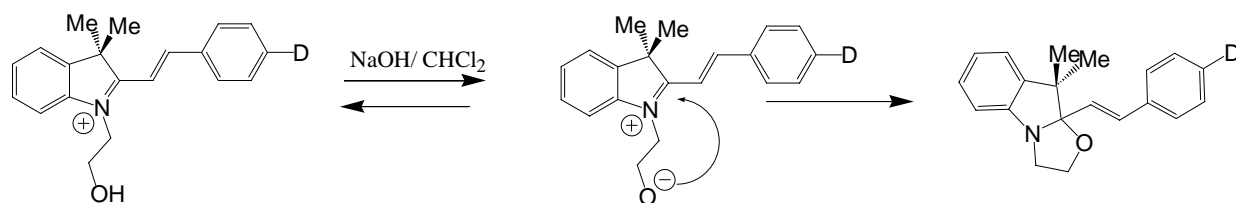


Figure 39 : Réaction acido-basique permettant la fermeture du cycle oxazolidine en présence de soude.

Sur la partie indolénine, de légères modifications, simples à réaliser, peuvent être effectuées ; elles doivent cependant être réalisées dès la préparation de l'indolénine de départ. Par exemple, la réalisation d'une réaction de Fischer, entre la 4-méthoxyphénylhydrazine et la 3-méthylbuta-2-one, conduit à l'insertion d'un groupe méthoxy en position 5 (tableau 7, réaction 1). Une autre possibilité consiste à prendre une autre cétone de départ comme par exemple la méthylcyclohexylcétone (tableau 7, réaction 2). D'autre part, la combinaison de ces deux possibilités conduit également à une nouvelle indolénine (tableau 7, réaction 3).

	<p>Réaction 1 (Rdt= 94%)</p>
	<p>Réaction 2 (Rdt= 94%)</p>
	<p>Réaction 3 (Rdt= 96%)</p>

Tableau 7 : Préparation d'indolénines modifiées par réaction de Fischer.

En suivant cette méthode générale de préparation à partir d'aldéhyde commerciaux et des indolénines **3**, **4**, **5**, et **6**, nous avons synthétisé un grand nombre de molécules simples (avec des rendements entre 50 et 80%) sur lesquelles nous avons fait varier un élément structural : soit le groupement donneur, soit le système π conjugué, ou encore la nature de l'indolénine (tableau 8).

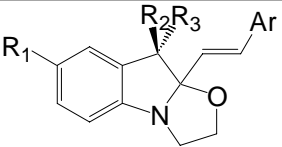
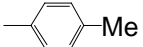
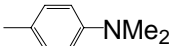
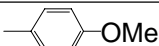
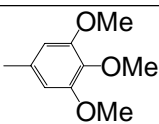
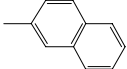
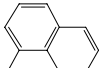

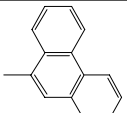
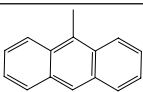
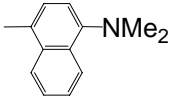

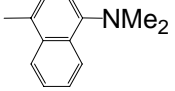
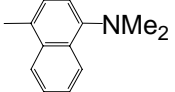
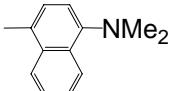
	R1	R2	R3	Ar
A1	H	Me	Me	
A2	H	Me	Me	
A3	H	Me	Me	
A4	H	Me	Me	
A5	H	Me	Me	
A6	H	Me	Me	
A7	H	Me	Me	
A8	H	Me	Me	
A9	H	Me	Me	
A10	H	Me	Me	
A11	OMe	Me	Me	
A12	OMe	Me	Me	
A13	H	-(CH ₂) ₅ -		
A14	OMe	-(CH ₂) ₅ -		

Tableau 8 : Formules des différents photochromes préparés au laboratoire (composés A1 à A14).

Nous avons vu dans le paragraphe 2.1.1, que l'optimisation des propriétés ONL coïncide souvent avec un allongement du système π conjugué, puisque l'extension de celui-ci, selon une direction, favorise potentiellement l'étendue du transfert de charge. Nous nous sommes attachés à la préparation de tels systèmes comportant bien évidemment, à l'une des deux extrémités une fonction aldéhyde nécessaire à la suite de la synthèse, et à l'autre extrémité un

groupement fortement donneur (diméthylamino). Notre choix s'est porté sur le motif *2-trans-styryl*thiophène.

Pour sa synthèse, nous avons proposé un chemin synthétique classique reposant sur une réaction de Wittig pour l'obtention de la chaîne insaturée étendue, et l'introduction en dernier de la fonction aldéhyde à l'aide du réactif de Vilsmeier-Hack (**Figure 40**).

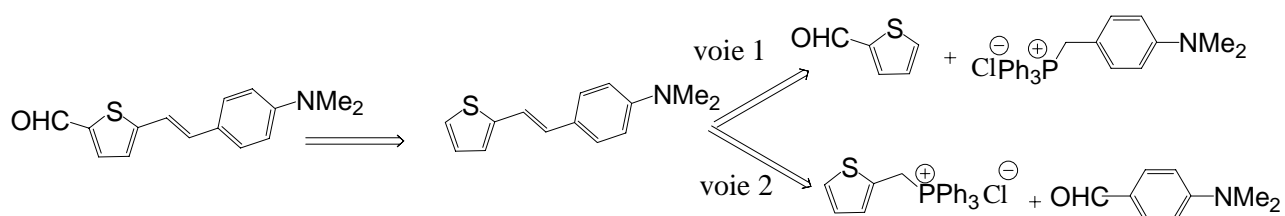


Figure 40 : Rétrosynthèse envisagée pour l'obtention du système π conjugué étendu.

Deux possibilités s'offrent à nous pour l'obtention du motif conjugué. La différence est basée sur la nature du partenaire benzylique lors de la première étape. Celle-ci possède son importance car nous n'avons pas réussi à obtenir les dérivés halogénés benzyliques nécessaires pour la voie 1 par les voies classiques. Leur trop grande réactivité a conduit à l'obtention de bruts de réaction difficilement traitables pour lesquels les analyses par RMN ont révélé la présence d'oligomères. La voie 2 a permis de lever cette difficulté, cependant l'obtention de l'ylure n'est pas immédiate et nécessite trois étapes intermédiaires (**Figure 41**) :

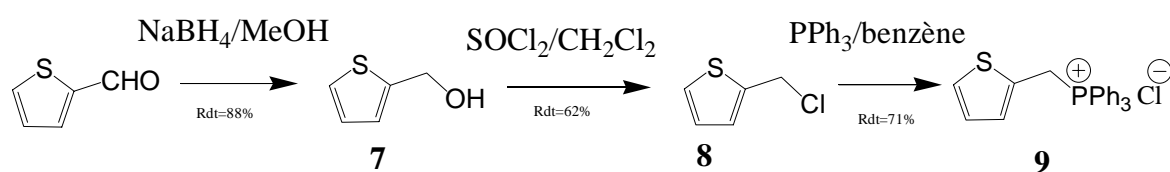


Figure 41 : Synthèse de l'ylure nécessaire à la préparation du motif conjugué.

Ces réactions se déroulent dans des conditions standards, et ne posent aucune difficulté. Leurs rendements élevés nous permettent d'obtenir le sel de phosphonium dans de très bonnes conditions et à l'échelle multigramme. La formation de la chaîne insaturée, quant à elle, ne nécessite aucune précaution particulière, cependant elle conduit à un mélange d'isomères *cis/trans*. Une isomérisation à l'aide de diode est donc nécessaire avant de réaliser la formylation (**Figure 42**).

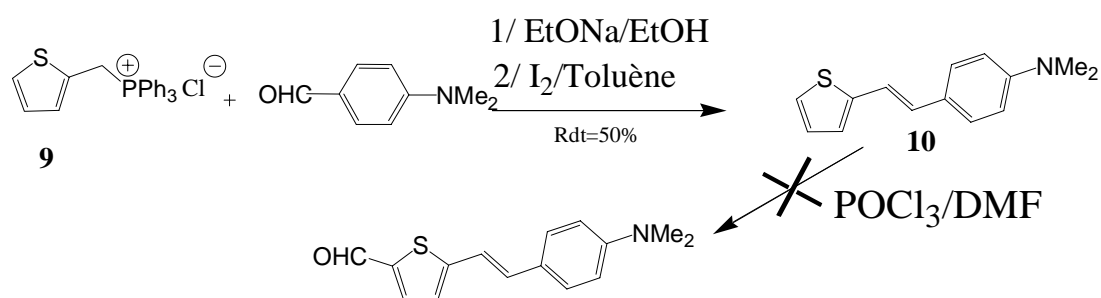


Figure 42 : Réaction de Wittig et formylation de la chaîne insaturée.

Malheureusement, la formylation du composé (**10**) ne se fait qu'avec un très faible rendement (<10%). En effet, le réactif de Vilsmeier-Hack semble attaquer principalement la liaison éthylénique au lieu du cycle thiophénique en position 5. Par contre, en l'absence de ce groupement donneur, le rendement obtenu pour la formylation est excellent (92% dans le cas du composé (**12**)) (Figure 44).

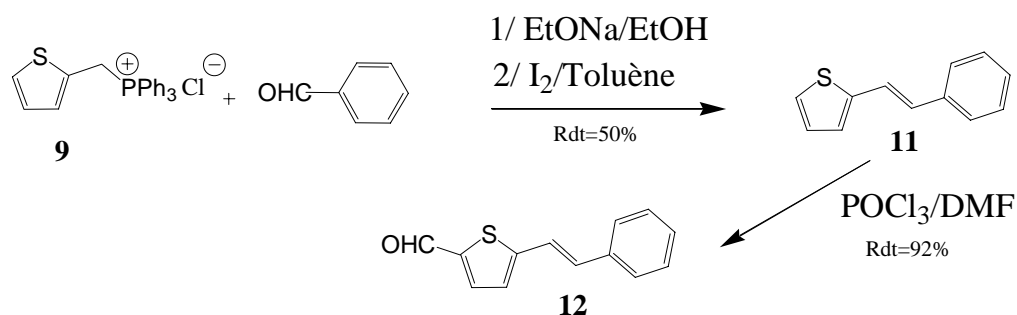


Figure 43 : Préparation du 5-trans-styryl-2-thiophène carboxaldéhyde

Nous avons levé cette difficulté en proposant une voie de synthèse légèrement différente dans laquelle le groupement amino est introduit en dernier. Pour cela, les différentes méthodes requièrent la présence d'un atome d'halogène^{106,107,108}. La rétrosynthèse envisagée est la suivante :

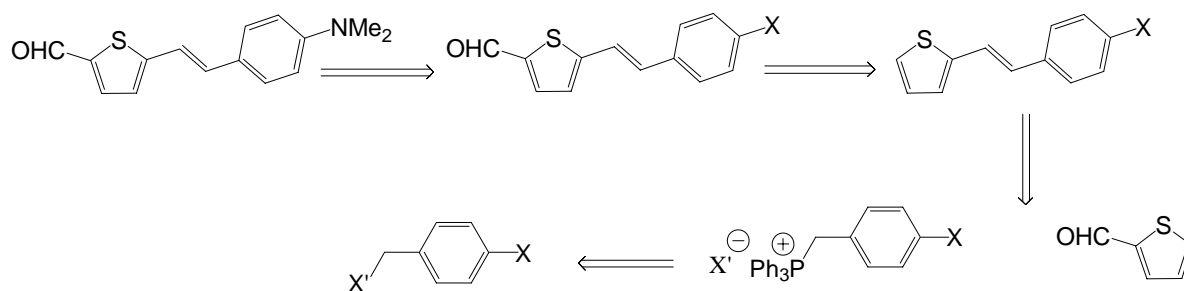


Figure 44 : Rétrosynthèse envisagée pour l'obtention du système π conjugué étendu comportant à son extrémité un groupement dialkylamino.

Pour cette synthèse, nous avons donc préparé une gamme de dérivés styréniques convenablement substitués comme mentionnés ci-dessous (Figure 45).

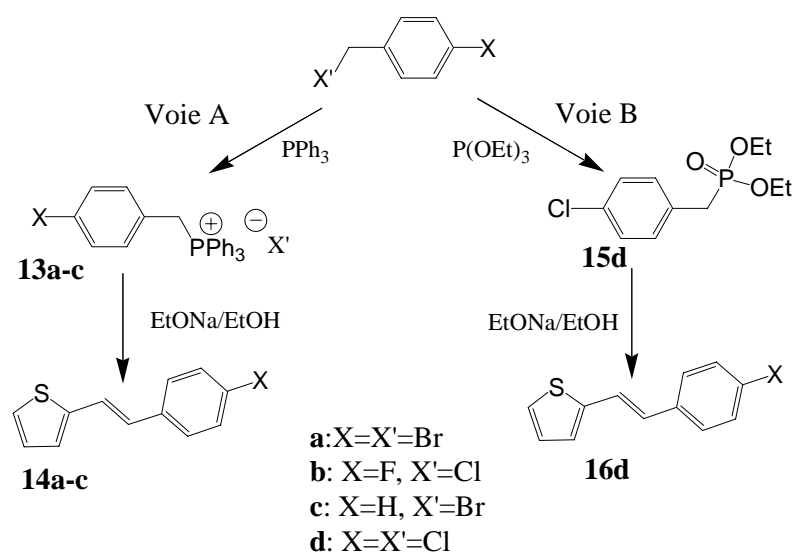


Figure 45 : Les deux types de réaction aboutissant à la formation de la liaison éthylénique, Voie 1: réaction de Wittig, Voie 2: Wittig-Horner testés ici pour divers composés halogénés.

Il est à noter que nous privilégions désormais les réactions de Wittig (voie A) au vu des rendements et coûts des réactions (tableau 9). En effet, il est très aisé de pallier l'obtention d'un mélange d'alcène cis/trans (issu de la réaction de Wittig) par une isomérisation quantitative à l'aide de diiode. Les modifications apportées par la réaction de Wittig-Horner (voie B, figure 42) ne sont donc pas utiles dans ce cas. Pour le prouver nous fournissons dans le tableau suivant les rendements de chaque étape pour les deux voies (la deuxième étape pour la voie A comprend bien évidemment l'isomérisation).

	a	b	c	d
Composé 13	95 %	73 %	97 %	-
Composé 14	69 %	52 %	50 %	-
Composé 15	-	-	-	76 %
Composé 16	-	-	-	42 %

Tableau 9 : Rendements des différentes réactions obtenus selon la nature de l'halogène.

Les différents composés styryliques (composés 14) ont ensuite été formylés, puis la fonction aldéhyde a été masquée sous forme d'acétal (composé 18), pour prévenir toute réaction

parasite ultérieure avec le réactif aminé. En effet, une réaction de couplage en présence de Palladium et d'un ligand phosphoré a permis l'introduction d'un groupement amino (**Figure 46**). Les conditions réactionnelles permettant de faire varier la nature de l'amine secondaire utilisée, nous avons opté pour l'emploi de la diéthylamine (liquide) qui est plus aisée à manipuler que la diméthylamine (gaz).

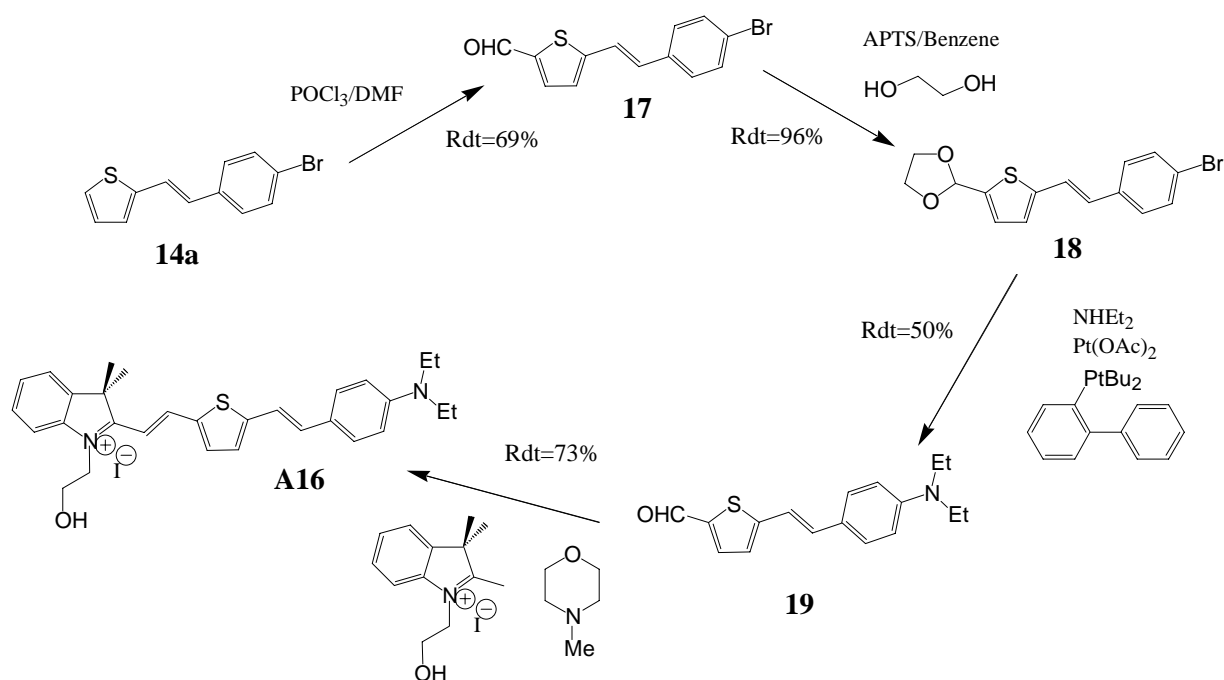


Figure 46 : Synthèse de la longue chaîne insaturée comportant un groupement dialkylamino.

Une fois ces aldéhydes préparés, nous avons réalisé la réaction de condensation avec 1-(2-Hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium dans des conditions standards afin d'obtenir les photochromes à système π conjugué étendu (tableau 10).

	R1	R2	R3	Ar
A15	H	Me	Me	
A16	H	Me	Me	

Tableau 10 : Photochromes préparés présentant un système π conjugué étendu.

Nous avons vu que nous avons préparé en suivant cette méthodologie un grand nombre de composés. Cependant, si nous avons réussi à faire varier dans une large mesure le groupement donneur et le système π conjugué, les modifications apportées sur le groupement accepteur, l'indolénine, sont ici minimes et n'influencent que très peu ses propriétés électroniques. Pour pousser plus loin les modifications structurales et surtout les propriétés électroniques du groupement accepteur généré suite à la dissociation photo-induite du cycle oxazolidine, il faut développer d'autres systèmes photochromiques sur le modèle des indolino[2,1-b]oxazolidines. La substitution du carbone gem-diméthyle par un hétéroatome devrait apporter des modifications importantes des propriétés électroniques du groupement accepteur photo-induit, mais aussi, augmenter la stabilisation de la forme ouverte de ces composés. Pour preuve, nous pouvons donner les constantes de vitesse de refermeture des composés spiropyranes où une telle substitution a été effectuée (tableau 11). Nous pouvons voir que la vitesse de refermeture chute et donc, plus la forme ouverte est stable, lorsque l'électronégativité de l'hétéroatome augmente¹⁰⁹.

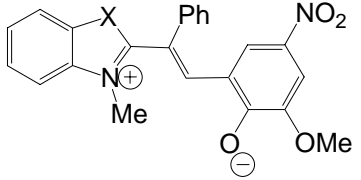
	K (s ⁻¹)
X=C(CH₃)₂	242
X=S	6.4
X=O	3.3

Tableau 11 : Constante de vitesse de la transformation de la forme ouverte en forme fermée dans le toluène à 25°C.

2. Méthode de préparation des benzimidazo[2,3-b]oxazolidines

La première substitution que nous nous sommes proposés de réaliser est le remplacement du gem-diméthyle par un azote substitué par un méthyle. Cette substitution va apporter une meilleure délocalisation de la charge positive sur le cycle à 5 chaînons que dans le cas des dérivés carbonés. Pour illustrer ces propos, nous montrons dans la figure ci-dessous, les principales formules limites pour chaque type de composé.

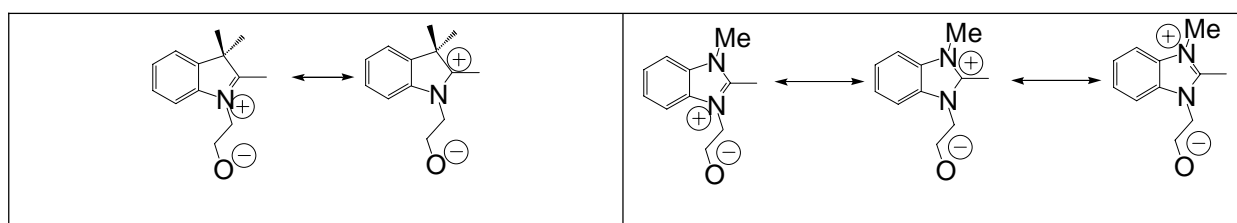


Figure 47 : Principales formules limites de l'indolénine, et du benzimidazole.

Le remplacement de l'indolénine par le benzimidazole présente également l'avantage de rendre beaucoup plus colinéaire les moments dipolaires de la forme fermée et de la forme ouverte¹¹⁰. Ceci va nous permettre de conserver l'organisation macroscopique des chromophores lors de la transformation photochromique. Une amélioration de la colinéarité entre l'axe moléculaire et le moment dipolaire par rapport aux séries précédentes, nous permet également d'espérer une augmentation de la réponse ONL de cette famille de chromophores.

2.1. Les systèmes à pont éthylénique

Etant donné que le système π conjugué des systèmes envisagés à pont éthylénique est équivalent à celui de la série précédente, nous pouvons supposer que ces molécules, dites de deuxième génération, présenteront elles aussi une large bande d'absorption dans le domaine UV/Visible.

La rétrosynthèse que nous avons proposée dans un premier temps est du même type que celle développée pour les molécules de première génération (Figure 48) :

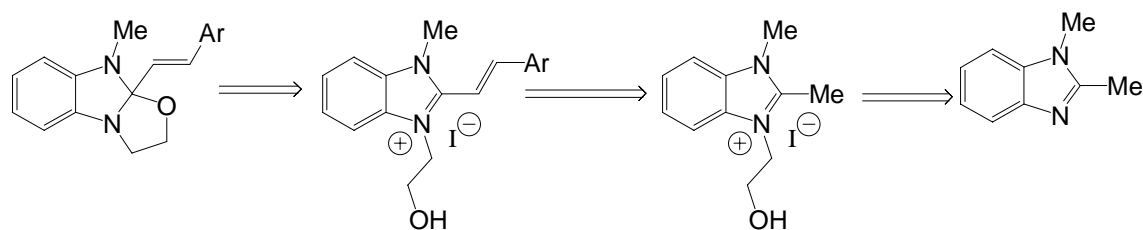


Figure 48 : Rétrosynthèse envisagée pour l'obtention des composés de deuxième génération à pont éthylénique.

Les premières étapes de cette synthèse sont consacrées à l'obtention du sel de benzimidazolium, composés (**21**) (Figure 49). Il s'agit dans un premier temps d'effectuer la méthylation du 2-méthylbenzimidazole à l'aide de diméthylsulfate en milieu basique. Cette réaction ne présente aucune difficulté ; seule une attention particulière doit être portée à l'ajout par petite fraction des réactifs de façon alternative. En effet, à pH trop élevé, le diméthylsulfate va être décomposé par la soude et conduire à une chute des rendements.

La seconde étape est une substitution nucléophile du 2-iodoéthanol par le 1,2-diméthylbenzimidazole dans des conditions expérimentales identiques à celles employées pour les dérivés de l'indolénine.

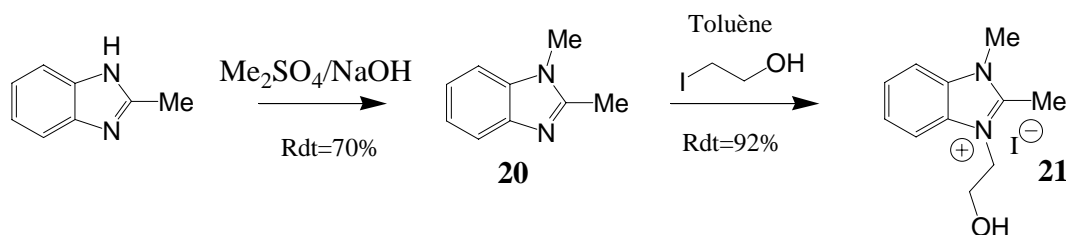


Figure 49: synthèse des sels de benzimidazolium.

La présence d'un second atome d'azote sur l'hétérocycle modifie beaucoup la réactivité des protons portés par le groupement méthyle en position 2. En effet, dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'obtention des composés de première génération, aucune réactivité n'a été observée vis-à-vis des aldéhydes aromatiques. L'emploi de système plus basique que la N-méthylmorpholine, tel que l'éponge à proton (DBU), n'a fournit aucune amélioration. L'utilisation d'une base encore plus forte directement sur le composé (**21**) ne peut être envisagée sans une protection préalable de la fonction alcool, puis sa déprotection en fin de réaction.

Cependant, le succès d'une telle démarche n'étant pas garanti, nous avons préféré mettre au point une autre méthodologie de synthèse où la chaîne 2-hydroxyéthyl n'est

introduite qu'en dernier, afin d'éviter les réactions secondaires. La synthèse de ces composés dits de deuxième génération se décompose en trois étapes principales : élaboration du squelette principal, insertion de la chaîne latérale et fermeture du cycle oxazolidine (Figure 50).

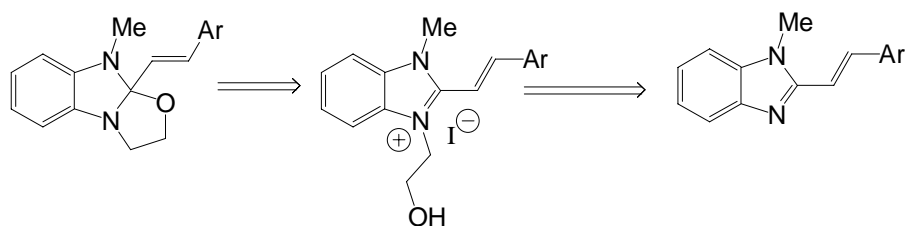


Figure 50 : Deuxième retrosynthèse envisagée pour les composés de seconde génération.

2.1.1. Les méthodes de préparations de dérivés 2-styrylbenzimidazole connues

La préparation des dérivés 2-styrylbenzimidazole est décrite dans la littérature suivant trois méthodes générales^{111,112,113} (Figure 51) :

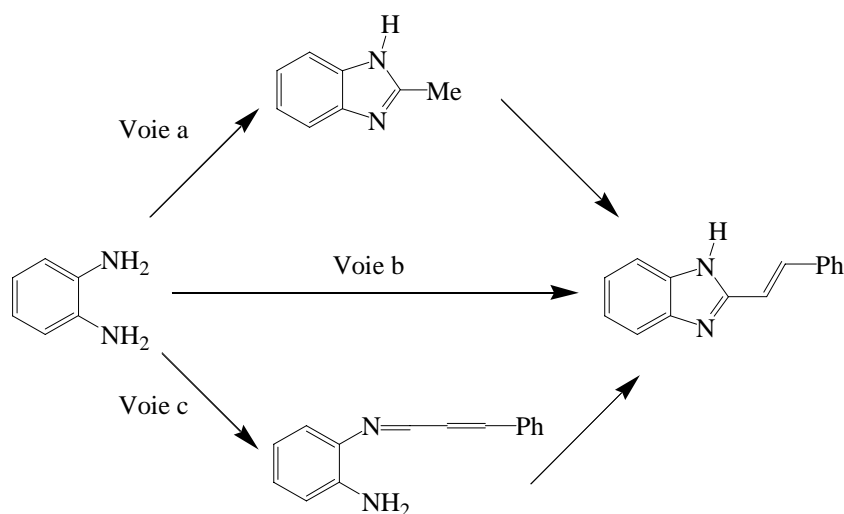


Figure 51 : Préparation des dérivés 2-styrylbenzimidazole.

La réaction entre le 2-méthylbenzimidazole et un aldéhyde aromatique en condition acide (voie a) n'aboutit ici qu'à des bruts réactionnels inexploitable (présence de nombreux sous-produits). Les voies b et c font intervenir respectivement un acide et un aldéhyde α - β -éthylénique portant en β un noyau aromatique. Ces réactifs sont, dans la plupart des cas, difficilement accessibles et un travail important de synthèse doit être effectué afin de pouvoir apporter des variations structurales au niveau du système π conjugué et du groupement

donneur. La synthèse d'une famille de composés selon ces deux voies n'est donc pas envisageable.

Une exception tout de même, étant donné que le chlorure d'acide trans-cinnamique est un composé commercial, l'utilisation de la voie b nous permet, dans ce cas là, d'obtenir rapidement à notre premier composé de la série B : **B1**. De plus le chlorure d'acide présente une réactivité plus importante que l'acide équivalent. La réaction de condensation avec l'*o*-phénylène diamine s'effectue alors avec de meilleurs rendements. Plusieurs conditions opératoires ont été testées pour réaliser la condensation, les meilleurs rendements (51%) étant obtenus en conduisant la réaction dans l'éthylène glycol¹¹⁴, en présence d'une quantité catalytique d'acide chlorhydrique. Puisque la réaction conserve la géométrie de la double liaison, la suite de l'élaboration de **B1** comparable à celle mise en oeuvre pour l'obtention des molécules de première génération (Figure 52) : à savoir la N-méthylation, et l'insertion de la chaîne latérale

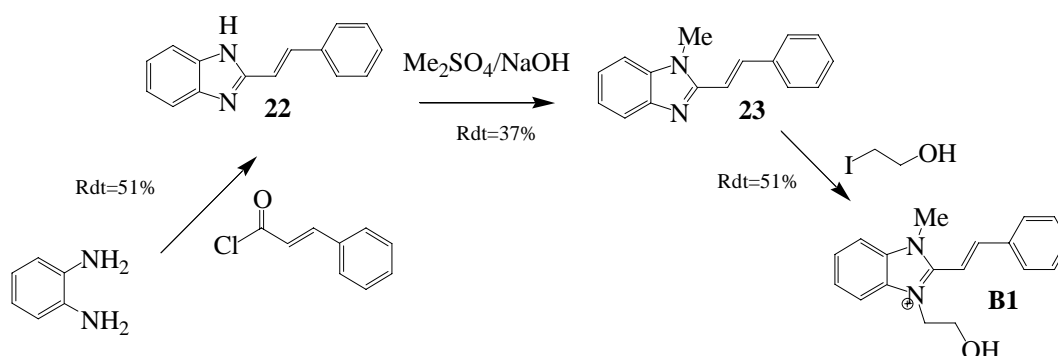
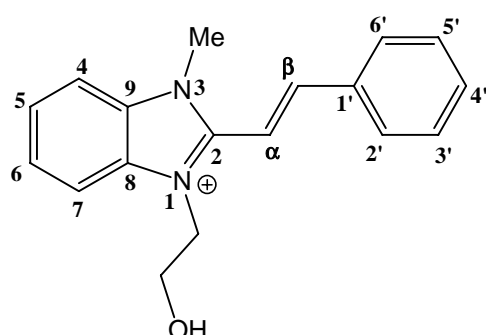


Figure 52 : Synthèse du composé B1.

Pour l'étape de N-méthylation, plusieurs possibilités se sont offertes à nous (iodure de méthyle,...). Nous avons préféré opter pour une méthode plus communément employée pour les dérivés du benzimidazole et les indoles, à savoir, le diméthylsulfate dans le méthanol. Dans ces conditions, la réaction ne s'effectue qu'avec un rendement modeste (rendement 37.5%), mais le taux de conversion est grand. L'absence de sous-produits dans le brut réactionnel nous permet de qualifier cette réaction de propre.

Cette anomalie peut s'expliquer par la mise en cause d'une gêne stérique entre le groupe méthyle et un proton éthylénique, qui provoquerait une torsion au niveau de la double liaison et donc une chute de la conjugaison le long de la chaîne. Cette hypothèse est

confirmée par des calculs d'optimisation de géométrie en mécanique moléculaire que nous avons réalisé à l'aide de Chem3D Pro, avec une base MM2 (tableau 12)



C(8)-N(1)-C(2)-N(3)	-2.7°
C(8)-N(1)-C(2)-C(α)	0.0°
N(1)-C(2)-C(α)-C(β)	-157.7°
C(2)-C(α)-C(β)-C(1')	179.1°
C(α)-C(β)-C(1')-C(2')	-16.8°
C(1')-C(2')-C(3')-C(4')	0.6°

Tableau 12 : Valeurs des différents angles de torsion résultant de l'optimisation de la géométrie de B1 par Chem3D avec une base MM2.

Par la suite, nous avons voulu vérifier que la présence d'un groupement donneur, et donc l'existence d'un système push-pull, ne favorise pas la planéité de la molécule et améliore, ainsi, le transfert de charge. Nous avons donc préparé des composés de seconde génération pouvant être perçu comme des analogues de composés de première génération c'est à dire possédant le même système π conjugué et le même groupement donneur.

Malheureusement, nous avons vu que la méthode synthétique utilisée pour B1 n'est pas généralisable à l'ensemble de la série. En effet, les chlorures d'acides cinnamiques, correctement substitués pour réaliser ces systèmes push-pull, ne sont pas facilement accessibles. De plus les conditions fortement acides que l'on emploie risque de poser des problèmes par exemple lors de la présence de groupement donneur. Nous avons donc préféré explorer d'autres possibilités.

2.1.2. Les méthodes de préparation de dérivés 2-styrylbenzimidazole développées

Ainsi, une nouvelle approche synthétique a été mise en œuvre reposant sur une réaction de Wittig afin d'utiliser les aldéhydes employés pour la première génération. L'enchaînement réactionnel employé est similaire à celui utilisé lors de la préparation de **B1** : soit la formation du squelette principale puis N-méthylation.(Figure 53) suivi de l'insertion de la chaîne latérale. Cette méthodologie sera appelée voie A.

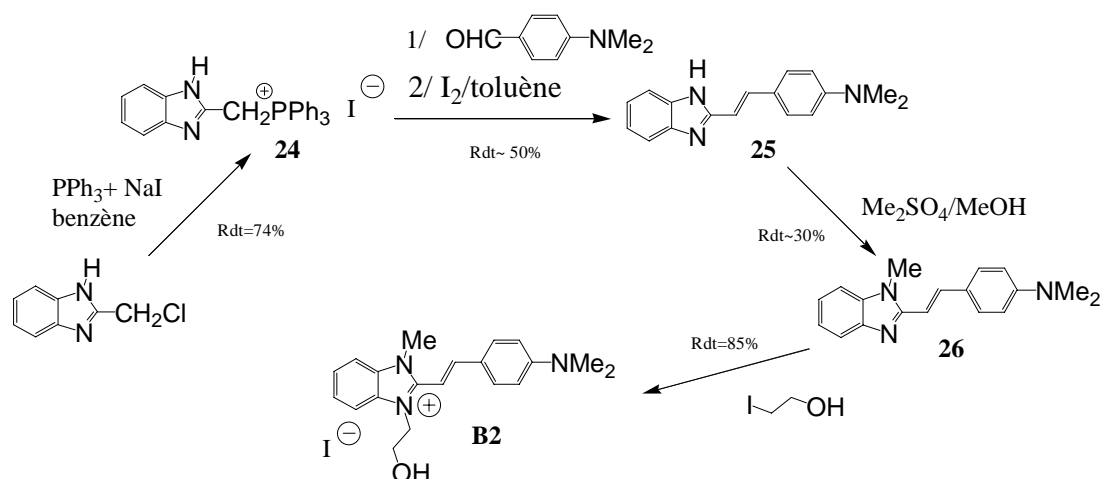


Figure 53 : Méthode de préparation des composés de deuxième génération selon la voie A.

Si la synthèse de l'ylure ne pose aucune difficulté, en revanche, la N-méthylation apparaît comme l'étape limitante de la synthèse.

Nous avons pensé qu'en introduisant directement le groupe méthyle dès le début de la synthèse, nous pourrions contourner cette difficulté, et ainsi, améliorer le rendement global de la préparation des composés de seconde génération. L'enchaînement réactionnel que nous appellerons voie B est le suivant (Figure 54)

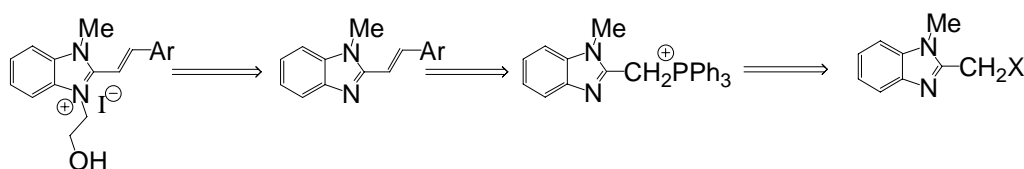


Figure 54 : Méthode de préparation des composés de deuxième génération selon la voie B.

Toutes les tentatives de méthylation du 2-chlorométhylbenzimidazole qui est un composé commercial, se sont révélées infructueuses. Il semblerait que, dans des conditions basiques trop fortes le 2-chlorométhylbenzimidazole réagisse sur lui-même pour former un composé polycyclique¹¹⁵ (Figure 55).

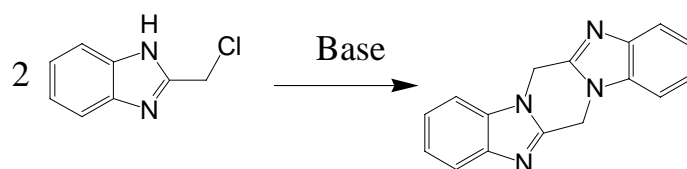


Figure 55 : Formation du dibenzamido-(1,2a1',2'-d)-piperazine à partir du 2-chlorométhylbenzimidazole en milieu fortement basique.

La solution à ce problème consiste à synthétiser directement le 2-chlorométhyl-1-méthylbenzimidazole par condensation entre la N-méthyl-1,2-phénylène diamine et l'acide 2-chloroacétique, (Figure 56).

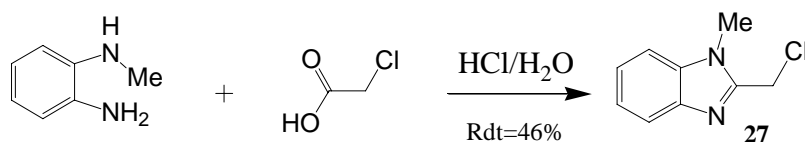


Figure 56 : préparation directe du 2-chlorométhylbenzimidazole par condensation entre l'o-phénylène diamine et l'acide 2-chloroacétique.

Une fois préparé le sel de phosphonium (**28**), la réaction de Wittig se déroule dans les mêmes conditions que précédemment. Par contre, la purification du brut réactionnel est plus aisée dans ce cas là, car le temps de rétention du 2-(4'-diméthylaminostyryl)benzimidazole et celui de l'oxyde de triphénylphosphine sont proches dans les conditions de polarité où l'on se place pour réaliser la chromatographie sur silice. L'introduction du groupe méthyle produit une chute de la polarité et la différence entre les temps de rétention des deux composés devenant alors plus grande, la séparation s'effectue d'autant plus aisément. Deuxièmement, le changement structural apporté au sel de phosphonium a d'autres conséquences plus avantageuses. Contrairement à ce qui se déroule avec la voie A, à la suite de la réaction de Wittig, nous n'obtenons pas un mélange d'isomères cis/trans. L'obtention du seul isomère trans en fin de séquence réactionnelle n'est donc plus assurée par une isomérisation cis/trans en présence de diiode (Figure 57).

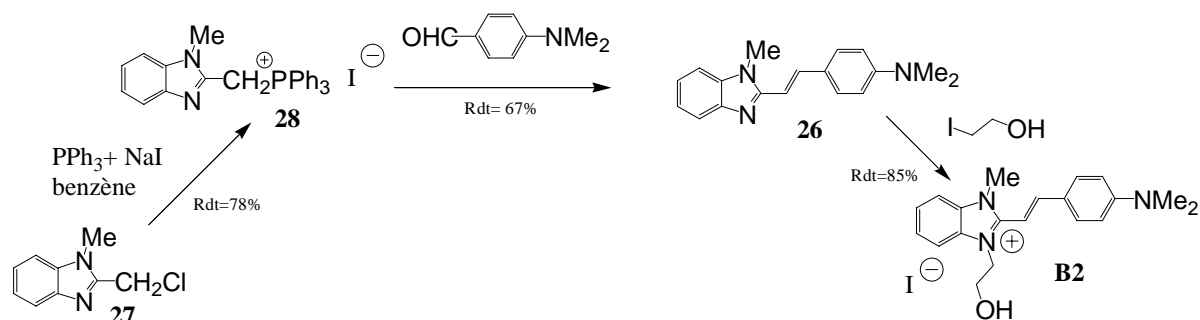


Figure 57 : Méthode de préparation des composés de deuxième génération selon la voie B.

Par la suite, seule la voie B sera employée pour la suite des synthèses des composés de seconde génération car cette dernière donne un bien meilleur rendement global : on obtient 8.5% pour la voie A et 20% pour la voie B.

Le fait de n'obtenir que l'isomère trans lors de la présence du méthyle sur le benzimidazole, semble sous-entendre l'existence d'une gêne stérique importante entre celui-ci et un proton éthylénique. Celle-ci a été confirmée par la réalisation de calculs d'optimisation de géométrie réalisée avec une méthode semi-empirique MM2/AM1 (tableau 13).

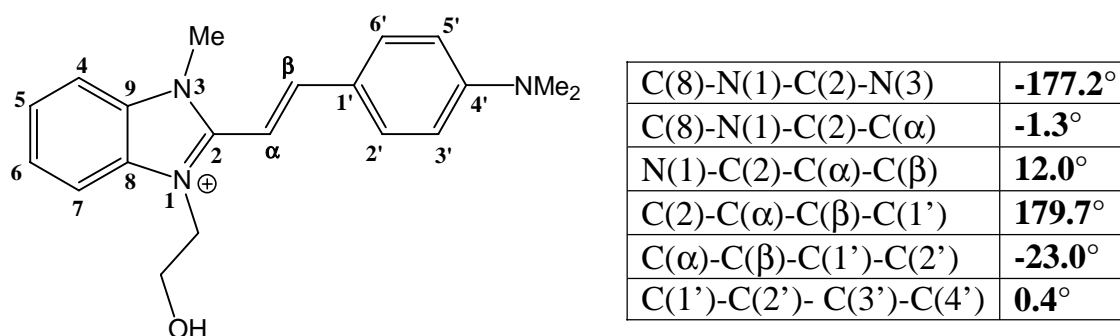


Tableau 13 : Valeurs des différents angles de torsion résultant de l'optimisation de la géométrie de B1 par Chem3D avec une base MM2/AM1.

Enfin, pour former le cycle oxazolidine pour l'ensemble des composés de la série B, nous n'utilisons plus le mélange biphasique composé de dichlorométhane et d'une solution aqueuse de soude à 2.5M. Il semblerait que dans ce cas là, l'ion hydroxyde, à forte concentration, soit suffisamment nucléophile pour attaquer le carbone en position 2. Nous avons utilisé une base moins ou peu nucléophile : l'hydruire de sodium. L'utilisation de cette méthodologie générale nous a conduit à la synthèse de deux nouveaux composés où la partie aromatique est soit un phényle (**B2**), soit un naphthyle (**B10**)

2.2. Les systèmes à pont acétylénique

La gêne stérique évoquée dans les composés à pont éthylénique est susceptible d'amoinrir le recouvrement orbitalaire entre les deux parties du chromophore. Afin de supprimer celle-ci, nous avons remplacé la liaison éthylénique par une triple liaison carbone-carbone.

La préparation de ces composés de troisième génération, comme celle des générations précédentes, peut être divisée en trois étapes indépendantes : formation du squelette principal, insertion de la chaîne latérale puis fermeture du cycle oxazolidine (Figure 58) les deux dernières étapes seront communes à tous les composés.

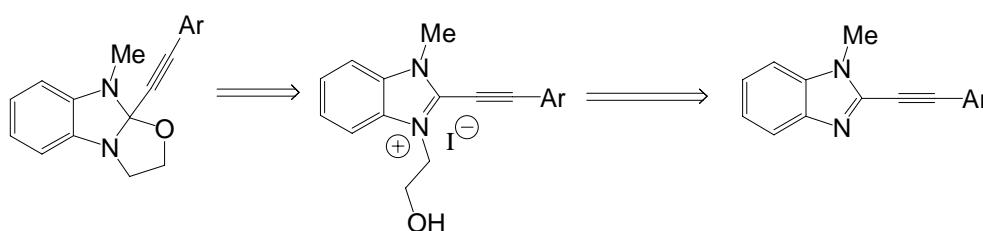


Figure 58 : Rétrosynthèse envisagée pour les composés de troisième génération

2.2.1. Les méthodes de préparation existantes de dérivés de troisième génération

Dans le cas où la partie aromatique est un simple phényle non substitué, la formation du système insaturé a déjà été décrite par P.K. Dubey et al¹¹⁶. Elle repose sur la condensation entre l'*o*-phénylène diamine et l'acide phénylpropioïque en milieu acide (HCl). L'obtention de ce système n'est pourtant pas directe et nécessite une étape intermédiaire. Lors de la condensation, un chlore vient se greffer sur la triple liaison. Une déshalogénéation en milieu fortement basique doit être effectuée afin de régénérer la triple liaison du réactif de départ (Figure 59).

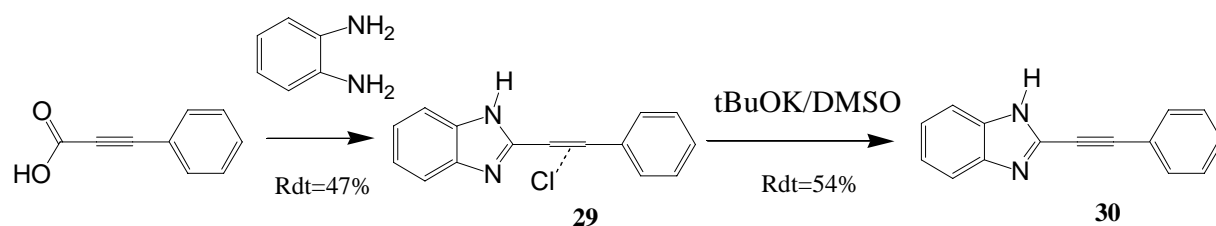


Figure 59 : Synthèse du squelette carbonée pour le composé de troisième génération B'1

La suite de la préparation de ce composé, qu'on appellera **B'1** par analogie avec le composé de seconde génération **B1**, est constituée de la N-méthylation et de l'insertion de la chaîne latérale dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles employées pour la seconde génération (**Figure 60**). Cependant, il est à noter que le rendement de la méthylation à l'aide du diméthylsulfate en milieu basique est supérieur : il passe de 37% pour **B1** à 78% pour **B'1**. Ceci tend à prouver que la gêne stérique que nous évoquions dans le paragraphe précédent n'est plus présente pour ce composé.

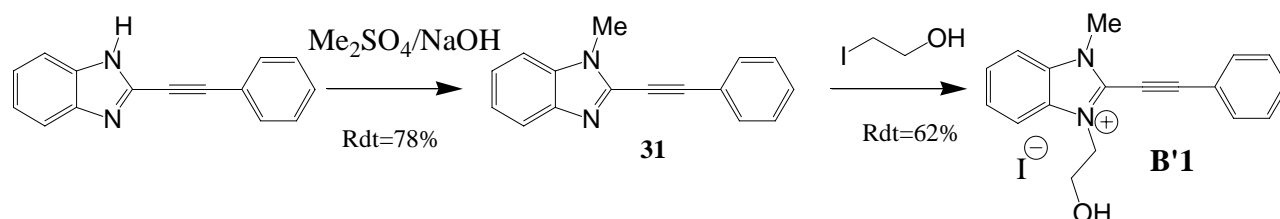


Figure 60 : Suite de la synthèse de **B'1** jusqu'à l'obtention de la forme ouverte protonée.

2.2.2. Les méthodes développées pour la préparation de dérivés de troisième génération

Cependant comme dans le cas de **B1**, cette méthode n'est pas généralisable à l'ensemble de la série. Outre les difficultés à préparer les réactifs, il n'est pas évident qu'ils ne se dégradent pas en milieu aussi acide. Le développement d'une autre méthode de préparation plus douce est donc nécessaire. Par la suite, nous prendrons comme exemple la préparation du composé appelé **B'2**, par analogie avec les séries précédentes, dont la partie aromatique est un phényle substitué par un groupement dialkylamino. La synthèse que nous avons envisagée pour la création de son squelette carboné, repose sur un couplage de Sonogashira. Celui-ci peut être effectué selon deux possibilités (**Figure 61**) : soit la triple liaison est portée par le benzimidazole et l'halogène par le dérivé anilline ; ou vice versa.

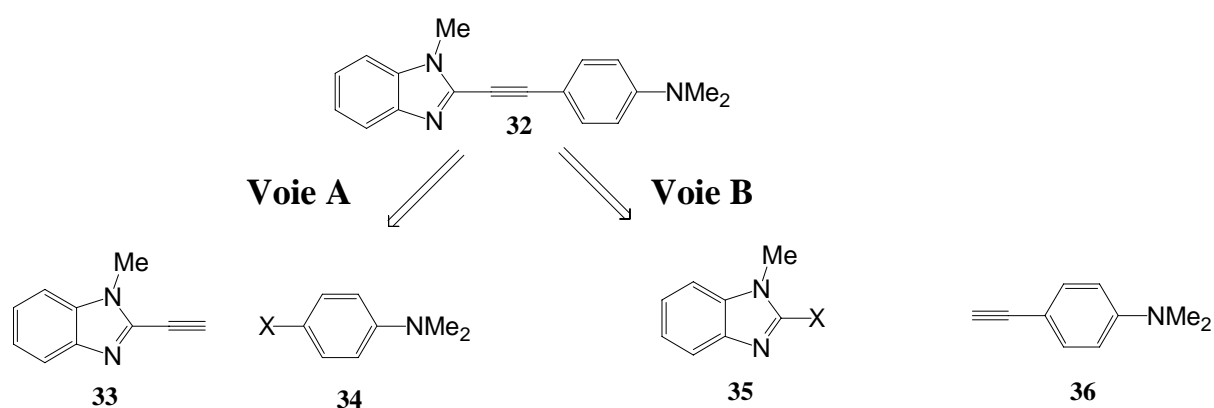


Figure 61 : Les deux voies possibles d'obtention pour l'élaboration du squelette carboné.

Les deux voies présentent l'une comme l'autre des avantages, cependant en raison de l'accessibilité plus rapide aux réactifs, nous nous sommes dans un premier temps intéressés à la voie A.

2.2.2.1. La voie A

La synthèse du 2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole (composé 33) ayant déjà été publiée¹¹⁷, il nous a semblé que cette voie était la plus encourageante.

La synthèse de ce dernier se déroule comme suit (Figure 62) :

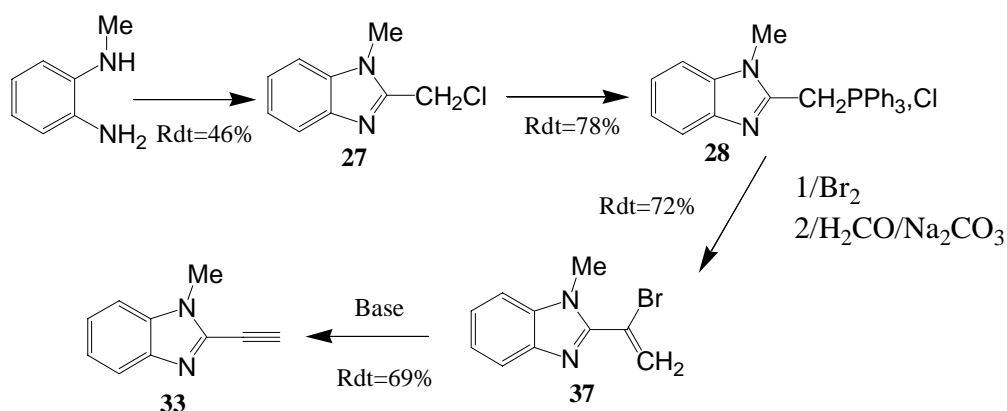


Figure 62 : Synthèse du 2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole

Les rendements donnés par les auteurs n'étant pas très élevés (entre 38 et 45% pour la dernière étape), nous avons voulu améliorer ces derniers en utilisant une autre base.

Base employée	Conditions expérimentales	Rendement
tBuOK	DMSO/température ambiante	dégradation
EtONa	Ethanol/ à froid (0°C)	dégradation
NaOH calcinée	THF/ entre 10-15°C	69%

Tableau 14 : Résultats des divers essais réalisés pour la déshalogénéation en fonction des conditions et de la base employée.

Seule la base préconisée par les auteurs (soude calcinée) produit le résultat escompté. Par contre, il est très important de souligner que cette réaction doit être absolument réalisée en milieu anhydre. Pour cela, la soude est passée pendant au moins trois heures au four à 450°C et employée juste après. C'est donc une réaction plutôt délicate nécessitant une certaine rigueur.

En parallèle, des essais ont été réalisés pour obtenir l'intermédiaire (33) selon une autre voie de préparation. D'après nos synthèses précédentes, nous savions que la N-méthyl-1,2-phénylène diamine réagit avec des acides insaturés pour conduire à la formation du cycle benzimidazole. Nous avons essayé de réaliser la condensation directe entre l'o-phénylène diamine et l'acide propiolique (Figure 63).

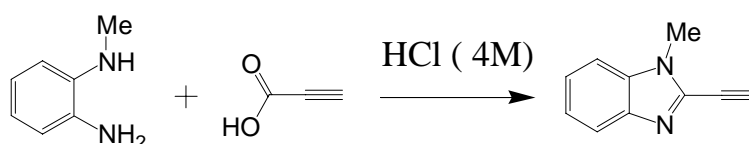


Figure 63 : Synthèse directe du 2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole.

La réaction dans les conditions de Phillips (HCl 4M) ne conduit pas au résultat attendu, même en adoucissant les conditions expérimentales. En effet, des études ont montré que la réaction de condensation entre la o-phénylène diamine et les acides α - β -insaturés ne forme le cycle benzimidazole, que lorsque la position β est encombrée¹¹⁸. Nous n'avons donc pas poursuivi dans cette voie, et le composé (33) a été préparé à l'échelle du multigramme par la méthode de Zubenko et Coll.

Le deuxième intermédiaire nécessaire au couplage de Sonogashira (composé (34)), quant à lui, est facilement réalisable. Etant donné que tous les dérivés halogénés de l'aniline sont commerciaux, nous avons dû dans un premier temps choisir la nature de l'halogène. Il est connu que lors des couplages au palladium, tel que le couplage de Suzuki ou celui de Sonogashira^{119,120}, les dérivés iodés sont les composés présentant les meilleurs rendements. Nous avons donc débuté en employant la p-iodoaniline comme réactif de départ. Son alkylation est relativement aisée et peut être réalisée à l'aide de divers réactifs. D'autre part, nous voulions tester plusieurs conditions opératoires afin d'obtenir les meilleurs rendements et surtout la réaction la plus propre possible. Si on ne tient pas compte du réactif de départ non consommé, il est possible de former le mono et le dialkyl. Ce dernier est en principe le plus facile à former à cause des effets mésomères (Figure 64).

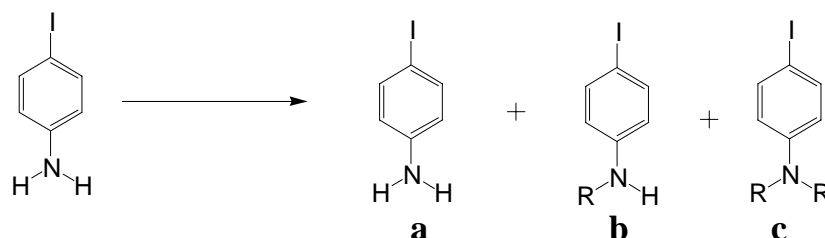


Figure 64 : Produits possibles de la réaction d'alkylation de la iodoaniline: les produit non (a), mono (b) et disubstitué (c).

La méthylation à l'aide de réactifs classiques comme le diméthylsulfate, l'iodométhane, ou encore, par réaction avec du formaldéhyde suivi d'une réduction, ne donnent que des résultats mitigés. Le produit de la dialkylation est bien présent dans le milieu réactionnel, mais on note également, dans des proportions non négligeables, la présence du réactif de départ et du produit résultant de la monosubstitution. Or, les amines ont tendance à s'étaler sur les colonnes chromatographiques, il a donc été très difficile de réaliser la séparation parfaite des différents composés surtout lorsqu'on travaille à l'échelle multigramme. Une solution à ce problème consiste à utiliser une réaction beaucoup plus propre. Dès lors, l'emploi d'une réaction de type SN2 entre la iodoaniline et un alcane halogéné semble être la meilleure solution. En effet, il est connu que la dialkylation est plus favorisée que la monosubstitution dans ces réactions. Pour réaliser ce type de réaction, nous devons nous placer dans des conditions polaires et fournir une activation thermique importante. L'emploi d'alcane halogéné, moins volatil que le iodométhane, est donc nécessaire.

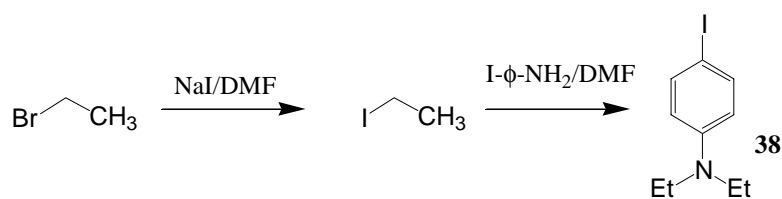


Figure 65 : Dialkylation de la iodoaniline à l'aide de bromoéthane en présence de iodure de potassium.

Nous avons effectué cette réaction avec le bromoéthane dans le DMF, en présence d'un équivalent de iodure de sodium, afin de générer in situ, par échange d'halogène, l'iodoéthane qui est beaucoup plus réactif que son homologue bromé. La réaction donne quasiment exclusivement le composé diéthyl avec un rendement de 75% et de très faible trace de composés monosubstitués.

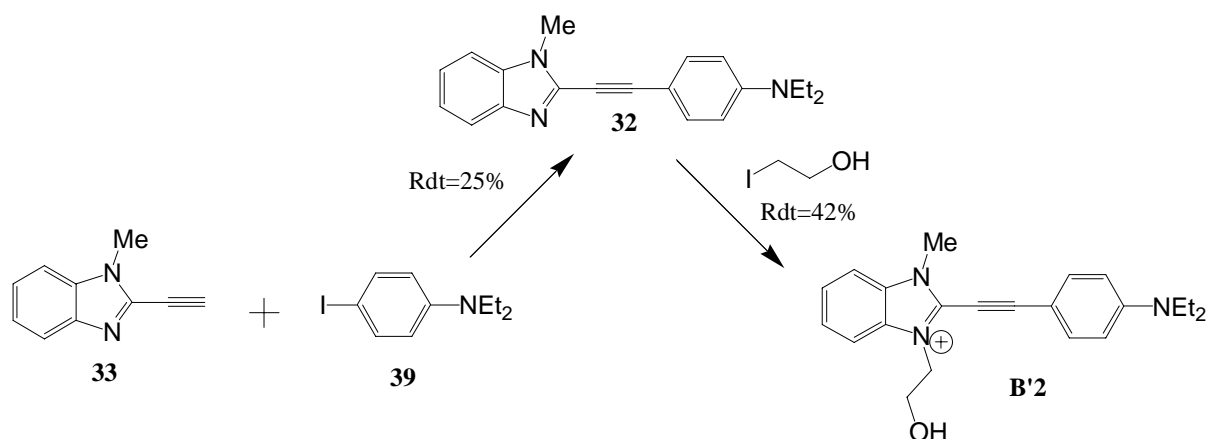


Figure 66 : Synthèse du composé B'2 selon la voie A.

Une fois les synthons préparés, nous avons dû mettre au point les conditions optimales de couplage. Nous avons fait varier plusieurs paramètres: le catalyseur, le solvant, la stœchiométrie et le temps de réaction. Les meilleures conditions que nous ayons obtenues sont : l'emploi de Pd(PPh₃)Cl₂ (15% mol.) comme catalyseur, la présence d'une quantité catalytique de CuI (50% mol.) et l'acétonitrile comme solvant, avec un temps de réaction de 18 heures à température ambiante. Ces différents efforts n'ont permis toutefois l'obtention de la molécule cible avant quaternisation qu'avec un rendement modeste de 25%. Etant donné qu'une augmentation de la charge conduit à une diminution du rendement, nous n'avons pas envisagé la préparation de **B'2** selon cette voie à l'échelle multigrammes.

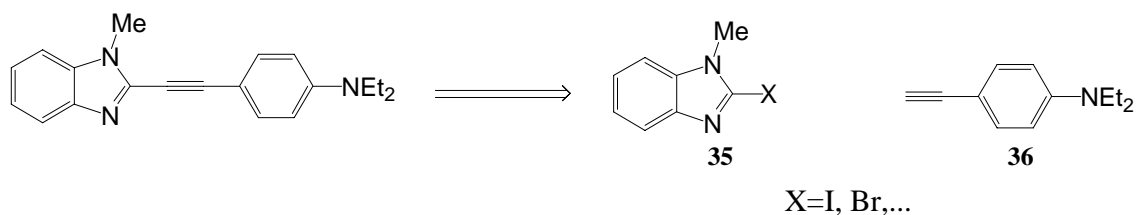
2.2.2.2. La voie B


Figure 67 : Rétrosynthèse de l'élaboration du squelette carboné selon la voie B.

Nous avons par la suite entrepris la synthèse de **B'2** selon la voie B (Figure 67) où nous nous plaçons dans de meilleures conditions pour réaliser le couplage. Les différents travaux réalisés sur les couplages de Sonogashira^{121,122} tendent à montrer que la présence d'un groupement attracteur d'électron diminue la réactivité de l'éthényle considéré, alors qu'un groupe donneur va, au contraire, l'augmenter. Il a été démontré également que les rendements augmentent avec la polarisation de la liaison halogène-aromatique. La voie B répond effectivement à ces deux critères : on a une triple liaison substituée par un groupe donneur (p-diéthylamino-phényl) et un halide fortement déficient en électrons.

La synthèse du synthon **36** est la plus facile ; pour cela le réactif de départ est la N,N-diéthyl-4-iodoaniline préparée précédemment. La triple liaison sera insérée par deux couplages successifs au palladium : le premier pour greffer celle-ci sur l'aniline et le second pour rassembler les deux synthons (**Figure 68**). Les réactions utilisées pour la synthèse sont des réactions usuelles de chimie organique et les conditions employées seront les conditions standards décrites dans la littérature pour ces réactions¹²⁰. Elles ne seront donc pas optimisées.

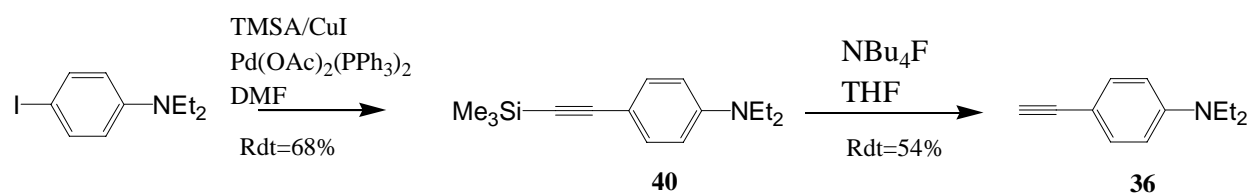


Figure 68 : Préparation de la 4-acétylène,N,N-diéthylaniline en deux étapes : 1) introduction de la double liaison avec un couplage au palladium avec la TMSA, 2) cleavage du groupement silylé.

A l'opposé, l'obtention du synthon **35** a posé plus de problèmes. Comme pour la voie A, la première question que nous nous sommes posés est la nature de l'halogène à incorporer : l'iode s'est tout naturellement imposé. Malheureusement, nous n'avons pas pu reproduire au laboratoire les résultats de Pauly et Gundermann¹²³ concernant la préparation du 2-iodobenzimidazole. Aussi, nous avons décidé de remplacer l'iode par un brome moins réactif. Plusieurs stratégies se sont alors ouvertes à nous, la bromation des benzimidazoles en position 2 a suscité de nombreuses études car celle-ci est souvent laborieuse et limitée en terme de rendement¹²⁴. Les premiers essais que nous avons menés, concernent une bromation par réaction radicalaire à l'aide de N-bromosuccinimide. Malheureusement, l'emploi d'un tel réactif ne donne pas les résultats souhaités dans les conditions classiques que nous lui connaissons, c'est-à-dire avec un amorçage à l'aide d'un peroxyde et dans le tétrachlorure de carbone. Une méthode plus « exotique » cependant a été développée par Mistry et Coll.¹²⁵ qui consiste à mener la réaction en présence de silice. Malheureusement, dans notre cas, nous n'obtenons pas le bon isomère (Figure 69) :

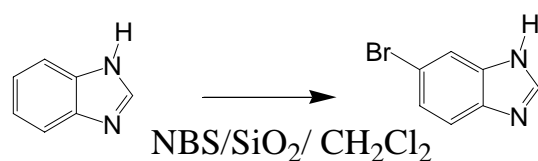


Figure 69 : Réaction entre le benzimidazole et la N-bromosuccinimide en présence de silice.

Nous nous sommes tournés vers une bromation par ipso-substitution du 2-mercaptobenzimidazole qui est un composé commercial. Cette méthode employée pour la première fois par David et Coll.¹²⁶ (Figure 70) donne de très bons résultats.

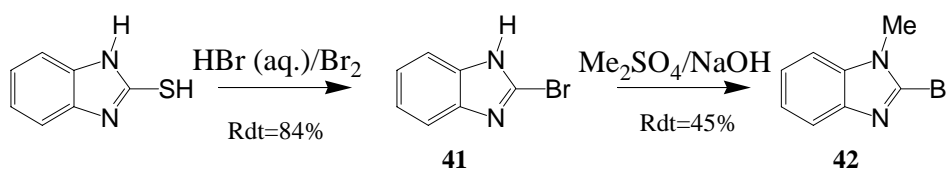


Figure 70 : Préparation du 2-bromo-1-méthylbenzimidazole selon la méthode de David et Coll.

Nous constatons que la méthylation est l'étape limitante de la synthèse. L'introduction du groupement méthyle dès le départ constituerait une amélioration de cette préparation (Figure 71):

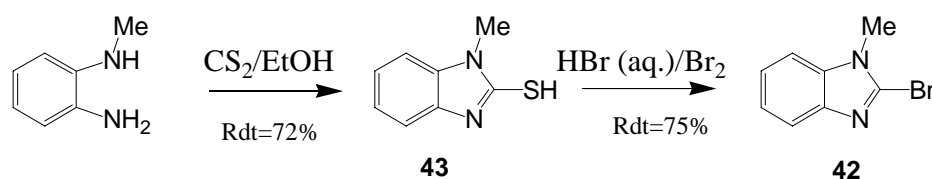


Figure 71 : Amélioration de la synthèse du 2-bromo-1-méthylbenzimidazole.

L'avantage de cette méthode ne s'arrête pas à l'amélioration du rendement global de formation du 2-bromo-1-méthylbenzimidazole, on passe de 38 à 54 %, elle nous affranchit également d'une étape de purification par chromatographie, ce qui représente un gain de temps important.

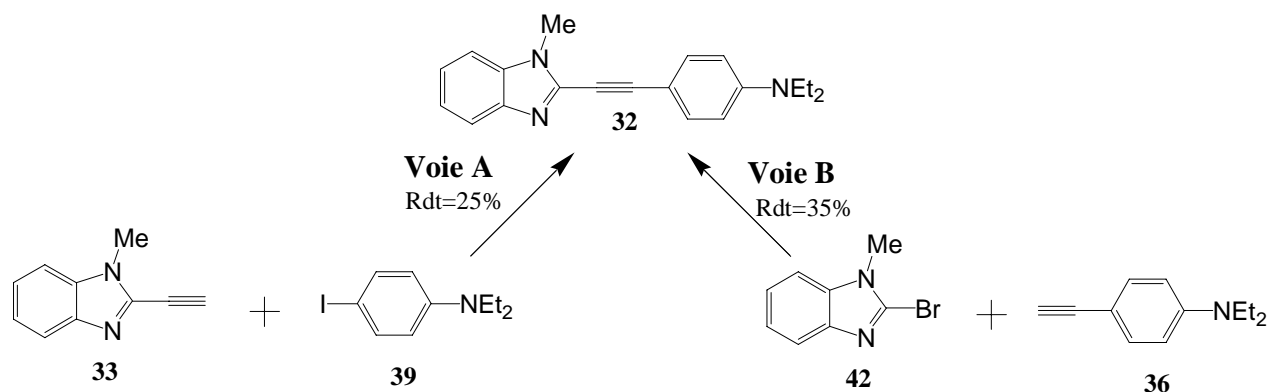


Figure 72 : Les deux types de couplage pour réaliser le squelette carboné.

Le rendement du couplage de Sonogashira entre les deux synthons passe de 25% pour la voie A à 35% pour la voie B (Figure 72). Même si le gain obtenu ne semble pas très important, il faut remarquer que la réactivité du brome est bien moins importante que celle de l'iode lors de ces couplages. Pour augmenter un peu plus le rendement, l'idéal serait de substituer le brome porté par le benzimidazole par un iode afin de rendre le composé encore plus réactif. Dans ce but, il est envisageable d'appliquer la même méthode de préparation mais en utilisant l'acide iodhydrique et du diiode.

Enfin, les deux dernières étapes de la synthèse de ces chromophores à pont acétylénique, c'est-à-dire l'insertion de la chaîne pendante et la fermeture du cycle, sont identiques à celles utilisées pour les composés à pont éthylénique.

2.3. Récapitulatif des systèmes benzimidazo[2,3-b]oxazolidines préparés

La synthèse des benzimidazoles nous a permis d'explorer la chimie hétérocyclique et s'est effectuée selon des approches appropriées à leur substitution (Figure 73). Nous avons ainsi mis au point des méthodes simples pour la préparation de composés benzimidazo[2,3-b]oxazolidines à pont éthylénique mais aussi acétylénique. Ces voies de synthèses permettent aisément de varier quelques éléments structuraux, notamment le groupe donneur et le système π conjugué.

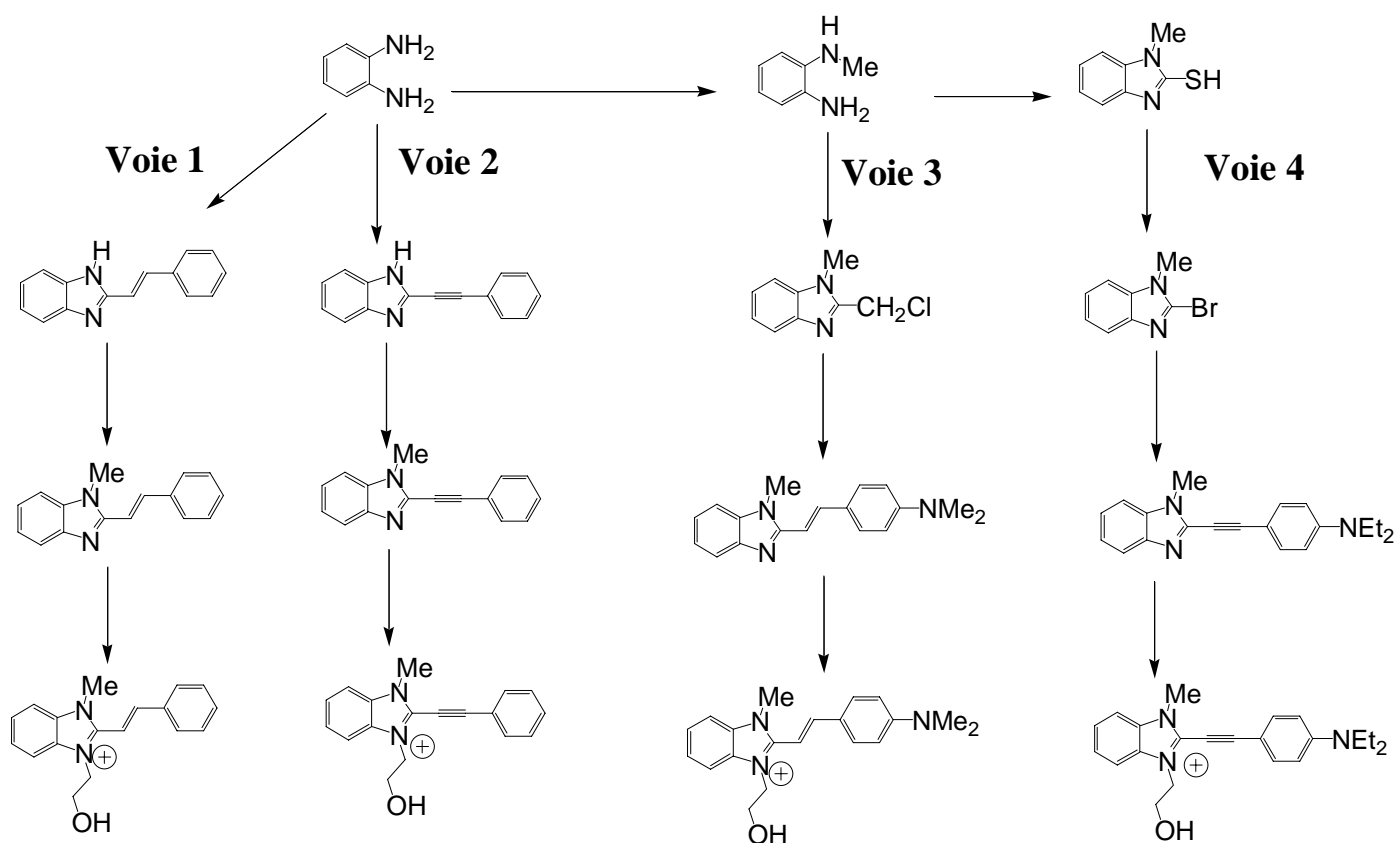


Figure 73 : Les différentes méthodes de préparation mises au point en fonction de la substitution du benzimidazole.

Les différentes approches mises au point ont permis de synthétiser les 5 composés reportés dans le tableau 15 :

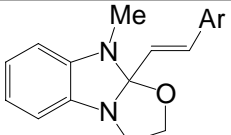

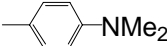
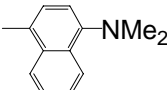
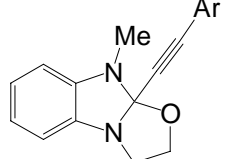

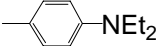
	Ar	Voie utilisée
B1		Voie 1
B2		Voie 3
B10		Voie 3
	Ar	Voie utilisée
B'1		Voie 2
B'2		Voie 4

Tableau 15 : Benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines préparés au laboratoire suivant les méthodes de préparation développées dans ce paragraphe.

3. Méthode de préparation des benzothiazolo[2,3-b]oxazolidines

Le remplacement de l'indolénine par le benzimidazole présente des avantages, au regard de la mésomérie c'est un groupement beaucoup plus accepteur en raison de l'extension de sa conjugaison à l'ensemble du cycle. De plus, comme aucune substitution n'intervient au niveau du soufre, aucune gêne stérique n'est attendue avec la liaison éthylénique¹¹⁰.

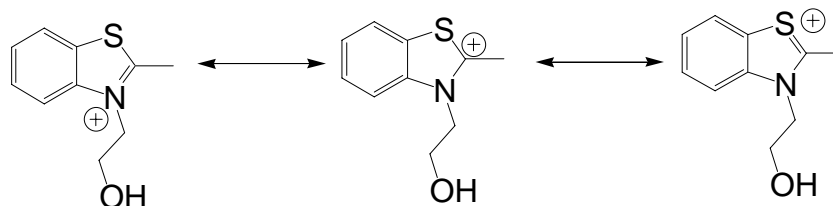


Figure 74 : Principales formules limites du benzothiazole.

Le mode de synthèse que nous avons employé pour la préparation de ces composés, dits de quatrième génération, est directement inspiré de celui des composés de première génération (série A). Il se déroule comme suit (Figure 75) :

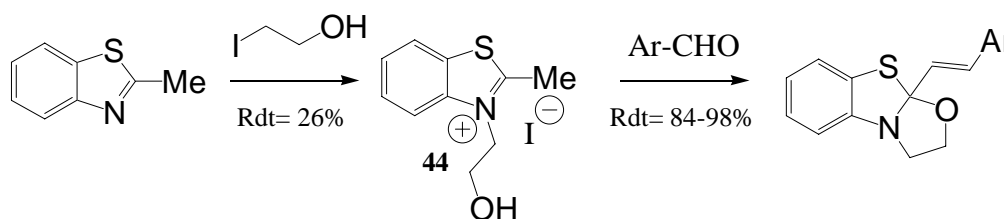


Figure 75 : Méthode de préparation des composés de quatrième génération.

Avec les conditions expérimentales utilisées lors de la synthèse des composés de première génération, la quaternisation de l'azote par le 2-iodoéthanol donne des résultats comparables à la première série. La réaction avec les différents aldéhydes ne produit, quant à elle, que la forme ouverte protonée, quel que soit le nombre d'équivalent de N-méthylmorpholine employé. Il semblerait donc que la substitution du carbone gem-diméthyle par un soufre donne également lieu à un bouleversement au point de vue des caractéristiques physicochimiques et notamment sur l'électrophilie du carbone en position 2.

Nous avons encore utilisé les mêmes aldéhydes commerciaux pour synthétiser les composés équivalents de quatrième génération. Cependant, nous noterons une exception en ce qui concerne l'aldéhyde servant à la synthèse de l'équivalent à **A16** (**C16**). En effet, nous n'avons pas suivi le même protocole expérimental pour la préparation de l'aldéhyde à longue chaîne insaturée (composé **C16**), car celui-ci était particulièrement laborieux. Nous avons préféré une méthode plus simple, basée sur la rétrosynthèse suivante (Figure 76) :

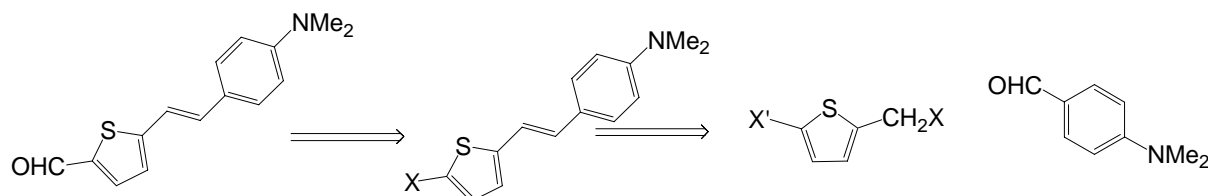


Figure 76 : Nouvelle synthèse envisagée pour la préparation du trans-5-(4'-diméthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde.

Le succès de cette synthèse repose sur la préparation du dérivé thiophénique .

Celui-ci peut être obtenu par bromation radicalaire à partir du 2-méthylthiophène. La réaction donne un mélange de deux dérivés bromés où le composé souhaité est très nettement majoritaire (Figure 77).

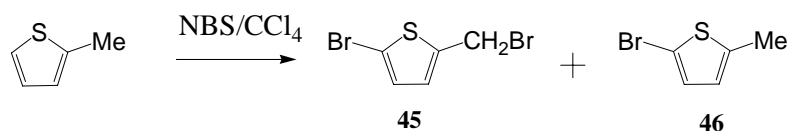


Figure 77 : Bromation du 2-méthylthiophène à l'aide de N-bromosuccinimide.

La faible différence de polarité et la faible stabilité thermique de ce dernier rendent sa purification relativement délicate. Nous avons joué d'un artifice en nous servant de la seconde étape, qui consiste à former le sel de phosphonium, pour extraire le composé du milieu réactionnel.

Une fois ce dernier obtenu, il est possible de réaliser la réaction de Wittig, en utilisant l'éthanoate de sodium comme base, l'hydruide de sodium peut également convenir. Par contre, comme attendu, nous n'obtenons pas un seul isomère, mais un mélange cis/trans. Une isomérisation à l'aide de diiode est alors nécessaire. On peut observer la dégradation du composé si l'isomérisation est réalisée alors que la formylation n'a pas été effectuée. Il est par conséquent impératif de réaliser la formylation directement sur le mélange d'isomères, puis l'isomérisation (Figure 78).

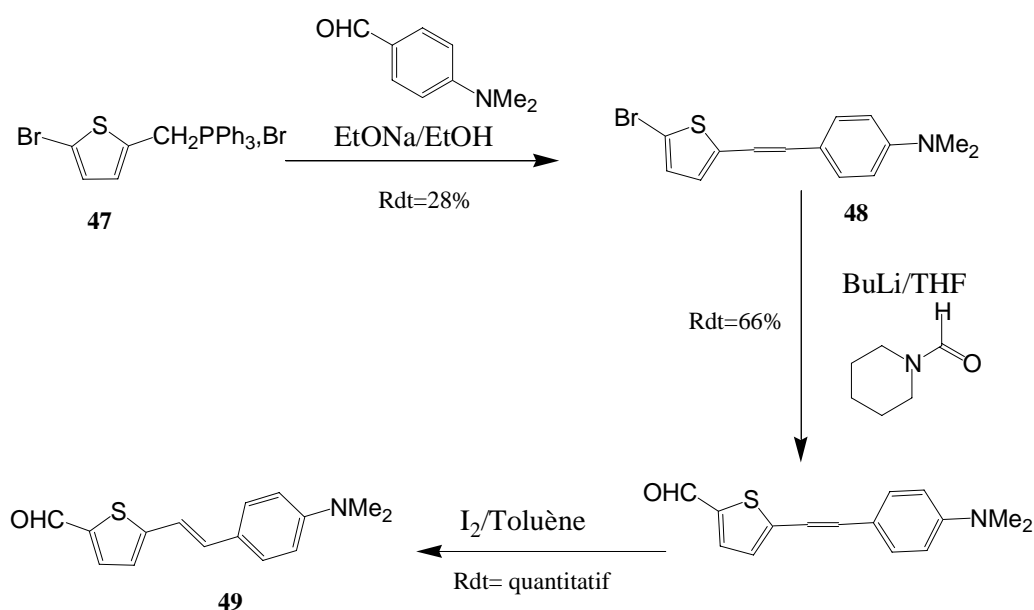


Figure 78 : Préparation du trans-5-(4'-diméthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde.

Le rendement global d'une telle synthèse, qui ne comporte que 4 étapes principales, n'est pas comparable avec celui de la synthèse mise en œuvre pour **A16**, qui en comporte 7.

Enfin, la fermeture du cycle oxazolidine est réalisée par réaction acidobasique entre la forme ouverte protonée et l'hydrure de sodium. La forme fermée ainsi obtenue est très instable, sauf en solution ce qui rend son analyse par les méthodes classiques impossible. Par contre, une analyse poussée de l'espèce obtenue après réouverture du cycle par ajout d'éthanol nous a confirmé la bonne formation du cycle oxazolidine.

Pour résumer, par cette méthode générale nous avons obtenu les systèmes suivants :

	Ar
C2	
C10	
C16	

Tableau 16 : Benzothiazolo[2,3-b]oxazolidines préparés au laboratoire.

- ¹⁰⁵ R. Bartnik, G.Mloston, Z. Cebulska, *Chemia Stosowana*, (1990), XXXIV,(3-4), 343
- ¹⁰⁶ J.P. Wolfe, S. Wagaw, J.F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, (1998), 31,805
- ¹⁰⁷ X. Bei, A.S. Guram, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Tet. Lett* (1999), 40, 1237
- ¹⁰⁸ J.F. Hartwig, *Angew.Chem. Int. Ed.* (1998), 37, 2046
- ¹⁰⁹R. Guglielmetti, *Photochromism molecules and systems*, H. Dürr, H. Bouas-Laurent Ed., Elsevier, Amsterdam, chap. 8
- ¹¹⁰ M. Moroni, Rapport Interne Corning S.A, (Centre Européen de Recherche de Fontainebleau), (2000)
- ¹¹¹ P.K. Dubey, D .E. Rao, J. Ramanatham, R. Kumar, J.S. Grossert, *J. Indian Chem. Soc*, (1998), 75, 460
- ¹¹² A. Tosun, S. Ersan, S. Uzunoglu, M.F. Sahin, T. Ozden, U. Abbasoglu, *J.Fac. Pharm.Gazi* (1995), 12 (1),29
- ¹¹³ M. Hasan, F. Mali, M.C.G. Alvarez, U. Yunus, N. Rashid, Z. Maqbool, *Jour.Chem. Soc. Pak*, (1990), 12(1), 80
- ¹¹⁴ P.K. Dubey, R. Kumar, J.S. Grossert, D.L. Hooper, *Indian J. Chem*, (1999), 38B, 1211
- ¹¹⁵ H. Skolnik, J.G. Miller, A.R. Day, (1943), 65, 1854
- ¹¹⁶ P.K. Dubey, R.Kumar, J.S. Grossert, D.L. Hooper, *Indian J. Chem*, (1999), 38B, 1041
- ¹¹⁷ A.A. Zubenko, I. I. Popov, A.M. Simonov, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* (1978), 8, 1111
- ¹¹⁸ M. Hasan, F. Latif, M.C. Garcia-Alvarez, *J.Chem.Soc. Pak.* (1985), 7(4), 309
- ¹¹⁹ N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* , (1995), 95, 2457
- ¹²⁰ M. Erdélyi, A. Gogoll, *J. Org. Chem.* (2001), 66, 4165
- ¹²¹ B.V. Nguyen, Z.Y. Yang, D.J. Burton, *J. Org. Chem.*, (1993), 58, 7368
- ¹²² S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.*, (1998), 63, 8551
- ¹²³ H. Pauly, K Gunderman, *J. Chem. Ber.*, (1908), 3999
- ¹²⁴ C. Boga, E. Del vecchio, L. Forlani, L. Milanese, P.E Todesco, *J. Organomet. Chem*, (1999), 588, 155
- ¹²⁵ A.G. Mistry ; K.Smith, M.R. Bye, *Tet. Lett.*, (1986), 27(9), 1051
- ¹²⁶ W.M. David ; D.Kumar ; S.Merwin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, (2000), 10, 2509

Chapitre 3 : Caractérisation des propriétés optiques linéaires

1. Propriétés photochromiques et acidochromiques

1.1. Les propriétés photochromiques

Dans un premier temps nous avons étudié les propriétés photochromiques des indolino[2,1-b]oxazolidines en commençant par identifier le rayonnement électromagnétique nécessaire à la réaction photochromique. Pour cela, nous avons utilisé trois systèmes d'irradiation continue présentant des contributions notamment dans les UV lointains plus ou moins importantes suivant le type de lampe utilisée. Après un temps fixe d'irradiation et homogénéisation de la solution, les spectres d'absorption sont enregistrés sur un spectrophotomètre standard, à des intervalles temporels réguliers, afin de quantifier les variations spectrales éventuelles, et ceci dans plusieurs solvants : l'éthanol, l'éthanol anhydre (distillé et stocké sur du tamis moléculaire), le chlorobenzène, et le méthylcyclohexane. Les résultats pour le composé **A2** sont reportés dans le tableau ci-dessous (tableau 17), et ils sont généralisables à l'ensemble des composés de la série indolino[2,1-b]oxazolidine (série A):

	Ethanol	Ethanol anhydre	Chlorobenzène	Méthyl-Cyclohexane
Rayonnet MGR 100 équipé avec 12 lampes RPR 3500A	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore
Lampe Xénon (XBO-OSRAM-150W/1)	Incolore	Incolore	Incolore	Incolore
Lampe mercure moyenne pression (HBO-OSRAM-200W/2)	Coloration Persistante	Coloration Réversible	Coloration Réversible	Incolore

Tableau 17 : Variations de l'aspect d'une solution de A2 à 10^{-4} M après irradiation.

Lorsque le système d'irradiation ne possède pas un rayonnement suffisant dans la zone des UV-A, aucune coloration ne s'est manifestée pour tous les composés testés dans les différents

solvants utilisés, à l'échelle de la seconde. Ceci est le cas pour le système Rayonet (lampe émettant à 350 nm) et pour la lampe à Xenon (XBO-OSRAM) qui ont une contribution dans l'UV lointain faible.

Quand on utilise un système dont les caractéristiques font apparaître une forte contribution des rayonnements dans les UV-A, comme c'est le cas avec une lampe à mercure moyenne pression (HBO-OSRAM-200W/2), une coloration est obtenue à l'échelle de temps de l'étude. Différents spectres ont pu être ainsi obtenus dans les solvants polaires.

A titre indicatif, nous reportons l'évolution des spectres d'absorption UV-Visible du composé **A10** dans l'éthanol en fonction du temps d'irradiation. Nous observons très nettement au fur et à mesure de l'irradiation l'apparition de la forme ouverte caractérisée par une augmentation de la bande d'absorption à 573 nm, et une disparition de la bande d'absorption vers 332 nm, caractéristique de la forme fermée (Figure 79).

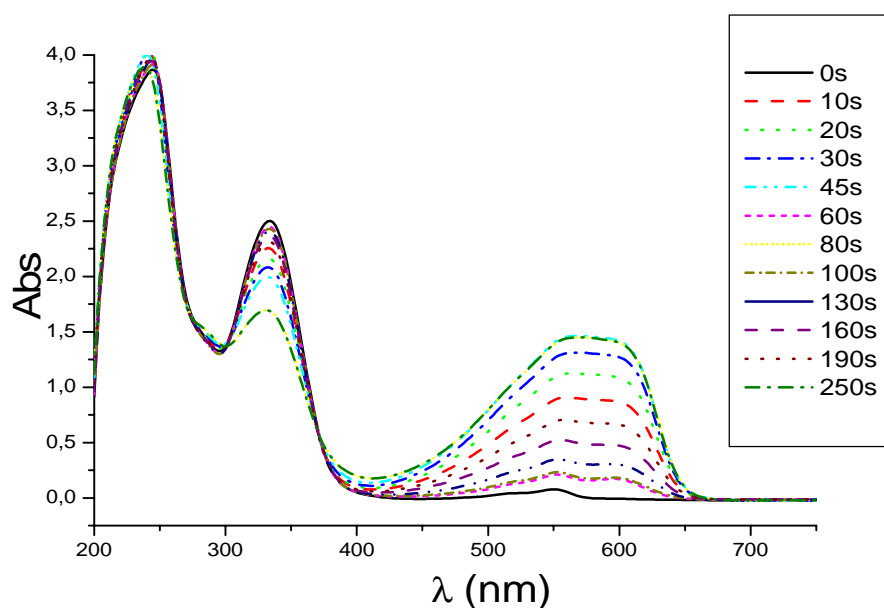


Figure 79 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution éthanolique de A10 lors de son irradiation à l'aide d'une lampe mercure moyenne pression (HBO-OSRAM-200W/2).

D'autre part, nous avons constaté qu'au bout d'un certain temps d'irradiation la proportion de forme ouverte en solution arrive à saturation. Il semblerait qu'on atteigne un régime stationnaire. Soit la contribution importante de la lampe mercure moyenne pression dans le domaine du visible produit la réaction photochromique inverse (de la forme ouverte vers la forme fermée) soit, hypothèse plus vraisemblable, j'observe une dégradation de mon

chromophore. Une conversion photo-induite totale de la forme fermée en forme ouverte paraît impossible à obtenir.

On notera tout de même que les formes ouvertes présentent une grande sensibilité à la polarité du milieu. En effet, la stabilisation de la forme ouverte des indolino[2,1-b]oxazolidines peut être accrue par des liaisons hydrogène, cet effet étant notamment attendu lorsqu'on utilise un solvant protique¹²⁷. De plus, lors des irradiations réalisées sur des solutions éthanoliques contenant de faibles traces d'eau, la coloration est persistante. Au contraire, bien que le phénomène soit lent, la coloration est réversible dans le chlorobenzène et l'éthanol anhydre : ces observations suggèrent la présence de propriétés acidochromiques.

Les benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines, quand à eux, apparaissent peu stables, très sensibles à la présence d'eau, et à la polarité du milieu. Les essais d'irradiation que nous avons effectués n'ont pu être réalisés que dans le THF. Les trois mêmes sources d'irradiation (utilisées précédemment) donnent des résultats négatifs.

Enfin, le cas des benzothiazolo[2,3-b]oxazolidines est encore plus critique : en raison de leur très forte instabilité, il est impossible de les isoler. Comme pour la série azotée (série B) nous n'avons réussi à irradier que des solutions de THF, mais issues directement de la réaction acido-basique réalisée pour la fermeture du cycle oxazolidine. Une fois encore, les irradiations à l'aide des trois sources n'ont donné aucun résultat positif.

Pour résumer, seule la série A semble présenter des propriétés photochromiques, alors que l'ensemble de la famille des benzazolo-oxazolidines semble posséder des propriétés acidochromiques.

1.2. Les propriétés acidochromiques

Si les propriétés photochromiques semblent être limitées à la seule série A, les propriétés acidochromiques sont au contraire présentes pour l'ensemble des

benzazolo-oxazolidines. Il est ainsi possible de bloquer la forme ouverte en présence d'acide et de conserver ainsi l'espèce possédant la plus forte hyperpolarisabilité.

Dans le cas de la série A, une solution très diluée d'acide chlorhydrique provoque l'ouverture du cycle, alors qu'une solution de soude permet de le fermer. Dans les deux autres séries un simple ajout d'éthanol provoque la rupture de la liaison carbone-oxygène et une addition d'hydrure de sodium déclenche la fermeture (Figure 80).

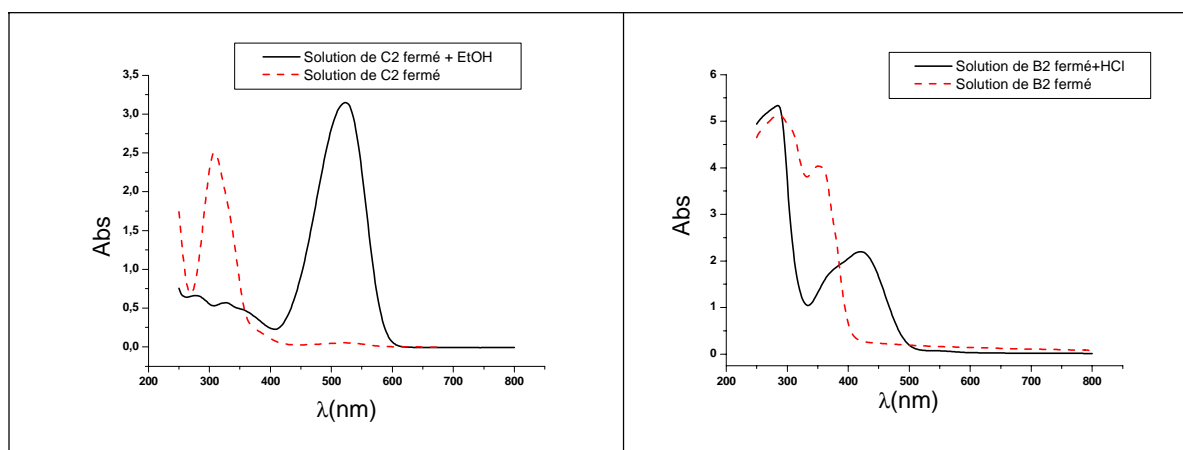


Figure 80 : Spectre d'absorption avant et après addition d'éthanol technique pour les composés **C2** ($\sim 5.5 \cdot 10^{-5} \text{M}$) et **B2** ($\sim 1.4 \cdot 10^{-4} \text{M}$).

Si nous prenons comme exemple le composé **A2**, la réaction acidobasique est la suivante : (Figure 81).

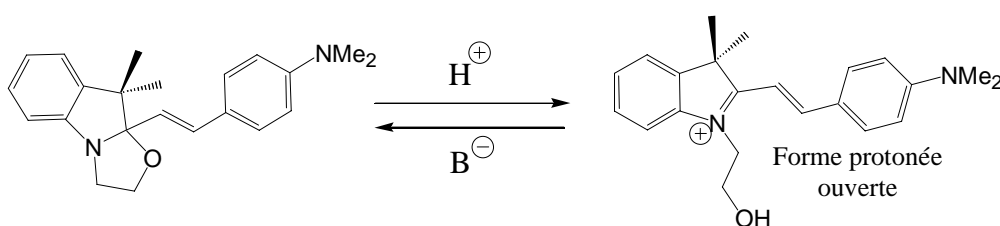


Figure 81 : Equilibre acido-basique du dérivé de type indolino[2,1-b]oxazolidine : **A2**.

Nous avons constaté dans le paragraphe précédent pour les molécules de la série A qu'une irradiation prolongée ne suffit pas à provoquer la conversion totale « forme fermée? forme ouverte ». Il serait donc préférable pour la suite de nos études, notamment lors de la détermination des hyperpolarisabilités quadratiques, de travailler avec la forme ouverte

protonée. Cependant, rien ne tend à prouver à ce stade que les deux espèces (forme ouverte photo-induite et forme ouverte protonée) ont des propriétés identiques, notamment en ONL. Pour le vérifier, nous pouvons comparer leurs spectres d'absorption UV-Visible, afin de savoir si le contre ion a une certaine influence.

Afin de réaliser cette comparaison, à partir d'une même solution éthanolique du chromophore nous avons enregistré les spectres d'absorption des formes ouvertes générées, soit par irradiation à l'aide d'une lampe mercure moyenne pression, soit par l'ajout de quelques gouttes d'une solution diluée (<1M) d'acide chlorhydrique dans la cellule de mesure. Les espèces en présence sont dans le cas de **A2**, données sur la **Figure 82**:

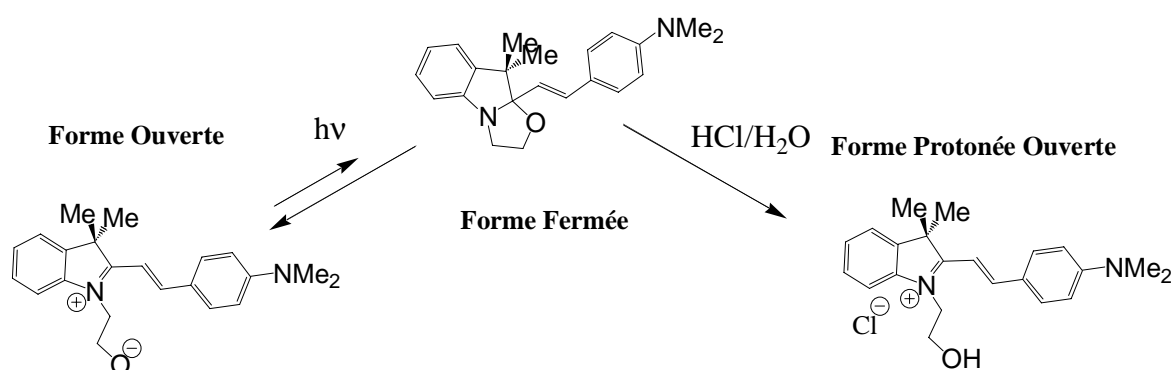


Figure 82 : Les différents types d'ouverture du cycle oxazolidine (**A2**) ; photochimique qui donne naissance à la forme ouverte et réaction acido-basique qui conduit à la forme ouverte protonée.

Nous constatons d'après la Figure 83 que le spectre de la forme ouverte protonée et de la forme obtenue après irradiation présentent de très grandes similitudes. En effet, la même bande d'absorption est présente à 544 nm sur les deux spectres avec une absorbance plus grande dans le cas de forme ouverte protonée ; en contre partie, son spectre ne présente aucune bande à 300 nm contrairement à celui de la forme photo-induite. Il est possible d'expliquer ces deux différences minimales par le fait, que dans le cas de l'irradiation, la conversion totale forme fermée/forme ouverte n'est pas totale : nous serions donc en présence d'un mélange forme ouverte-forme fermée, alors que la diminution du pH de la solution provoque l'ouverture de l'ensemble des molécules **A2** présentes.

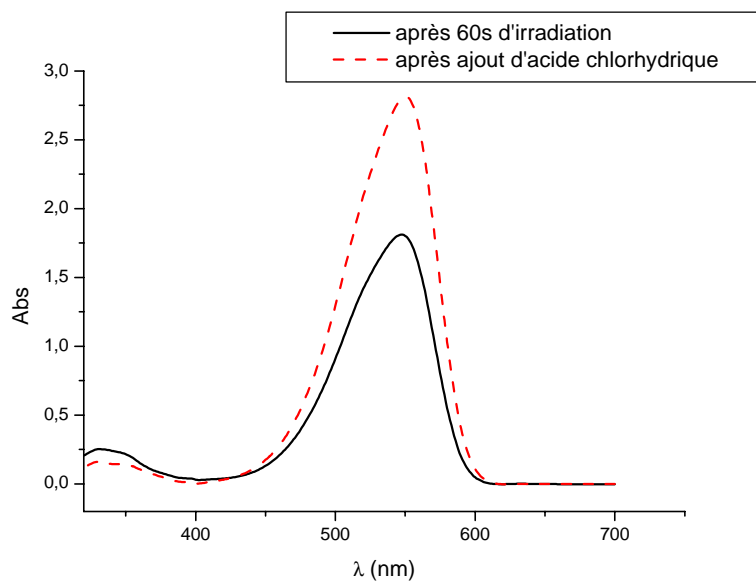


Figure 83 : Spectre UV-Visible des forme ouverte photogénérée et forme ouverte protonée du composé **A2**.

Nous venons de mettre en évidence, à partir des spectres d'absorption une grande similitude de la forme photo-induite et de la forme ouverte protonée. Ce point a pu être mis simplement en évidence pour la série A. Pour les deux autres séries (B et C) nous n'avons pas pu réaliser ces expériences en raison de la difficulté d'isoler leur forme fermée et/ou de générer la forme photo-induite. Cependant, l'ensemble de nos observations et la similitude des chromophores nous incitent à penser que les formes protonées et photo-induites sont équivalentes : il est vraisemblable que la présence du contre-ion ne modifie pas les caractéristiques optiques de ces chromophores.

2. Etude des spectres d'absorption UV-Visible des formes ouvertes protonées

Dans ce paragraphe, nous allons caractériser les signaux d'absorption UV-visible des différents chromophores obtenus et décrits dans le chapitre 2. Cette caractérisation présente l'avantage de nous informer en partie sur le potentiel de la réponse ONL de ces matériaux. Pour cela, considérons le modèle simplifié à deux niveaux introduit par Oudar et Coll.¹²⁸

$$\beta_{zzz}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{e^3}{\hbar^2} |\mu_{01}|^2 \Delta\mu \frac{3\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)(\omega_0^2 - 4\omega^2)} \quad (1)$$

où e est la charge de l'électron, μ_{01} le moment de transition, $\Delta\mu$ la différence entre les moments dipolaires de l'état excité et de l'état fondamental, ω_0 la fréquence du premier état excité et ω la fréquence de l'excitation.

Il apparaît clairement que l'hyperpolarisabilité dépend essentiellement de 3 termes : le transfert de charge $\Delta\mu$ entre l'état fondamental et l'état excité ; le carré du moment de transition électronique μ_{01} ; et le rapport fréquentiel dispersif.

Le signal d'absorption UV-visible correspondant à la transition électronique qui nous intéresse (de fréquence caractéristique ω_0), dépend du carré du même moment de transition μ_{01} . Ainsi nous mettons en évidence le fait que le spectre électronique nous informe en partie sur l'hyperpolarisabilité et, plus précisément, sur la partie dispersive (exaltation) de la réponse ONL. Etant donné que la gamme de solvants utilisables pour ces chromophores est relativement réduite, aucune étude du solvatochromisme n'est envisageable. Les spectres d'absorption UV-visible des formes ouvertes protonées ne pourront pas, dans ce cas là, nous donner d'informations sur le transfert de charge.

Suite à ces premières remarques et dans un esprit de synthèse nous reportons tout au long de ce paragraphe la longueur d'absorption maximum, λ_{\max} , le coefficient d'extinction moléculaire, ϵ , mais aussi la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption maximum, $\Delta\lambda_{\text{lim}}$.

Nous commencerons par regarder l'influence du groupement donneur, puis la nature du système π conjugué en conservant le même groupement accepteur : l'indolénine. Puis nous ferons l'étude inverse, à savoir on partira d'un même ensemble groupement donneur plus

systèmes π conjugué et on fera varier la nature du groupement accepteur par modification de l'indolénine, ou par son remplacement avec un benzimidazole ou un benzothiazole.

2.1. Influence du groupement donneur

Sur un système de type styrilique nous avons enrichi progressivement le phényle en plaçant successivement un groupe méthyle, puis méthoxy, et enfin diméthylamino en position para, tout en conservant le même groupement accepteur. Les spectres d'absorption UV-visible des formes ouvertes protonées ont été enregistrés et les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

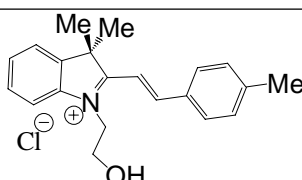
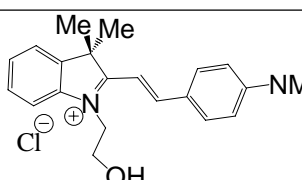
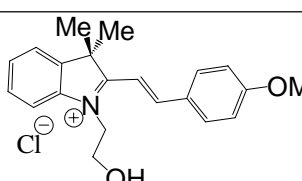
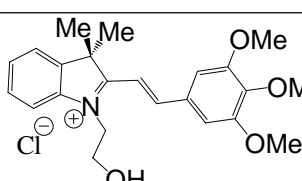
Composés	λ_{\max} (ϵ)	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$
 A1	401 (35000)	74
 A2	548 (57500)	77
 A3	426 (2700)	81
 A4	430 (2700)	87

Tableau 18 : Caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des indolenimiums possédant tous comme partie aromatique un phényle, avec λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm, ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Comme on pouvait s'y attendre, plus le groupement est donneur et plus on observe un déplacement bathochromique. Quand on passe du groupement méthyle au diméthylamino, qui sont ici les deux extrêmes, un déplacement bathochromique de presque 150 nm est constaté.

Ceci confirme bien, comme on peut le voir dans la littérature, que le groupement diméthylamino est le substituant le plus efficace à notre disposition.

Pour accroître le bathochromisme, nous avons enrichi le cycle en augmentant sa substitution. Or, comme on peut l'observer en comparant les composés **A3** et **A4**, la substitution en position méta n'a que très peu d'influence. Lorsque l'on regarde les formules limites de ces composés, l'enrichissement du cycle n'est optimum qu'en position ortho ou para (**Figure 84**).

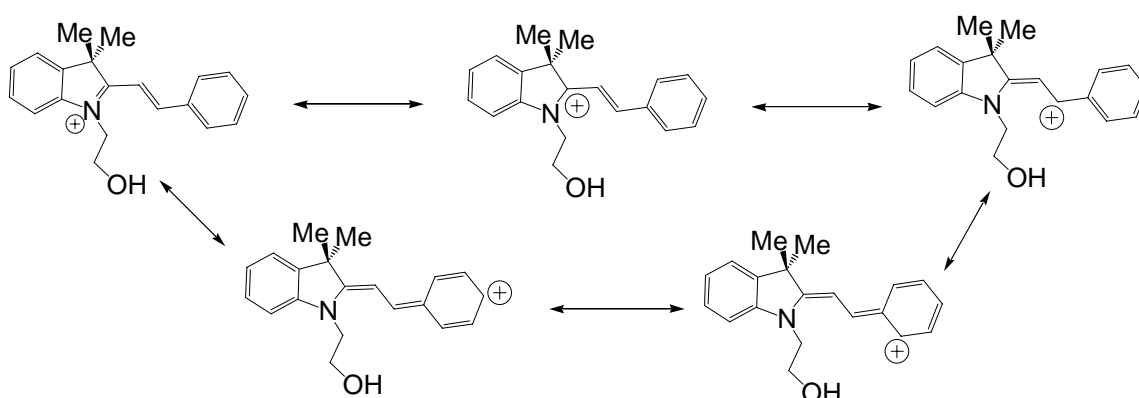
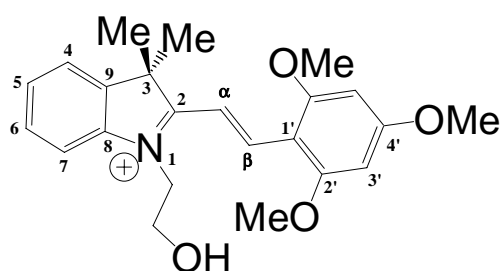


Figure 84 : Principales formules limites des indolenimiums comportant comme partie aromatique un phényle.

Si l'on réalise cette substitution, nous allons rompre la planéité de la molécule à cause de l'effet stérique avec les hydrogène éthyléniques. Un twist au niveau de la double liaison va entraîner une perte importante du recouvrement orbitalaire des électrons π : ceci aura probablement des conséquences désastreuses au niveau de la réponse ONL. Nous avons réalisé des calculs indicatifs en mécanique moléculaire (MM2), avec comme exemple une trisubstitution en ortho et para par des groupements méthoxy. Les résultats mettent en évidence une torsion importante de la double liaison, les deux cycles ne sont plus dans le même plan défavorisant un recouvrement orbitalaire optimum. Le tableau 19 donne les valeurs des principaux angles calculés lors de cette modélisation.



N(1)-C(2)-C(α)-C(β)	29.6°
C(α)-C(β)-C(1')-C(6')	- 47.0°
N(1)-C(2)-C(3)-C(9)	- 0.6°
C(5)-C(4)-C(9)-C(3)	180°
C(6')-C(1')-C(2')-C(3')	172.8°

Tableau 19 : Valeurs des différents angles de torsion résultant de l'optimisation de la géométrie de B1 par Chem3D avec une base MM2.

D'autre part, nous risquons de rencontrer certaines difficultés de synthèse en plus de ces inconvénients structuraux, qui en font une cible peu attrayante. Le fait d'enrichir le cycle en électron risque de diminuer la réactivité de l'aldéhyde envers la base de Schiff et de le rendre alors beaucoup moins électrophile.

2.2. Influence de la nature du système π conjugué

Nous avons vu qu'une autre façon d'optimiser un chromophore ONL consiste à jouer sur l'étendue du transfert de charge au travers du système π conjugué : plus celui-ci est étendu et directionnel, plus le transfert est efficace.

Analysons maintenant l'influence du système π conjugué sur des systèmes où il n'y a aucune substitution, c'est-à-dire lorsque le groupement donneur est un simple atome d'hydrogène. Dans le tableau ci-après, nous avons regroupé par λ_{\max} croissant les caractéristiques des différents composés synthétisés.

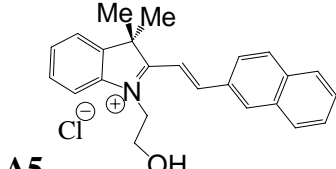
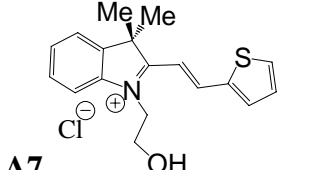
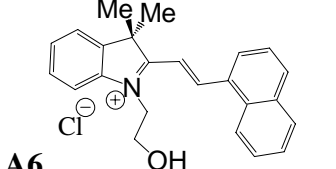
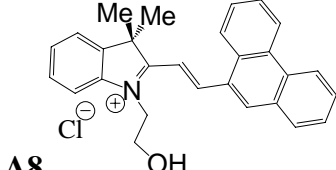
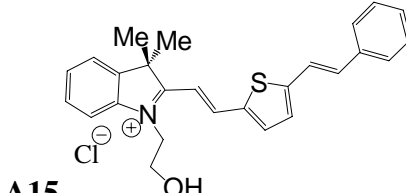
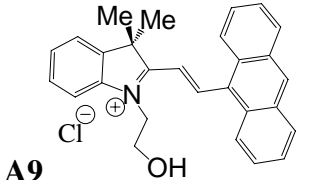
Composés	λ_{\max} en nm (ϵ)	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$
 <p>A5</p>	424 (31500)	95
 <p>A7</p>	425 (34500)	78
 <p>A6</p>	439 (68500)	86
 <p>A8</p>	445 (26000)	91
 <p>A15</p>	517 (47000)	114
 <p>A9</p>	520 (14000)	110

Tableau 20 : Caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des indolenimiums possédant diverses parties aromatiques, avec λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm, ϵ en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

L'amélioration du chemin de conjugaison par allongement de la chaîne insaturée est incontestable. Le seul fait de remplacer le phényle par un anthracène permettrait d'arriver à un résultat comparable. Mais, pour la suite du projet l'utilisation d'un tel espaceur (anthracène) n'est pas envisageable. En effet, la substitution par un groupement donneur, en particulier par le diméthylamino en para de l'aldéhyde n'est pas aisée.

A la vue du tableau 21, nous pouvons constater que l'effet bathochrome observé dans les composés **A6** et **A15** s'accroît encore avec l'introduction du groupement donneur. Ceci indique l'efficacité du donneur sur le chemin de conjugaison.

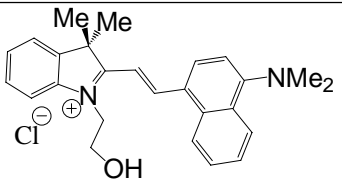
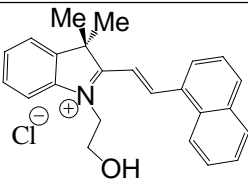
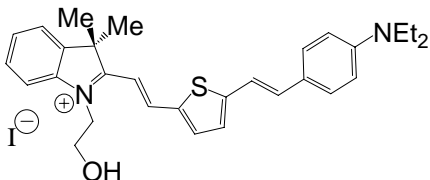
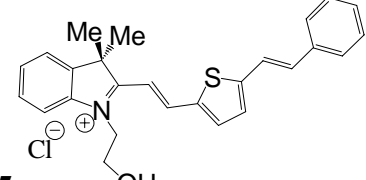
Composés	λ_{\max} (ϵ)	Composés	λ_{\max} (ϵ)
 A10	573 (26600)	 A6	439 (68500)
 A16	648 (35200)	 A15	517 (47000)

Tableau 21 : Caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des indolenimiums possédant diverses parties aromatiques et un groupement donneur du type dialkylamino, avec λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm, ϵ en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Avec de telles caractéristiques, **A16** apparaît comme un chromophore ONL potentiellement intéressant. Comme son maximum d'absorption coïncide approximativement avec le signal harmonique de la longueur d'onde utilisée pour les modulateurs électro-optique (1500nm), l'exaltation de la réponse ONL quadratique de ces chromophores sera maximale (voir relation (1)). Cependant, il faut moduler cette observation car s'il y a bien exaltation de l'hyperpolarisabilité, il est également possible d'observer une certaine absorption du faisceau pompe à 1500 nm (à l'échelle du dB) ce qui peut entraîner des inconvénients (fluorescence, dégradation biphotonique,...).

2.3. Influence de la nature de l'accepteur sur les propriétés ONL des benzazolo-oxazolidine

Plusieurs tentatives ont été réalisées pour augmenter le bathochromisme vers les 750 nm (harmonique du faisceau télécom à 1500 nm) par la modification du système indolénine. Mais comme on peut le voir dans le tableau récapitulatif (tableau 22) de ces essais, nous ne sommes pas parvenus à cet objectif. Ni la modification de la planéité de la molécule, ni la modification des densités électroniques, entraîne le moindre déplacement bathochromique.

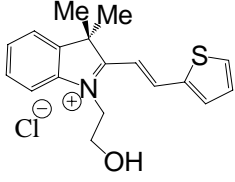
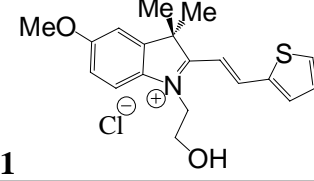
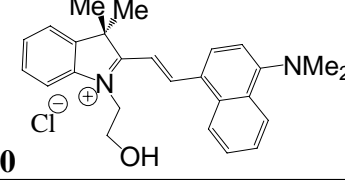
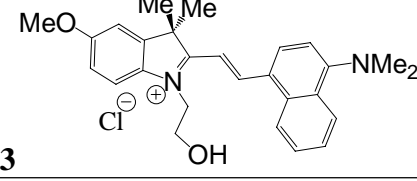
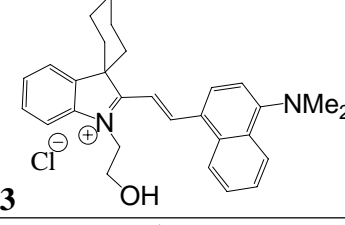
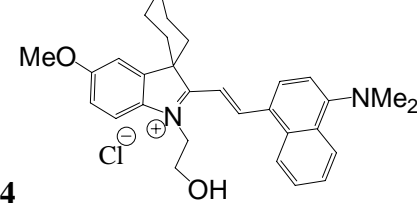
Composés	λ_{\max} (ϵ)	$\Delta\lambda_{\text{im}}$
 A7	425 (34500)	78
 A11	443 (29 500)	92
 A10	573 (26 500)	132
 A13	551 (37 000)	148
 A13	571 (37 500)	145
 A14	550 (32 000)	151

Tableau 22 : Caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des chromophores ONL résultant de la modification de l'indolénine avec λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{im}}$ en nm , ϵ en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Par contre, la substitution du carbone gem-diméthyle par un hétéroatome provoque de plus nettes variations sur la longueur d'onde du maximum d'absorption (tableau 23).

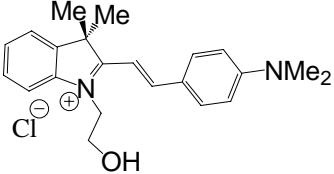
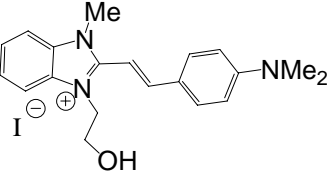
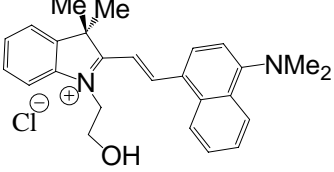
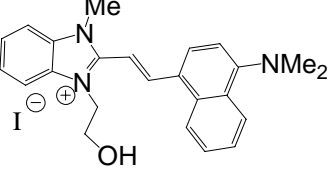
Composés	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$	Composés	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$
 A2	548	77	 B2	402	110
 A10	573	132	 B10	406	101

Tableau 23 : Comparaison des caractéristiques principales des bandes à transfert de charge entre les composés de première et seconde génération avec, λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm.

Nous pouvons voir que les chromophores de la série B présentent des λ_{\max} bien inférieurs à ceux de leur équivalent de la série A. Ceci peut certainement s'expliquer par le manque de planéité de la molécule, dû à la présence de la gêne stérique évoquée dans le chapitre précédent.

Afin de supprimer cette gêne stérique, nous avons remplacé la liaison éthylénique par une triple liaison carbone-carbone.

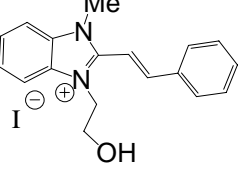
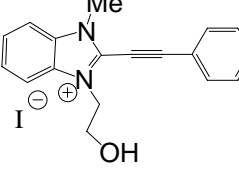
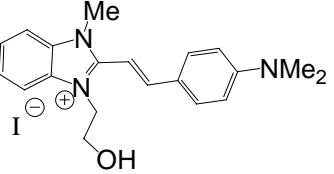
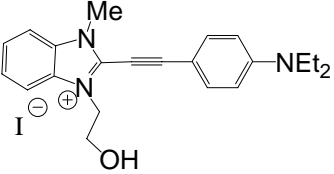
Composés	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$	Composés	λ_{\max} (nm)	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$
 B1	322	68	 B'1	324	61
 B2	402	110	 B'2	422	65

Tableau 24 : Comparaisons des caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des composés de troisième et seconde génération avec, λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm.

Nous pouvons observer un léger déplacement bathochromique par rapport aux molécules de deuxième génération, mais les valeurs sont toujours nettement en dessous de celles de la

première série. Il semblerait que, même si la molécule est plane, le fait que la triple liaison soit moins bonne conductrice en électrons π qu'une double liaison, rende le transfert de charge moins efficace. Regardons maintenant l'effet du remplacement de l'indolénine par un benzothiazole (tableau 25).

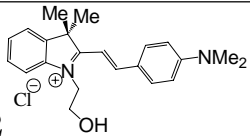
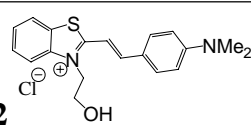
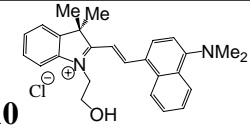
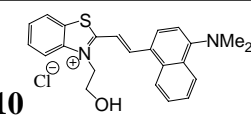
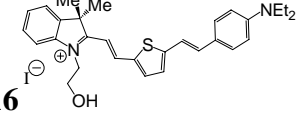
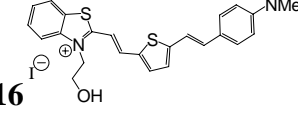
Composés	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$	Composés	λ_{\max}	$\Delta\lambda_{\text{lim}}$
 A2	548	77	 C2	524	89
 A10	573	132	 C10	510	159
 A16	648	124	 C16	556	170

Tableau 25 : Comparaisons des caractéristiques principales des bandes à transfert de charge des composés de première et quatrième génération avec, λ_{\max} et $\Delta\lambda_{\text{lim}}$ en nm.

Tous ces composés présentent des bandes de transfert de charge à des longueurs d'onde plus courtes que leurs homologues de la première génération.

¹²⁷ N. Sertova, J.M. Nunzi, I. Petkov, T. Deligeorgiev, *J. Photochem. Photobiol.* **1998**, 112, 187

¹²⁸ J.L. Oudar *J. Chem Phys.* (**1977**), 67, 446

Chapitre 4 : Mesure des
hyperpolarisabilités moléculaires
quadratiques des composés en
forme ouverte protonée

Afin de mesurer les hyperpolarisabilités quadratiques des différents composés et déterminer quelle série possède les plus fortes propriétés en ONL, nous avons développé au laboratoire un montage en diffusion Hyper-Rayleigh.

L'Hyper-Rayleigh, également appelée diffusion de lumière de seconde harmonique, décrit un processus dans lequel deux photons de fréquence ω excitent simultanément une molécule non centrosymétrique (ou un ensemble de molécules) et déclenchent l'émission d'un troisième photon de fréquence double 2ω . Beaucoup de groupes de recherche ont démontré les avantages d'utiliser l'expérience de Diffusion Hyper Rayleigh (DHR) pour sonder la réponse ONL moléculaire d'ordre deux^{129,130,131}. Jusqu'à récemment, la technique de Génération de Seconde Harmonique Induite sous Champ Electrique (EFISH, en anglais) a été la méthode de choix pour mesurer la réponse optique non linéaire d'ordre deux des molécules organiques^{132,133}. Cependant, l'application d'un champ électrique externe en EFISH restreint le domaine d'études aux seules molécules neutres dipolaires, ce qui rend cette technique impropre à la mesure des hyperpolarisabilités de nos composés sous forme ouverte protonée. A l'opposé, une expérience DHR ne demande rien de plus qu'un système de détection suffisamment efficace pour collecter les signaux de seconde harmonique diffusés. En conséquence, nous trouvons dans la littérature une liste croissante de résultats obtenus par DHR pour des espèces ioniques^{134,135}, des molécules octupolaires^{136,137}, et des molécules dipolaires qui font l'objet de nombreuses études^{138,139}.

Le but de l'étude réalisée ici est multiple. Il s'agit dans un premier temps non seulement de déterminer les hyperpolarisabilités moléculaires des chromophores les plus prometteurs mais aussi, dans un deuxième temps, de connaître l'impact des modifications structurales sur les réponses ONL. Nous comparerons donc les propriétés ONL de chromophores dans lesquels on fait varier soit le groupement donneur, soit le système π conjugué, soit le groupement accepteur. Avant d'aborder cette étude nous allons décrire le principe de l'expérience, ainsi que les méthodes développées pour déterminer les hyperpolarisabilités moléculaires.

1. Description du montage en diffusion Hyper Rayleigh

Le montage développé au laboratoire est du type diffusion à 90°, géométrie classiquement utilisée pour ce genre de spectroscopie. Ce montage schématisé sur la figure 85 comporte un certain nombre d'éléments que nous allons brièvement décrire en indiquant leur fonctionnalité.

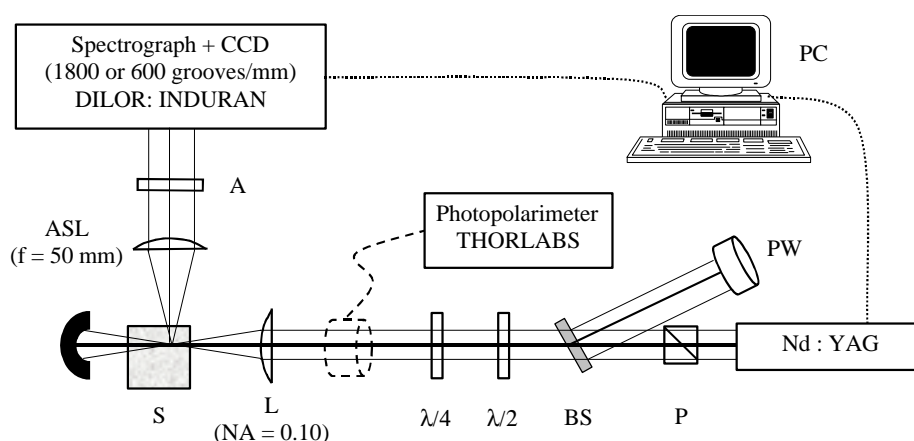


Figure 85 : – Montage expérimental Hyper-Rayleigh/Hyper-Raman en géométrie de diffusion à 90° : P, polariseur GLAN ; BS, séparatrice ; PW, mesureur de puissance du faisceau fondamental ; $\lambda/2$ et $\lambda/4$, lames demi et quart d'onde/1064 nm ; L, lentille ; S, échantillon (cellule à liquide ou autre) ; ASL, lentille de collection asphérique ; A, analyseur/532 nm ; PC, ordinateur contrôlant le laser et le spectrographe.

La source utilisée est un laser Nd:YAG nanoseconde (Q-switché) émettant dans le proche infrarouge à 1064 nm. Dans les conditions opératoires où nous nous sommes placés, les caractéristiques du faisceau incident sont : une énergie par impulsion réglable (inférieure à 1mJ), une durée d'impulsion d'environ 20ns et un taux de répétition pouvant aller de 3 à 4kHz. Le faisceau émis traverse ensuite un polariseur de type GLAN Thomson afin de transmettre une lumière incidente polarisée linéairement verticale. Une séparatrice dévie alors environ 5% du faisceau sur un mesureur de puissance, afin de mesurer la puissance du faisceau incident en fonction des conditions expérimentales choisies. Sur le trajet optique, il est alors possible de placer une lame soit demi-, soit quart-d'onde, afin d'obtenir des états de polarisation variant de linéaire vertical ou horizontal à elliptique, suivant le jeu de polarisation désiré.

Enfin, une lentille avec une focale de 25,4 mm permet de focaliser au maximum le faisceau incident sur un très petit volume de l'échantillon.

Un photopolarimètre Thorlabs fonctionnant à 1064nm peut être placé en divers endroits du montage optique, afin de vérifier l'état de polarisation du faisceau incident après chaque élément optique. On gagne ainsi en reproductibilité au point de vue des rapports de dépolarisation et de la détermination des hyperpolarisabilités, etc... La lumière diffusée est ensuite collectée à l'aide d'un objectif photographique d'ouverture numérique 1.2 et possédant une focale de 50 mm, monté sur un système de translation XYZ permettant la bonne focalisation du signal diffusé sur la fente d'entrée du spectrographe. Ce dernier est un modèle DILOR- Induran (commercialisé par Jobin-Yvon) ; il comporte un détecteur CCD et un système dispersif basé sur deux réseaux 600 ou 1800 traits permettant l'analyse en énergie de la lumière diffusée.

Dans ce cas de figure, 95% de l'énergie (par impulsion) est concentrée autour d'un cylindre de 10 μm de diamètre et 300 μm de long (mesuré). Cette densification de l'énergie sur un petit volume associée avec une fermeture des fentes d'entrée du spectrographe (50 μm) et un réseau 1800 traits/mm permet d'atteindre des résolutions spectrales de l'ordre de 3 cm^{-1} pour une solution liquide propre.

Ce type d'appareillage peut également fournir des informations dans les domaines quasi-élastiques et inélastiques (vibrationnelles) par diffusion Hyper-Raman. Cependant, il n'a été utilisé lors de ce travail que pour déterminer les réponses ONL quadratiques moléculaires, β_{ijk} , en diffusion Hyper Rayleigh.

2. Principes et exploitation du signal recueilli en diffusion Hyper Rayleigh

2.1. Généralités

Si on se place dans le cadre du formalisme introduit par Bersohn¹⁴⁰, il est possible d'exprimer l'intensité d'une lumière de seconde harmonique diffusée de façon incohérente par une assemblée de N molécules en fonction des moyennes du tenseur d'hyperpolarisabilité sur toutes les orientations moléculaires dans le référentiel (X, Y, Z) : $\langle \beta_{IJK}^2 \rangle$, les indices I,J,K se rapportent à ce référentiel. Celles-ci s'expriment en fonction du tenseur d'hyperpolarisabilité en considérant la symétrie du chromophore et en appliquant les moyennes angulaires de transformation de référentiel (on passe de celui de la molécule à celui du laboratoire) établies par Bersohn¹⁴⁰.

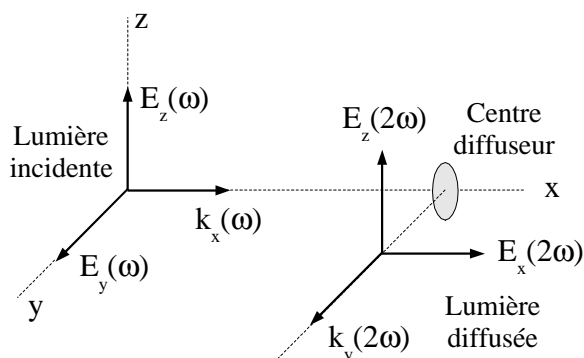


Figure 86 : Montage en Diffusion Hyper Rayleigh à 90°. Directions de propagation et polarisation de l'onde incidente fondamentale et de l'onde harmonique diffusée.

Prenons le cas simple d'une excitation polarisée linéairement H (Y) ou V (Z) et analysée verticalement (Z) dans la direction Y, c'est à dire dans le cadre d'un montage de type diffusion à 90°, comme on peut le voir sur la figure 86. Les intensités diffusées à 2ω sont alors directement proportionnelles à la moyenne de la composante du tenseur d'hyperpolarisabilité, dans le référentiel du laboratoire, correspondant à la géométrie employée : $\langle \beta_{ZYY}^2 \rangle$ pour $I_{HV}^{2\omega}$ et $\langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle$ pour $I_{VV}^{2\omega}$. La transformation de référentiel (du laboratoire à la molécule) se fait en exprimant ces moyennes en fonction des différents termes

du tenseur d'hyperpolarisabilité du chromophore suivant les relations [1a] et [1b] tabulées par Cyvin et Coll¹⁴¹.

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZYY}^2 \rangle = \frac{1}{35} \sum_i \beta_{iii}^2 - \frac{2}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{11}{105} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 - \frac{2}{105} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{8}{35} \beta_{ijk}^2 \quad [1a]$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{1}{7} \sum_i \beta_{iii}^2 + \frac{6}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{iii} \beta_{ijj} + \frac{9}{35} \sum_{i \neq j} \beta_{ijj}^2 + \frac{6}{35} \sum_{ijk} \beta_{ijj} \beta_{jkk} + \frac{12}{35} \beta_{ijk}^2 \quad [1b]$$

Pour mieux comprendre, prenons comme exemple concret une molécule de très haute symétrie : CCl₄. Celle-ci appartient au groupe ponctuel de symétrie T_d. Dans ce cas, le tenseur d'hyperpolarisabilité moléculaire n'est composé que d'un seul terme non nul : β_{xyz} lorsqu'on suppose les conditions de Kleinman¹⁴² remplies (réversibilité temporelle). Ces conditions sont supposées remplies lorsque les fréquences des faisceaux incident et harmonique sont éloignées de toute résonance. Dans ces conditions, les relations (1) s'expriment par :

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZYY}^2 \rangle = C_{HV} \beta_{xyz}^2 = \frac{8}{35} \beta_{xyz}^2 \quad (2a)$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = C_{VV} \beta_{xyz}^2 = \frac{12}{35} \beta_{xyz}^2 \quad (2b)$$

Le rapport des intensités I_{VV}/I_{HV} , grandeur facilement accessible expérimentalement, est remarquable car il est indépendant de l'hyperpolarisabilité β_{xyz} et il est constant ($=C_{VV}/C_{HV}=3/2$).

Dans le cas le plus général, la détermination des coefficients moyennés, C_{VV} etc..., met en jeu 18 termes moléculaires $\langle \beta_{ijk}^2 \rangle$. Un ensemble de mesures réalisées avec un jeu pertinent de combinaisons de polarisations permet donc de déterminer les hyperpolarisabilités recherchées. Dans les cas les plus favorables, tous les termes, ou tout au mieux les principaux, peuvent être mesurés suite à une réduction du nombre de termes non nuls par raison de symétrie et/ou lorsque cela est possible et raisonnable suite à des hypothèses simplificatrices émises. Citons l'exemple d'une molécule qui n'aurait pour composantes dominantes que des termes ijk combinant x ou z , car les transitions électroniques principales se situent à priori

dans le plan (x,z) ; cette hypothèse est vraisemblablement justifiée pour une molécule plane de type « push-pull ».

2.2. Réponse d'un liquide pur : Le cas de l'acétonitrile

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que la réponse ONL d'une molécule isolée ou d'une assemblée de molécules « isolées ». Nous allons maintenant aborder en détail les processus mis en jeu lors d'un échantillon en phase plus dense, tel un liquide.

Les fluctuations orientationnelles spatiales des molécules sont responsables de l'intensité Hyper-Rayleigh incohérente diffusée dans les fluides moléculaires, tandis que les fluctuations orientationnelles temporelles gouvernent la distribution spatiale de ces signaux. La dynamique réorientationnelle et, en conséquence, le spectre sont fortement influencés par les interactions moléculaires dans les milieux denses. Le champ moléculaire fluctuant observé par les molécules interagissantes perturbe également les valeurs des hyperpolarisabilités. Puisque les interactions entre voisins les plus proches varient rapidement avec la distance, le mouvement moléculaire introduit des fluctuations rapides dans l'hyperpolarisabilité et donne lieu à l'apparition de composantes additionnelles larges (« induites par collision ») se présentant sous la forme d'ailes de diffusion (avec un profil exponentiel en général¹⁴³) autour du pic central DHR. D'un autre côté, le signal incohérent DHR d'une molécule en rotation diffusionnelle, qui se présente spectralement sous la forme d'une ou plusieurs Lorentziennes, est parfaitement compris¹⁴⁴.

A titre d'exemple, regardons maintenant l'acétonitrile, CH_3CN , qui est une molécule simple et symétrique (C_{3v}). Cette molécule est très intéressante en diffusion Hyper-Rayleigh. Sa nature essentiellement polaire lui permet de solvater la quasi totalité des molécules ONL habituellement utilisées et sa forme oblongue marquée induisent un signal de diffusion Hyper-Rayleigh essentiellement monomoléculaire (purement incohérent). La figure (87a) reporte les résultats que nous avons obtenus avec l'acétonitrile.

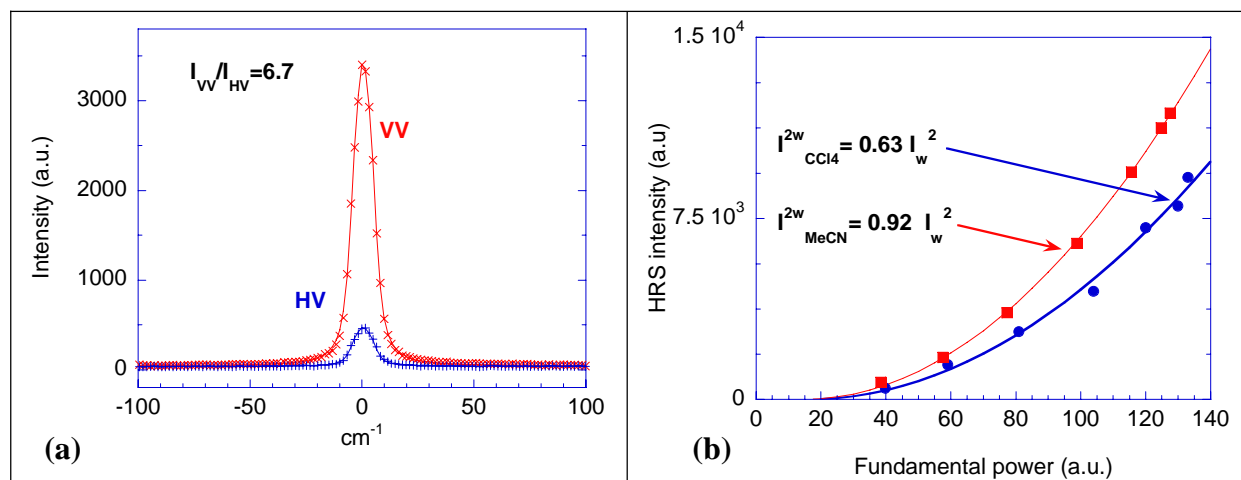


Figure 87 : Spectres Hyper-Rayleigh expérimentaux (résolution 3.5 cm^{-1}) polarisés VV (x) et HV (+) de l'acétonitrile et calculés (trait pleins) à partir d'une seule Lorentzienne (a). Le rapport brut des intensités intégrées I_{VV}/I_{HV} est égal à 6.7. Evolution quadratique des intensités Hyper-Rayleigh intégrées expérimentales, polarisées VV, de l'acétonitrile (MeCN : carrés) et du CCl_4 (points), en fonction de l'intensité fondamentale (b). Les meilleures courbes quadratiques obtenues pour chaque solvant sont reportées en traits pleins ainsi que les coefficients directeurs correspondants. La vérification systématique de cette dépendance quadratique permet de valider les mesures sur le domaine exploré.

On observe dans les deux polarisations (VV et HV) un profil purement Lorentzien attribuable à une seule composante, vraisemblablement dipolaire. Les contributions intermoléculaires semblent être trop faibles et/ou hors de notre fenêtre spectrale, noyées dans la ligne de base pour être observées. Le cas de l'acétonitrile est donc favorable en diffusion Hyper-Rayleigh, lorsqu'on s'intéresse à la réponse moléculaire électronique.

Connaître ces effets collectifs, au moins à un niveau qualitatif, devient crucial lorsque l'on veut déterminer expérimentalement des hyperpolarisabilités moléculaires. Citons l'exemple du tétrachlorure de carbone, CCl_4 , qui a été étudié en détail par Kaatz et Shelton¹⁴⁵. Leurs travaux ont montré que le signal monomoléculaire octupolaire, correspondant à 40% en VV (à 60% en HV) du signal intégré total, se situe clairement au même niveau que les divers signaux induits. Ceci a été également observé sur notre montage.

Une fois ce point éclairci, concentrons nous sur le signal incohérent détecté. Dans le cas de la symétrie C_{3v} , nous allons établir les coefficients C_{VV} et C_{HV} dans la situation la plus générale. Si on considère les quatre termes β_{xxx} , β_{zzz} , β_{yyz} et β_{zyy} indépendants (l'axe moléculaire principal est suivant la direction z , le plan (x, y) est dégénéré), les relations (2) s'expriment alors par :

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZYY}^2 \rangle = \frac{16}{105} \beta_{xxx}^2 + \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 + \left(\frac{8}{105} \beta_{zzz} \cdot \beta_{zyy} - \frac{4}{35} \beta_{zzz} \cdot \beta_{yyz} \right) + \frac{7}{35} \beta_{zyy}^2 - \frac{16}{105} \beta_{zyy} \cdot \beta_{yyz} + \frac{14}{105} \beta_{yyz}^2 \quad (3a)$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{8}{35} \beta_{xxx}^2 + \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 + \left(\frac{8}{35} \beta_{zzz} \cdot \beta_{zyy} + \frac{8}{35} \beta_{zzz} \cdot \beta_{yyz} \right) + \frac{7}{105} \beta_{zyy}^2 + \frac{32}{105} \beta_{zyy} \cdot \beta_{yyz} + \frac{28}{105} \beta_{yyz}^2 \quad (3b)$$

Il est clair ici que le jeu de deux polarisations (VV et HV) est insuffisant pour atteindre les quatre termes moléculaires.

Pour l'acétonitrile, qui présente un front d'absorption dans l'UV, nous pouvons supposer que les conditions de Kleinman sont respectées ($\beta_{yyz} = \beta_{zyy}$) si on sonde le liquide à 1064 nm ; les équations (3) se simplifient alors de la façon suivante :

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZYY}^2 \rangle = \frac{16}{105} \beta_{xxx}^2 + \frac{1}{35} \beta_{zzz}^2 - \frac{4}{105} \beta_{zzz} \cdot \beta_{zyy} + \frac{19}{105} \beta_{zyy}^2 \quad (4a)$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = \frac{8}{35} \beta_{xxx}^2 + \frac{1}{7} \beta_{zzz}^2 + \frac{16}{35} \beta_{zzz} \cdot \beta_{zyy} + \frac{67}{105} \beta_{zyy}^2 \quad (4b)$$

La dernière étape consiste à émettre l'hypothèse qu'il n'y a aucune contribution dipolaire dans le plan (x, y), perpendiculaire à l'axe moléculaire z. Ceci a pour conséquence de supprimer la quasi nullité des composantes $\beta_{yyz} = \beta_{zyy} \approx 0$, ou, plus justement, que ces termes sont très petits devant les autres ; cette hypothèse est d'autant plus vraie que nous devons considérer leurs carrés respectifs. Ainsi, il nous reste deux termes non nuls et les relations (4) deviennent :

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZYY}^2 \rangle = C_{HV} \beta_{zzz}^2 = \left(\frac{1}{35} - \frac{4}{105} R + \frac{19}{105} R^2 \right) \beta_{zzz}^2 \quad (5a)$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = C_{VV} \beta_{zzz}^2 = \left(\frac{1}{7} + \frac{12}{35} R + \frac{67}{105} R^2 \right) \beta_{zzz}^2 \quad (5b)$$

$$\text{où } R = \frac{\beta_{zyy}}{\beta_{zzz}} \quad (5c)$$

Le rapport des intensités s'exprime alors par la relation (6) et ses variations sont reportées sur la figure 88.

$$\frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{15 + 36R + 67R^2}{3 - 4R + 19R^2} \quad (6)$$

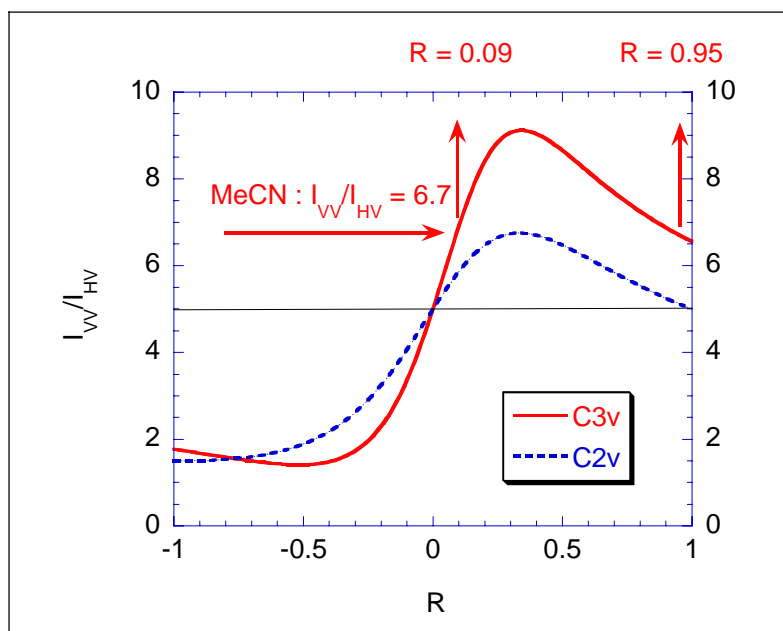


Figure 88– Evolution du rapport d'intensité Hyper-Rayleigh I_{VV}/I_{HV} en symétrie C_{3v} , d'après la relation (6), en fonction du rapport R des hyperpolarisabilités défini dans le texte. A titre de comparaison, nous avons reporté une situation identique en symétrie C_{2v} pour un système plan (voir & 2.3 pour les détails). Le point de coordonnées (0, 5) est remarquable car il correspond au modèle du bâtonnet dipolaire, où β_{zzz} est le seul terme non nul. Dans le cas de l'acétonitrile, nous avons obtenu un rapport d'intensité de 6.7 qui permet de remonter à deux valeurs possibles de R (0.09 ou 0.95). Cette indétermination pourrait être levée avec un troisième jeu de polarisations.

Nous constatons l'indétermination du coefficient R qui peut prendre les valeurs 0.09 ou 0.95 ; une telle indétermination est courante et peut être levée formellement, lorsque l'on effectue une ou plusieurs expériences complémentaires en utilisant d'autres jeux de polarisations.

Si on en reste avec ces deux expériences, à partir de la relation (5b), le coefficient C_{VV} est égal à ~ 0.18 ou ~ 1.04 .

Si on poursuit notre raisonnement plus loin sur cet exemple. La relation (2b) (ou de façon équivalente (2a)) peut se développer plus précisément sous la forme générale suivante, qui laisse apparaître les paramètres spécifiques à chaque type de solution mesurée:

$$I_{VV}^{2\omega} = G.T_{2\omega}.C_{VV}.\beta_{zzz}^2.f_l^2.C.I_\omega^2 \quad (7)$$

où G est le facteur d'échelle expérimental (qui contient également les réglages optiques courants qui doivent rester constants), C est la concentration moléculaire, $T_{2\omega}$ est le coefficient de transmission de l'onde harmonique diffusée à 2ω entre la solution mesurée (indice de réfraction $n_s^{2\omega}$) et la cellule à liquide (indice de réfraction $n_f^{2\omega}$); enfin f_1 est le facteur de champ local haute fréquence (Lorenz-Lorentz)¹⁴⁶. Ces deux derniers termes peuvent être calculés de la façon suivante :

$$T_{2\omega} = \frac{1 - (n_f^{2\omega} - n_s^{2\omega})^2}{(n_f^{2\omega} + n_s^{2\omega})^2} \quad (8)$$

$$f_1 = \left(\frac{(n_s^\omega)^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{(n_s^{2\omega})^2 + 2}{3} \right) \quad (9)$$

Prenons le signal de CCl_4 comme signal de référence, étant donné que cette molécule a été parfaitement caractérisée¹⁴⁵ avec une hyperpolarisabilité $\beta_{xyz} = 19$ u.a. (unités atomiques). Toutes nos mesures en Hyper-Rayleigh seront étalonnées sur les valeurs du CCl_4 , en se rappelant que, pour cette référence, seulement 40% du signal intégré en $I_{VV}^{2\omega}$ est d'origine intramoléculaire. Sur la figure 87 nous avons reporté la dépendance quadratique du tétrachlorure de carbone et de l'acétonitrile dans les mêmes conditions expérimentales. Plus précisément, le point d'éclairement à la collection doit rester identique, ce qui impose d'effectuer une translation de la cellule à liquide de quelques dizaines de micromètres dans la direction X de propagation du faisceau incident (voir Figure 86), afin de compenser la différence d'indice optique entre les deux solvants. Les coefficients directeurs obtenus pour chaque solvant, reflétant la loi de puissance quadratique, sont reliables entre eux, via la relation (7), par le rapport suivant:

$$\frac{G \cdot T_{2\omega}^{\text{MeCN}} \cdot c_{VV}^{\text{MeCN}} \cdot (f_1^{\text{MeCN}})^2 \cdot \beta_{\text{MeCN}}^2 \cdot C_{\text{MeCN}} \cdot I_\omega^2}{G \cdot T_{2\omega}^{\text{CCl}_4} \cdot c_{VV}^{\text{CCl}_4} \cdot (f_1^{\text{CCl}_4})^2 \cdot \beta_{\text{CCl}_4}^2 \cdot C_{\text{CCl}_4} \cdot I_\omega^2} = \frac{K_{\text{MeCN}} \cdot I_\omega^2}{K_{\text{CCl}_4} \cdot I_\omega^2} \quad (10)$$

Après simplification et évaluation des termes de la relation (10) (Tableau 26), nous obtenons un double jeu de composantes pour l'acétonitrile : la solution 1 (pour $R = 0.09$, $C_{VV} \sim 0.18$) avec $\beta_{zzz}^{\text{MeCN}} \approx 45.9$ u.a. et $\beta_{zyy}^{\text{MeCN}} \approx 4.1$ u.a. ; la solution 2 (pour $R=0.95$, $C_{VV} \sim 1.04$) avec

$\beta_{zzz}^{\text{MeCN}} \approx 19.0$ u.a. et $\beta_{zyy}^{\text{MeCN}} \approx 18.0$ u.a. Avec ce jeu d'expériences, il n'est pas possible d'aller raisonnablement au-delà de ce point, en optant pour l'une ou l'autre de ces solutions.

La forme des relations (5) ne nous permet que de déterminer les valeurs absolues, mais la valeur positive de R dans les deux cas de figure nous certifie que les deux coefficients ont le même signe. Si nous regardons maintenant la littérature, Cohen et Handy ont réalisé des calculs ab-initio sur l'acétonitrile et ont obtenu les valeurs statiques suivantes : $\beta_{zzz}^{\text{MeCN}} \approx -35$ u.a. et $\beta_{zyy}^{\text{MeCN}} \approx -3$ u.a.¹⁴⁷ Ces résultats théoriques sont en accord parfait avec la solution **1** en prenant compte de la dispersion fréquentielle des deux composantes : pour $\lambda_{\text{max}} \approx 250$ nm, on obtient $\beta_{zzz}^{\text{MeCN}} \approx -46$ u.a. et $\beta_{zyy}^{\text{MeCN}} \approx -4$ u.a.. Bien évidemment, des expériences complémentaires doivent être réalisées dans le futur proche pour confirmer l'ensemble de ces résultats. A ce stade préliminaire, il faut rester prudent sur les conclusions que l'on peut porter car les signaux mesurés contiennent certainement une contribution cohérente qui n'est pas prise en compte dans cette courte analyse. Quoiqu'il en soit, pour l'acétonitrile seule la valeur globale du terme $C_{VV} \cdot \beta_{zzz}^2$ de la relation (7) nous intéresse dans ce travail, car c'est elle qui permettra par la suite de quantifier les réponses ONL recherchées par la méthode dite de la « référence interne ».

	CCl₄	MeCN
C (mol.l⁻¹)	10.36	19.05
f_i^2	2.56	2.00
$T_{2?}$	0.114	0.121
K	0.63x40%	0.92x100%
C_{VV}	12/35	0.18 (R=0.09) ou 1.04 (R=0.95)

Tableau 26– Paramètres utiles du tétrachlorure de carbone et de l'acétonitrile définis dans le texte, nécessaires à la détermination des hyperpolarisabilités de l'acétonitrile. Le paramètre K est le coefficient directeur de la dépendance quadratique expérimentale du signal DHR de chaque solvant (cf figure 87), affranchi des effets collectifs.

2.3. Diffusion Hyper Rayleigh d'une molécule ONL en solution: Détermination des hyperpolarisabilités des Chromophores

Maintenant que nous avons vu le cas simple d'un liquide, nous allons tenter d'expliquer et de comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'analyse d'une solution

comportant un chromophore ONL. Toutefois, la détermination des hyperpolarisabilités des chromophores à propriétés ONL est une tâche délicate en diffusion Hyper-Rayleigh pour de multiples raisons.

La première d'entre elles provient de la nature binaire de la solution analysée. Elle est constituée du solvant et du soluté (le chromophore), qui doit être dilué à des concentrations souvent proches de la limite de détection (typiquement de 10^{-6} à $\sim 10^{-2}$ mole/l) pour rester dans un régime de diffusion incohérente. La réponse du solvant (s'il y en a) doit être préalablement parfaitement caractérisée, si possible comme décrit dans le paragraphe précédent.

La deuxième difficulté potentielle, et non la moindre, provient de la gamme spectrale d'excitation qui peut générer d'autres phénomènes non linéaires, particulièrement dans nos conditions opératoires (excitation à 1064 nm et réponse harmonique à 532 nm), comme la fluorescence à deux photons^{148,149,150}. Dans ce cas, la diffusion Hyper-Rayleigh est souvent masquée. Toutefois, cette deuxième difficulté doit être modulée, car il est clair que dans la plupart des cas la fluorescence observée provient des impuretés présentes dans la solution. Une bonne filtration ou purification des solutions utilisées permet de s'affranchir de cette contribution externe qui a tendance à réchauffer fortement l'échantillon, voire à induire un « claquage » diélectrique. Comme Kaatz et Shelton l'ont montré¹⁵¹, il est possible de s'affranchir de ce problème en réduisant au maximum les volumes éclairé et diffusant par un jeu d'optiques adéquat.

Enfin, la troisième difficulté expérimentale pouvant intervenir dans ce type d'expérience provient de l'absorption à deux photons du chromophore. En réalité, une bonne maîtrise des conditions expérimentales, combinée à une rigueur dans le protocole expérimental, permet d'éliminer cette difficulté potentielle.

Devant la diversité souvent flagrante des valeurs obtenues pour un même composé par différentes équipes, nous avons veillé à mettre au point un protocole expérimental le plus « robuste » possible. Il est clair que des mesures de ce type ne peuvent être que relatives, ce qui complique d'autant la tâche. Comme nous l'avons déjà présenté au paragraphe précédent, l'ensemble de nos mesures repose sur la valeur référencée de l'hyperpolarisabilité du CCl_4 ($\beta_{xyz} = 19$ u.a.) et, en cascade, sur celles des composés examinés à partir de ce point initial.

A partir de la relation (7), nous pouvons dériver une relation plus générale pour un mélange binaire en mettant en commun les parties identiques:

$$I_{VV}^{2\omega} = G \cdot f_l^s \cdot T_{2\omega}^s \cdot \left[\left(c_{vv}^{Solv} \cdot \beta_{Solv}^2 \cdot C_{Solv} \right) + \left(c_{vv}^{Chr} \cdot \beta_{Chr}^2 \cdot C_{Chr} \right) \right] \cdot 10^{-A(2\omega) \cdot C_{Chr}} \cdot I_{\omega}^2 \quad (11)$$

où l'indice (l'exposant) se rapporte soit au solvant (*Solv*) soit au chromophore (*Chr*) et où $A(2\omega)C_{Chr}$ correspond à l'absorbance de la solution à 2ω . Ce dernier terme doit être introduit de façon générale pour rendre compte de l'absorption potentielle (à un photon) de l'onde harmonique diffusée. On voit à partir de cette relation (11) que les deux paramètres expérimentaux que l'on peut faire varier, sont l'intensité de l'onde fondamentale I_ω et la concentration du chromophore C_{Chr} . Par la suite, on peut considérer que la concentration du solvant est constante, tout comme les termes communs dans la relation (11), dans la plage de variation des deux paramètres. Dans tous les cas, le signal diffusé enregistré doit suivre la loi (11) qui peut se simplifier sous la forme :

$$I_{VV}^{2\omega} = F \cdot \left[(\Gamma_{Solv}) + (\Gamma_{Chr} \cdot C_{Chr}) \right] 10^{-A(2\omega) \cdot C_{Chr}} \cdot I_\omega^2 \quad (12)$$

où F est le terme commun, $\Gamma_{Solv} (= c_{vv}^{Solv} \cdot \beta_{Solv}^2 \cdot C_{Solv})$ est le terme spécifique au solvant, constant durant toutes les expériences, Γ_{Chr} est l'inconnue à déterminer.

Classiquement, on travaille à puissance incidente constante et on fait varier la concentration pour obtenir une droite expérimentale, dont la pente $F \cdot \Gamma_{Chr}$, est reliée à l'inconnue recherchée $\Gamma_{Chr} (= c_{vv}^{Chr} \cdot \beta_{Chr}^2 \cdot C_{Chr})$ et dont l'intersection à l'origine est $F \cdot \Gamma_{Solv}$. Cependant, il est impératif de travailler simultanément sur les deux paramètres (intensité et concentration), afin d'obtenir une meilleure fiabilité sur les résultats et valider également le domaine d'étude. Pour cela, nous avons systématiquement travaillé dans ce plan variable à deux dimensions, afin d'obtenir les meilleures corrélations, après avoir borné le domaine de concentration et de puissance satisfaisant à une relation de la forme de (12).

A partir de la détermination des deux termes $F \cdot \Gamma_{Chr}$ et $F \cdot \Gamma_{Solv}$, leur rapport permet d'obtenir l'inconnue recherchée Γ_{Chr} , proportionnelle au carré de l'hyperpolarisabilité principale du chromophore. Par la suite, une analyse avec un jeu de polarisations différentes doit être réalisée pour déterminer le coefficient C_{VV} et les hyperpolarisabilités recherchées, selon le principe décrit au paragraphe 2.1. Nous avons également utilisé une méthode plus élaborée mettant en jeu une série de polarisations différentes, qui permet d'obtenir une meilleure fiabilité des valeurs obtenues. Afin d'expliquer plus facilement l'ensemble de la méthodologie mise au point, nous allons expliciter, ci-dessous, deux exemples concrets.

2.4. Détermination des hyperpolarisabilité de la p-nitroaniline (pNA) et du Disperse Red One (DR1) : description de la méthodologie

Nous avons appliqué cette méthode à deux chromophores abondamment étudiés dans la littérature et qui servent fréquemment de molécules de référence^{148,152,153,154,155,156,157,158} : la p-nitroaniline (pNA) et le Disperse Red One (DR1)

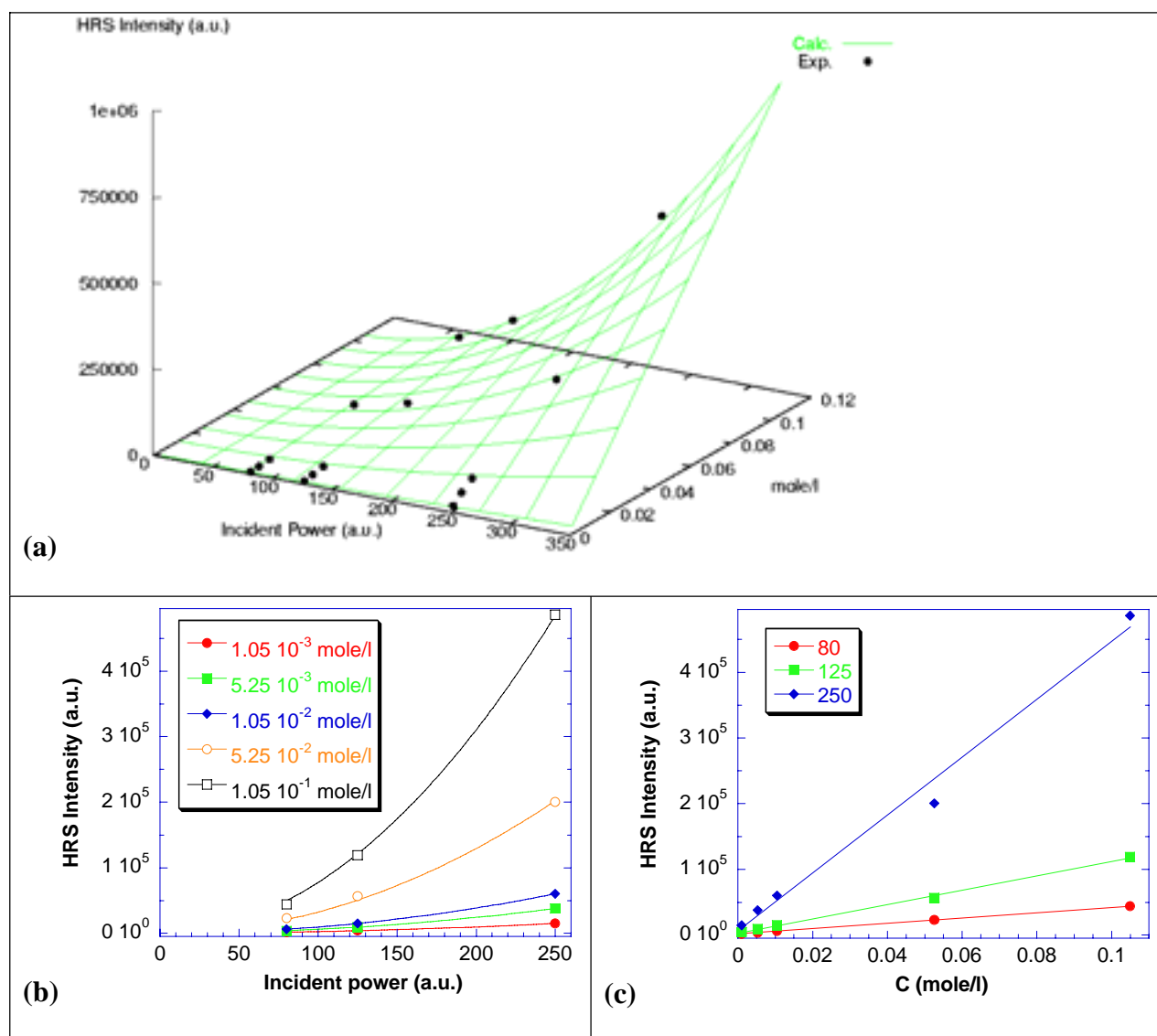


Figure 89 : Evolution 3D du signal Hyper-Rayleigh diffusé I_{VV} expérimental (points) en fonction de la puissance incidente et de la concentration en pNA dans l'acétonitrile (a). La meilleure surface ajustée (traits pleins) à la relation (12) est reportée. Coupes perpendiculaires dans les plans (puissance incidente, intensité HRS diffusée) (b) et (concentration, intensité HRS diffusée) (c). Les traits pleins représentent le résultat de l'ajustement reporté en (a).

Sur la Figure 89 nous avons reporté les résultats de l'analyse concernant la para-nitroaniline (pNA) dans l'acétonitrile. L'ajustement à la relation (12) a été effectué en considérant tous les

points à la fois, pour assurer une cohérence au traitement. La dépendance quadratique du signal diffusé en fonction de l'intensité incidente est observée sur tout le domaine de puissance exploré et pour toutes les concentrations utilisées (Figure 89b). Notons que la pNA n'absorbe pas à la fréquence harmonique (légère couleur jaunâtre), ce qui permet d'observer une relation linéaire entre l'intensité HRS et la concentration (Figure 89c).

Une étude, analogue à celle réalisée sur la pNA, a été menée sur le DR1 dans l'acétonitrile. Les résultats sont reportés sur la Figure 90 qui montre nettement l'effet de l'absorption du signal harmonique diffusé avec l'augmentation de la concentration. La dépendance quadratique est vérifiée sur toute la gamme de concentrations.

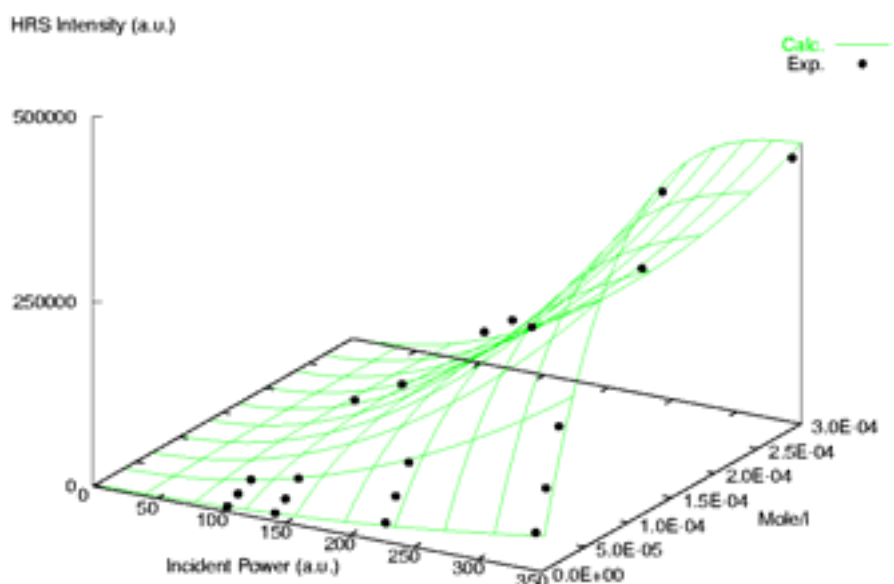


Figure 90– Evolution 3D du signal Hyper-Rayleigh diffusé I_{VV} expérimental (points) en fonction de la puissance incidente et de la concentration (10^{-4} à 10^{-6} mole/l) en DR1 dans l'acétonitrile. La meilleure surface ajustée (traits pleins) à la relation (12) est reportée.

Une analyse moins approfondies sur les signaux I_{HV} permet d'obtenir les informations complémentaires nécessaires à la détermination des différentes composantes principales de l'hyperpolarisabilité de ces chromophores. Pour les molécules à transfert de charge quasi-unidimensionnel ou présentant une pseudo-symétrie C_{2v} , comme la pNA ou le DR1, en supposant les règles de permutation de Kleinman permises, deux composantes de l'hyperpolarisabilité subsistent : β_{zzz} et $\beta_{zxx} = \beta_{xxz}$. Les relations (1) s'expriment alors par :

$$I_{HV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{YZZ}^2 \rangle = C_{HV} \beta_{zzz}^2 = \left(\frac{1}{35} - \frac{2}{105} R + \frac{11}{105} R^2 \right) \beta_{zzz}^2 \quad (13a)$$

$$I_{VV}^{2\omega} \propto \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle = C_{VV} \beta_{zzz}^2 = \left(\frac{1}{7} + \frac{6}{35} R + \frac{9}{35} R^2 \right) \beta_{zzz}^2 \quad (13b)$$

$$\text{Avec } R = \frac{\beta_{zxx}}{\beta_{zzz}} \quad (13c)$$

Le rapport des intensités s'exprime par

$$\frac{I_{VV}^{2\omega}}{I_{HV}^{2\omega}} = \frac{15 + 18R + 27R^2}{3 - 2R + 11R^2} \quad (14)$$

Afin d'améliorer la détermination des différentes composantes de l'hyperpolarisabilité moléculaire des chromophores, nous avons réalisé des expériences complémentaires. Parmi les différentes possibilités, nous avons opté pour une analyse complète simplifiée, qui consiste à faire varier l'angle d'incidence, (ψ), de la polarisation linéaire à l'aide d'une lame demi-onde tournant d'un angle $\psi/2$. Pour une symétrie C_{2v} , en prenant toutes les hypothèses précédemment énoncées pour les « push-pull », le signal incohérent DHR s'exprime alors:

$$I_{\psi V}^{C_{2v}} = F \cdot C_{\psi V} \cdot \beta_{zzz}^2$$

(15a)

avec

$$C_{\psi V} = \frac{1}{7} \left[1 - \frac{4}{5} \cos^2(\psi - \psi_0) \right] + \frac{6}{35} \left[1 - \frac{10}{9} \cos^2(\psi - \psi_0) \right] R + \frac{9}{35} \left[1 - \frac{16}{27} \cos^2(\psi - \psi_0) \right] R^2 \quad (15b)$$

où F est le facteur d'échelle propre à la série d'expériences, ψ_0 le décalage angulaire absolu de la lame demi-onde et R le rapport des hyperpolarisabilités défini par la relation (13c). A partir de cette relation générale, nous retrouvons les intensités $I_{HV}(\psi=0)$ (données par la relation (13a)) et $I_{VV}(\psi=\pi/2)$ (données par la relation (13b)).

Une telle analyse, réalisée à partir d'une lumière polarisée strictement linéaire, fait apparaître une dépendance polynomiale d'ordre deux en fonction du cosinus directeur de l'angle de la lame demi-onde. Notons qu'une analyse plus complexe utilisant une lame quart-d'onde, et mettant en jeu une succession d'états de polarisation linéaire-elliptique-

circulaire-elliptique-linéaire¹⁵¹, laisse apparaître une dépendance polynomiale d'ordre quatre. Ce type d'analyse sera effectuée par la suite sur les composés **B2**, **B'2**, **C2**, et **C16**.

Pour déterminer avec le maximum de précision les deux composantes de l'hyperpolarisabilité de la pNA (β_{zzz} et β_{zxx}), il est nécessaire de réaliser la mesure du signal harmonique diffusé pour différents angles ψ , couvrant au moins un quadrant angulaire (de 0 à $\pi/2$ par exemple). Ces mesures doivent être réalisées dans les mêmes conditions expérimentales pour le solvant seul et pour un mélange contenant le chromophore à une concentration connue. La contribution du solvant au signal total doit être ensuite enlevée avant d'ajuster l'évolution du signal propre au chromophore en fonction de l'angle ψ , selon la relation (15b). Les résultats obtenus pour la pNA et le DR1 sont reportés sur la Figure 91.

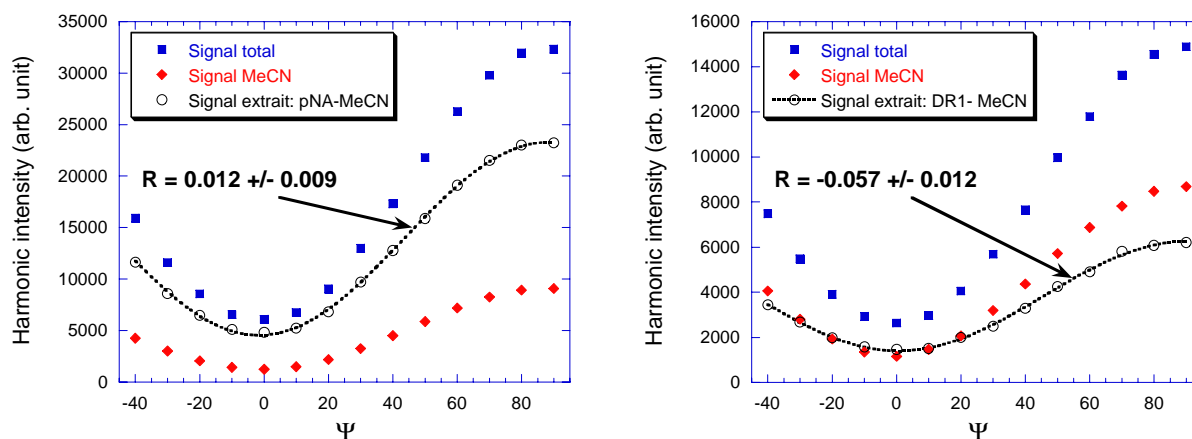


Figure 91 : Intensité harmonique expérimentale totale (carré), $I_{\psi V}^{C_{2\nu}}$, du chromophore (à gauche : pNA, à droite : DR1) dans l'acétonitrile (pNA : 10^{-2} mole/l ; DR1 : 10^{-6} mole/l) en fonction de l'angle d'incidence, ψ , de la polarisation linéaire (en degrés); 0° et 90° correspondent respectivement à une polarisation horizontale H et verticale V. L'intensité harmonique du chromophore seul est obtenue par différence des signaux du mélange et de l'acétonitrile seul (losange). L'ajustement à la relation (15) de l'intensité extraite du chromophore (pointillés) permet de déterminer le rapport $R = \beta_{zxx} / \beta_{zzz}$.

Notons que pour le DR1, comme pour tous les chromophores qui absorbent à la fréquence harmonique, il est nécessaire de corriger les signaux diffusés de l'absorption à partir des résultats obtenus avec l'analyse en fonction de la puissance incidente et de la concentration (voir relation (12)).

A partir du rapport d'intensité et des résultats précédents, il est possible de déterminer avec une bonne précision et répétabilité les valeurs des deux composantes. La synthèse des résultats obtenus pour la pNA et le DR1 est reportée dans le tableau 27.

	pNA	DR1
$\beta_{1064 \text{ nm}}$ (unités atomiques)	$\beta_{zzz} = 3800 \pm 300$ $R = \beta_{zxx}/\beta_{zzz} = 0.012 \pm 0.009$	$\beta_{zzz} = 128\,000 \pm 20\,000$ $R = \beta_{zxx}/\beta_{zzz} = -0.06 \pm 0.01$
$\beta_{1064 \text{ nm}}$ (10^{-40} pm/V ⁻⁴)	$\beta_{zzz} = 139 \pm 18$	$\beta_{zzz} = 4600 \pm 700$
$\beta_{1064 \text{ nm}}$ (10^{-30} e.s.u)	$\beta_{zzz} = 33 \pm 5$	$\beta_{zzz} = 1\,100 \pm 170$
Littérature	$\beta_{zzz} = 38.3^a$ $\beta_{zzz} = 38.8^b$	$\beta_{zzz} = 704^{a,c}$
β_0 (10^{-30} e.s.u)	$\beta_{zzz} = 16.0 \pm 2.5$ ($\lambda_{\text{max}} = 354 \text{ nm}$)	$\beta_{zzz} = 139 \pm 22$ ($\lambda_{\text{max}} = 488 \text{ nm}$)
Calculs	$\beta_0 \sim 15^d$	$\beta_0 \sim 100^e$

Tableau 27– Hyperpolarisabilités de pNA et DR1 obtenues dans l’acétonitrile à 1064 nm, en considérant les molécules planes avec une symétrie C_{2v} et en supposant les conditions de Kleinmann satisfaites. Les valeurs statiques β_0 sont extrapolées à partir du modèle à deux niveaux.

^a P. Kaatz, D.P. Shelton ¹⁵⁹

^b F.L. Huyskens, P.L. Huyskens, A.P. Persoons ¹⁶⁰, *Pour être comparable, la valeur a été multipliée par un facteur 2 (convention I) et renormalisée à la référence du quartz $d_{11}=0.72 \cdot 10^{-30}$ esu = 0.30 pm/V.*

^c en solution dans le dioxane.

^d B. Champagne, E.A. Perpète, D. Jacquemin, S.J.A van Gisbergen, E.-J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K.A. Robins, B. Kirtman, voir réf. (152).

^e R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, voir réf.(158). *Pour être comparable, la valeur a été multipliée par un facteur 2 (convention I).*

Nous pouvons remarquer que pour l’ensemble des résultats reportés dans ce tableau, nous obtenons un excellent accord avec les données de la littérature, en expérimental et théorie (voir les valeurs statiques β_0). Notons qu’il existe une certaine confusion apparente dans les valeurs auparavant publiées, ceci provenant de deux facteurs : le premier concerne la convention de notation qui introduit un facteur 2 (de la convention I vers la convention II)

pour la diffusion Hyper-Rayleigh, et provient de la définition de la polarisation induite. Le deuxième facteur concerne la valeur de référence du quartz ($d_{11}=0.5\text{pm/V}$; $1.2 \cdot 10^{-9}$ e.s.u.) qui sert d'étalon interne pour de nombreuses expériences. Un bon nombre de groupes, utilisant des techniques différentes, ont proposé une nouvelle valeur pour le coefficient GSH du quartz : $d_{11}=0.3 \text{ pm/V}$ ($0.72 \cdot 10^{-9}$ e.s.u.). La méthode de référence basée sur la valeur du CCl_4 , proposée par Kaatz et Shelton et que nous avons adoptée, est tout à fait cohérente avec cette nouvelle valeur de référence du quartz.

Pour conclure, nous pouvons dire que nous avons établi une méthodologie expérimentale capable d'estimer avec une bonne précision les hyperpolarisabilités quadratiques moléculaires. Nous avons montré que ce nouveau montage permet d'obtenir des résultats en accord avec la littérature. Nous sommes donc en mesure de caractériser les propriétés ONL de tous les nouveaux composés décrits dans le chapitre 2.

3. Mesures des hyperpolarisabilités des dérivés benzazolo-oxazolidines

3.1. Influence du groupement donneur

Nous avons commencé par déterminer les hyperpolarisabilités moléculaires des composés **A2**, **A3**, et **A4**, où le groupement donneur est alternativement un groupement diméthylamino, méthoxy et enfin trois groupes méthoxy placés en position 3',4'et 5' (voir figure 92).

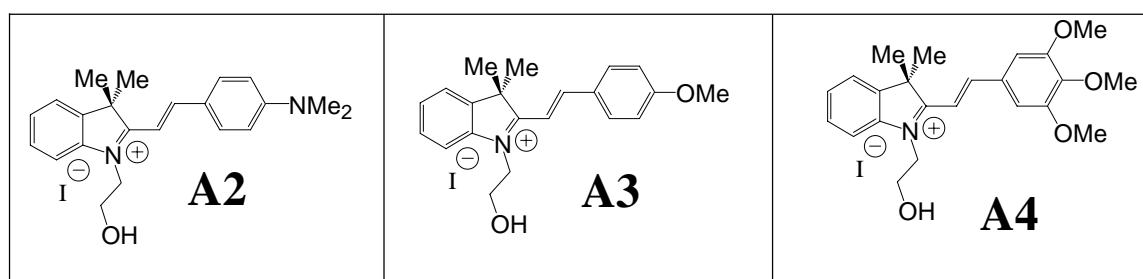


Figure 92 : Formule des composés A2, A3, et A4 testés en diffusion Hyper Rayleigh.

Signalons tout d'abord que tous ces composés présentent une fluorescence à deux photons plus ou moins importante, qui laisse cependant émerger le signal Hyper-Raleigh. Nous avons reporté à titre d'exemple le spectre du signal diffusé du composé **A2**, qui est le cas le plus extrême, c'est-à-dire où la fluorescence est à la fois la plus intense et la plus proche du signal harmonique diffusé. Dans un tel cas, le signal HRS est extrait en soustrayant une ligne de base polynomiale reproduisant la contribution de la fluorescence à deux photons.

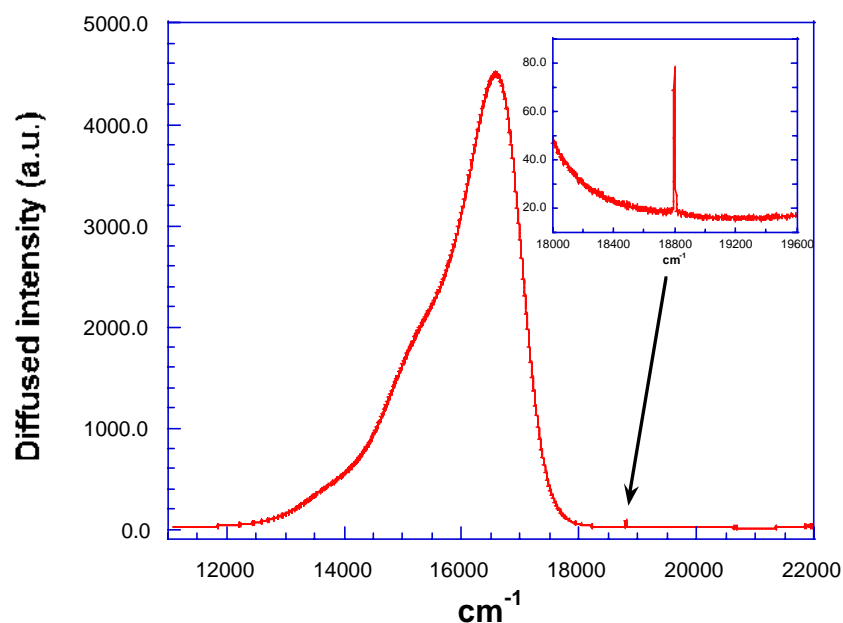


Figure 93 : Spectre de fluorescence à deux photons de la forme ouverte colorée de **A2** dans l'acétonitrile ($\sim 10^{-5}$ mole/l). Malgré une très forte fluorescence et grâce à un excellent rapport signal/bruit, on peut apercevoir un signal faible ($\sim 1\%$ du signal maximum) autour de 18800 cm^{-1} (532 nm) correspondant au pic de diffusion Hyper-Rayleigh (voir encadré).

La détermination des hyperpolarisabilités quadratiques de ces composés est réalisée d'une manière semblable à celle du DR1, ou encore de la pNA. L'évolution de la lumière diffusée est enregistrée en fonction de la puissance incidente et pour une gamme de concentrations en chromophore variant de 10^{-6} à 10^{-4} mole/l. L'ensemble des points obtenus, $I_{VV}^{2\omega}$, est ajusté par une surface selon la relation (12). Contrairement au cas de la pNA, nous avons opté ici pour une méthode avec un étalon externe (le DR1), ce qui nous permettra d'identifier rapidement les chromophores les plus prometteurs.

Les résultats relatifs à la détermination de ce rapport, c'est-à-dire l'évolution du signal harmonique diffusé en fonction de la concentration en chromophore et de la puissance incidente, sont consignés dans la figure 94.

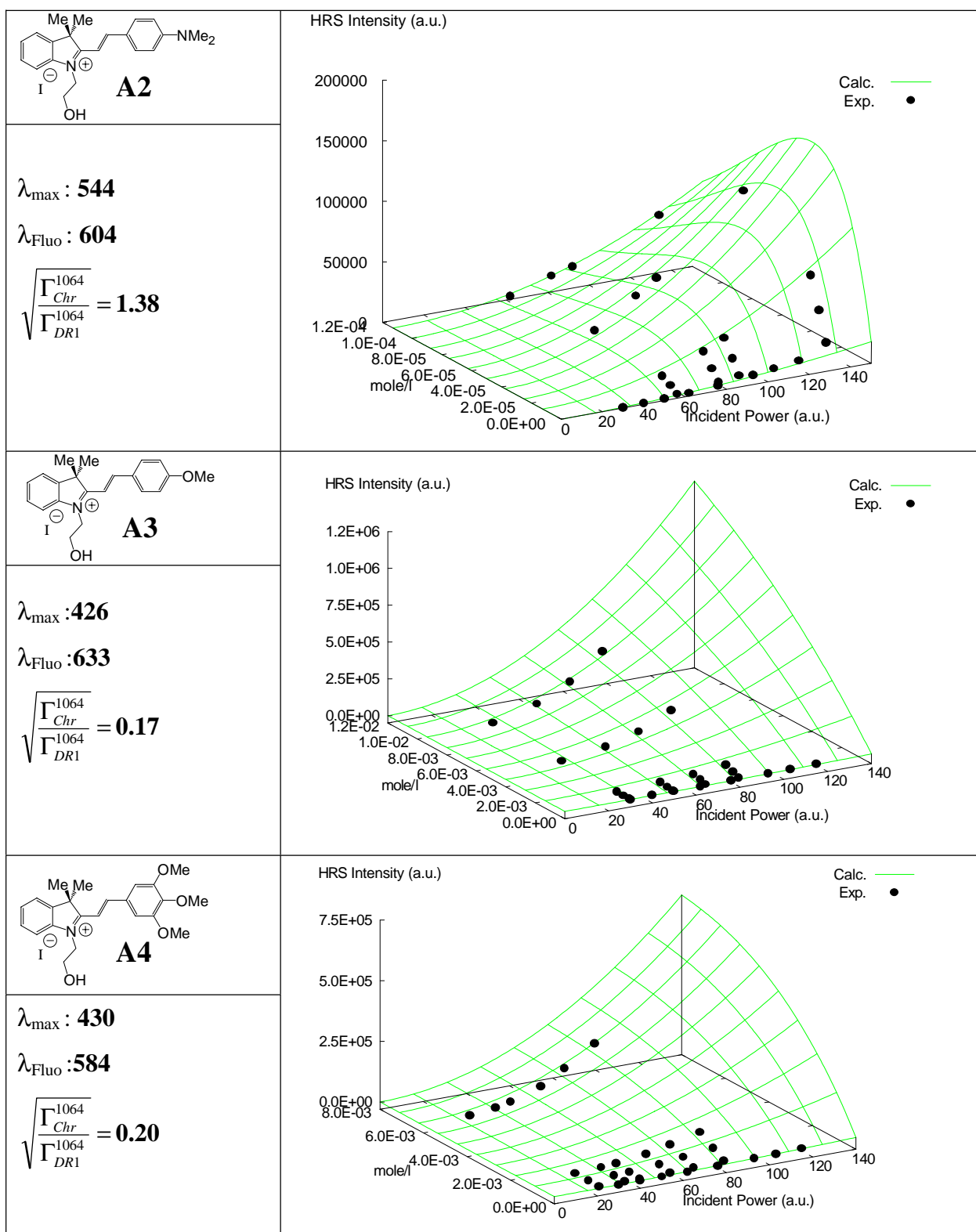


Figure 94 : Evolution 3D du signal Hyper-Rayleigh diffusé I_{VV} expérimental (points) en fonction de la puissance incidente et de la concentration (10^{-2} à 10^{-6} mole/l) en chromophore (**A2**, **A3** et **A4**) dans l'acétonitrile. La meilleure surface ajustée à la relation (12) est reportée en traits pleins. Pour information, nous avons également reporté la longueur d'onde (en nm) du maximum d'absorption (λ_{\max}) ainsi que la longueur d'onde du maximum de la fluorescence à deux photons (λ_{fluo}). Le terme $\sqrt{\frac{\Gamma_{\text{Chr}}^{1064}}{\Gamma_{\text{DR1}}^{1064}}}$ est indicatif du rapport des β .

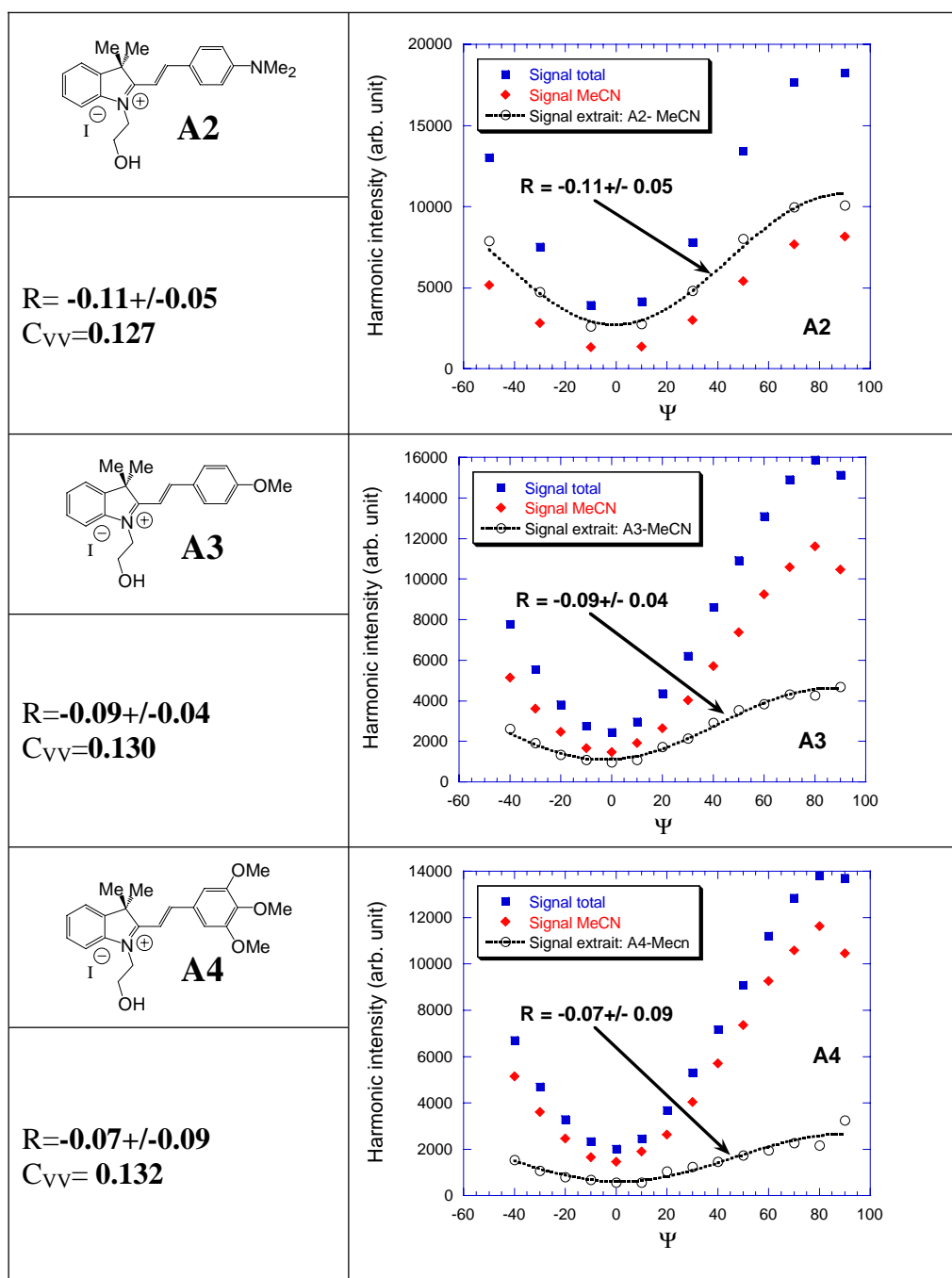


Figure 95 : Intensités harmoniques expérimentales totales (carré), $I_{\psi V}^{2\omega}$, des chromophores dans l'acétonitrile ($\sim 10^{-6}$ mole/l) en fonction de l'angle d'incidence, ψ , de la polarisation linéaire (en degrés); 0° et 90° correspondent respectivement à une polarisation horizontale H et verticale V. Les intensités harmoniques des chromophores seuls sont obtenues par différence des signaux du mélange (corrigé de l'absorption) et de l'acétonitrile seul (losange). L'ajustement à la relation (15) des intensités extraites des chromophores (pointillés) permet de déterminer le rapport $R = \beta_{xx} / \beta_{zz}$.

Il faut prêter grande attention car le rapport n'est pas strictement égal au rapport du carré des hyperpolarisabilités. Si on revient sur la définition du signal diffusé en seconde harmonique, en combinant les relations (11) et (12) on montre que :

$$\frac{C_{VV}^{Chr} (\beta_{zzz}^{Chr})^2}{C_{VV}^{DR1} (\beta_{zzz}^{DR1})^2} = \frac{\Gamma_{Chr}}{\Gamma_{DR1}} \quad (16)$$

Nous avons réalisé également l'analyse complémentaire en polarisation linéaire incidente, comme reportée dans le paragraphe précédent pour la pNA et le DR1, à l'aide de la relation (15) (figure 95). Cette analyse permet de déterminer avec une bonne précision le rapport $R = \beta_{zzx} / \beta_{zzz}$, afin d'obtenir finalement le terme C_{VV} et de pouvoir extraire une valeur précise de β_{zzz} selon la relation (13b).

Notons dans un premier temps que l'ensemble des rapports $R = \beta_{zzx} / \beta_{zzz}$ obtenus pour ces chromophores est proche de 0 ; il confirme la nature quasi-unidimensionnelle du transfert de charge.

Ainsi, nous confirmons que les termes C_{VV} de ces chromophores ne varient que très légèrement autour de la valeur du DR1. Les valeurs des hyperpolarisabilités doivent être extraites par le facteur $\frac{C_{VV}^{Chr}}{C_{VV}^{DR1}}$.

D'autre part, pour tous les résultats obtenus il est courant d'utiliser le modèle à deux niveaux dans la littérature, afin de comparer les hyperpolarisabilités statiques. En effet, nous sommes en condition de résonance ou pré-résonance et il est difficile de discuter de la réponse ONL sans s'affranchir de la partie exaltée du signal (relation (17)).

$$\beta_{\gamma} = \beta_0 \cdot K_{\gamma} \quad \text{Avec } K_{\lambda} = \frac{(1/\lambda_{\max})^4}{\left[(1/\lambda_{\max})^2 - (1/\lambda)^2 \right] \left[(1/\lambda_{\max})^2 - (2/\lambda)^2 \right]} \quad (17)$$

avec λ_{\max} la longueur d'onde d'absorption maximum du composé étudié et λ la longueur d'onde de la mesure. Dans le tableau 28, nous avons reporté de façon synthétique les résultats obtenus sur cette première famille de composés photochromiques.

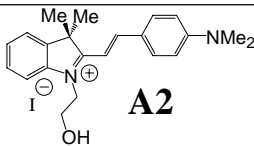
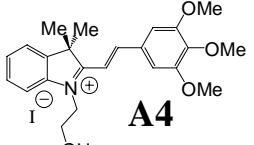
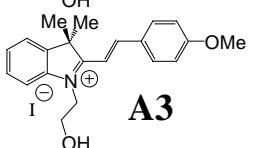
	λ_{\max}	λ_F	I_F/I_{HRS}	β_{zzz}	$\beta_{zxx} / \beta_{zzz}$	K_{1064}	β_0
 <p>A2</p>	544	604	0.6	182 000 (1560)	-0.11+/-0.05	-29.7	6 100 (52)
 <p>A4</p>	430	584	0.81	25 700 (220)	-0.07+/-0.09	3.4	7500 (64)
 <p>A3</p>	426	633	0.13	22 500 (190)	-0.09+/-0.04	3.3	6 800 (58)
DR1	488	640	0.26	128 000 (1100)	-0.06+/-0.01	8.0	16 000 (138)

Tableau 28– Hyperpolarisabilités des composés **A2**, **A3**, **A4** (formes ouvertes protonées) obtenues à 1064 nm, en considérant les molécules planes avec une symétrie C_{2v} et en supposant les conditions de Kleinmann réalisées. A titre de comparaison, nous avons reporté les résultats du DR1 obtenus préalablement. Nous estimons l’erreur sur β_{zzz} inférieure à 10%. λ_{\max} est le maximum d’absorption et λ_F est le maximum de la fluorescence induite à deux photons. I_F et I_{HRS} sont les intensités intégrées à 532 nm de la fluorescence à deux photons et du signal DHR, respectivement. Les valeurs statiques β_0 sont extrapolées à partir du modèle à deux niveaux, où K_{1064} est le coefficient dispersif (cf relation (17)). Les longueurs d’onde sont exprimées en nm et les hyperpolarisabilités en unités atomiques et, entre parenthèse, en unités 10^{-30} e.s.u. .

Si on regarde les valeurs obtenues à 1064 nm, le composé **A2** présente une hyperpolarisabilité très importante. Cependant, la proximité de la bande d’absorption provoque dans ce cas là une très forte exaltation du signal, environ huit fois plus importante que dans le cas de **A3** ou de **A4**.

Par contre, si on se place au niveau des valeurs statiques, nous nous apercevons que les trois composés conduisent à des valeurs similaires. Notons tout de même que **A4** est supérieur au deux autres. Comme nous nous y attendions, plus le cycle est riche en électrons plus le transfert de charge est important. En revanche, contrairement à ce qui était annoncé dans la littérature, le groupement méthoxy (**A3**) donne des résultats légèrement supérieurs à ceux du groupement diméthylamino (**A2**). Dans ce cas, des mesures à des longueurs d’ondes plus grandes, permettant de nous éloigner de la résonance, pourraient confirmer ce résultat surprenant.

Si on se place maintenant au niveau des mesures réalisées à 1064 nm, le classement des composés en fonction de leur hyperpolarisabilité est inversé. En raison de la forte exaltation **A2** devient le composé possédant la réponse ONL la plus élevée. Si tous les chromophores ne sont pas égaux en terme d’exaltation, ils présentent tous des termes R très faibles et du même

ordre de grandeur, ceci tend bien à prouver que l'ensemble de ces composés présentent un transfert de charge quasi-unidimensionnel (dans le plan (x,z), de symétrie C_{2v}).

Pour résumer, nous avons vu durant cette étude que tous les chromophores, conformément à nos prédictions, présentent une réponse purement dipolaire ($R \sim 0$). Par contre, nous avons appris que la nature du groupement donneur, contrairement à ce que nous espérions, n'a que peu d'influence sur les hyperpolarisabilités statiques. De plus, les valeurs obtenues pour ces chromophores restent nettement en dessous des valeurs du DR1.

A la suite de ce travail, nous avons voulu connaître l'impact sur les propriétés ONL de la nature du second groupe électronique de la molécule : l'accepteur. Ceci revient à étudier les variations des réponses ONL, lorsqu'on passe d'une série à l'autre.

3.2. Influence du groupement accepteur

Nous avons mené une étude similaire avec les composés **B2**, et **C2** qui contiennent respectivement un benzimidazole et un benzothiazole. Nous pourrions comparer les résultats obtenus avec **A2** et observer l'effet du groupement attracteur.

La méthode de l'étalon externe (où le DR1 est notre référence) a été de nouveau utilisée de façon à identifier les meilleurs chromophores. Nous avons enregistré les variations de la lumière diffusée en fonction de la puissance incidente pour une gamme de concentrations en chromophore allant de 10^{-6} à 10^{-2} M (tableau 25), puis réalisé une étude en polarisation afin de compléter notre analyse.

Comme pour la série carbonée (série A), cette série de chromophores présente une fluorescence à deux photons du même ordre (pour **C2**) et même supérieure (pour **B2**).

Dans un premier temps, l'analyse de la lumière diffusée, I_{VV} , en fonction de la puissance incidente pour une gamme de concentration en chromophore allant de 10^{-6} à 10^{-2} M, nous renseigne sur le rapport $\Gamma_{Chr}/\Gamma_{DR1}$ (figure 87).

Nous savons que pour déterminer complètement les hyperpolarisabilités moléculaires, il nous faut connaître les rapports $R = \beta_{zxz}/\beta_{zzz}$ qui permettent de calculer les termes C_{VV} relatif à chaque chromophore et d'extraire une valeur précise de β_{zzz} selon la relation (13b).

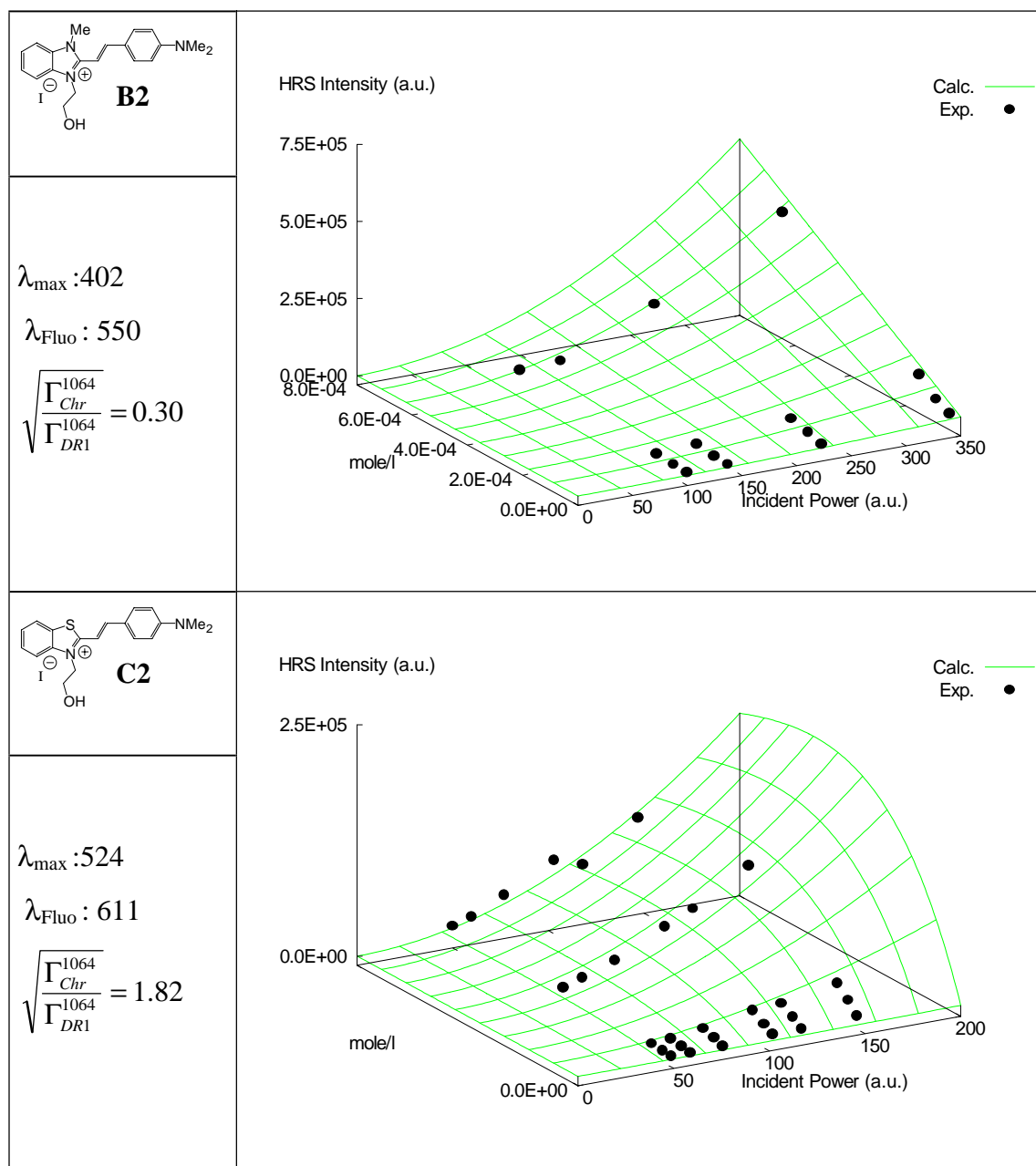


Figure 96 : Evolution 3D du signal Hyper-Rayleigh diffusé I_{VV} expérimental (points) en fonction de la puissance incidente et de la concentration (10^{-2} à 10^{-6} mole/l) en chromophore (**B2** et **C2**) dans l'acétonitrile. La meilleure surface ajustée à la relation (12) est reportée en traits pleins. Pour information, nous avons également reporté la longueur d'onde (en nm) du maximum d'absorption (λ_{\max}) ainsi que la longueur d'onde du maximum de la fluorescence à deux photons (λ_{fluo}). Le terme $\sqrt{\frac{\Gamma_{\text{Chr}}^{1064}}{\Gamma_{\text{DR1}}^{1064}}}$ est indicatif du rapport des β .

Pour éventuellement arriver à discerner un effet du groupement accepteur, nous avons réalisé une analyse plus complète, en utilisant une lame quart-d'onde et en mettant en jeu une succession d'états de polarisation linéaire-elliptique-circulaire-elliptique-linéaire¹⁵¹; ceci

laisse apparaître une dépendance polynomiale à l'ordre quatre. Ainsi, pour une symétrie C_{2v} , en prenant toujours les mêmes hypothèses précédemment énoncées pour les « push-pull », le signal incohérent DHR s'exprime par:

$$I_{\psi V}^{C_{2v}} = F \cdot C_{\psi V} \cdot \beta_{zzz}^2 \quad (18a)$$

avec

$$C_{\psi V} = \frac{1}{7} \left[1 - \frac{8}{5} \cos^2(\psi - \psi_0) + \frac{4}{5} \cos^4(\psi - \psi_0) \right] + \frac{6}{35} \left[1 - \frac{10}{3} \cos^2(\psi - \psi_0) + \frac{20}{9} \cos^4(\psi - \psi_0) \right] \cdot R \\ + \frac{9}{35} \left[1 - \frac{4}{27} \cos^2(\psi - \psi_0) - \frac{12}{27} \cos^4(\psi - \psi_0) \right] \cdot R^2 \quad (18b)$$

où F est le facteur d'échelle propre à la série d'expériences, ψ_0 le décalage angulaire absolu de la lame demi-onde, et R le rapport des hyperpolarisabilités défini par la relation (13c). A partir de cette relation générale, nous retrouvons les intensités $I_{HV}(\psi=0)$ (relation (13a)) et $I_{VV}(\psi=\pi/2)$ (relation (13b)). Les résultats de cette étude en polarisation sont reportés sur la figure 97.

Notons dans un premier temps que les valeurs des rapports $R = \beta_{zxx} / \beta_{zzz}$ obtenus pour ces deux chromophores sont également proches de 0 et confirment la nature quasi-unidimensionnelle du transfert de charge dans ce type de molécule. Bien que les termes $C_{\psi V}$ de ces chromophores ne varient que très légèrement, les valeurs de R varient fortement du simple au double de la valeur obtenu pour le DR1.

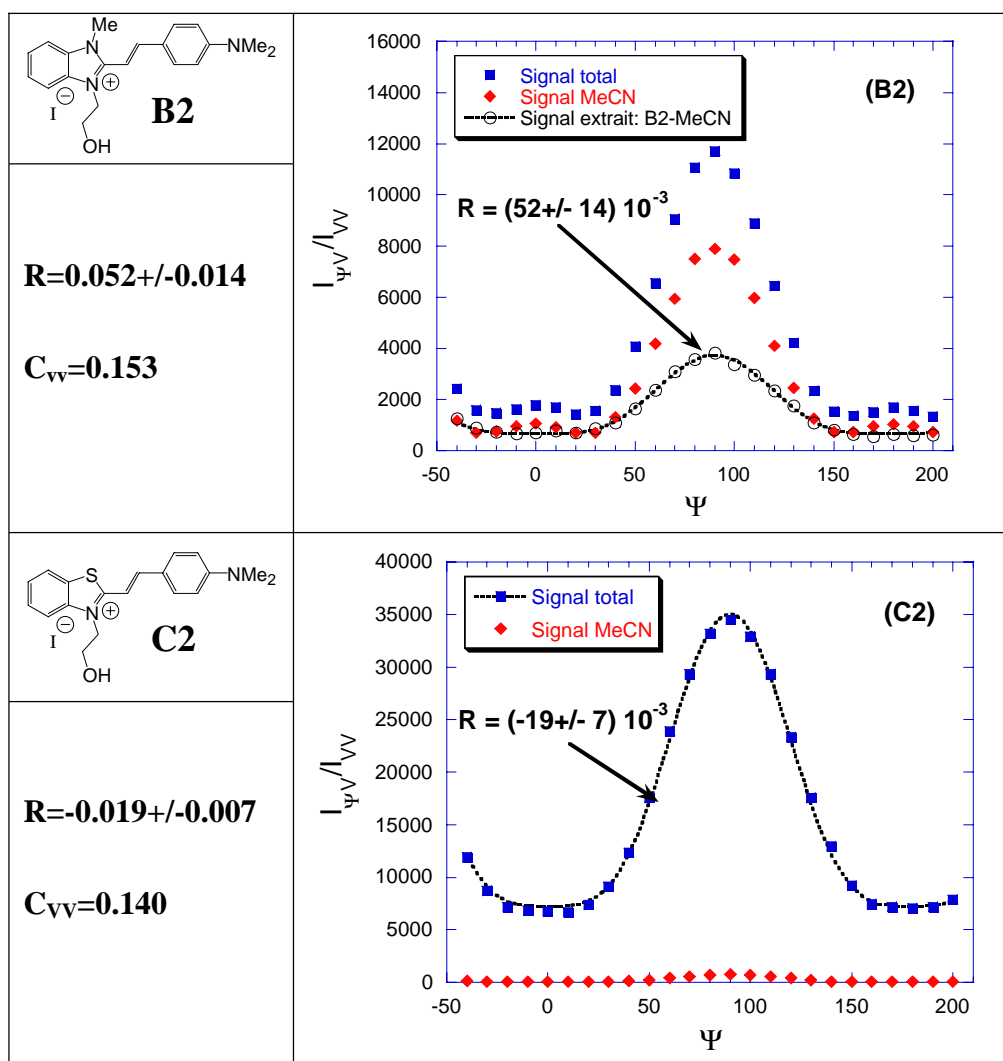


Figure 97 : Intensités harmoniques expérimentales totales (carré), $I_{\psi VV}^{C_2^y}$, des chromophores dans l'acétonitrile ($\sim 10^{-4}$ mole/l) en fonction de l'angle d'incidence, ψ , de la polarisation linéaire (en degrés); 0° , 45° et 90° correspondent respectivement à une polarisation incidente horizontale H, circulaire C et verticale V. L'intensité harmonique du composé B2 seul est obtenue par différence des signaux du mélange et de l'acétonitrile seul (losange). Pour le composé C2, la contribution de l'acétonitrile étant très faible ($\sim 1\%$), nous avons considéré directement l'intensité totale. L'ajustement à la relation (18) de l'intensité extraite (B2) ou totale (C2) des chromophores (pointillés) permet de déterminer le rapport $R = \beta_{zxz} / \beta_{zzz}$.

Les valeurs des hyperpolarisabilités sont donc extraites via le facteur $\frac{C_{VV}^{Chr}}{C_{VV}^{DRI}}$, qui reste

tout de même proche de l'unité. D'autre part, là encore, afin de nous affranchir de la partie exaltée du signal, nous avons extrapolé à l'aide du modèle à deux niveaux les valeurs des hyperpolarisabilités statiques. Les résultats relatifs à cette deuxième série de mesures sont regroupés dans le tableau 29. Pour comparaison, nous y avons ajouté les résultats obtenus précédemment pour **A2**.

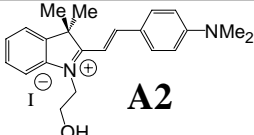
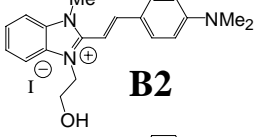
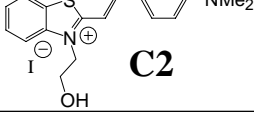
	λ_{\max}	λ_F	I_F/I_{HRS}	β_{zzz}	$\beta_{zxx} / \beta_{zzz}$	K_{1064}	β_0
 A2	544	604	0.6	182 000 (1560)	-0.11+/-0.05	-29.7	6 100 (52)
 B2	402	550	4.42	38 400 (330)	0.052+/-0.014	2.72	14 100 (121)
 C2	524	611	0.83	233 000 (2000)	-0.019+/-0.007	44.23	5 300 (46)
DR1	488	640	0.26	128 000 (1100)	0.06+/-0.01	8.0	16 000 (138)

Tableau 29 : Hyperpolarisabilités des composés **A2**, **B2**, **C2** (formes ouvertes protonées) obtenues à 1064 nm, en considérant les molécules planes avec une symétrie C_{2v} et en supposant les conditions de Kleinmann réalisées. A titre de comparaison, nous avons reporté les résultats du DR1 obtenus préalablement. Nous estimons l'erreur sur β_{zzz} inférieure à 10% ; λ_{\max} est le maximum d'absorption et λ_F est le maximum de la fluorescence à deux photons induite. I_F et I_{HRS} sont les intensités intégrées à 532 nm de la fluorescence à deux photons et du signal DHR, respectivement. Les valeurs statiques β_0 sont extrapolées à partir du modèle à deux niveaux (cf relation (17)). Les longueurs d'onde sont exprimées en nm et les hyperpolarisabilités en unités atomiques et, entre parenthèse, en unités 10^{-30} e.s.u.

La nature du groupement accepteur influence en premier lieu la longueur d'onde du maximum d'absorbance et, par conséquent, le coefficient d'exaltation. Dans le cas de **C2**, il est même nettement supérieur en valeur absolue à celui de **A2**. La réponse de **C2** à 1064 nm en est extrêmement exaltée et lui permet d'atteindre des valeurs très élevées. Par contre, à l'inverse, l'éloignement de la bande d'absorption dans le cas de **B2** provoque une faible exaltation (de l'ordre de 3).

En raison de cette différence très importante entre les coefficients d'exaltation à 1064 nm, K_{1064} , les valeurs statiques permettent de mieux comparer les réponses ONL des différents chromophores. On constate que l'hyperpolarisabilité statique de **C2** est plus faible que celle de **A2**, bien que relativement proche. En revanche, **B2** présente une valeur nettement supérieure à celles des deux autres familles de chromophores (quasiment 2.5 fois plus), qui se rapproche ainsi de celle du DR1, sans toutefois l'égaliser.

Lorsqu'on passe d'une série à l'autre, les valeurs de R tendent vers 0 ; ceci indique que la réponse devient de plus en plus dipolaire et que le transfert devient de plus en plus unidimensionnel. On remarque également que **B2** se distingue avec un rapport positif. Cette différence peut s'expliquer probablement par le fait que dans le cas de **A2** et **C2** les molécules

sont quasi-planes, alors que pour **B2**, nous avons mis en évidence précédemment l'existence d'une gêne stérique entre le méthyle porté par l'azote et un proton éthylénique qui provoque alors une torsion au niveau de la double liaison en raison de la gêne stérique entre le proton éthylénique et le méthyle porté par l'azote, les deux cycles aromatiques (le benzimidazole et le phényle) ne sont alors plus dans le même plan.

En résumé, nous avons vu dans cette étude que la nature du groupement accepteur influence grandement l'hyperpolarisabilité moléculaire. De plus, conformément à nos prédictions, les chromophores présentent tous une réponse purement dipolaire ($R \sim 0$) quel que soit leur groupement accepteur. Par contre, la famille des benzazolo-oxazolidines est un contre-exemple parfait de la fiabilité généralement employée entre réponse ONL quadratique et longueur d'onde d'absorption, à savoir plus le λ_{\max} est déplacé vers le rouge plus l'hyperpolarisabilité moléculaire est importante.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent l'influence du groupement donneur sur les hyperpolarisabilités ; ici nous avons abordé celle de la nature de l'accepteur ; il nous reste à étudier les conséquences de la modification du système π conjugué sur les propriétés ONL.

3.3. Influence du système π conjugué

Nous avons réalisé une étude similaire aux deux précédentes avec les composés **A10**, **B'2** et **C16**, qui font tous intervenir une modification structurale au niveau du système π conjugué par rapport aux composés (de leur série respective), étudiés dans les deux paragraphes précédents. Les modifications apportées au système π conjugué ne sont pas du même ordre dans chaque série. Dans la série A, le remplacement du phényle par un naphthyle provoque une augmentation de la densité électronique dans le plan (x,z), alors que dans la série C nous avons augmenté le chemin de conjugaison dans la direction z. La série B, quant à elle, est à part, car le remplacement du pont éthényle par un pont acétylénique a pour but principal de supprimer la gêne stérique (entre le méthyle porté par l'azote et un proton éthylénique). Lors de cette modification, nous attendons de plus une amélioration de la directionnalité de ce système.

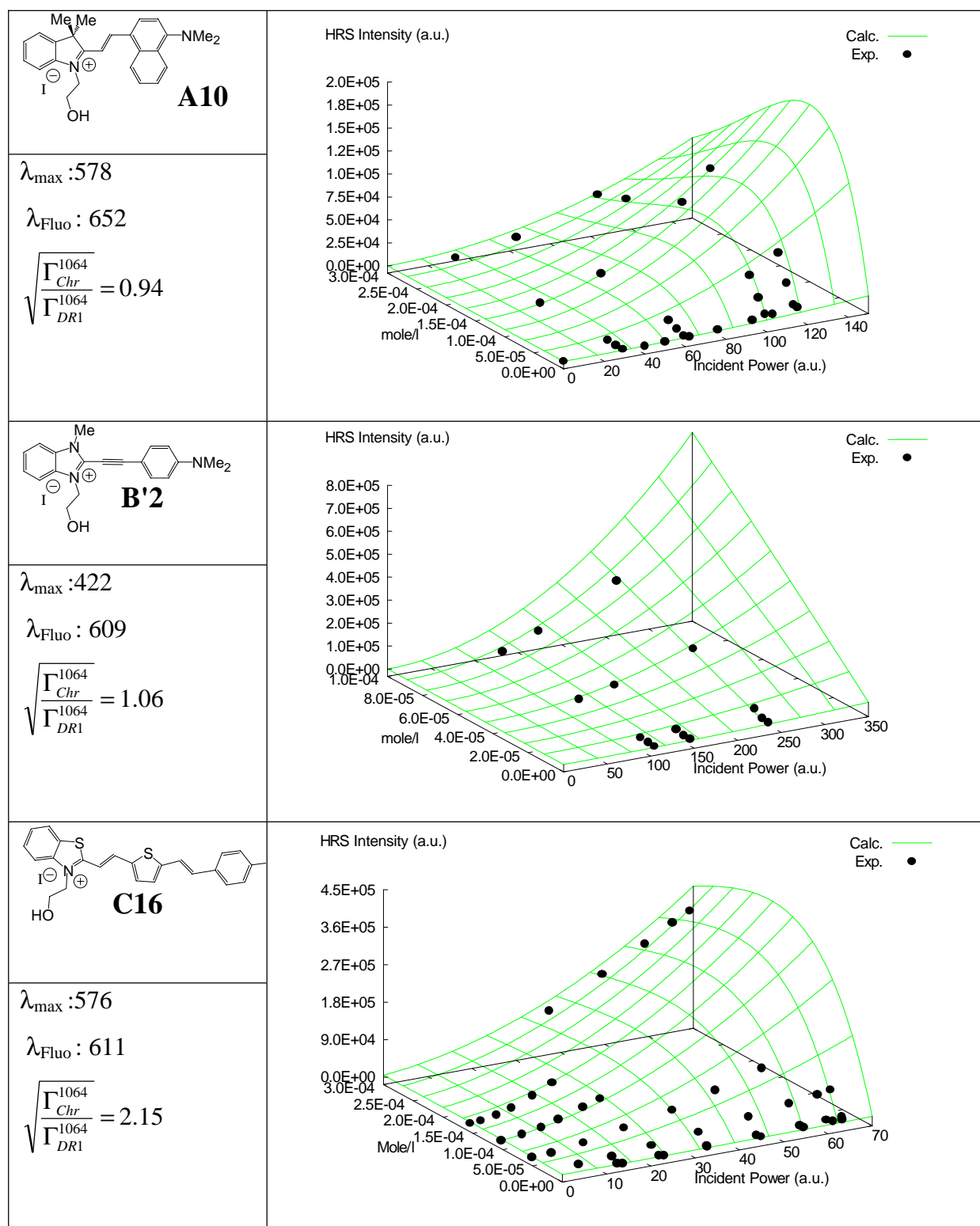


Figure 98 : Evolution 3D du signal Hyper-Rayleigh diffusé I_{VV} expérimental (points) en fonction de la puissance incidente et de la concentration (10^{-2} à 10^{-6} mole/l) en chromophore dans l'acétonitrile. La meilleure surface ajustée à la relation (12) est reportée en traits pleins.

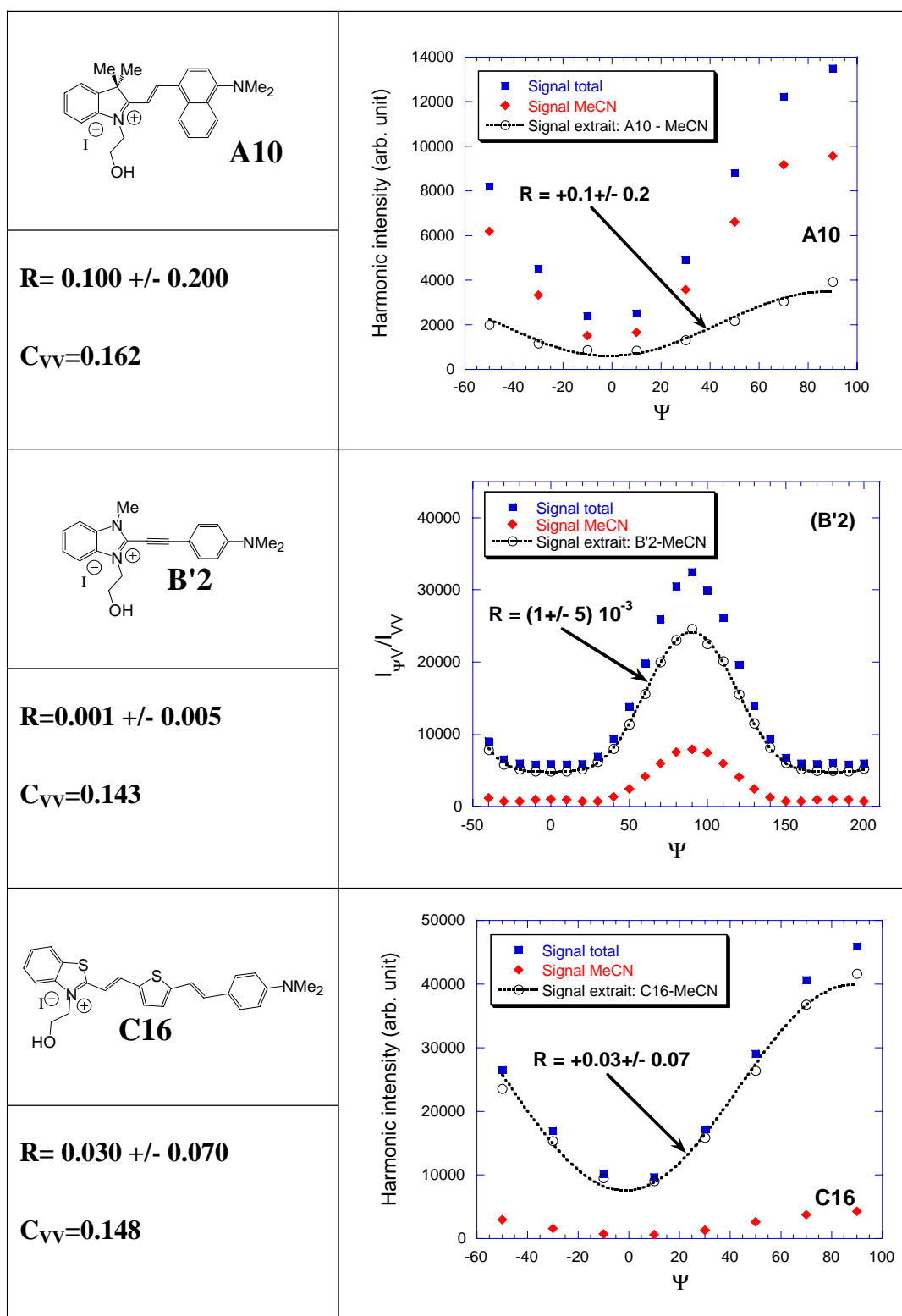


Figure 99 : Intensités harmoniques expérimentales totales (carré), $I_{\Psi}^{C_{2V}}$, des composés **A10** ($\sim 10^{-5}$ mole/l), **B'2**, ($\sim 10^{-4}$ mole/l) et **C16** ($\sim 10^{-5}$ mole/l) dans l'acétonitrile en fonction de l'angle d'incidence, Ψ , de la polarisation linéaire (en degrés); 0° et 90° correspondent respectivement à une polarisation horizontale H et verticale V. Pour **A10** et **C16** une lame demi-onde a été utilisée afin de faire varier la polarisation incidente (relation 15), alors que pour **B'2** nous avons employé le montage utilisant une lame quart-d'onde pour améliorer la résolution de l'expérience (relation 18).

En utilisant, toujours la méthode de l'étalon interne, nous avons dans un premier temps enregistré les variations de la lumière diffusée en fonction de la puissance incidente pour une gamme de concentrations en chromophore allant de 10^{-6} à 10^{-2} M ; ceci nous renseigne sur le rapport $\Gamma_{\text{Chr}}/\Gamma_{\text{DRI}}$ (figure 98). Puis, une étude en polarisation (figure 99), servant à obtenir les rapports $R=\beta_{\text{zxx}}/\beta_{\text{zzz}}$, permet de calculer les termes C_{VV} relatifs à chaque chromophore, afin de tirer une valeur précise de β_{zzz} selon la relation (13b).

Tous les résultats sont regroupés de manière synthétique dans le tableau 30, où nous avons également reporté, afin de faciliter les comparaisons, les valeurs obtenues précédemment pour A2, B2 et C2.

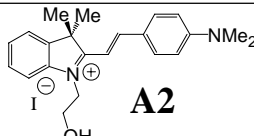
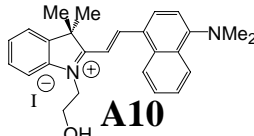
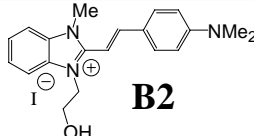
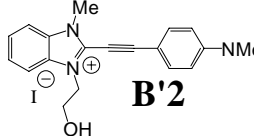
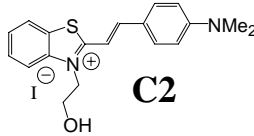
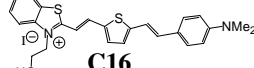
	λ_{max}	λ_{F}	$I_{\text{F}}/I_{\text{HRS}}$	β_{zzz}	R	K_{1064}	β_0
 A2	544	604	0.6	182 000 (1560)	-0.11+/-0.05	-29.7	6 100 (52)
 A10	578	652	1.01	109 200 (940)	0.10+/-0.20	-7.9	13 800 (119)
 B2	402	550	4.42	38 400 (330)	0.052+/-0.014	2.72	14 100 (121)
 B'2	422	609	0.42	131 500 (1130)	0.001+/-0.005	3.20	41 000 (352)
 C2	524	611	0.83	233 000 (2000)	-0.019+/-0.007	44.23	5 300 (46)
 C16	576	602/670	0.23	261 000 (2240)	0.03+/-0.07	-8.2	31 800 (273)

Tableau 30 : Hyperpolarisabilités des composés **A2**, **A10**, **B2**, **B'2**, **C2** et **C16** (formes ouvertes protonées) obtenues à 1064 nm, en considérant les molécules planes avec une symétrie C_{2v} et en supposant les conditions de Kleinmann réalisées. Nous estimons l'erreur sur β_{zzz} inférieure à 10% ; λ_{max} est le maximum d'absorption et λ_{F} est le maximum de la fluorescence à deux photons induite. I_{F} et I_{HRS} sont les intensités intégrées à 532 nm de la fluorescence à deux photons et du signal DHR, respectivement. Les valeurs statiques β_0 sont extrapolées à partir du modèle à deux niveaux (cf relation (17)). Les longueurs d'onde sont exprimées en nm et les hyperpolarisabilités en unités atomiques et, entre parenthèse, en unités 10^{-30} e.s.u.

Les valeurs obtenues pour l'ensemble des chromophores montrent très nettement que la modification du système π conjugué est une source d'amélioration des propriétés ONL. Cependant, les résultats obtenus à 1064 nm pour **A2** sont très légèrement supérieurs à ceux pour **A10**. Le fait qu'on soit très proche de la résonance pour **A2** provoque une très forte exaltation du β et, par conséquent, peut fausser notre jugement. Par contre, lorsqu'on compare les valeurs statiques extrapolées grâce au modèle à deux niveaux, il est possible de constater une très nette amélioration des propriétés ONL de **A10** par rapport à **A2** (d'un facteur 2). De même, pour le couple **C2/C16** la comparaison directe des valeurs à 1064 nm indique une amélioration très légère de l'hyperpolarisabilité de **C16**. Au contraire, les valeurs statiques montrent une efficacité bien plus importante du composé **C16** par rapport à **C2** (un facteur 6). Ces résultats sont bien évidemment en accord avec la littérature au point de vue de l'ingénierie moléculaire, à savoir l'augmentation du chemin de conjugaison permet d'augmenter le transfert de charge, ou plus précisément de l'étendre sur une distance plus importante. Cependant, une notion importante est souvent oubliée : la directionnalité et la symétrie du système π conjugué. Ces deux notions sont rassemblées pour **B'2** qui se rapproche de plus d'une forme oblongue idéale. L'amélioration sur les propriétés ONL est évidente, lorsqu'on passe de **B2** à **B'2**, aussi bien sur les mesures à 1064 nm que sur les valeurs statiques calculées.

Le système π conjugué va modifier également dans une large mesure les valeurs de R . Plus le système tend vers la forme du bâtonnet et plus la valeur du R s'approche de 0. On le constate notamment quand on passe de **B2** à **B'2** : le rapport passe de 0.052 à 0.001. Par contre, plus on s'éloigne de cette forme, par exemple en augmentant le chemin de conjugaison dans le plan (x,z), et plus cette valeur va augmenter : c'est le cas quand on passe de **A2** à **A10**.

Une autre constatation peut être mise en avant. Si d'une série à l'autre le déplacement bathochromique de la bande à transfert de charge n'est pas un critère pertinent pour juger des propriétés ONL d'un chromophore, il ne semble pas être de même à l'intérieur d'une même série. Pour les couples **B2/B2'**, **A2/A10** ou encore **C2/C16** l'amélioration des propriétés ONL est toujours accompagnée d'un fort déplacement vers les grandes longueurs d'onde (34 nm pour **A2/A10**, 20 nm pour **B2/B2'**, et 52 nm pour **C2/C16**).

3.4. Bilan des mesures

Nous avons décrit dans les paragraphes précédents une analyse systématique de quelques chromophores en fonction de différents critères structuraux. Au travers de leur comparaison, nous avons pu constater que certains principes d'ingénierie moléculaire servant à la conception de chromophores ONL sont vérifiés, mais d'autres en partie démentis. On notera cependant que l'influence du système π conjugué sur les réponses ONL est la plus importante. Toutefois ces chromophores étant destinés à la fabrication de modulateurs électrooptiques pour l'industrie « télécom » fonctionnant à 1500 nm, il nous est apparu judicieux d'extrapoler également les valeurs de β à 1500 nm, toujours à partir du modèle simple à deux niveaux (tableau 31).

Dans ce tableau récapitulatif, nous pouvons observer une nouvelle fois l'impact, sur les réponses ONL à 1500 nm, des modifications structurales apportées.

En ce qui concerne l'influence de la nature du groupement donneur, on retrouve **A2** et **C2** au même niveau, et toujours **B2** a un niveau nettement supérieur. La différence entre eux est cependant moins importante que sur les valeurs statiques, car **A2** et **C2** bénéficient à 1500 nm d'une exaltation plus importante que **B2** ($K_{1500}^{A2}=2.43$; $K_{1500}^{C2}=2.23$; $K_{1500}^{B2}=1.51$).

L'effet du groupement donneur, qui est très faible à fréquence nulle (**A3**>**A2**), se retrouve ici inversé à cause de la forte exaltation de **A2** (**A2**>**A3**) ; cependant les valeurs pour ces trois chromophores restent malgré tout inférieures à celle DR1.

L'influence du système π conjugué est aussi très nette sur les valeurs à 1500 nm. Par contre, étant donné que **B'2** ne bénéficie que d'une très faible exaltation en raison de l'éloignement de sa bande d'absorption, **C16** devient le composé présentant la plus forte hyperpolarisabilité. Ces deux composés présentent des valeurs très nettement supérieures à celle du DR1. Dans le cas de **B'2**, la différence entre les valeurs est un peu plus importante à fréquence nulle qu'à 1500 nm, car **B'2** est un peu moins exalté ($K_{1500}^{B'2}=1.59$) que le DR1 ($K_{1500}^{DR1}=1.93$). Au contraire, dans le cas de **C16** la différence entre les valeurs est beaucoup plus importante à 1500 nm qu'à fréquence nulle, car le DR1 est moins exalté que **C16** ($K_{1500}^{C16}=2.86$).

Sur des considérations plus académiques, il serait intéressant de réaliser des calculs d'hyperpolarisabilité sur l'ensemble de ces composés. En effet, cet ensemble de molécules

présentant toutes les types de modifications structurales possibles est une source de données expérimentales d'une grande richesse pour la mise au point de méthodes de calculs.

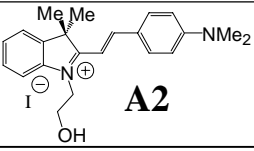
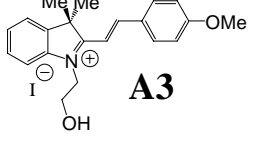
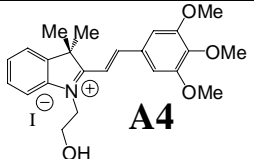
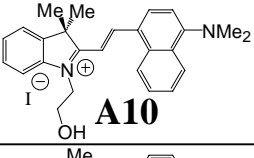
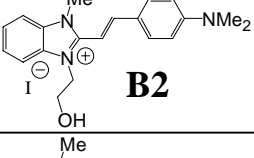
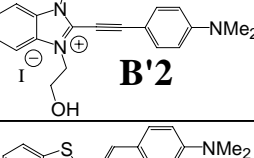
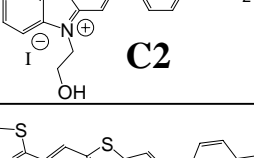
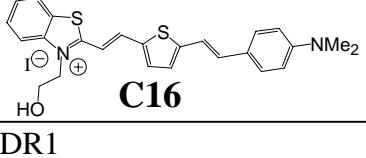
	β_0	β_{1064}	β_{1500}
 <p>A2</p>	6 100	180 500	14 800
 <p>A3</p>	6 800	22 500	11 000
 <p>A4</p>	7500	25 700	12 200
 <p>A10</p>	13 800	109 200	39 900
 <p>B2</p>	14 100	38 400	21 300
 <p>B'2</p>	42 400	135 700	67 400
 <p>C2</p>	5 300	233 000	11 800
 <p>C16</p>	31 800	261 000	91 000
DR1	16 000	128 000	31 000

Tableau 31 : Valeurs des hyperpolarisabilités(en unité atomique) pour tous les composés, mesurées à 1064 et extrapolées à 1500 nm et à fréquence nulle, à l'aide du modèle à deux niveaux.

- ¹²⁹ K. Clays, A. Persoons, L. De Maeyer, *Advances in Chemical Physics*, Ed. M. Evans and S. Kielich, Wiley, New York, (1994), Vol. 85, 455.
- ¹³⁰ J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.*, (1994), 94, 77
- ¹³¹ G.J.T. Heesink, A.G.T. Ruiters, N.F. Van Hulst, B. Bölger, *Phys. Rev. Lett.*, (1993), 71, 999.
- ¹³² *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials*, M.G. Kuzyk, C.W. Dirk, eds. Marcel Dekker, New York (1998).
- ¹³³ Ch. Bosshard, K. Sutter, Ph. Prêtre, J. Hulliger, M. Flörshheimer, P. Kätz, P. Günter, *Organic Non Linear Optical Materials in Advances in Non Linear Optics Series*, Vol. 1, Gordon and Breach Publishers, Basel, Switzerland (1995).
- ¹³⁴ T. Verbiest, K. Clays, A. Persoons, *Opt. Lett.*, (1993), 18, 525.
- ¹³⁵ E. Chauchard, C. Combellas, E. Hendrickx, G. Mathey, C. Suba, A. Persoons, A. Thiebaud, *Chem. Phys. Lett.*, (1995), 238, 47.
- ¹³⁶ J. Zyss, T.C. Van, C. Dhenaut, I. Ledoux, *Chem. Phys.*, (1993), 177, 281.
- ¹³⁷ T. Verbiest, K. Clays, C. Samyn, J. Wolff, D. Reinhoudt, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.*, (1994), 116, 9320.
- ¹³⁸ J.L. Oudar and D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.*, (1977), 66, 2664 .
- ¹³⁹ P. Kaatz, D.P. Shelton, *J. Chem. Phys.*, (1996), 105, 3918.
- ¹⁴⁰ R. Bersohn, Y.-H. Pao, H.L. Frish, *J. Chem. Phys.*, (1966), 45, 3184.
- ¹⁴¹ S.J. Cyvin, J.E. Rauch, J. Decius *J. Chem. Phys.*, (1965), 43, 4083-4095
- ¹⁴² D. A. Kleinman, *Phys. Rev.* (1962), 126, 1977.
- ¹⁴³ W.G. Rotschild, « Dynamics of Molecular Liquids », Wiley, New York, (1984).
- ¹⁴⁴ P.D. Maker, *Phys. Rev.* (1970), A1, 923.
- ¹⁴⁵ P. Kaatz, D.P. Shelton, *Molecular Physics*, (1996), 88, 683
- ¹⁴⁶ M.G. Kuzyk *Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical Materials*, Dekkered, M.G. Kuzyk, C.W. Dirk New York, (1998), Chap 3
- ¹⁴⁷ A.J. Cohen, N.C. Handy, D.J. Tozer, *Chem. Phys. Lett.*, (1999), 303, 391
- ¹⁴⁸ N.W. Song, T.-I. Kang, S.C. Jeoung, S.-J. Jeon, B.R. Cho, D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, (1996), 261, 307.
- ¹⁴⁹ P. Kaatz, D.P. Shelton, *J. Opt. Soc. Am.*, (1999), B16, 998.
- ¹⁵⁰ K. Clays, K. Wostyn, G. Olbrechts, A. Persoons, A. Watanabe, K. Nogi, X.-M. Duan, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, H. Vogel, D. Beljonne, J.L. Brédas, *J. Opt. Soc. Am.*, (2000), B17, 257.

- ¹⁵¹ P. Kaatz, D.P. Shelton, *Rev. Sci. Instrum.*, (1996), 67, 143.
- ¹⁵² B. Champagne, E.A. Perpète, D. Jacquemin, S.J.A van Gisbergen, E.-J. Baerends, C. Soubra-Ghaoui, K.A. Robins, B. Kirtman, *J. Phys. Chem.*, (2000), A104, 475.
- ¹⁵³ C.C. Teng, A.F. Garito, *Phys. Rev.*, (1983), B28, 6766.
- ¹⁵⁴ F.L. Huyskens, P.L. Huyskens, A.P. Persoons, *J. Chem. Phys.*, (1998), 108, 8161.
- ¹⁵⁵ K.D. Singer, J.E. Sohn, L.A. King, H.M. Gordon, H.E. Katz, C.W. Dirk, *J. Opt. Soc. Am.*, (1989), B6, 1339.
- ¹⁵⁶ C.H. Wang, J.N. Woodford, C. Zhang, L.R. Dalton, *J. Appl. Phys.*, (2001), 89, 4209.
- ¹⁵⁷ L.-T. Cheng, W. Tam, S.H. Stevenson, G.R. Meredith, G. Rikken, S.R. Marder, *J. Phys. Chem*, (1991), 95, 10631.
- ¹⁵⁸ R. Loucif-Saïbi, K. Nakatani, J.A. Delaire, M. Dumont, Z. Sekkat, *Chem. Mat.*, (1993), 5 , 229.
- ¹⁵⁹ P. Kaatz, D.P. Shelton, , *J. Chem. Phys.*, (1996), 105,3918
- ¹⁶⁰ F.L. Huyskens, P.L. Huyskens, A.P. Persoons, *J. Chem. Phys.*, (1998), 108, 8161.

**Chapitre 5 : Premières tentatives de
fabrication de matériaux pour l'ONL à
base de benzazolo-oxazolidines**

Afin de mettre en avant tout le potentiel des nouvelles molécules, nous avons réalisé durant la fin de ce travail quelques essais préliminaires sur la fabrication de matériaux à base de benzazolo-oxazolidine. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, les matériaux à base de molécules organiques les plus aisés à mettre en oeuvre sont les systèmes polymères dopés. Ainsi durant ces premiers essais, nous avons dispersé dans une matrice de polyméthylméthacrylate (PMMA) les chromophores présentant les plus fortes réponses ONL moléculaires à 1064nm : **C16**, **C2** et **A2**. Afin d'orienter les chromophores dipolaires dispersés, les films obtenus ont été polarisés thermiquement. Leurs réponses ONL quadratiques, $\chi_{(-2\omega, \omega, \omega)}^2$, ont été mesurées par la technique des franges de Maker en génération de second harmonique (GSH).

Avant de présenter les premiers résultats obtenus dans ce chapitre, nous aborderons de manière succincte le principe et le fonctionnement des mesures des réponses ONL macroscopiques en GSH. Puis, nous exposerons les techniques mises en place au laboratoire pour la mise en forme des matériaux testés. Ainsi, nous décrirons la méthode de préparation des films polymères et la technique de poling thermique développée au laboratoire.

1. Mesures des réponses ONL macroscopiques en Génération de Seconde Harmonique : franges de Maker

Le coefficient de Seconde Harmonique $d_{ij} (i = 1..3, j = 1..6) = \chi_{iki}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$ (voir chapitre I) peut être déterminé de façon relative par la méthode des franges de Maker¹⁶¹. Cette méthode consiste à enregistrer l'intensité transmise de l'onde harmonique (2ω) en fonction de l'angle d'incidence.

Prenons la description la plus simple afin de montrer qualitativement les paramètres pertinents propres à cette technique. Dans le cas d'ondes planes en régime stationnaire et en appliquant l'hypothèse de l'enveloppe lentement décroissante, l'intensité GSH des franges de Maker peut s'exprimer simplement sous la forme

$$I(2\omega) = \frac{128\pi^3 L \omega^2}{n(2\omega)n^2(\omega)c^3} I^2(\omega) [d_{eff}^{(2)}]^2 \left(\frac{\sin(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right)^2 \quad (1)$$

avec $\Delta k = |k(2\omega) - 2k(\omega)|$ et où $d_{eff}^{(2)}$ est la projection des composantes de la susceptibilité quadratique mises en jeu lors de la mesure. Les points importants sont les suivants:

- $I(2\omega)$ est proportionnel à $[d_{eff}^{(2)}]^2 / n^3$: d'où la nécessité de trouver des matériaux fortement non linéaires.
- Le rendement de conversion d'énergie $I(2\omega)/I(\omega)$ est proportionnel à $I(\omega)$: d'où l'utilité d'utiliser un laser de forte intensité de crête (en évitant la destruction du matériau par "claquage" diélectrique).
- Notons que le caractère oscillatoire des franges de Maker provient du terme en sinus cardinal et que seule une longueur de cohérence $L_c = \pi/\Delta k$ est utile.

Nous avons réalisé des analyses en lumière polarisée, en utilisant la technique des franges de Maker, sur le banc optique de Génération de Seconde Harmonique qui a été développé au laboratoire (figure 100). La source laser utilisée est commune au montage GSH

et au montage de diffusion Hyper Rayleigh décrit auparavant. Les conditions opératoires pour le laser sont cependant ici assez différentes: nous avons typiquement travaillé avec une énergie par impulsion réglable de 0 à 100 μJ , une durée d'impulsion d'environ 20 ns et un taux de répétition de 200 Hz.

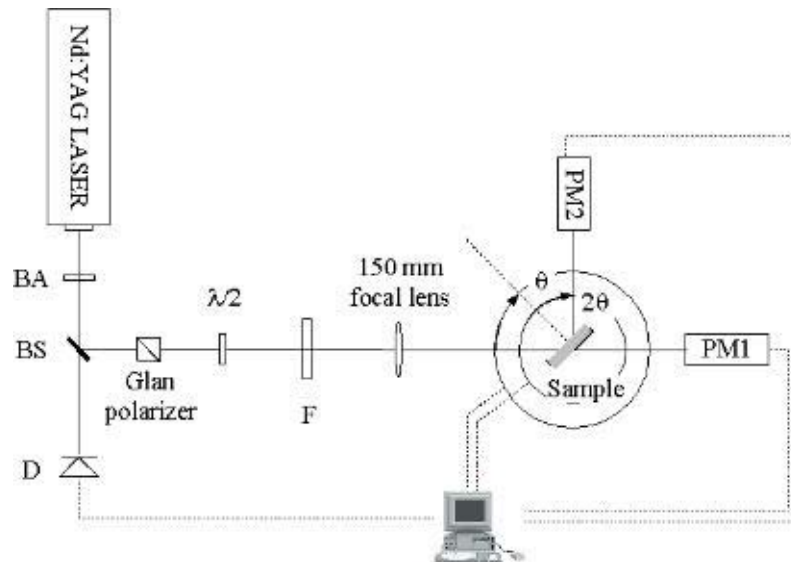


Figure 100 : Schéma du montage expérimental pour la mesure des franges de Maker en Génération de Seconde Harmonique: BA : atténuateur de faisceau , BS : séparatrice, D : diode proche IR mesurant l'intensité fondamentale, $\lambda/2$: lame demi onde, F : filtre 1064 nm ou cristal doubleur LiNbO3 et filtre 1064 nm, PM1 : unité de détection pour la transmission incluant un filtre 1064 nm, un filtre interférentiel 532 nm, un analyseur et un photomultiplicateur, PM2 : unité de détection pour la réflexion incluant un filtre 1064 nm, un filtre interférentiel 532 nm, un analyseur et un photomultiplicateur.

Dans notre cas, les films polés appartiennent au groupe de symétrie $C_{\infty V}$. En supposant les conditions de Kleinman remplies ($d_{15}=d_{31}=d_{32}=d_{24}$), deux coefficients non nuls et indépendants subsistent : d_{33} et d_{31} . Le tenseur de Seconde Harmonique s'écrit alors sous la forme suivante :

$$d_{\infty V} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Dans le cas particulier des films orientés constitués de chromophores ONL dipolaires, le terme d_{33} est le coefficient principal ; il est d'autant plus important que le film est orienté. A l'opposé, pour un matériau non orienté (statistiquement isotrope), les deux coefficients sont

nuls et aucun signal macroscopique n'est observable : localement, les polarisations moléculaires ONL dipolaires induites s'auto-annulent. De ce fait, la Génération de Seconde Harmonique est une technique expérimentale extrêmement performante et unique pour sonder l'efficacité d'un alignement dipolaire, ici induit par poling thermiquement assisté.

Pour déterminer ces deux coefficients, d_{33} et d_{31} , il est courant d'utiliser deux expériences en lumière polarisée p-p et s-p : respectivement, la lumière incidente est polarisée linéairement selon p- (dans le plan d'incidence XZ) et s- (perpendiculairement au plan d'incidence XZ) et l'intensité harmonique transmise est analysée avec une polarisation p (figure 101). La mesure en polarisation p-p donne les intensités harmoniques les plus importantes car elle implique les deux termes d_{33} et d_{31} , alors que l'autre mesure s-p beaucoup moins intense met en jeu uniquement le coefficient secondaire d_{31} .

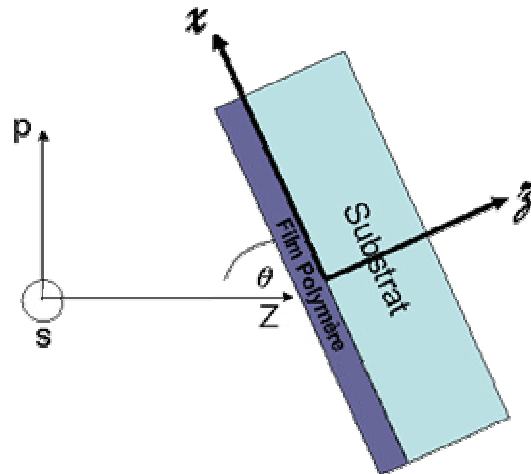


Figure 101 : Analyse des franges de Maker en lumière polarisée p-p et s-p. L'intensité harmonique transmise, polarisée p (dans le plan XZ), est analysée en fonction de l'angle d'incidence, θ , du film. Le faisceau lumineux se propage suivant la direction Z du laboratoire (référentiel (X,Y,Z)) et l'échantillon (référentiel (x,y,z)) effectue une rotation autour de l'axe commun Y.

En ce qui concerne le traitement des données expérimentales, depuis 1970 la détermination des coefficients ONL $d_{ij}(i=1..3, j=1..6)$ par la technique des franges de Maker a été réalisée à l'aide du modèle de Jerphagnon et Kurtz¹⁶². Dans les années 90, différents modèles de plus en plus affinés, prenant en compte la biréfringence et en partie l'absorption des matériaux, ont été développés^{163,164}.

Récemment, un modèle d'analyse généralisée ellipsométrique des franges de Maker pour des systèmes multicouches diélectriques anisotropes absorbants, adapté notamment à nos

systèmes, a été développé par V. Rodriguez et Coll.¹⁶⁵. L'exploitation des données expérimentales se fait au travers de l'ajustement des diagrammes d'interférences GSH expérimentaux avec leur simulation grâce à un code calcul qui peut traiter simultanément une série d'expériences utilisant des jeux de polarisation différents (figures 102 et 103).

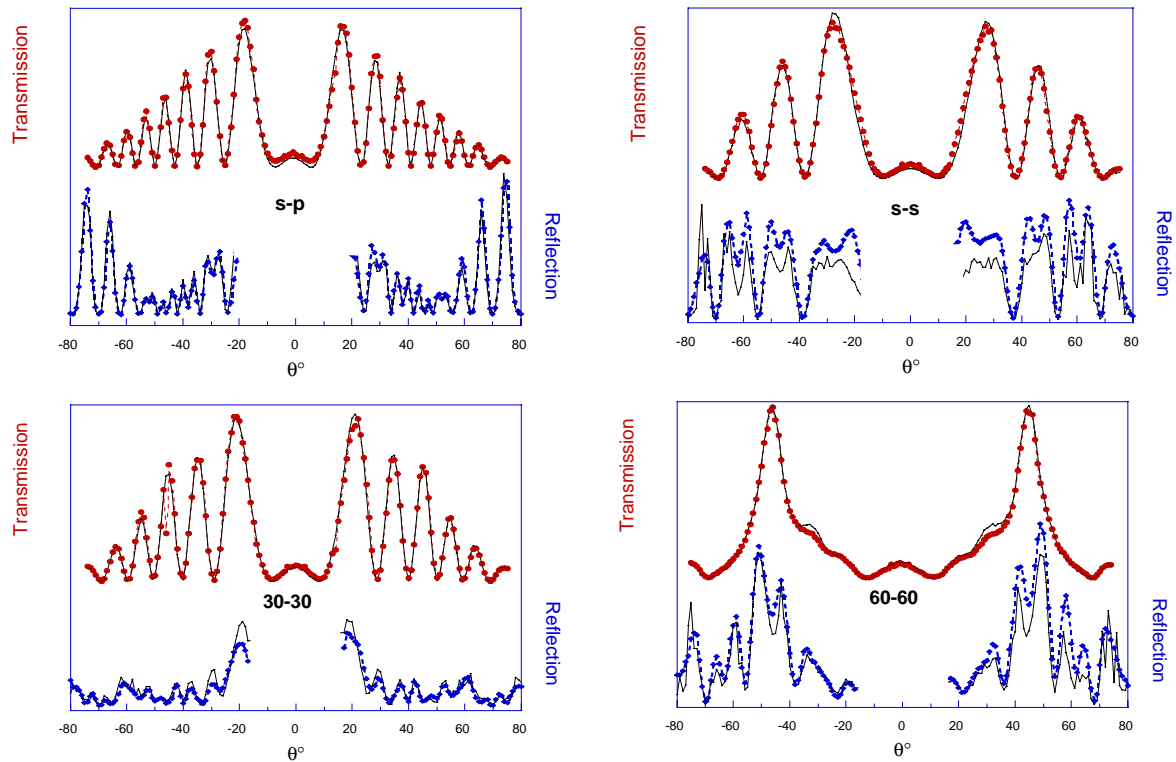


Figure 102 : Diagrammes d'interférences de seconde harmonique transmis et réfléchis expérimentaux (points) et calculés (traits) selon le modèle cité dans le texte, d'une plaquette de quartz- α orientée (épaisseur 500 μm). La polarisation linéaire de l'onde fondamentale à 1064 nm est à 90°(s), 60° ou 30° du plan d'incidence (horizontal) et le signal GSH transmis ou réfléchi à 532 nm est analysé avec un polariseur linéaire à 90°(s), 60°, 30° ou 0° (p) du plan d'incidence.

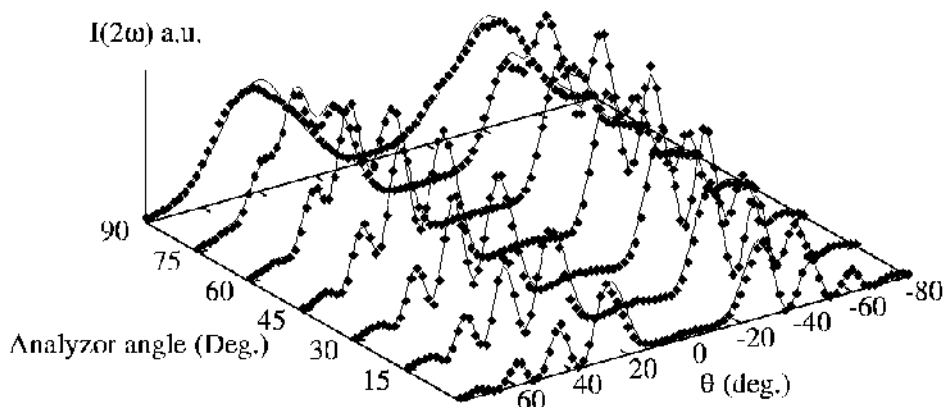


Figure 103 : Analyse ellipsométrique en génération de seconde harmonique d'une plaquette de quartz- α orientée (épaisseur, 500 μm) en transmission: expérience (points) et calculé (traits) selon le modèle cité dans le texte . La polarisation de l'onde fondamentale à 1064 nm est p (horizontale) et le signal GSH transmis à 532 nm est analysé avec un polariseur variant de p (0°) à s (90°) par pas de 15°.

2. Préparation, mise en forme et orientation des films dopés.

Afin d'obtenir des films homogènes de polymère de qualité optique, nous avons déposé une solution visqueuse de polymère sur un substrat approprié à nos mesures : des lames de microscope Corning. Plusieurs méthodes de dépôt sont possibles : par immersion, pulvérisation ou par spin coating (méthode dite « à la tournette »).

Pour la préparation des films nous avons utilisé le « spin coating » car c'est une technique largement employée au laboratoire, notamment dans le domaine de la spectroscopie infrarouge, et pour laquelle nous possédons assez d'expérience. Elle permet d'obtenir des films homogènes et d'excellente qualité optique. De plus, les conditions opératoires sont facilement contrôlables et reproductibles.

Cette méthode de dépôt consiste à placer sur le substrat un excès d'une solution visqueuse composée d'un mélange chromophore/polymère dissous dans un solvant, puis de faire tourner à grande vitesse le substrat, afin de répartir la solution et d'éliminer l'excédent de fluide par centrifugation (figure 104). L'épaisseur du film réalisé dépend essentiellement des paramètres suivants : la viscosité de la solution de départ, l'accélération et la vitesse de rotation du substrat.

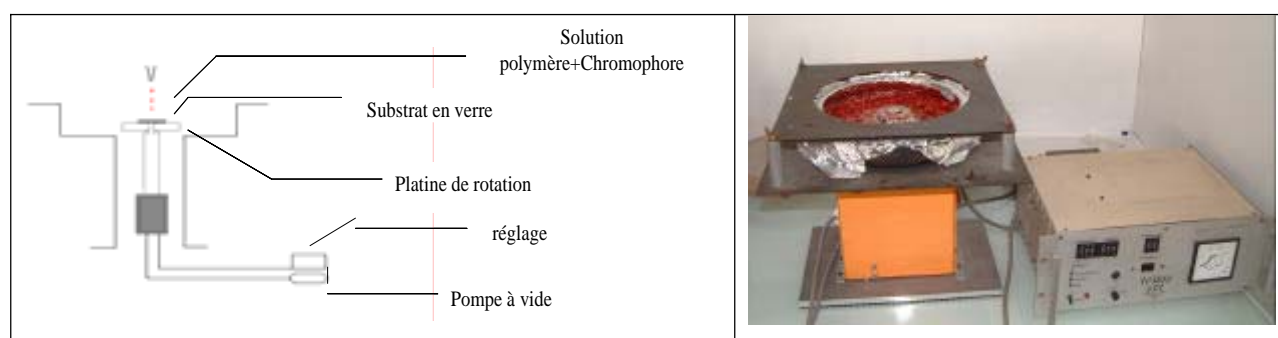


Figure 104 : Schéma de principe de la méthode de dépôt par spin coating et photo du montage employé.

Les conditions opératoires employées sont typiquement : un volume déposé de $50\mu\text{L}$, une accélération de 20000 tour/mn^2 et une vitesse de rotation de 2000 tour/mn . En suivant cette technique, nous avons préparé des films de PMMA dopés en chromophore (environ 5% massique), dont l'épaisseur varie entre 0.2 et $3\mu\text{m}$ suivant la nature du système et du solvant.

Tous les films ainsi préparés n'ont donné aucun signal GSH. Ceci semble indiquer qu'il n'y a aucune polarisation macroscopique préférentielle des chromophores : les films sont isotropes.

Les films sont ensuite polarisés par une décharge corona et, plus précisément, par un montage type « wire-poling » : l'électrode servant à appliquer la différence de potentiel étant alors un fil. Deux appareillages ont été développés au laboratoire.

Le premier, que nous avons réalisé, est dit « ex-situ ». Il est composé d'une plaque d'aluminium, servant de contre électrode sur laquelle on dépose l'échantillon, et d'un fil de tungstène de 25 μ m de diamètre placé parallèlement à la surface de l'échantillon à une distance de 5mm. Le tout est inclus dans une cage de Faraday (afin de sécuriser le montage) et placé sur un système de chauffage piloté par ordinateur. Le schéma de principe et la photo du montage ex-situ sont reportés ci-dessous (figure 105).

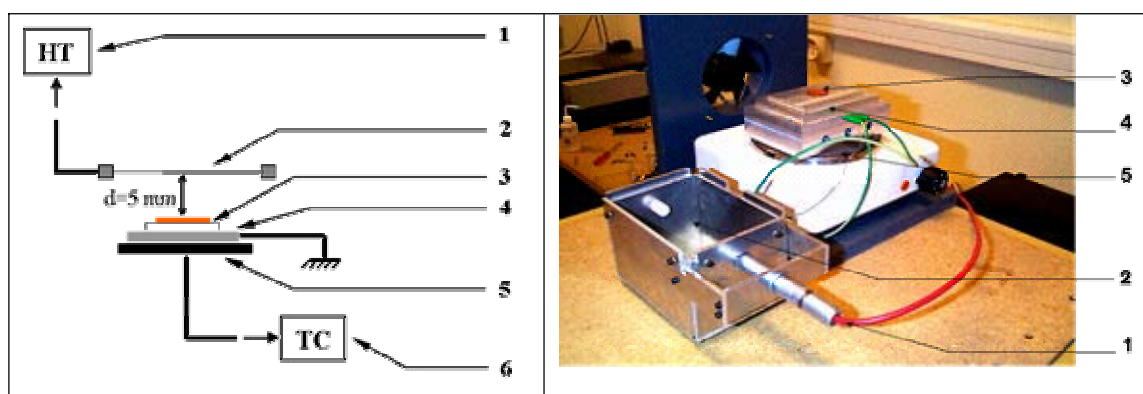


Figure 105 : Schéma de principe et photo de l'appareillage de poling « ex-situ » développé ; avec 1 : l'alimentation haute tension, 2 : l'électrode (fil de tungstène \varnothing 25 μ m), 3 : l'échantillon, 4 : la contre électrode en aluminium, 5 : le système de chauffage, 6 : le contrôleur de température.

Ce dispositif peut fonctionner de 20°C à 150°C avec une tension appliquée maximale de 4.5kV dans ces conditions. Ce montage s'avère être très performant et nous a permis d'obtenir de fortes efficacités d'orientation pour le système PMMA/DR1, jusque là inégalées à notre connaissance¹⁶⁶.

Au cours de ce travail, nous avons développé un second appareillage permettant de suivre et de contrôler par différentes techniques (UV-Visible, IR, SHG,...) l'évolution des réponses du matériau. Un tel montage permet d'optimiser les conditions de poling plus pertinemment. Le dispositif mis en œuvre conserve le même principe que le montage « ex-situ », mais sa taille est fortement réduite. Le centre de la contre-électrode est évidé pour

permettre des mesures en transmission à des angles d'incidence allant jusqu'à $\pm 70^\circ$ (figure 106). Ce dispositif peut fonctionner de $\sim -20^\circ\text{C}$ à 140°C avec une tension maximale de 4kV dans les conditions indiquées. La réalisation de ce montage « in-situ » n'est que très récente (juin 2003). Les premières observations ont été restreintes à l'observation de l'évolution du matériau par spectroscopie d'absorption UV-visible. Mais ce dispositif sera intégrable, dans un futur proche, au banc optique de mesure en génération de seconde Harmonique.

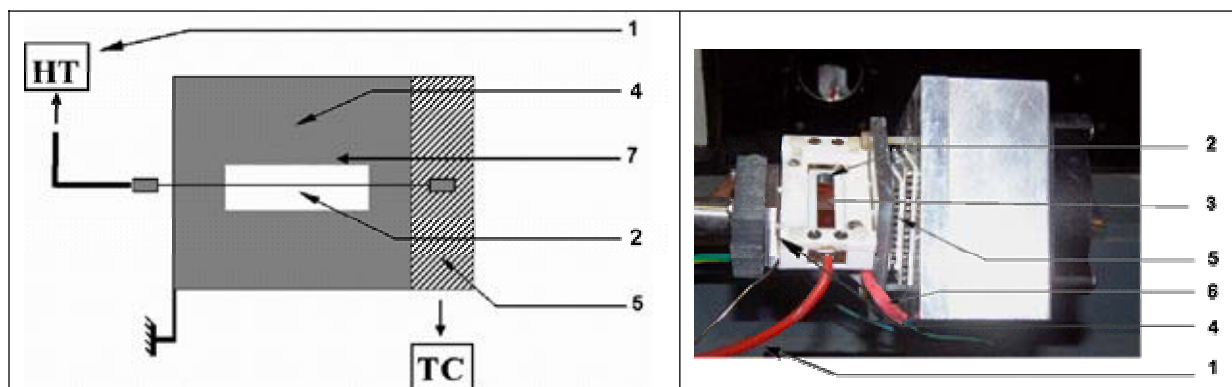


Figure 106 : Schéma de principe et photo de l'appareillage de poling « in-situ » développé ; avec 1 : l'alimentation haute tension, 2 : l'électrode (fil de tungstène $\varnothing 25\mu\text{m}$), 3 : l'échantillon, 4 : la contre électrode en aluminium, 5 : le système de chauffage (Système Peltier), 6 : le contrôleur de température, 7 : fenêtre ménagée pour l'analyse optique.

3. Premiers résultats

Durant le temps imparti, nous avons voulu réaliser les premiers matériaux actifs en ONL quadratique à base de benzazolo-oxazolidine, afin de tester leur potentiel. Pour cela, nous avons sélectionné parmi toutes les molécules caractérisées par diffusion Hyper Rayleigh les trois plus actives à 1064 nm, longueur d'onde où seront réalisées les mesures GSH. Nous avons ainsi réalisé des films de PMMA (Aldrich, Mw=120 000) dopés en **C2**, **C16** et **A2**. Dans ce contexte, notre objectif a été de montrer ici la faisabilité du projet initial décrit dans le premier chapitre. Plus précisément, il nous est apparu important de démontrer que les composés préparés dans leur forme ouverte protonée sont de bons chromophores ONL. Le fait qu'il s'agisse d'espèces chargées va rendre leur orientation plus délicate. En effet, de nombreuses difficultés vont apparaître, comme par exemple l'écrantage du champ électrique statique appliqué par les charges présentes dans la matrice polymère. Cette orientation est donc un challenge et constituerait à notre connaissance une première dans ce domaine.

Durant ces tests préliminaires, nous nous sommes restreints à une analyse qualitative sans chercher à quantifier le taux d'alignement, ni les susceptibilités ONL mesurées. En effet, trop d'inconnues interviennent encore dans le problème pour pouvoir, compte-tenu du temps restant, donner un résultat quantitatif fiable. Pour les différents films, d'épaisseur comparable, nous avons d'une part enregistré les spectres d'absorption UV-Visible, suivi la cinétique de certains (à longueur d'onde fixe) grâce au montage « in-situ » et, d'autre part, nous avons comparé les intensités maximales de l'onde harmonique obtenues en polarisation p-p.

3.1. Les dérivés soufrés : C2 et C16

L'instabilité des formes fermées des composés benzothiazolo[2,3-b]oxazolidine rend, pour le moment, impossible la préparation des films polymères dopés par ces chromophores dans leur forme fermée. Si cette forme est stable en solution dans le THF avec le PMMA, l'évaporation du solvant, durant le spin coating, provoque l'apparition de la forme ouverte. Il serait vraisemblablement possible de résoudre ce problème en utilisant une matrice moins polaire que le PMMA, afin de stabiliser la forme fermée de ces composés soufrés. En attendant, pour réaliser les premiers tests, nous avons utilisé C2, en forme ouverte protonée, au sein d'une matrice PMMA (3.3% en masse et l'épaisseur des films est estimée à 800nm).

Nous avons réalisé le poling des films ainsi constitués, dans des conditions proches de celles mises en place pour le système PMMA/DR1, à l'aide de l'appareillage « ex-situ » (90°C, 3kV, 1 Heure). Dans ces conditions, un faible signal en GSH peut être observé en polarisation p-p (figure 107). Par contre le signal obtenu en polarisation s-p, est trop faible pour être enregistré. Pour ces raisons, nous n'avons pas quantifié le signal en GSH de ces films et, par conséquent, nous ne sommes pas actuellement en mesure de donner les valeurs des coefficients ONL de ces films.

Rappelons que pour des films très minces dont l'épaisseur est très inférieure à la longueur de cohérence L_C (voir paragraphe 2.1), le signal GSH normalisé est

$$\frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} \propto L^2 \cdot [d_{eff}]^2 \beta^2 \cdot 10^{-A}$$

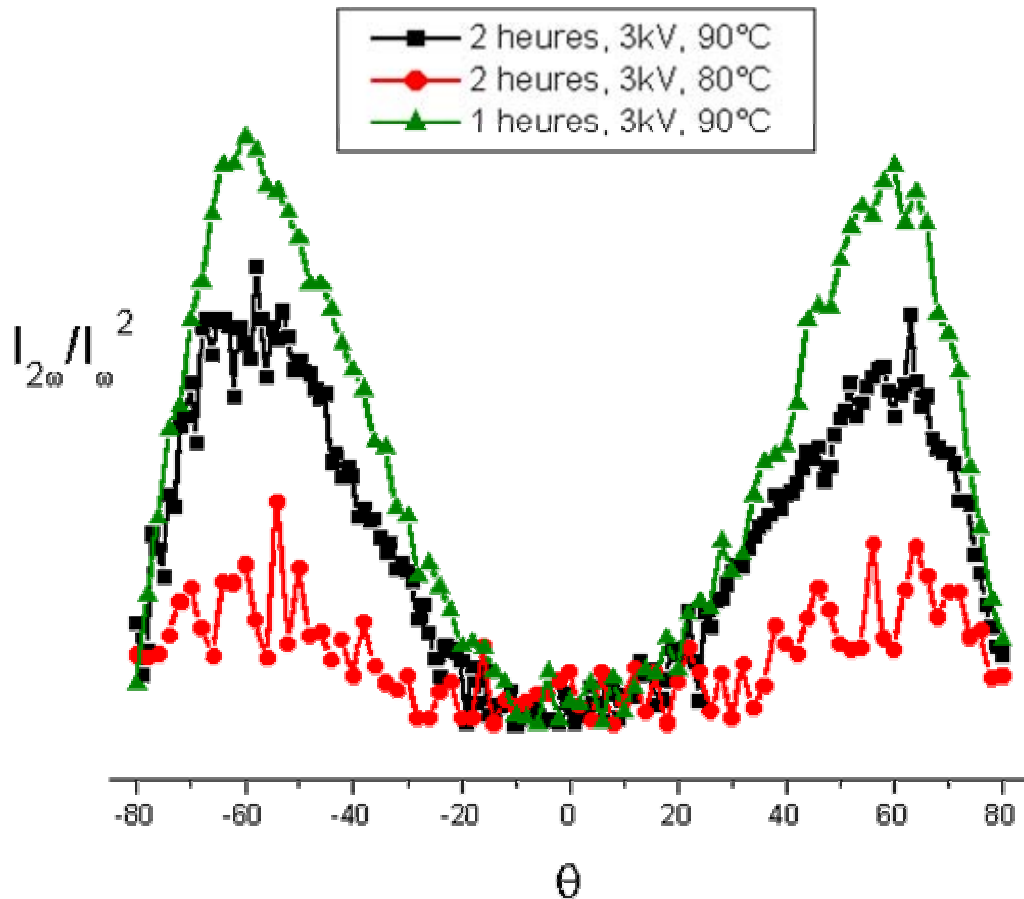


Figure 107 : Franges de Maker (géométrie pp) normalisées de plaque dopé en C2 dans sa forme ouverte protonée (3.3% en masse, épaisseurs estimées à 800 nm) pour différentes conditions de tension appliquée et/ou de température de poling.

Nous avons également réalisé quelques essais en modifiant soit la température de poling soit la durée du poling (figure 107). Avec cet appareillage de poling, les meilleurs résultats ont été obtenus avec 1 heure de poling à 90°C sous 3kV.

Cependant, nous avons systématiquement observé une décoloration très importante de la zone polée. La comparaison des spectres d'absorption avant et après poling met en évidence l'apparition d'une nouvelle bande à 370 nm (figure 108)

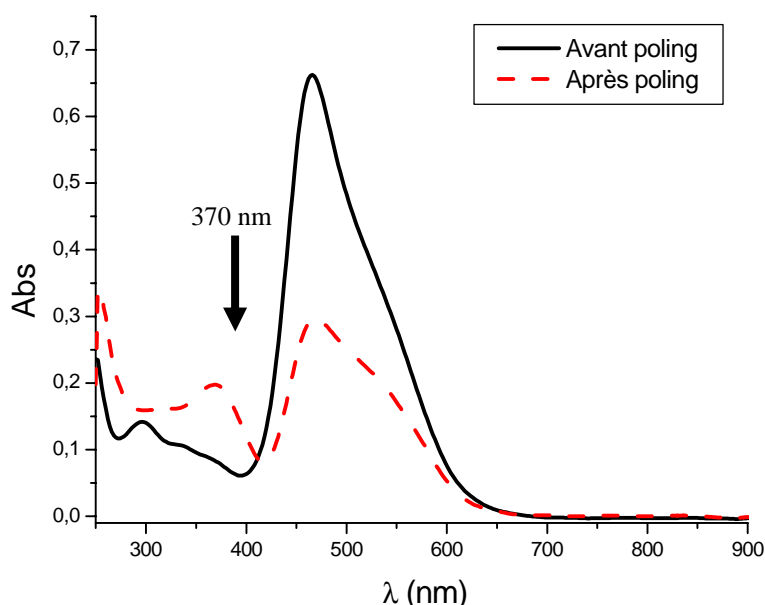


Figure 108 : Spectre d'absorption avant et après poling (1h, 3kV à 90°C) d'un film PMMA dopé en C2 (forme ouverte protonée) à 3% en masse. On peut observer après poling, une diminution nette de l'absorption à 470 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 370 nm.

Cette observation a été confirmée lorsque nous avons utilisé par la suite le montage de poling « in-situ ». Notamment, la bande à 370 nm n'apparaît qu'à la suite de l'application du champ électrique. Etant donné qu'elle ne correspond pas (en terme de longueur d'onde) à la forme fermée de la molécule, tout porte à croire que le chromophore se dégrade sous l'action combinée du champ électrique et de la température. La baisse de l'absorption au λ_{\max} ne serait donc pas due, pour sa majeure partie, à l'orientation du chromophore au sein de la matrice mais à sa dégradation.

Nous pouvons toutefois envisager des solutions à ce problème. Si la dégradation du chromophore par l'effet combiné de la température et du champ électrique est confirmée, l'utilisation de conditions de poling moins « dures » deviendra alors une obligation. Pour arriver à orienter ces chromophores avec un champ électrique moins fort et à une température plus basse, l'emploi d'une matrice à Tg plus basse est recommandé. Afin d'obtenir le

maximum du potentiel de **C2**, un travail conséquent à plusieurs niveaux reste à accomplir. Le choix de la nature de la matrice apparaît comme un critère prépondérant : c'est elle qui va non seulement conditionner les paramètres de poling, mais aussi rendre peut être possible l'insertion de **C2** dans sa forme fermée. Le manque de temps ne nous a pas permis de réaliser d'autres systèmes, où **C2** est inséré dans une autre matrice que le PMMA.

Notre objectif principal restant l'estimation du potentiel des molécules, nous avons poursuivi ces essais prospectifs en réalisant des films de PMMA dopés en **C16** dans sa forme ouverte protonée. Certains films ont été polés à l'aide du montage « ex-situ », dans des conditions analogues à celles employées précédemment (3kV, 90°C, 1 heure). Malgré une concentration moins importante en chromophore ($8.76 \cdot 10^{-2}M$ dans le cas de **C2** et $6.09 \cdot 10^{-2}M$ dans le cas de **C16**) et une épaisseur un peu plus faible, les films obtenus présentent un signal bien plus important (figure 109) qui représente un gain d'un ordre de grandeur par rapport aux films PMMA/**C2**.

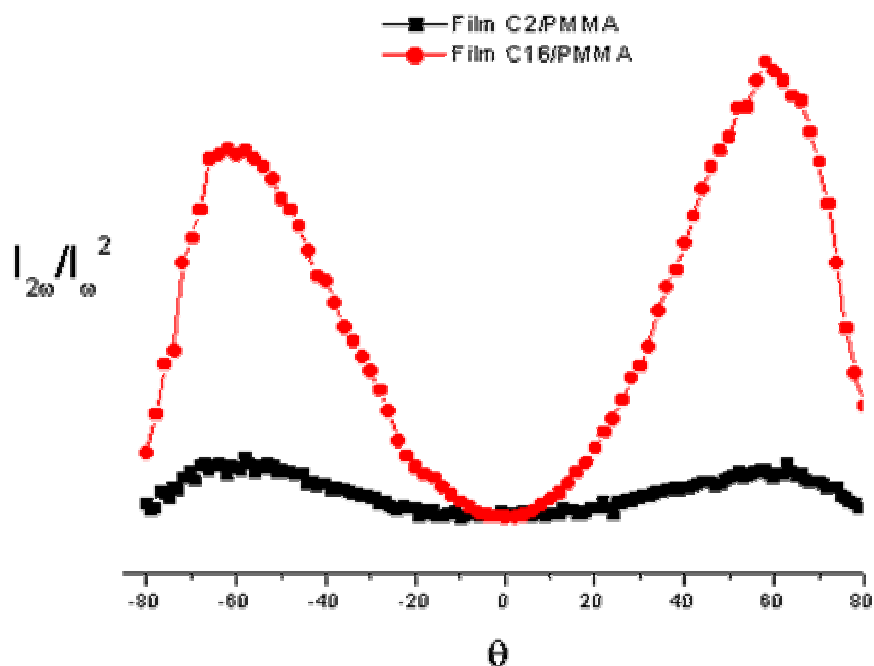


Figure 109 ; Frange de Maker (géométrie pp) normalisée d'un film PMMA dopé en **C16** dans sa forme ouverte protonée (3.3% en masse, épaisseur estimée à 700nm) après un poling à 90°C à 3kV pendant 1heures. A titre de comparaison nous avons reporté à la même échelle le signal GSH du sytsème PMMA/C2 (90°C ; 3kV, 1 Heure).

Comme dans le cas du système PMMA/C2, le suivi des spectres d'absorption lors du poling à l'aide du montage « in-situ » met en évidence l'apparition d'une nouvelle bande après poling à 376 nm (figure 110). Tous ces éléments semblent mettre en évidence une dégradation de la partie benzothiazole en présence d'un champ électrique intense et à haute température.

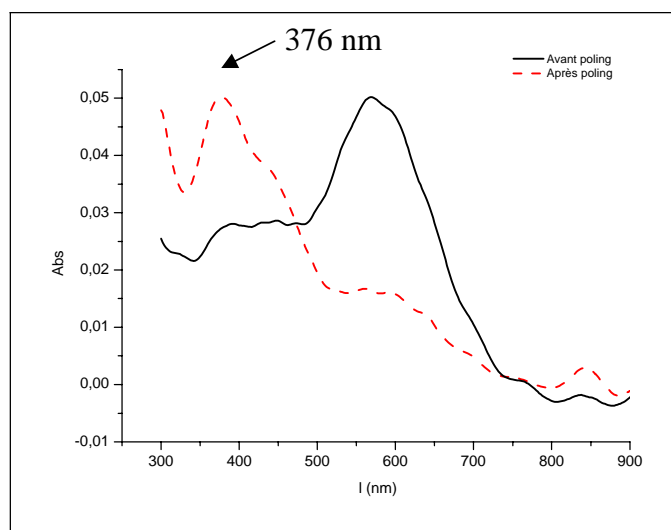


Figure 110 : Spectre d'absorption avant et après poling (1h, 3kV à 90°C) d'un film PMMA dopé en C16 (forme ouverte protonée) à 3% en masse. On peut observer après poling, une diminution nette de l'absorption à 570 nm et l'apparition d'une nouvelle bande à 376 nm.

Il faut également souligner que, dans le cas de **C16**, l'observation de la cinétique de décroissance de l'absorbance fait apparaître deux régimes dans le cas des couches les plus minces (figure 111). Si le premier régime (noté 1 sur la figure) est attribuable à la dégradation du chromophore (car celle-ci apparaît dès le départ y compris pour les films épais), nous n'avons à l'heure actuelle pas d'explication valable pour le deuxième régime.

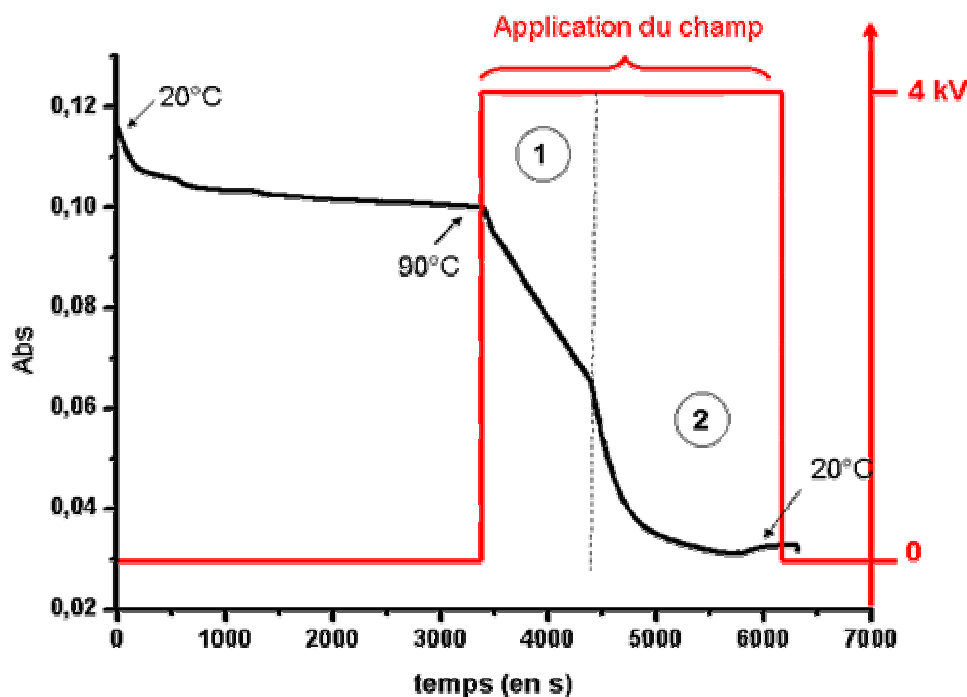


Figure 111 Cinétique de l'absorption à 566 nm d'un film de PMMA dopé en **C16** (forme ouverte protonée) à 5% en masse d'une épaisseur estimée à 850 nm. On peut observer lors du poling, une diminution nette de l'absorption. Cette diminution se fait suivant deux régimes : le premier linéaire (régime 1) le deuxième, sous la forme d'une exponentielle décroissante (régime 2).

Nous pouvons conclure à partir de cette étude succincte que les deux chromophores **C2** et **C16** se comportent de façon relativement identique. Dans les deux cas, la majorité des chromophores est détruite durant le poling, cependant la faible proportion restante (que nous réussissons à orienter) produit une réponse ONL quadratique potentiellement prometteuse pour la suite. Comme la partie benzothiazole ne semble pas supporter le poling, nous espérons que l'utilisation du chromophore **A2** va nettement modifier la réponse des matériaux préparés.

3.2. Les dérivés carbonés : **A2**

Etant donné que l'incorporation de **A2** en forme fermée au sein d'une matrice polymère ne pose aucune difficulté, nous avons commencé les essais sur ce chromophore en réalisant des films de PMMA (Aldrich, $M_w=120\ 000$) dopés en **A2** dans sa forme fermée (5% en masse). Puis, nous avons « polé » ces films à l'aide du montage « ex-situ » dans des conditions que nous qualifions maintenant de standards : 3kV, 90°C pendant 1 heure. Comme

nous nous y attendions, le signal GSH est faible. En effet, nous savons que, par nature, la forme fermée des composés de la série A présente une réponse ONL quadratique très limitée.

Nous avons voulu provoquer la réaction photochromique afin de générer des zones plus actives en ONL. Nous avons exposé les films au rayonnement d'une lampe mercure moyenne pression : aucune coloration n'est observée (figure 112). Ceci est confirmé par les mesures GSH : le signal reste identiquement quasi inexistant. Il apparaît clairement que l'irradiation des films polés contenant le chromophore **A2** en forme fermée ne modifie en rien l'état du matériau.

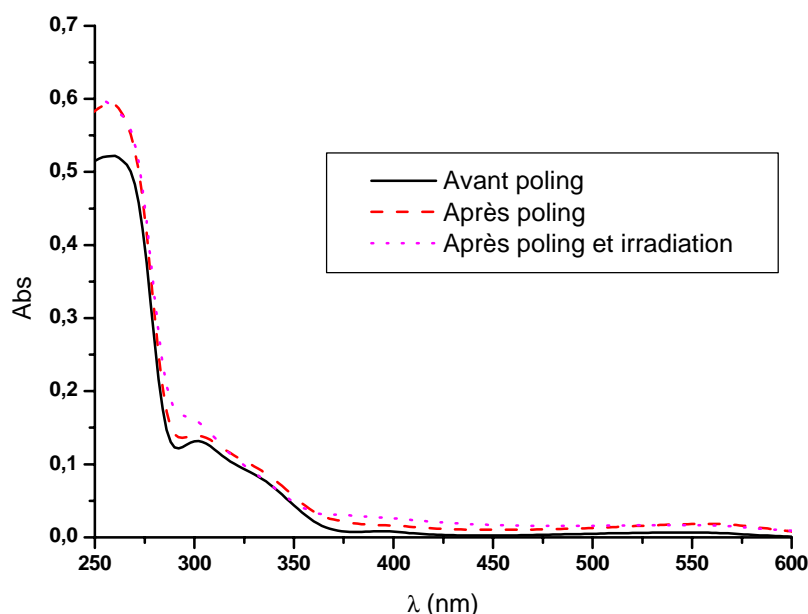


Figure 112 Spectre d'absorption avant, après poling (1h, 3kV à 90°C) et suite à l'irradiation pendant 2mn avec une lampe mercure basse pression d'un film PMMA dopé en A2 (forme ouverte protonée) à 5% en masse

Il semblerait que l'irradiation à l'échelle de temps de notre étude (2 minutes) ne soit pas suffisante pour provoquer l'ouverture du cycle oxazolidine. Deux hypothèses sont possibles :

- (1) : le moment dipolaire de cette forme n'est pas selon grand axe moléculaire et les molécules en forme fermée s'orientent dans une direction plus ou moins perpendiculaire au plan du film. En conséquence, les photochromes ne sont plus sensibles à l'excitation du rayonnement de la lampe. Mais cette hypothèse peut être écartée car, d'une part, aucune coloration n'apparaît en dehors de la zone polée (où il n'y a donc aucun alignement) et d'autre part, le signal GSH recueilli ne plaide pas en faveur de cette hypothèse (maximum à 0°)

- (2) : la matrice polymère PMMA absorbe une partie du rayonnement de la lampe, notamment dans le domaine des UV-A. Or, nous avons vu lors de la caractérisation des propriétés photochromiques de cette série de composés, que seul les sources possédant une forte contribution dans ce domaine de longueurs d'onde peuvent provoquer l'ouverture du cycle. Nous voyons qu'un travail conséquent reste à réaliser et, plus précisément, la détermination de la matrice la plus appropriée à ces systèmes.

Comme nous ne pouvions provoquer l'ouverture photochimique de ce chromophore, nous avons poursuivi ces essais prospectifs en réalisant des films PMMA dopés avec **A2** dans sa forme ouverte protonée. Puis, nous avons effectué le poling dans les conditions standards décrites précédemment. Malheureusement, nous n'observons qu'un faible signal GSH pour un film dopé à 5% et d'épaisseur ~700 nm, de même ordre de grandeur que les films PMMA/C2.

Les spectres d'absorption UV-Visible enregistrés en début et fin de poling, à l'aide du montage « in-situ », mettent en évidence un accroissement des bandes situées en-dessous de 300 nm (figure 113), qui correspondent plutôt à la présence de la forme fermée (voir chapitre 3).

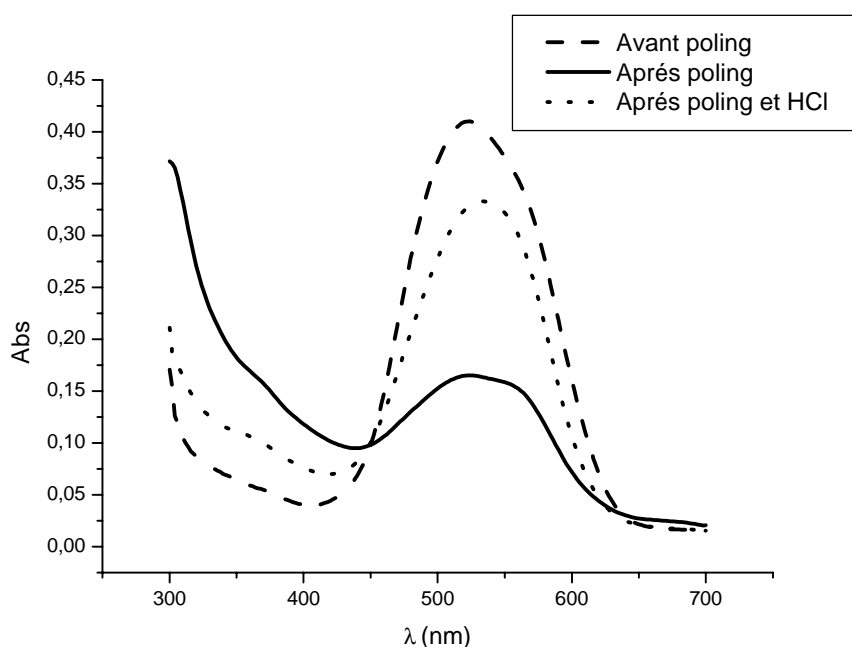


Figure 113 Spectre d'absorption avant, après poling (1h, 3kV à 90°C), et suite au traitement par des vapeurs d'acide, d'un film PMMA dopé en **A2** (forme ouverte protonée) à 5% en masse. On peut observer après poling, une diminution nette de l'absorption à 520nm et l'augmentation des bandes en-dessous de 300 nm. Mais suite au traitement acide, le phénomène inverse se produit : augmentation de la bande à 520 nm et diminution des bandes à 300 nm.

Il semblerait qu'ici nous observions plutôt la refermeture du cycle que la dégradation du chromophore. Selon cette hypothèse, il est alors peu étonnant d'obtenir en SHG seulement un signal très faible. Par contre, l'ouverture du cycle devrait s'accompagner d'une augmentation du signal GSH.

Nous avons cherché à valider cette hypothèse en essayant de rouvrir le cycle. Nous avons vu précédemment que l'irradiation par un rayonnement UV ne déclenche pas la réaction photochromique. Dès lors, pour provoquer l'ouverture du cycle, nous avons testé l'autre voie qui consiste à utiliser les propriétés acidochromiques de la molécule. Ainsi, lorsque le film est mis en présence de vapeurs d'acide chlorhydrique, nous observons la recoloration prononcée de la zone polée, ainsi qu'une augmentation d'un facteur 30 du signal GSH (figure 114). Nous pouvons raisonnablement conclure que la forme fermée s'oriente suivant un axe privilégié lors du poling et, qu'au moins une partie de cette orientation est conservée lors de l'ouverture du cycle oxazolidine

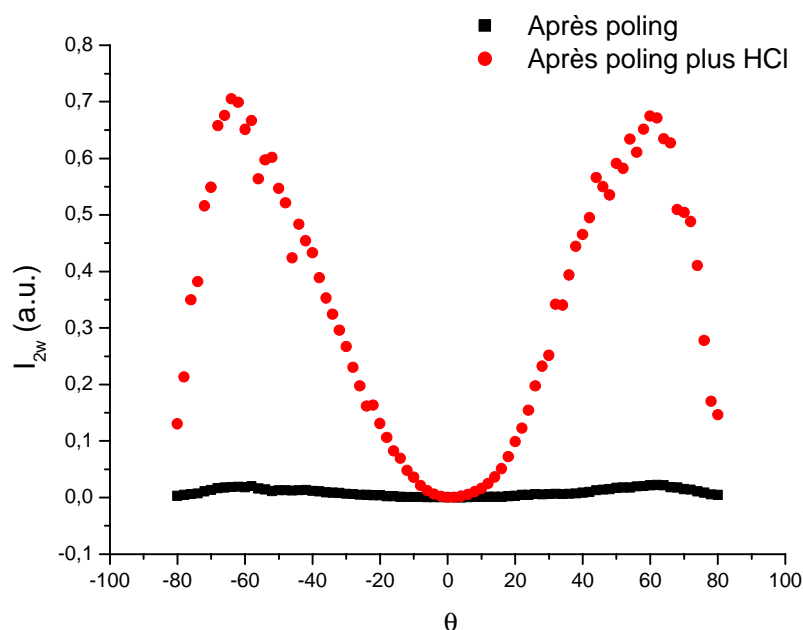


Figure 114 Frange de Maker (géométrie pp) normalisée d'un film PMMA dopé en A2 dans sa forme ouverte protonée (5% en masse, épaisseur estimée à 1 500nm) après un poling à l'aide du montage « in-situ » (carré), et le signal GSH du même film après l'avoir mis en présence de vapeur d'acide (rond).

Cette expérience prouve le grand intérêt de ces molécules originales. Il nous reste cependant à trouver le moyen, notamment en choisissant judicieusement la matrice polymère, de pouvoir photo-générer la forme ouverte protonée de ces chromophores. Dans le cadre de

ces systèmes à matrice PMMA, cela peut aussi consister à incorporer un photo-amorceur cationique au sein de la matrice. Enfin, une solution plus avantageuse consisterait à se servir de cette réaction photochromique pour réticuler la matrice, par exemple, en introduisant des fonctions époxydes dans la matrice.

¹⁶¹ P.D. Maker, R.W. Terhune, M. Nisenoff, C.M. Savage, *Phys. Rev. Let.*, (1962),8, p?.

¹⁶² J. Jerphagnon, S.K. Kurtz, *J. Appl. Phys.*, (1970), .44,

¹⁶³ W.N. Herman, L.M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am.*, B3 , (1995).

¹⁶⁴ M. Braun, F. Bauer, Th. Vogtmann, M. Schwoerer, *J. Opt. Soc. Am.*, B3, (1998).

¹⁶⁵ V. Rodriguez, C. Sourisseau; *J. Opt. Soc. Am. B*, (2002), 19, 11, 2650

¹⁶⁶ V. Rodriguez, F. Adamietz, L. Sanguinet, T. Buffeteau, C. Sourisseau, *J. Phys Chem*, (2003), sous presse.

Conclusion

Durant ce travail nous avons préparé un grand nombre de nouveaux chromophores ONL de type dipolaire : les benzazolo-oxazolidines. La méthode de préparation mise au point pour la série A, indolino[2,1-b]oxazolidine, a permis d'introduire de nombreuses variations structurales, aussi bien au niveau du système π conjugué que du groupement donneur, et d'accroître sensiblement la famille de ces dérivés photochromiques. A la vue des résultats obtenus pour ces chromophores, nous avons préparé les équivalents (même système π conjugué et même groupement donneur) des plus performants, où nous avons modifié le groupement accepteur. Cette modification a été réalisée au travers le développement de synthèses originales conduisant à l'obtention de deux nouvelles séries de chromophores : les benzimidazolo[2,3-b]oxazolidines, série B, et les benzothiazolo[2,3-b]oxazolidines, série C. Même si le photochromisme semble restreint à la seule série A, les propriétés acidochromiques, quant à elle, sont généralisables à l'ensemble des composés, toutes séries confondues. De plus, dans le cas où il a été possible de photogénérer la forme ouverte, nous avons pu montrer que les spectres d'absorption des formes ouverte et ouverte protonée étaient identiques. Le caractère zwitterionique marqué de ces dernières et l'importante différence de polarité avec les formes fermées oxazolidiniques rendent cette famille attractive en vue de réaliser des modulateurs électro-optiques miniatures photo-inscriptibles.

Une première étude des propriétés optiques linéaires en fonction des modifications structurales apportées sur l'ensemble des composés préparés a confirmé quelques principes d'ingénierie moléculaire. En effet, nous avons pu constater que l'allongement du système π conjugué provoque un déplacement bathochromique de la longueur d'onde d'absorption maximum des formes ouvertes protonées. De même, le remplacement du groupe méthoxy par un diméthylamino génère également un déplacement du λ_{\max} vers les grandes longueurs d'onde. La modélisation des spectres UV-Visible de l'ensemble des chromophores et la confrontation avec les données expérimentales pourront permettre d'étalonner mieux encore les méthodes de calculs existantes. Sur cette base, il serait ainsi possible, au travers des

calculs, de concevoir les chromophores en fonction du spectre d'absorption souhaité. Nous avons constaté que, même si les spectres d'absorption UV-Visible des formes ouvertes protonées renseignent sur les moments de transition électronique et sur leur différence entre les niveaux fondamental et excité, en aucun cas ils ne donnent d'indication sur le transfert de charge et par conséquent sur la réponse ONL des composés.

Une seconde étude a été réalisée sur ces mêmes chromophores et a porté sur l'influence des modifications structurales sur les propriétés ONL et, plus précisément, sur l'hyperpolarisabilité quadratique. Les mesures de β classiques par EFISH ne pouvant être appliquées dans notre cas, nous avons utilisé durant ce travail une technique peu employée actuellement : la diffusion Hyper Rayleigh.

Nous avons dans un premier temps mis en œuvre le montage optique nécessaire à cette spectroscopie, puis développé un protocole expérimental adapté. Pour celui-ci, contrairement à ce qui est pratiqué dans la littérature, nous enregistrons la variation de l'intensité diffusée en seconde harmonique en fonction à la fois de la puissance incidente et de la concentration en chromophore. La mise en place de ce protocole et son application à des chromophores très connus, comme la pNA et le DR1, nous ont permis de proposer des valeurs d'hyperpolarisabilité fiables et reproductibles.

Nous avons constaté durant cette étude que la nature du groupement donneur n'a qu'une très faible influence sur l'hyperpolarisabilité statique des systèmes. Il faut tout de même noter que lorsque ce groupement est un N,N-diméthylamino, le fait d'être dans des conditions de prérésonance provoque une très forte exaltation du signal observé. En revanche, là encore, l'allongement du système π conjugué (dans le plan (x,z)) ou l'amélioration de sa directionnalité (suivant l'axe z) produit une augmentation des réponses ONL des composés. Si des mesures à des longueurs d'onde plus élevées doivent être entreprises, afin de confirmer ces résultats, nous pouvons d'ores et déjà envisager d'utiliser cette base de données expérimentales en vue d'une comparaison avec les résultats de calculs théoriques d'hyperpolarisabilité quadratique. Une collaboration vient d'être entreprise dans ce sens avec l'équipe du pôle de modélisation du LPCM (F. Castet et L. Ducasse) et l'équipe de B. Champagne (Laboratoire de Chimie Théorique Appliquée, Namur).

Les premiers résultats de β statique montrent que les composés de la série B présentent des hyperpolarisabilités statiques remarquables et équivalentes (notamment dans le cas de **B2**) à celle du DR1 qui reste une référence dans le domaine. Le remplacement du pont éthylénique

par un pont acétylénique améliore énormément les propriétés ONL ; on obtient ainsi dans le cas de **B'2** une hyperpolarisabilité statique trois fois supérieure à celle du DR1. Parmi les composés des séries A et C, seules les molécules possédant un système π conjugué étendu présentent des hyperpolarisabilités statiques importantes. Ces constatations nous indiquent quelques axes de recherches privilégiés pour le développement de nouveaux chromophores encore plus performants, et nous encouragent à poursuivre le développement de la série B à pont acétylénique en allongeant son système π conjugué. Dans cette optique, les calculs entrepris sur les molécules déjà existantes peuvent nous guider dans l'identification du couple, système π conjugué/groupement donneur, le plus performant, à mettre en place.

Cependant ces chromophores sont destinés à une utilisation à 1.5 μm , l'exaltation provoquée par la présence d'une bande d'absorption à proximité de la seconde harmonique modifie le classement des chromophores en fonction de leur réponse ONL. Même si **B'2**, qui ne bénéficie que d'une très faible exaltation, reste un des chromophores les plus performants, en revanche, à cette longueur d'onde **B2** est beaucoup moins efficace que le DR1. Les composés à système π conjugué étendu, en raison de leur λ_{max} importantes bénéficient d'une très forte exaltation de leur réponse ONL qui leur permet de dépasser le DR1 ; par exemple le **C16** présente à cette longueur d'onde une hyperpolarisabilité trois fois supérieure.

Le phénomène est encore amplifié lorsqu'on fait des mesures à 1064 nm. A cette longueur d'onde, parmi tous les composés testés, les chromophores **C2**, **C16** et **A2** présentent une réponse ONL nettement supérieure au DR1.

Après avoir conçus les chromophores et mesuré leurs propriétés ONL, nous avons réalisé les premiers essais de dispersion au sein d'une matrice polymère de quelques chromophores choisis en fonction des conditions expérimentales accessibles (mesure des susceptibilités d'ordre deux à 1064 nm). Les résultats obtenus lors de ces travaux prospectifs sont contrastés.

Etant donné que seuls les chromophores de la série A sont suffisamment stables dans leur forme fermée pour être insérés dans une matrice polymère, les premiers essais ont porté sur le poling de films de PMMA (matrice largement employée dans le domaine) dopés avec **A2**. Le très faible signal enregistré à la suite du poling thermique et l'incapacité de photogénérer la forme ouverte au sein de la matrice nous ont conduits à utiliser par la suite directement les formes ouvertes protonées. Nous avons pu ainsi observer sur des films dopés en **A2** en forme ouverte protonée, que le poling provoque à la fois la fermeture du cycle

oxazolidine et l'orientation des chromophores en forme fermée au sein de la matrice polymère. Dans ce cas là, les propriétés acidochromiques de la molécule ont permis à l'aide d'un traitement chimique (acide) de générer des zones plus actives en ONL quadratiques. Nous espérons cependant à terme, notamment en changeant la nature de la matrice polymère, revenir au projet initial et utiliser de la lumière afin de structurer les matériaux préparés.

Nous avons également polé des films de PMMA dopés soit avec **C16** soit avec **C2**. Malheureusement, si le poling thermique génère bien une orientation des chromophores au sein de la matrice, il provoque également la dégradation de la majeure partie d'entre eux. Ces résultats sont malgré tout très encourageants ; ils constituent à notre connaissance la première orientation d'espèces chargées au sein d'une matrice polymère. Cependant, un travail conséquent reste à effectuer sur ces matériaux. La mise en place de conditions moins drastiques passe avant tout par l'identification d'une matrice plus appropriée que le PMMA et ne nécessitant pas des conditions en terme de température et de différence de potentiel aussi élevées.

Nous espérons ainsi adapter la nature de la matrice et/ou les conditions de poling afin que ces chromophores présentent un comportement semblable à celui de **A2**. Dans cette recherche, les outils que nous avons mis au point, comme le suivi durant le poling par spectroscopie UV-Visible ou par GSH semble être des atouts majeurs.

En résumé, la conception et l'obtention d'une large série de composés nous ont permis d'explorer la forte potentialité des benzazolo-oxazolidines pour la fabrication de modulateurs électro-optiques miniatures.

Partie expérimentale

1. Généralités

1.1. *Matières premières*

1.1.1. Produits divers

Les produits commerciaux employés proviennent presque exclusivement de la société Aldrich et sont employés sans purifications ultérieures. Dans le cas contraire, la purification spécifique sera mentionnée dans le texte.

1.1.2. Solvants

Les solvants employés pour les synthèses proviennent de « Société de Documentation et Synthèse » (SDS, Peypin, Bouches du Rhône) et sont de qualité « synthèse ». Ils sont purifiés, avant utilisation, selon les techniques usuelles (1).

Les solvants employés pour les spectroscopies UV-visible et pour la diffusion Hyper Rayleigh sont de qualité « spectroscopique » et proviennent de la société Aldrich.

Les solvants deutérés utilisés pour la résonance magnétique nucléaire proviennent de SDS (chloroforme- d_3 , diméthylsulfoxyde- d_6).

1.2. *Techniques générales d'analyse et de détermination structurale*

1.2.1. Chromatographie

Chromatographie sur couche mince :

Des plaques de gel sur feuille d'aluminium Merck (60 GF254, épaisseur 0.2 mm) ont été utilisées pour l'analyse des produits de réaction et le suivi des chromatographies sur colonnes.

Chromatographie liquide basse pression :

Les produits synthétisés ont, pour la plupart, été purifiés par chromatographie flash, une colonne de silice (gel de silice de granulométrie 0,040-0,060 mm (230-400Mesh) de

Partie Expérimentale

SDS) a été utilisée sous pression réduite après adsorption du produit sur gel de silice. Les solvants d'éluion ont été essentiellement le dichlorométhane, et l'éther de pétrole.

1.2.2. Méthodes spectroscopiques

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton (^1H) ont été enregistrés sur un spectromètre à 250MHz de type Bruker AC 250FT. Les spectres RMN du carbone (^{13}C) ont été enregistrés sur le même appareil à 62,9 MHz ainsi que les diverses expériences à deux dimensions.

Les attributions des différents signaux ont été déterminées par la technique de découplage large bande. L'expérience DEPT (Distorsion Enhancement by Polarization Transfer) à 135° a également été utilisée.

Les spectres ont été retraités à l'aide du logiciel *WinNMR* de Bruker

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés sur un appareil hybride Fisons Instruments de type AutoSpec-EBEQQ. Les spectres sont couramment obtenus par ionisation à impact électronique (potentiel 70eV). La technique SIMS (Secondary Ionization Mass Spectroscopy) fut la plus utilisée pour ioniser les échantillons.

Points de fusion

Les points de fusions ont été mesurés à l'aide d'un appareil électrothermique digital.

Spectrométrie d'absorption ultraviolette-visible (UV-vis.)

Les spectres ont été enregistrés en densité optique après correction de la ligne de base. Nous avons utilisé la technique du double faisceau avec une cellule de référence ayant les mêmes propriétés optiques que la cellule de mesure (cuves « jumelles » en quartz de Thuet, Alsace).

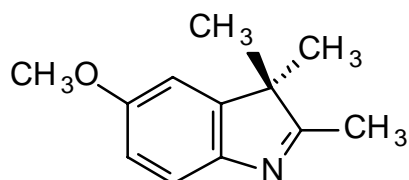
Les spectres ont été enregistrés sur un appareil SAFAS DES 190 avec typiquement un pas de 2 nm, une moyenne sur 0.3s, et une bande passante de 4nm.

Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une microbalance Mettler UM 3 (sensibilité 10^{-7}g).

2. Synthèse des composés de première génération

2.1. Synthèse des dérivés indolines

2.1.1. 5-méthoxy-2,3,3-triméthylindolénine (4)



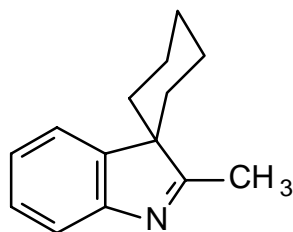
Dans un ballon de 250 ml, 4.14 g de 4-méthoxyphénylhydrazine (30.00 mmol) sont dissous avec 2.58 g de 3-méthylbuta-2-one (30.00 mmol) dans 50 ml d'acide acétique glacial et chauffé pendant 5 heures au reflux sous azote. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite, puis le résidu est dissous dans 100 ml de dichlorométhane, et lavé avec une solution aqueuse de K_2CO_3 10% (2 x 100 mL). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite, on obtient le produit qui sera utilisé sans autre purification.

Rendement : 94% (28.18 mmol, 5.33 g). huile jaune.

δ_H ($CDCl_3$): 7.41 (1H, bd, $J=8.0$ Hz, H7), 6.81 (1H, bs, H4), 6.79 (1H, dd, $J=8.0$; 2.0 Hz, H6), 3.81 (3H, s, CH_3O), 2.22 (3H, s, CH_3), 1.26 (6H, 2 x CH_3).

δ_C ($CDCl_3$): 185.8 (C2), 157.9 (C5), 147.4, 147.3 (C3a, C7a), 120.0, 112.0, 108.1 (C4, C6, C7), 55.7 (CH_3O), 53.7 (C3), 23.2 (2 x CH_3), 15.3 (CH_3).

2.1.2. 2-méthylspiro[indolénine-3-cyclohexane] (5)

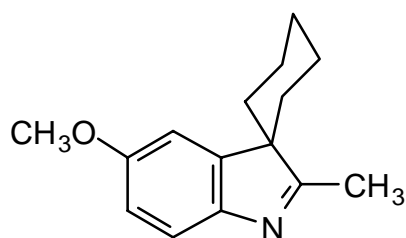


Dans un ballon de 250 ml, 3.24 g de phénylhydrazine (30.00 mmol) sont dissous avec 3.78 g de méthylcyclohexylcétone (30.00 mmol) dans 50 ml d'acide acétique glacial et chauffé pendant 5 heures au reflux sous azote. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite, puis le résidu est dissous dans 100 ml de dichlorométhane, et lavé avec une solution aqueuse de K_2CO_3 10% (2 x 100 mL). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite, on obtient le produit qui sera utilisé sans autre purification.

Rendement : 94% (28.29 mmol, 5.63 g). huile jaune.

δ_H ($CDCl_3$): 7.70 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H7), 7.53 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H4), 7.31 (1H, dt, $J=7.4$; 1.2 Hz, H5), 7.14 (1H, dt, $J=7.4$; 1.2 Hz, H6), 2.26 (3H, s, CH_3), 2.14-1.24 (10H, m, cyclohexyle).

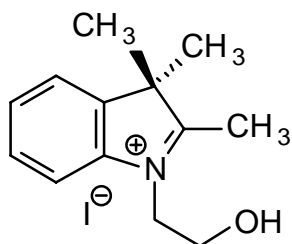
δ_C ($CDCl_3$): 187.7 (C2), 154.2, 144.5 (C3a, C7a), 127.4, 124.2, 124.1, 120.1 (C4, C5, C6, C7), 57.8 (C3), 31.1, 25.2, 21.6 (cyclohexyle), 16.1 (CH_3).

2.1.3. 5-méthoxy-2-méthyl-spiro[indolénine -3-cyclohexane] (6)

Dans un ballon de 250 ml, 4.14 g de 4-méthoxyphénylhydrazine sont dissous avec 3.78 g de méthylcyclohexylcétone (30.00 mmol) dans 50 ml d'acide acétique glacial et chauffé pendant 5 heures au reflux sous azote. Une fois le milieu réactionnel revenu à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite, puis le résidu est dissous dans 100 ml de dichlorométhane, et lavé avec une solution aqueuse de K_2CO_3 10% (2 x 100 mL). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite, on obtient le produit qui sera utilisé sans autre purification.

Rendement: 96% (28.69 mmol, 6.57 g). huile jaune

δ_H ($CDCl_3$): 7.43 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H7), 7.27 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H4), 6.83 (1H, dd, $J=8.5$; 2.5 Hz, H6), 3.82 (3H, s, CH_3O), 2.22 (3H, s, CH_3), 1.95-1.25 (10H, m, cyclohexyl).

2.2. Synthèses des iodures d'Indoléninium**2.2.1. Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3)**

Dans un ballon 4.77g (30mmol) de 2,3,3-triméthylindolénine et 7.74g (45mmol) de 2-iodoéthanol sont dissous dans 25 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures. On notera l'apparition d'un précipité blanc. Celui-ci est récupéré par filtration puis lavé avec un peu d'éther éthylique. Le produit est séché sous vide.

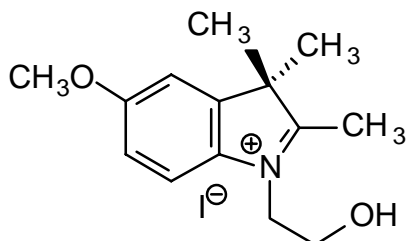
Rendement: 70%. cristal blanc, F 169°C (acetone).

UV λ (EtOH) nm (ϵ): 220 (13715), 280 (3768).

δ_H (DMSO): 7.97 (1H, m), 7.87 (1H, m), 7.63 (2H, m), 5.00 (1H, bs, OH), 4.61 (2H, t, $J=5.0$ Hz, CH_2N^+), 3.88 (2H, t, $J=5.0$ Hz, CH_2OH), 2.83 (3H, s, CH_3), 1.56 (6H, 2 x CH_3).

δ_C (DMSO): 197.7 (C2), 141.8, 141.1 (C3a, C7a), 129.3, 128.8, 123.5, 115.6 (C4, C5, C6, C7), 57.8 (CH_2N^+), 50.3 (CH_2OH), 22.0 (2 x CH_3), 14.6 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 203 (M^+ , 46), 188 (M^+-15 , 33), 172 (23), 158 (50), 146 (100), 128 (81). FAB-MS (m/z) 204 [$M+H$] $^+$.

2.2.2. Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2,3,3-triméthylindoléninium

Dans un ballon 5.67g de 5-Méthoxy-2,3,3-triméthylindolénine (30mmol) et 7.74g (45mmol) de 2-iodoéthanol sont dissous dans 25 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures. On note l'apparition d'un précipité. Celui-ci est récupéré par filtration puis lavé avec un peu d'éther éthylique. Le produit est séché sous vide.

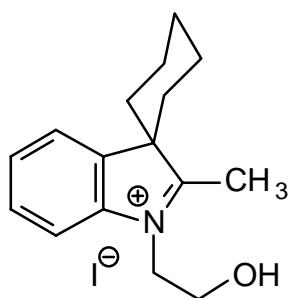
Rendement: 96% (28.88 mmol, 10.40 g). Solide amorphe, F 209°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 202 (24562), 218 (18638), 307 (5363).

δ_H (DMSO): 7.87 (1H, d, $J=8.9$ Hz, H7), 7.52 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H4), 7.14 (1H, dd, $J=8.9, 2.4$ Hz, H6), 4.56 (2H, t, $J=4.7$ Hz, CH_2N^+), 4.30 (1H, bs, OH), 3.86 (2H, t, $J=4.7$ Hz, CH_2OH), 3.86 (3H, bs, CH_3O), 2.77 (3H, s, CH_3), 1.54 (6H, 2 x CH_3).

δ_C (DMSO): 194.7 (C2), 160.5 (C5), 143.8, 134.2 (C3a, C7a), 116.5, 114.2, 109.3 (C4, C6, C7), 57.8 (C3), 56.1 ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), 54.0 (CH_3O), 50.2 ($-\text{CH}_2\text{-N}^+$), 22.0 (2 x CH_3), 14.2 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 233 (M^+ , 65), 218 (M^+-15 , 35), 188 (51), 176 (100), 128 (85). FAB-MS (m/z) 234 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2.2.3. Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-Spiro[indolénium –3-cyclohexane]



Dans un ballon 5.97g de 2-méthyl-Spiro[indolenine –3-cyclohexane] (30mmol) et 7.74g (45mmol) de 2-iodoéthanol sont dissous dans 25 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures. On notera l'apparition d'un précipité. Celui-ci est récupéré par filtration puis lavé avec un peu d'éther éthylique. Le produit est séché sous vide

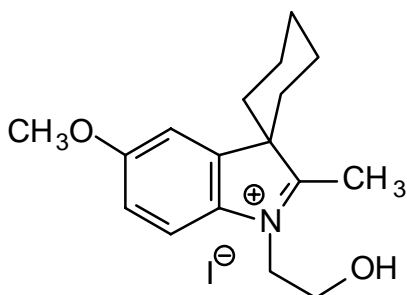
Rendement: 90% (26.90 mmol, 9.98 g). Solide amorphe, F: 224°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 203 (46296), 219 (23597), 282 (5551).

δ_H (DMSO): 8.15 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H7), 8.01 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H4), 7.68 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H5), 7.60 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H6), 4.62 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH_2N^+), 3.87 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH_2OH), 3.49 (1H, bs, OH), 2.86 (3H, s, CH_3), 2.12-1.39 (10H, m, cyclohexyl).

δ_C (DMSO): 196.7 (C2), 141.4, 140.3 (C3a, C7a), 128.7, 128.5, 125.8, 115.7 (C4, C5, C6, C7), 57.9 (C3), 57.7 (CH_2OH), 50.2 (CH_2N^+), 29.6, 23.7, 20.0 (cyclohexyl), 15.1 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 243 (M^+-1 , 38), 228 (74), 188 (87), 144 (81), 128 (100). FAB-MS (m/z) 244 [M] $^+$.

2.2.4. Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2-méthyl-spiro[indolénium –3-cyclohexane]



Dans un ballon 6.87g de 5-méthoxy-2-méthyl-Spiro[indolenine –3-cyclohexane] (30mmol) et 7.74g (45mmol) de 2-iodoéthanol sont dissous dans 25 ml de toluène. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 5 heures. On notera l'apparition d'un précipité. Celui-ci est récupéré par filtration puis lavé avec un peu d'éther éthylique. Le produit est séché sous vide

Rendement: 79% (23.72 mmol, 9.51 g). Solide amorphe, F: 181°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 202 (33197), 218 (19295), 299

(3443).

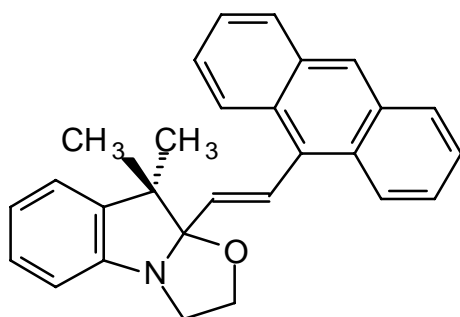
δ_{H} (DMSO): 7.93 (1H, d, $J=8.9$ Hz, H7), 7.54 (1H, d, $J=2.3$ Hz, H4), 7.23 (1H, dd, $J=8.9$; 2.3 Hz, H6), 4.57 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH_2N^+), 3.89 (3H, s, CH_3O), 3.85 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH_2OH), 2.79 (3H, s, CH_3), 2.06-1.41 (10H, m, cyclohexyl).

δ_{C} (DMSO): 193.7 (C2), 159.6 (C5), 142.2, 134.8 (C3a, C7a), 116.6, 113.4, 112.2 (C4, C6, C7), 57.8 (CH_2OH), 57.6 (C3), 56.1 (CH_3O), 50.2 (CH_2N^+), 29.5, 23.6, 19.8 (cyclohexyl), 14.9 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 273 (M^+-1 , 67), 258 (91), 218 (77), 174 (55), 128 (100). FAB-MS (m/z) 274 $[\text{M}]^+$.

2.3. Synthèses Indolino[2,1-b]oxazolidine

2.3.1. 10-[(9-anthryl)-2-éthényl]-9,9-diméthyl-indolino[2,1-b]oxazolidine (A9)



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 642mg de 9-anthraldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu

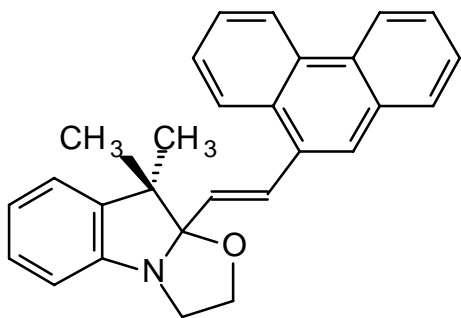
réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).

Rendement :65% (1.97 mmol, 770 mg). Poudre blanche, F: 156°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 257 (105075), 351 (4183), 368 (6317), 386 (6067); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 254 (112550), 520 (13892); λ (MCH) nm (ϵ): 257 (82150), 354 (56765), 371 (8350), 388 (7453).

δ_{H} (CDCl_3): 8.41 (1H, m, H10''), 8.31 (2H, m, H2'', H3''), 8.02 (2H, m, H6'', H7''), 7.71 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H2'), 7.50-7.47 (4H, m, H1'', H4'', H5'', H8''), 7.22 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H6), 7.16 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H8), 7.00 (1H, t, $J=7.5$ Hz, H7), 6.89 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H5), 6.18 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H1'), 4.13-3.80 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.55 (3H, s, CH_3), 1.26 (3H, s, CH_3).

δ_{C} (CDCl_3): 151.3 (C4a), 139.0 (C8a), 134.5 (C1'), 132.2 (C9''), 131.5 (C4a''), 129.4 (C8a''), 128.9 (C2'), 128.7 (C4'', C5''), 127.7 (C6), 126.5 (C10''), 125.8 (C3'', C6''), 125.7 (C1'', C8''), 125.6 (C2'', C7''), 122.5 (C5), 121.8 (C7), 112.2 (C8), 109.5 (C10), 64.0 (C2), 50.7 (C3), 47.9 (C9), 28.8 (CH_3), 20.6 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 391 (M^+ , 55), 376 (M^+-15 , 22), 231 (92), 202 (100), 144 (27). FAB-MS (m/z) 392 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.3.2. 9,9-diméthyl-10-[(9-phénanthryl)-2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A8)

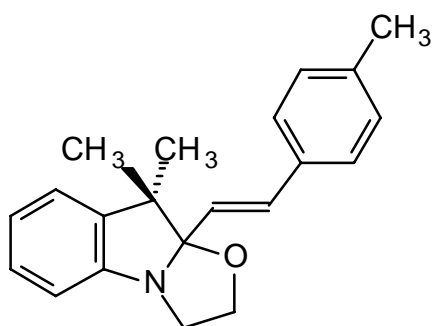
Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 642mg de 9-phénanthraldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie

flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 68% (2.06 mmol, 806 mg). Poudre orange, F: 170°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 256 (37948), 298 (10800), 242 (33538); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 248 (42503), 296 (10797), 320 (9045), 445 (25986); λ (MCH) nm (ϵ): 244 (49241), 256 (53843), 273 (24583), 297 (16176). δ_{H} (CDCl₃): 8.73 (2H, m), 8.21 (1H, m), 7.94 (1H, m), 7.65 (5H, m), 7.63 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H2'), 7.20 (1H, dt, $J=7.5$; 1.0 Hz, H6), 7.13 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H8), 6.98 (1H, dt, $J=7.5$; 1.0 Hz, H7), 6.85 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H5), 6.40 (1H, d, $J=15.5$ Hz, H1'), 3.94-3.68 (4H, m, CH₂-CH₂), 1.55 (3H, s, CH₃), 1.25 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 151.7 (C4a), 139.7 (C8a), 133.3, 131.7, 130.6, 130.2 (carbones quaternaires), 130.4 (C2'), 129.6 (C1'), 128.6, 126.8, 126.7, 126.6, 124.8, 124.6, 123.1, 122.4 (CH), 127.6 (C6), 122.5 (C8), 121.7 (C7), 112.1 (C5), 110.2 (C10), 63.7 (C2), 50.3 (C3), 47.9 (C9), 28.6 (CH₃), 20.5 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 391 (M⁺, 40), 376 (M⁺-15, 23), 231 (100), 202 (74), 144 (22). **FAB-MS (m/z)** 392 [M+H]⁺.

2.3.3. 9,9-diméthyl-10-[(*p*-toluyl)2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A1)

Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 374mg de 4-méthylbenzaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis

purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 65% (2.03 mmol, 619 mg). Cristaux blanc, F: 110°C (ethyl ether). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 257 (24234), 286 (6187), 296 (3250); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 252 (7724), 401 (34929); λ (MCH) nm (ϵ): 257 (23273), 286 (6615).

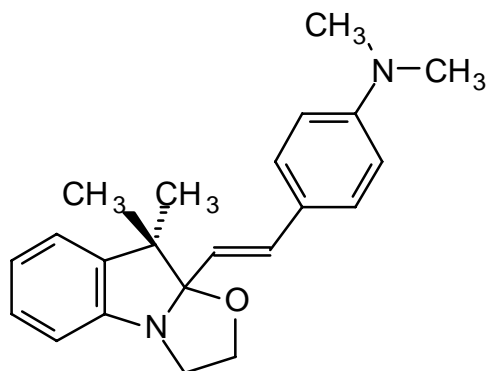
δ_{H} (CDCl₃): 7.35 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H2'', H6''), 7.16 (1H, m, H6), 7.14 (2H, d, $J=7.9$ Hz, H3'', H5''), 7.08 (1H, bd, $J=7.3$ Hz, H8), 6.93 (1H, t, $J=7.3$ Hz, H7), 6.83 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H2'), 6.79 (1H, d, $J=7.3$ Hz, H5), 6.22 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H1'), 3.81-3.41 (4H, m, CH₂-CH₂), 2.34 (3H, s, CH₃-C4''), 1.43 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 150.6 (C4a), 139.8 (C8a), 137.8 (C4''), 133.6 (C1''), 132.1 (C2'), 129.3 (C3''),

C5''), 127.5 (C6), 126.6 (C2'', C6''), 124.7 (C1'), 122.4 (C8), 121.6 (C7), 112.0 (C5), 109.9 (C10), 63.5 (C2), 50.1 (C3), 47.9 (C9), 28.4 (CH₃), 21.2 (CH₃-C4''), 20.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 305 (M⁺, 26), 290 (M⁺-15, 13), 200 (32), 145 (100), 115 (49). FAB-MS (m/z) 306 [M+H]⁺.

2.3.4. 9,9-diméthyl-10-(4-diméthylaminostyryl)-indolino[2,1-b]oxazolidine (A2)



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 465mg de 4-diméthylaminonezaldehyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à

température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

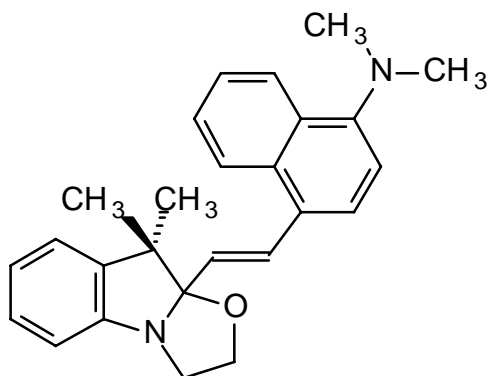
Rendement : 61% (1.85 mmol, 620 mg). Cristaux jaunes, F: 142°C (éther de pétrole). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 235 (16861), 298 (21958), 546 (3024); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 278 (5558), 548 (57516); λ (MCH) nm (ϵ): 205 (54880), 235 (25013), 297 (29373).

δ_H (CDCl₃): 7.35 (2H, bd, $J=8.7$ Hz, H3'', H5''), 7.16 (1H, dt, $J=7.5$; 1.2 Hz, H6), 7.08 (1H, bd, $J=7.5$ Hz, H8), 6.93 (1H, dt, $J=7.5$; 1.2 Hz, H7), 6.79 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H5), 6.77 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H2'), 6.70 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H2'', H6''), 6.06 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H1'), 3.78-3.47 (4H, m, CH₂-CH₂), 2.96 (6H, s, 2 x CH₃), 1.43 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃).

δ_C (CDCl₃): 150.7 (C4a), 150.3 (C4''), 139.9 (C8a), 132.1 (C2'), 127.7 (C2'', C6''), 127.4 (C6), 124.9 (C1''), 122.4 (C8), 121.5 (C7), 120.9 (C1'), 112.4 (C3'', C5''), 112.0 (C5), 110.2 (C10), 63.4 (C2), 50.0 (C3), 47.8 (C9), 40.5 (2 x CH₃), 28.4 (CH₃), 20.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 334 (M⁺, 23), 304 (M⁺-30, 14), 174 (100), 146 (23). FAB-MS (m/z) 335 [M+H]⁺.

2.3.5. 9,9-diméthyl-10-[[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]-2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A10)



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 621mg de 4-diméthylaminonaphthaldehyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie

flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 65% (1.97 mmol, 756 mg). Cristaux blancs, F: 180°C (éther éthylique-acétone).

Partie Expérimentale

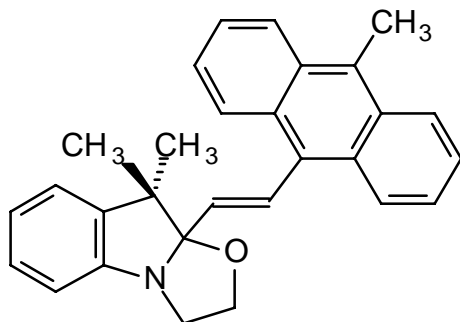
UV λ (EtOH) nm (ϵ): 222 (18886), 333 (6814); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 256 (7078), 299 (12632), 573 (26592); λ (MCH) nm (ϵ): 204 (47300), 224 (28515), 334 (10715).

δ_{H} (CDCl_3): 8.29 (1H, m), 8.16 (1H, m), 7.57 (3H, m), 7.56 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H2'), 7.20 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H6), 7.13 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H8), 7.09 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H3''), 6.97 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H7), 6.84 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H5), 6.25 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H1'), 3.93-3.47 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.90 (6H, s, 2 x CH_3), 1.59 (3H, s, CH_3), 1.19 (3H, s, CH_3).

δ_{C} (CDCl_3): 151.1 (C4a), 150.7 (C4a''), 139.7 (C8a), 132.4, 129.0, 128.6 (carbones quaternaires), 129.7 (C2'), 127.6 (C6), 127.3 (C1'), 126.0, 125.1, 124.7, 124.2 (CH_2), 124.0 (C2''), 122.4 (C8), 121.6 (C7), 113.8 (C3'), 112.0 (C5), 110.1 (C10), 63.6 (C2), 50.2 (C3), 47.8 (C9), 45.2 (2 x CH_3), 28.5 (CH_3), 20.4 (CH_3).

EI-MS m/z (%) 384 (M^+ , 75), 354 (M^+-30 , 26), 224 (100), 209 (63), 152 (52). FAB-MS (m/z) 385 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2.3.6. 9,9-diméthyl-10-[[9-(10-méthylanthyryl)]-2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 686mg 9-carboxaldéhyde-10-méthylanthracène (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est porté au reflux, puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est

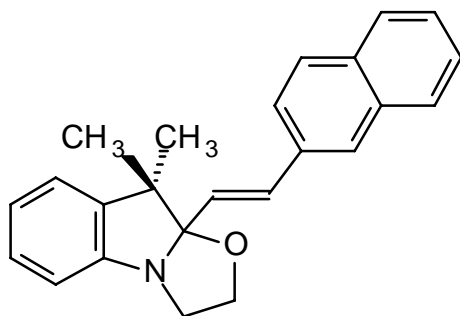
concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$).

Rendement : 50% (1.52 mmol, 614 mg). Cristaux jaunes, F: 176°C (méthanol). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 261 (74960), 360 (6064), 378 (9767), 398 (9243); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 257 (104014), 307 (11248), 355 (10905), 372 (9779), 391 (6788), 540 (17793); λ (MCH) nm (ϵ): 262 (86734), 361 (4751), 380 (7591), 399 (7160).

δ_{H} (CDCl_3): 8.33 (4H, m), 7.69 (1H, d, $J=16.1$ Hz, H2'), 7.50 (4H, m), 7.21 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H6), 7.15 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H8), 6.98 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H7), 6.88 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H5), 6.10 (1H, d, $J=16.1$ Hz, H1'), 4.12-3.77 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.12 (3H, s, CH_3), 1.60 (3H, s, CH_3), 1.30 (3H, s, CH_3).

δ_{C} (CDCl_3): 150.6 (C4a), 139.7 (C8a), 134.3 (C1'), 130.9 (C10''), 129.9 (C9''), 129.8 (C8a''), 129.4 (C2'), 129.1 (C4a''), 127.7 (C6), 126.5 (C1''), 125.0 (C2'', C3'', C4''), 122.4 (C8), 121.8 (C7), 112.1 (C5), 110.1 (C10), 63.9 (C2), 50.6 (C3), 47.9 (C9), 28.8 (CH_3), 20.6 (CH_3), 14.2 ($\text{CH}_3\text{-C10}''$).

EI-MS m/z (%) 405 (M^+ , 77), 390 (M^+-15 , 28), 245 (100), 215 (66), 202 (82). FAB-MS (m/z) 406 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

2.3.7. 9,9-diméthyl-10-[(2-naphthyl)- 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A5)

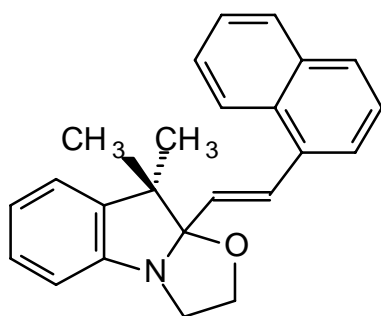
Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoleninium (3.12mmol) et 487mg de 2-naphtaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis

purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 67% (2.09 mmol, 713 mg). Cristaux blancs, F: 146°C (acétone). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 226 (31996), 240 (44723), 248 (53969), 256 (48620), 277 (15407), 287 (19108), 298 (15629); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 254 (38066), 254 (10980), 290 (7191), 424 (31679); λ (MCH) nm (ϵ): 201 (50193), 227 (40658), 241 (54298), 248 (64061), 257 (57184), 277 (19561), 287 (23825), 298 (19851).

δ_{H} (CDCl₃): 7.81 (4H, m), 7.67 (1H, m), 7.46 (2H, m), 7.19 (1H, dt, $J=7.5$; 1.4 Hz, H6), 7.11 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H8), 7.06 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H2'), 6.96 (1H, dt, $J=7.5$; 1.4 Hz, H7), 6.83 (1H, d, $J=7.5$ Hz, H5), 6.42 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H1'), 3.86-3.47 (4H, m, CH₂-CH₂), 1.45 (3H, s, CH₃), 1.21 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 150.6 (C4a), 139.7 (C8a), 133.9, 133.5, 133.1 (carbones quaternaires), 132.3 (C2'), 128.3, 128.0, 127.6, 127.5 (C6), 126.9, 126.3, 126.3 (C1'), 126.0, 123.7 (CH), 122.4 (C8), 121.7 (C7), 112.0 (C5), 109.9 (C10), 63.6 (C2), 50.1 (C3), 48.0 (C9), 28.4 (CH₃), 20.4 (CH₃). EI-MS m/z (%) 341 (M⁺, 36), 326 (M⁺-15, 15), 200 (38), 181 (100), 152 (61). FAB-MS (m/z) 342 [M+H]⁺.

2.3.8. 9,9-diméthyl-10-[(1-naphthyl) 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A6)

Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoleninium (3.12mmol) et 487mg de 1-naphtaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash

(SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 60% (1.87 mmol, 638 mg).huile jaune. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 203 (127667), 228 (150560), 294 (34487); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 220 (119787), 281 (22847), 439 (68333); λ (MCH) nm (ϵ): 204 (41905), 230 (51610), 294 (11821).

δ_{H} (CDCl₃): 8.15 (1H, m), 7.84 (2H, m), 7.63 (2H, m), 7.50 (3H, m), 7.46 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H2'), 7.19 (1H, dt, $J=7.6$; 1.2 Hz, H6), 7.11 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H8), 6.96 (1H, dt, $J=7.6$; 1.2

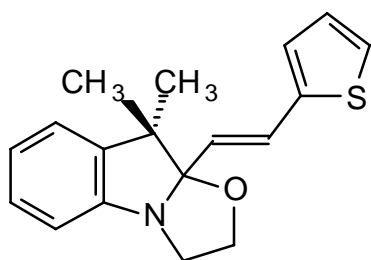
Hz, H7), 6.83 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H5), 6.31 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H1'), 3.91-3.53 (4H, m, CH₂-CH₂), 1.53 (3H, s, CH₃), 1.22 (3H, s, CH₃).

δ_C (CDCl₃): 150.6 (C4a), 139.6 (C8a), 134.2, 133.5, 131.2 (carbones quaternaires), 129.6 (C2'), 129.1 (C1'), 128.5, 128.1, 127.5 (C6), 126.1, 125.8, 125.5, 123.8, 123.7 (CH), 122.3 (C8), 121.6 (C7), 111.9 (C5), 109.9 (C10), 63.5 (C2), 50.1 (C3), 47.8 (C9), 28.4 (CH₃), 20.4 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 341 (M⁺, 33), 326 (M⁺-15, 17), 200 (37), 181 (100), 152 (68). FAB-MS (m/z) 342[M+H]⁺.

2.3.9. 9,9-diméthyl-10-[(2-thienyl),2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A7)

Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindolénium (3.12mmol) et 350mg de 2-thiophèncarboxaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).



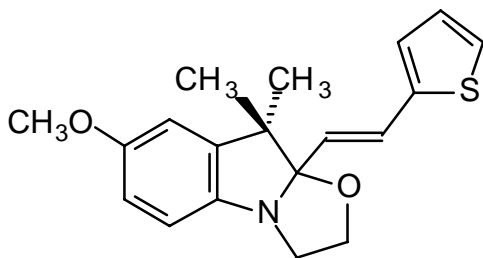
Rendement : 54% (1.64 mmol, 487 mg). Cristaux blancs, F: 94°C (méthanol). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 203 (31678), 237 (10706), 283 (18548); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 202 (15528), 249 (4198), 317 (3881), 425 (34521); λ (MCH) nm (ϵ): 204 (30074), 238 (11309), 284 (17968).

δ_H (CDCl₃): 7.18 (1H, m, H5''), 7.16 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H6), 7.07 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H8), 7.01 (1H, m, H3''), 7.00 (1H, m, H4''), 6.99 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H2'), 6.93 (1H, t, $J=7.4$ Hz, H7), 6.78 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H5), 6.11 (1H, d, $J=15.7$ Hz, H1'), 3.80-3.42 (4H, m, CH₂-CH₂), 1.42 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃).

δ_C (CDCl₃): 150.4 (C4a), 141.7 (C2''), 139.7 (C8a), 127.6, 127.4, 126.3, 125.6, 125.5, 124.7 (methine carbons), 122.3 (C8), 121.7 (C7), 112.0 (C5), 109.6 (C10), 63.5 (C2), 50.1 (C3), 48.0 (C9), 28.3 (CH₃), 20.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 297 (M⁺, 51), 200 (33), 186 (15), 137 (100), 109 (28). FAB-MS (m/z) 298 [M+H]⁺.

2.3.10. 9,9-diméthyl-7-méthoxy-10-[2-(2-thienyl) 2-éthényl]-indolino[2,1-b]oxazolidine (A11).



Dans un bicol, 1.13g de iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2,3,3-triméthylindolénium (3.12mmol) et 350mg de 2-thiophèncarboxaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à

addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

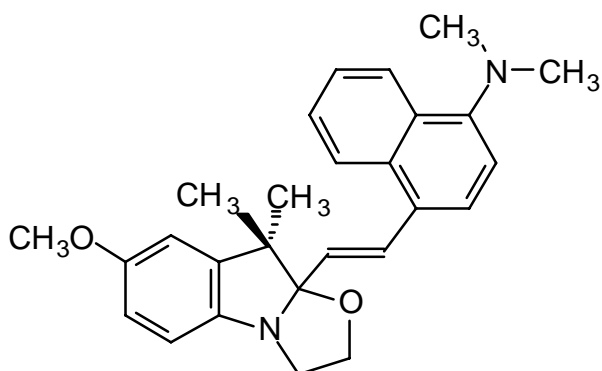
Rendement : 65% (1.81 mmol, 562 mg). Cristaux jaunes, F: 110°C (méthanol). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 201 (30554), 239 (11780), 284 (16234); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 281 (4807), 443 (29378); λ (MCH) nm (ϵ): 204 (23538), 241 (11312), 284 (14890).

δ_{H} (CDCl₃): 7.18 (1H, m, H3''), 6.98 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H2'), 6.97 (2H, m, H4'', H5''), 6.67 (3H, m, H5, H6, H8), 6.10 (1H, d, $J=15.8$ Hz, H1'), 3.81-3.38 (4H, m, CH₂-CH₂), 3.76 (3H, s, CH₃O), 1.40 (3H, s, CH₃), 1.15 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 155.5, 143.9, 141.7, 141.1 (carbones quaternaires), 127.4, 126.3, 125.7, 125.5, 124.7, 112.4, 112.3, 109.0 (CH), 110.2 (C10), 63.6 (C2), 55.8 (CH₃O), 50.5 (C3), 48.3 (C9), 28.3 (CH₃), 20.2 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 327 (M⁺, 71), 230 (46), 176 (27), 137 (100). FAB-MS (m/z) 328 [M+H]⁺.

2.3.11. 9,9-diméthyl-7-méthoxy-10-{[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]-2-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A12)



Dans un bicol, 1.13g de iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 621mg de 4-diméthylaminonaphthaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures,

puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

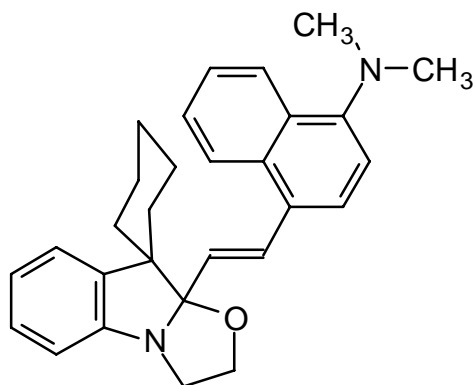
Rendement : 53% (1.65 mmol, 686 mg). Cristaux blancs, F: 194°C (éther-acétone). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 221 (50867), 333 (13733); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 281 (13400), 551 (37267); λ (MCH) nm (ϵ): 225 (41230), 317 (13125), 333 (13710).

δ_{H} (CDCl₃): 8.26 (1H, m), 8.14 (1H, m), 7.59 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H2'), 7.59 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H2''), 7.50 (2H, m), 7.07 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H3''), 6.70 (3H, m, H5, H6, H8), 6.22 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H1'), 3.86-2.98 (4H, m, CH₂-CH₂), 3.78 (3H, s, CH₃O), 2.89 (6H, s, 2 x CH₃), 1.47 (3H, s, CH₃), 1.21 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 155.4 (C7), 151.0 (C4''), 144.2 (C4a), 141.1 (C8a), 132.4, 129.0, 128.6 (carbones quaternaires), 129.8 (C2'), 127.3 (C1'), 126.0, 125.1, 124.7, 124.2, 124.0, 113.8, 112.4, 112.3 (CH), 110.7 (C10), 63.6 (C2), 55.8 (CH₃O), 50.6 (C3), 48.1 (C9), 45.2 (2 x CH₃), 28.4 (CH₃), 20.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 414 (M⁺, 57), 384 (M⁺-30, 20), 224 (100), 209 (59), 184 (42), 152 (38). FAB-MS (m/z) 415 [M+H]⁺.

2.3.12. 10-{2-[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]-2-éthényl}-9-spirocyclohexyl{indolino[2,1-b]oxazolidine} (A13)



Dans un bicol, 1.16g de Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthyl-spiro[indolénium-3-cyclohexane] (3.12mmol) et 621mg de 4-diméthylaminonaphthaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux puis 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à

l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

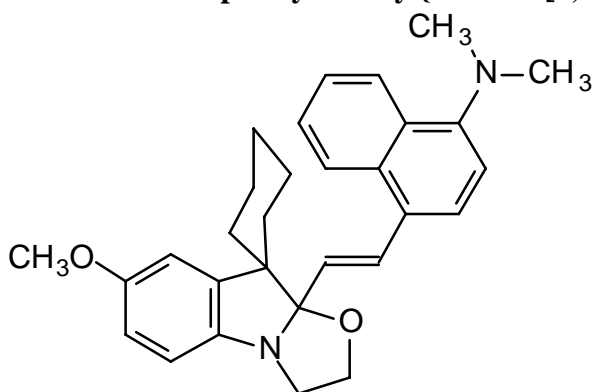
Rendement : 80% (2.50 mmol, 1.06 g). Solide brun, F: 118-119°C. UV λ(EtOH) nm (ε): 203 (69424), 219 (43409), 333 (14005); λ(EtOH/HCl) nm (ε): 212 (54081), 299 (9919), 571 (37556); λ(MCH) nm (ε): 204 (52996), 222 (32551), 334 (11146).

δ_{H} (CDCl₃): 8.26 (1H, m), 8.14 (1H, m), 7.63 (1H, d, *J*=7.9 Hz, H2''), 7.57 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H2'), 7.50 (2H, m), 7.40 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H8), 7.18 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H6), 7.08 (1H, d, *J*=7.9 Hz, H3''), 6.92 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H7), 6.83 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H5), 6.25 (1H, d, *J*=15.6 Hz, H1'), 3.87-3.49 (4H, m, CH₂-CH₂), 2.90 (6H, s, 2 x CH₃), 2.08-1.24 (10H, m, cyclohexyl).

δ_{C} (CDCl₃): 151.2 (C4''), 151.0 (C4a), 139.0 (C8a), 132.4 (C1''), 129.0 (C2'), 128.9, 128.6 (carbone quaternaires), 128.7 (C1'), 127.4 (C6), 126.0, 125.1, 125.0 (C8), 124.7, 124.2 (CH), 123.8 (C2''), 121.0 (C7), 113.8 (C3''), 112.0 (C5), 110.3 (C10), 63.2 (C2), 51.3 (C9), 50.3 (C3), 45.2 (2 x CH₃), 35.7, 29.9, 25.8, 22.8, 21.9 (CH₂).

EI-MS *m/z* (%) 424 (M⁺, 43), 240 (38), 224 (100), 209 (48), 184 (59), 152 (32). **FAB-MS** (*m/z*) 425 [M+H]⁺.

2.3.13. 7-méthoxy-10-{2-[1-(4-diméthylaminonaphthyl)]-vinyl}-9-spirocyclohexyl{indolino[2,1-b]oxazolidine} (A14)



Dans un bicol, 1.25g de Iodure de 1-(2-Hydroxyéthyl)-5-méthoxy-2-méthyl-spiro[indolénium -3-cyclohexane] (3.12mmol) et 621mg de 4-diméthylaminonaphthaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placés sous atmosphère inerte. Le milieu est porté au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu

pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 51% (1.27 mmol, 577 mg). Solide jaune, F: 140-142°C. UV λ(EtOH) nm (ε): 220 (33597), 334 (12122); λ(EtOH/HCl) nm (ε): 213 (46374), 282 (10945), 550 (31722); λ(MCH) nm (ε): 223 (32471), 334 (12123).

δ_{H} (CDCl₃): 8.26 (1H, m), 8.13 (1H, m), 7.62 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H2''), 7.56 (1H, d, $J=15.1$ Hz, H2'), 7.50 (2H, m), 7.07 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H3''), 7.01 (1H, t, $J=$ Hz, H), 6.73 (2H,), 6.24 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H1'), 3.78 (3H, s, CH₃O), 3.88-3.42 (4H, m, CH₂-CH₂), 2.89 (6H, s, 2 x CH₃), 2.14-1.19 (10H, m, cyclohexyl).

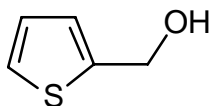
δ_{C} (CDCl₃): 154.7 (C7), 151.0 (C4''), 144.8 (C4a), 140.4 (C8a), 132.4 (C1''), 129.0 (C2'), 128.9, 128.6 (quaternary carbons), 128.7 (C1'), 126.0, 125.1, 124.7, 124.2 (CH), 123.8 (C2''), 113.8 (C3''), 112.5, 112.0, 111.6, 110.9 (C10), 63.2 (C2), 55.8 (CH₃O), 51.5 (C9), 50.7 (C3), 45.2 (2 x CH₃), 35.6, 29.7, 25.7, 22.8, 21.9 (CH₂)

EI-MS m/z (%) 454 (M⁺, 34), 270 (38), 224 (100), 209 (48), 184 (50). FAB-MS (m/z) 455 [M+H]⁺.

2.4. Synthèses d'Indolino[2,1-b]oxazolidine à système π conjugué étendu

2.4.1. Synthèse des aldéhydes correspondants

2.4.1.1. 2-Hydroxyméthylthiophène (7)



Une solution de 10.0 g de 2-thiophénecarboxaldéhyde (89.29 mmol) dans 20 ml de méthanol est ajoutée à une suspension de NaBH₄ (3.4 g). La réaction est suivie par CCM. Une fois la réaction complète; le solvant est évaporé sous pression réduite. Le milieu réactionnel est dispersé dans l'eau, puis extrait à l'aide de dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite.

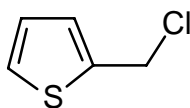
Rendement: 88% (78.83 mmol, 9.0 g). Huile transparente.

δ_{H} (CDCl₃): 7.27 (1H, m, H5), 6.92 (2H, m, H3, H4), 4.82 (2H, s, CH₂O).

δ_{C} (CDCl₃): 143.9 (C2), 126.8, 125.5, 125.4 (CH), 59.9 (CH₂O).

EI-MS m/z (%) 114 (M⁺, 81), 97 (M⁺-17, 65), 85 (100).

2.4.1.2. 2-Chlorométhylthiophène (8)



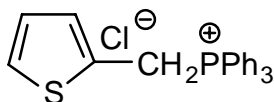
Dans un bicol, 9.0g de 2-hydroxyméthylthiophène (78.83 mmol) sont dissous dans 20ml de dichlorométhane, et le milieu est refroidi à l'aide d'un bain d'eau glacée. 10 ml de chlorure de thionyl (124.68 mmol) sont ajoutés goutte à goutte sous forte agitation. A la fin de l'ajout, le bain d'eau glacée est retiré, et le milieu est chauffé à 80 °C pendant 3 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est lavé avec une solution aqueuse de K₂CO₃ à 10 % puis de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis distillée sous pression réduite.

Rendement: 62% (48.75 mmol, 6.46 g). Huile incolore (température ambiante, 0.01 mm Hg).

δ_{H} (CDCl₃): 7.30 (1H, dd, $J=5.0$; 1.1 Hz, H5), 7.07 (1H, m, H3), 6.94 (1H, dd, $J=5.0$; 3.6 Hz, H4), 4.80 (2H, s, CH₂Cl).

δ_{C} (CDCl₃): 140.1 (C2), 127.7, 126.9 (CH), 40.4 (CH₂Cl).

2.4.1.3. Chlorure de 2-Thényltriphénylphosphonium (9)



Dans un ballon, 7.86g de triphénylphosphine (30.00 mmol) et 3.97g

Partie Expérimentale

de 2-chlorométhylthiophène (30.00 mmol) sont dissous dans 50 ml de benzène. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 12 heures. Un précipité se forme. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration; lavé à l'éther éthylique ; puis séché sous vide

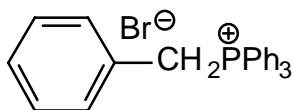
Rendement: 71% (21.30 mmol, 8.4 g). Solide blanc, F: >300°C.

δ_{H} (CDCl₃): 7.67 (15H, m, 3 x Ph), 7.07 (2H, m, H3, H5), 6.80 (1H, m, H4), 5.79 (2H, d, $J=13.1$ Hz, CH₂).

δ_{C} (CDCl₃): 135.0, 134.2, 131.9, 130.2, 127.4, 126.8, (CH), 127.6, 117.8 (carbones quaternaires), 26.5 (CH₂).

EI-MS m/z (%) 358 (M⁺-1, 33), 325 (11), 262 (12), 183 (100), 173 (35).

2.4.1.4. Bromure de benzyltriphénylphosphonium



Dans un ballon, 7.86g de triphénylphosphine (30.00 mmol) et 5.13g de bromure de benzyle (30.00 mmol) sont dissous dans 50 ml de benzène. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 12 heures. Un précipité blanc se forme. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration; lavé à l'éther

éthylique ; puis séché sous vide

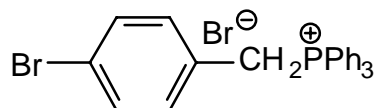
Rendement: 95% (28.50 mmol, 12.3 g). Solide blanc, F: >300°C.

δ_{H} (CDCl₃): 7.75-7.54 (15H, m, 3 x Ph), 7.11 (5H, m, Ph), 5.31 (2H, d, $J=14.7$ Hz, CH₂).

δ_{C} (CDCl₃): 134.9 (d, $J=2.9$ Hz, C4'), 134.2 (d, $J=5.7$ Hz, C3', C5'), 131.3 (d, $J=5.7$ Hz, C2, C6), 130.1 (d, $J=13.4$ Hz, C2', C6'), 128.6 (d, $J=3.8$ Hz, C3, C5), 128.3 (d, $J=3.8$ Hz, C4), 126.8 (d, $J=8.6$ Hz, C1), 117.4 (d, $J=85.8$ Hz, C1'), 30.6 (d, $J=47.7$ Hz, CH₂).

EI-MS m/z (%) 352 (M⁺-1, 4), 262 (M⁺-91, 27), 183 (100).

2.4.1.5. Bromure de 4-Bromobenzyltriphénylphosphonium (13a)



Dans un ballon, 7.86g de triphénylphosphine (30.00 mmol) et 7.5g de bromure de 4-bromobenzyle (30.00 mmol) sont dissous dans 50 ml de benzène. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 12 heures. Un précipité blanc se forme. Après retour à température ambiante, le produit est

récupéré par filtration; lavé à l'éther éthylique ; puis séché sous vide

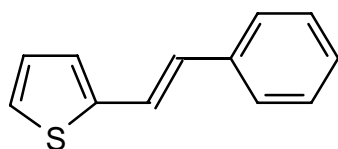
Rendement: 97% (29.10 mmol, 14.9 g). Solide blanc, F: >300°C.

δ_{H} (CDCl₃): 7.78-7.55 (15H, m, 3 x Ph), 7.17 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H3, H5), 7.02 (2H, dd, $J=8.4$; 2.5 Hz, H2, H6), 5.50 (2H, d, $J=14.8$ Hz, CH₂).

δ_{C} (CDCl₃): 134.9 (d, $J=2.9$ Hz, C4'), 134.5 (d, $J=10.5$ Hz, C3', C5'), 133.3 (d, $J=4.8$ Hz, C3, C5), 131.7 (d, $J=3.8$ Hz, C2, C6), 130.0 (d, $J=13.4$ Hz, C2', C6'), 126.5 (d, $J=26.6$ Hz, C1), 122.6 (d, $J=4.8$ Hz, C4), 117.6 (d, $J=85.8$ Hz, C1'), 29.8 (CH₂).

EI-MS m/z (%) 431 (M⁺-1, 7), 429 (M⁺-1, 6), 262 (36), 183 (100), 165 (32).

2.4.1.6. trans-2-Styrylthiophène (11)



Dans un bicol, 8.66g de bromure de benzyltriphénylphosphonium (20 mmol) et 2.24g de 2-thiophènecarboxaldéhyde (20 mmol) sont mélangés dans 60 ml d'éthanol absolu. A l'aide d'une ampoule à addition, une

solution de (20 mmol) d'éthanoate de sodium dans de l'éthanol absolu est ajoutée goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant 24 heures, puis le milieu réactionnel est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le résidu est alors repris à l'aide de dichlorométhane, puis lavé à l'eau. La phase organique est alors séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner un solide blanc. Celui-ci est dissout dans 100ml de toluène sec et une quantité catalytique de diiode est ajoutée. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 16 heures. Une fois à température ambiante, la solution obtenue est lavée avec une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10%). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO_2 -éther de pétrole/dichlorométhane).

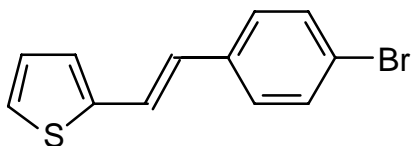
Rendement: 50% (10.00 mmol, 1.9 g). Cristaux blancs, F: 112°C (éthanol). UV $\lambda(\text{EtOH})$ nm (ϵ): 202 (14910), 229 (8847), 323 (24367).

δ_{H} (CDCl_3): 7.46 (2H, m, H2', H6'), 7.32 (2H, m, H3', H5'), 7.24 (1H, m, H4'), 7.23 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H α), 7.18 (1H, bd, $J=5.2$ Hz, H5), 7.06 (1H, bd, $J=3.4$ Hz, H3), 6.99 (1H, dd, $J=5.2; 3.4$ Hz, H4), 6.92 (1H, d, $J=16.2$ Hz, H β).

δ_{C} (CDCl_3): 142.9 (C2), 137.0 (C1'), 128.7 (C β , C3), 128.3 (C3', C5'), 127.6 (C4'), 126.3 (C2', C6'), 126.1 (C4), 124.3 (C5), 121.8 (C α).

EI-MS m/z (%) 186 (M^+ , 100), 185 (M^+-1 , 78), 152 (25). FAB-MS (m/z) 186 [M] $^+$.

2.4.1.7. trans-2-(4'-Bromostyryl)-thiophène (14a)



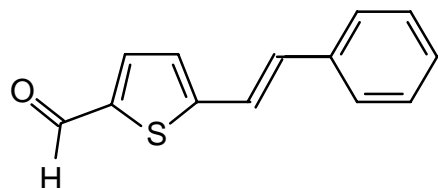
Dans un bicol, 10.24g de bromure de 4-Bromobenzyltriphenylphosphonium (20 mmol) et 2.24g de 2-thiophènecarboxaldéhyde (20 mmol) sont mélangés dans 60 ml d'éthanol absolu. A l'aide d'une ampoule à addition, une solution de (20 mmol) d'éthanoate de sodium dans de l'éthanol absolu est ajoutée goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant 24 heures, puis le milieu réactionnel est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le résidu est alors repris à l'aide de dichlorométhane, puis lavé à l'eau. La phase organique est alors séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé sous pression réduite pour donner un solide blanc. Celui-ci est dissout dans 100ml de toluène sec et une quantité catalytique de diiode est ajouté. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 16 heures. Une fois à température ambiante, la solution obtenue est lavée avec une solution aqueuse de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10%). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO_2 -éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement: 69% (13.80 mmol, 3.7 g). Cristaux blancs, F: 146°C (éthanol). UV $\lambda(\text{EtOH})$ nm 234 (3690), 240 (3448), 329 (11992).

δ_{H} (CDCl_3): 7.44 (2H, d, $J=8.7$ Hz, H3', H5'), 7.30 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H2', H6'), 7.20 (1H, d, $J=16.1$ Hz, H α), 7.20 (1H, bd, $J=4.8$ Hz, H5), 7.06 (1H, bd, $J=3.7$ Hz, H3), 6.99 (1H, dd, $J=4.8; 3.7$ Hz, H4), 6.83 (1H, d, $J=16.1$ Hz, H β).

δ_{C} (CDCl_3): 142.4 (C2), 135.9 (C1'), 131.8 (C3', C5'), 127.7 (C4, C2', C6'), 126.9 (CH), 126.5 (CH), 124.7 (CH), 122.4 (CH), 121.2 (CH).

EI-MS m/z (%) 266 (M^+ , 62), 264 (M^+ , 60), 184 (100), 152 (58), 139 (32). FAB-MS (m/z) 266 [M] $^+$.

2.4.1.8. 5-trans-styryl-2-thiophène carboxaldéhyde (12)

Dans un bicol, 9ml de DMF anhydre sont placés sous atmosphère inerte. A l'aide d'une ampoule à addition, 1.5ml de POCl₃ (16.5 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu est laissé sous forte agitation pendant une heure, puis une solution de 1.5g de *trans*-2-styrylthiophène (8 mmol) dans 15 ml de DMF est ajoutée progressivement via l'ampoule à addition. Le

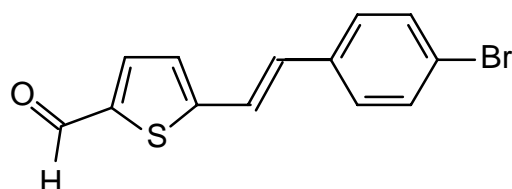
milieu est alors porté à 100°C pendant une demi-heure. Après retour à température ambiante, le milieu est refroidi à l'aide d'un bain d'eau glacée et neutralisé par ajout lent d'une solution de soude à 10%. L'aldéhyde précipite. Il est récupéré par filtration, lavé à l'eau, séché sous vide, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, éther de pétrole/CH₂Cl₂).

Rendement : 92% (7.36 mmol, 1.6 g). Cristaux jaunes, F: 84°C (éthanol) [bibl. 83-85°C (cyclohexane)]. UV λ(EtOH) nm (ε): 202 (15766), 244 (9573), 361 (31349).

δ_H (CDCl₃): 9.84 (1H, s, CHO), 7.65 (1H, d, *J*=3.8 Hz, H₃), 7.48 (2H, m, H₂', H₆'), 7.34 (3H, m, H₃', H₄', H₅'), 7.21 (1H, d, *J*=16.2 Hz, H_α), 7.14 (1H, d, *J*=3.8 Hz, H₄), 7.12 (1H, *J*=16.2 Hz, H_β).

δ_C (CDCl₃): 182.5 (CHO), 152.3 (C₂), 141.5 (C₅), 137.2 (C₃), 135.8 (C₁'), 132.9 (C₄), 128.8 (C₃', C₅', C_β), 126.9 (C₂', C₆'), 126.5 (C₄'), 120.7 (C_α).

EI-MS *m/z* (%) 214 (M⁺, 100), 185 (68), 152 (74), 115 (38). FAB-MS (*m/z*) 215 [M+H]⁺.

2.4.1.9. 5-trans-(4'-Bromostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (17)

Dans un bicol, 9ml de DMF anhydre sont placés sous atmosphère inerte. A l'aide d'une ampoule à addition, 1.5ml de POCl₃ (16.5 mmol) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu est laissé sous forte agitation pendant une heure, puis une solution de 2.12g de *trans*-2-(4-Bromostyryl)-thiophène (8 mmol) dans 15 ml de DMF est ajoutée

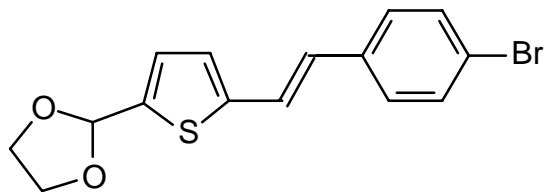
progressivement via l'ampoule à addition. Le milieu est alors porté à 100°C pendant une demi-heure. Après retour à température ambiante, le milieu est refroidi à l'aide d'un bain d'eau glacée et neutralisé par ajout lent d'une solution de soude à 10%. L'aldéhyde précipite. Il est récupéré par filtration, lavé à l'eau, séché sous vide, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, éther de pétrole/CH₂Cl₂).

Rendement: 69% (5.52 mmol, 1.6 g). Cristaux jaunes, F: 118°C (éthanol). UV λ(EtOH) nm (ε): 262 (9041), 363 (31569).

δ_H (CDCl₃): 9.84 (1H, s, CHO), 7.64 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H₃), 7.48 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H₃', H₅'), 7.34 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H₂', H₆'), 7.18 (1H, d, *J*=16.3 Hz, H_α), 7.14 (1H, d, *J*=4.0 Hz, H₄), 7.04 (1H, *J*=16.2 Hz, H_β).

δ_C (CDCl₃): 182.6 (CHO), 151.8 (C₂), 141.8 (C₅), 137.2 (C₃), 134.8 (C₁'), 132.0 (C₃', C₅'), 131.5 (C_β), 128.3 (C₂', C₆'), 126.9 (C₄), 122.7 (C₄'), 121.4 (C_α).

EI-MS *m/z* (%) 294 (M⁺, 56), 292 (M⁺, 52), 184 (100), 152 (47), 139 (44). FAB-MS (*m/z*) 293 [M]⁺.

2.4.1.10. 2-[5-*trans*-(4'-Bromostyryl)-2-thiényl]-1,3-dioxolan (18)

A 1.17g de 5-*trans*-(4'-Bromostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (4mmol) dissous dans 100ml de benzène sont ajoutés 443mg d'éthylène glycol (7.15 mmol) et 12mg d'acide *p*-toluènesulphonique (0.07mmol). Le ballon est équipé d'un Dyn-Stark et le milieu est porté au reflux pendant 24 heures. Après retour à

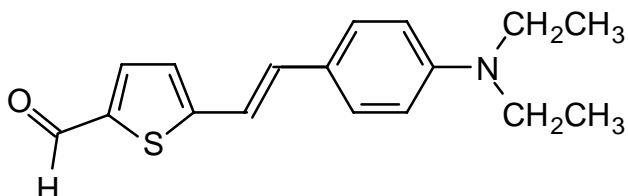
température ambiante ; la phase organique est lavée avec une solution de soude à 10% (2x50ml), séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. L'acétal, ainsi isolé, sera utilisé sans autre purification.

Rendement: 96% (3.84 mmol, 1.3 g). Cristaux jaunes, F: 111°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 234 (9421), 242 (9000), 335 (35405).

δ_H (CDCl₃): 7.44 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H3', H5'), 7.29 (2H, d, $J=8.6$ Hz, H2', H6'), 7.15 (1H, d, $J=15.9$ Hz, H α), 7.04 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H3), 6.94 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H4), 6.81 (1H, $J=15.9$ Hz, H β), 6.06 (1H, s, CH), 4.16-3.98 (4H, m, CH₂-CH₂).

δ_C (CDCl₃): 143.4, 140.6 (C2, C5), 135.7 (C1'), 131.8 (C3', C5'), 127.8 (C2', C6'), 127.4 (CH), 126.8 (CH), 126.1 (CH), 122.4 (CH), 121.4 (C4'), 100.2 (CH), 65.2 (CH₂-CH₂).

EI-MS m/z (%) 338 (M⁺, 51), 336 (M⁺, 51), 266 (100), 264 (96), 184 (83), 152 (67), 139 (47), 73 (69). FAB-MS (m/z) 337 [M]⁺.

2.4.1.11. 5-*trans*-(4-Diéthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (19)

Dans un bicol, au préalablement séché et équipé d'un réfrigérant et d'un septum, 674mg de 2-[5-*trans*-(4'-Bromostyryl)-2-thiényl]-1,3-dioxolan (2 mmol), mg de Pd(AcO)₂ (2 mmol%), 18mg de 2-(Di-*tert*-butylphosphino)biphenyl (3 mmol%), 269 mg de *t*BuONa (2.8 mmol) sont placés sous argon.

A travers le septum, 1ml de toluène et 175 mg de diéthylamine (2.4 mmol) fraîchement distillée sont ajoutés au milieu réactionnel. Une faible quantité de toluène est rajoutée afin de rendre le milieu homogène. Le mélange est porté au reflux pendant 4 heures, et la réaction est suivie par CCM.

A la fin de la réaction; 1 ml d'une solution aqueuse de H₂O₂ (30%) est rajouté au milieu dans le but d'oxyder le ligand phosphoré. Le milieu est laissé sous agitation pendant 5 minutes, puis dilué dans l'éther (60ml) et enfin transféré dans une ampoule à décanter.

La phase organique est lavée avec de l'eau (60ml) puis avec une solution saturée de FeSO₄ (60 mL). Les phases aqueuses sont rassemblées, combinées, et extraites à l'éther éthylique puis éliminées.

Toutes les phases organiques sont rassemblées, extraites avec une solution aqueuse de HCl (1M, 4 x 50 mL), et éliminées. Les phases aqueuses sont mises ensemble puis leur pH est ramené à 14 (par ajout de soude).

La phase organique est alors extraite, séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est alors purifié par chromatographie flash. (SiO₂, éther de

pétrole/CH₂Cl₂).

Rendement: 50% (1 mmol, 296 mg.). Cristaux oranges, F: 140°C (éthanol). UV λ (EtOH) nm (ϵ): 290 (9844), 308sh (8962), 445 (32264).

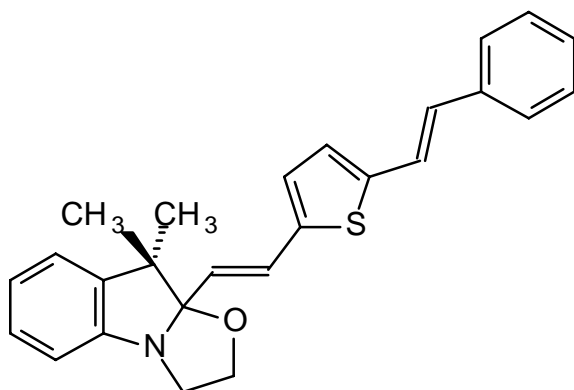
δ_{H} (CDCl₃): 9.79 (1H, s, CHO), 7.60 (1H, d, $J=3.9$ Hz, H3), 7.35 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H2', H6'), 7.07 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H α), 7.02 (1H, d, $J=3.9$ Hz, H4), 6.94 (1H, $J=16.0$ Hz, H β), 6.63 (2H, d, $J=8.9$ Hz, H3', H5'), 3.38 (4H, q, $J=7.0$ Hz, 2 x CH₂), 1.17 (6H, t, $J=7.0$ Hz, 2 x CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 190.2 (CHO), 160.4, 153.8, 144.9, 126.5 (carbones quaternaires), 142.1, 138.0, 132.5, 128.4, 118.5, 114.2 (CH), 41.9 (2 x CH₂), 7.7 (2 x CH₃).

EI-MS m/z (%) 285 (M⁺, 63), 270 (M⁺-15, 100), 184 (26). FAB-MS (m/z) 285 [M]⁺.

2.4.2. Synthèse des indolino[2,1-b]oxazolidines «étendus »

2.4.2.1. 9,9-Diméthyl-10-{2-[2-(5-*trans*-styryl)-thienyl]-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A15)



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindolénium (3.12mmol) et 668mg de 5-*trans*-styryl-2-thiophène carboxaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur

rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

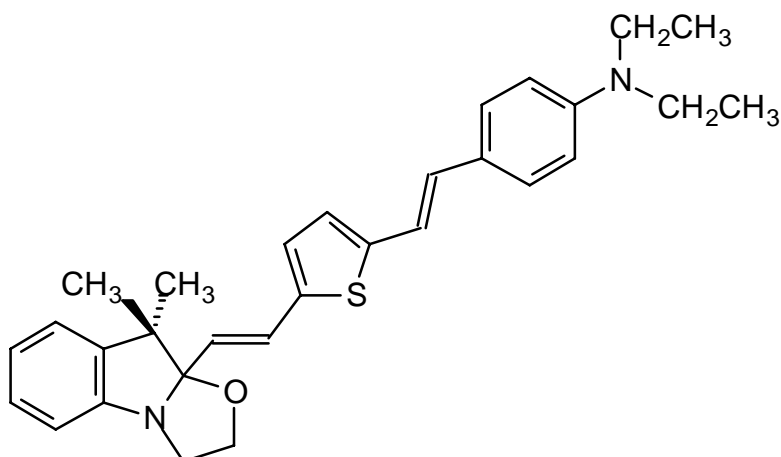
Rendement : 68% (2.06 mmol, 822 mg). Cristaux jaunes, F: 135°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 203 (51790), 237 (18794), 258sh (11357), 361 (35722); λ (EtOH/HCl) nm (ϵ): 202 (33570), 225 (13258), 262 (11876), 320 (11838), 517 (47158); λ (MCH) nm (ϵ): 202 (50222), 238 (18456), 362 (34491).

δ_{H} (CDCl₃): 7.45 (2H, m, H4'', H8''), 7.34 (2H, m, H5'', H7''), 7.25 (1H, m, H6''), 7.16 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H6), 7.16 (1H, d, $J=16.6$ Hz, H2''), 7.07 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H8), 6.94 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H2'), 6.93 (1H, t, $J=7.6$ Hz, H7), 6.92 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H5'), 6.89 (1H, d, $J=3.7$ Hz, H4'), 6.88 (1H, d, $J=16.6$ Hz, H1''), 6.79 (1H, d, $J=7.6$ Hz, H5), 6.10 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H1'), 3.81-3.42 (4H, m, CH₂-CH₂), 1.42 (3H, s, CH₃), 1.16 (3H, s, CH₃).

δ_{C} (CDCl₃): 150.4, 142.3, 140.5, 139.7, 136.8 (carbones quaternaires), 128.7, 127.7, 127.6, 127.3, 126.8, 126.3, 126.0, 125.7 (CH), 122.4 (C8), 121.7 (C7), 112.0 (C5), 109.6 (C10), 63.6 (C2), 50.1 (C3), 48.1 (C9), 28.4 (CH₃), 20.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 399 (M⁺, 50), 239 (100), 172 (24), 115 (33). FAB-MS (m/z) 400 [M+H]⁺.

2.4.2.2. 9,9-Diméthyl-10-{2-[2-(5-*trans*-4'-diéthylaminostyryl)-thienyl]-éthényl}-indolino[2,1-b]oxazolidine (A16)



Dans un bicol, 1.03g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (3.12mmol) et 889mg de 5-*trans*-(4-Diéthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (3.12mmol) sont dissous dans 5 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, 315mg de *N*-méthylmorpholine (3.12 mmol) sont additionnés très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8

heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement: 73% (0.64 mmol, 300.0 mg). Cristaux Oranges, F: 94°C. UV λ(EtOH) nm (ε): 234 (11029), 285 (5809), 397 (17003); λ(EtOH/HCl) nm (ε): 235 (6984), 259 (6398), 325 (7517), 504 (19973); λ(MCH) nm (ε): 235 (18924), 399 (30074), 420sh (23857).

δ_H (CDCl₃): 7.31 (2H, d, *J*=8,9 Hz, H4'', H8''), 7.16 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H6), 7.07 (1H, d, *J*=7.6 Hz, H8), 6.93 (1H, d, *J*=16,0 Hz, H1'), 6.93 (1H, t, *J*=7.6 Hz, H7), 6.87 (1H, d, *J*=16.6 Hz, H1''), 6.85 (1H, d, *J*=4,0 Hz, H5'), 6.81 (1H, d, *J*=4,0 Hz, H4'), 6.80 (1H, d, *J*=16,0 Hz, H2'), 6.79 (1H, d, *J*=7,6 Hz, H5), 6.63 (2H, d, *J*=8,9 Hz, H5'', H7''), 6.04 (1H, d, *J*=15,6 Hz, H2''), 3.90-3.40 (4H, m, CH₂-CH₂), 3.36 (4H, q, *J*=7,0 Hz, 2 x CH₂), 1.42 (3H, s, CH₃), 1.16 (3H, s, CH₃), 1.16 (6H, t, *J*=7,0 Hz, 2 x CH₃).

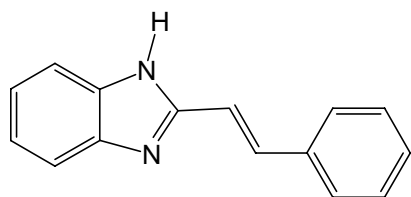
δ_C (CDCl₃): 150.5 (C4a), 147.4 (C7''), 143.7 (C6'), 139.7 (C8a), 138.9 (C3'), 129.2, 127.7, 127.6, 127.4, 125.9, 124.9, 116.9, 111.6 (CH), 124.0 (C3''), 122.4 (C8), 121.7 (C7), 112.0 (C5), 109.7 (C10), 63.6 (C2), 50.1 (C3), 48.0 (C9), 44.4 (2 x CH₂), 28.4 (CH₃), 20.3 (CH₃), 12.6 (2 x CH₃).

EI-MS *m/z* (%) 470 (M⁺, 79), 407 (25), 310 (58), 270 (100), 186 (60), 130 (50). FAB-MS (*m/z*) 471 [M+H]⁺.

3. Synthèse des molécules de deuxième génération

3.1. Synthèse des dérivés 1-méthyl-2-styrylbenzimidazole B1

3.1.1. 1'-*trans*-2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole(22) :



On dissout 2,16g de *o*-phénylènediamine (20 mmol) avec 3,3g de chlorure d'acide cinnamique (*trans*) (20 mmol) dans 30 ml d'éthylène glycol. Une quantité catalytique d'une solution à 10N d'acide chlorhydrique est rajoutée. Le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 12 heures. Un changement de couleur, passage du jaune au

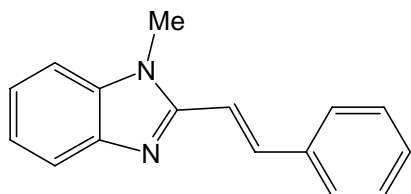
noir, est observé.

Après retour à température ambiante, 100ml d'eau sont additionnés; un précipité blanc se forme. Celui-ci est récupéré puis dispersé à nouveau dans 100 ml d'eau. Le milieu est neutralisé avec du bicarbonate de sodium. La solution est filtrée de nouveau et le produit brut est récupéré puis recristallisé (MeOH/H₂O).

Rendement : 51%. (2,23g 10,13 mmol) Cristaux blancs. F: 202°C

δ_H (CDCl₃): 7.74-7.63 (3H,m;Ha H4 H7) ; 7.47-7.43 (2H,m, H5 H6) 7,33-7.16 (7H, m, H2' H3' H4' Hb).

3.1.2. 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole (23) :



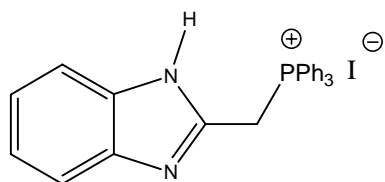
Dans un bicol de 250ml, 2.0g 2-*trans*-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole (9.1 mmol) sont dissous dans 70 ml de méthanol. Le milieu est porté au reflux, puis sont rajoutés progressivement et simultanément à l'aide de deux seringues : une solution de 1,5 ml de Me₂SO₄ (2.10 g, 16.66 mmol) dissous dans 10ml de MeOH et un mélange de

1,5 ml d'une solution aqueuse de soude à 10N (15 mmol) avec 10 ml de MeOH. L'ajout dure 90 minutes, et le mélange est laissé sous vive agitation au reflux pendant 4 heures. La réaction est suivie par CCM (éluant CH₂Cl₂/AcOEt:80/20). Le milieu est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif et la phase organique est extraite. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 37.5%. (800mg ; 3.41 mmol) Cristaux blancs

δ_H (CDCl₃): 7.9 (1H,d;H_a J=16Hz H_b) ; 7.78-7.75 (1H,m,H₇) 7.65-7.52 (3H, m,H₄H₅H₆) 7.45-7.20 (5H,m, H₂'H₃'H₄') 7.07 (1H,d,H_b J=16Hz,H_a)

3.1.3. Synthèse du iodure de 2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (24)



4,5g de 2-chlorométhylbenzimidazole (27mmol) et 4g de iodure de sodium (27mmol) sont dissous dans 200 ml d'acétone. Le mélange réactionnel est chauffé pendant 20mn à 60°C sous vive agitation puis refroidi à température ambiante. Un précipité blanc se forme. La solution est filtrée puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est repris avec du benzène (90ml) puis placé dans un ballon avec un excès de triphénylphosphine. Le milieu réactionnel est alors laissé au reflux pendant 12 heures.

Le précipité rosé est récupéré par filtration et utilisé sans autre purification.

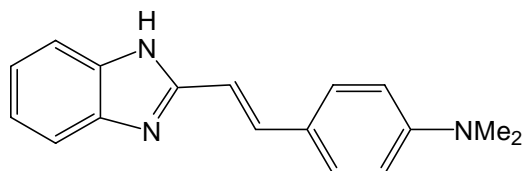
Rendement : 74% (10.7g ; 20.1mmol) solide rosé

δ_H (CDCl₃): 8.40-8.23(m ;6H ;H₂) 8.15-8.06(m ;3H ;H₄) 8.05-7.91(m ;6H ;H₃) 7.83-7.80(m ;1H ;H₇) 7.68-7.57 (m ;3H ;H₄H₅H₆) 6.34 (d ;2H ; H_a ;J=7.5Hz)

δ_C (CDCl₃): 143.9(C₂) 143.8(C₈) 142.4(C₉) 135.1(C₄) 134.8(C₂, C₄) 130.3(C₃, C₅) 128.8;123.4;122.5;119.5(C₄C₅C₆C₇) 118.1(C₁) 25.4-24.6(CH₂)

3.1.4. 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2'-(4-diméthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (voieA)

Première étape: la réaction de Wittig :



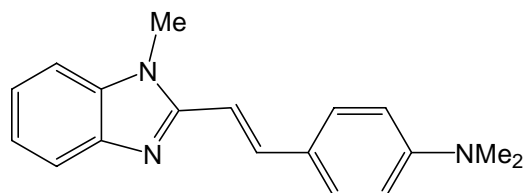
12g iodure de 2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole sont dissous dans 200ml de THF fraîchement distillé. 3.5g de p-N,N-diméthylaminobenzaldéhyde y sont ajoutés. Le milieu réactionnel est refroidi à -70°C à l'aide un mélange éthanol/azote liquide. 30 ml d'une solution commerciale de LiHMDS à 1M dans le THF sont additionnés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition.

Une fois l'addition terminée, on laisse revenir lentement le mélange à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 24 heures.

Ensuite le pH du milieu est ajusté à pH=1 par ajout d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. La phase aqueuse est récupérée, puis neutralisée jusqu'à pH 8 à l'aide d'une solution d'ammoniaque. Le précipité jaune formé est récupéré par filtration et séché sous vide. Il sera employé sans autre purification pour la suite.

δ_H (CDCl₃): 7.91(d ;1H ;H_a J=15.7Hz) 7.75-7.72(m ;1H ;H₇) 7.53(d ;2H ; H₂ ;J=8.9Hz) 7.40-7.21(m ;3H ;H₄H₅H₆) 6.89(d ;1H ;H_b ;J=15.7Hz) 6.73(d ;2H ; H₃ ;J=8.9Hz) 3.85(s ;3H ; Me) 3.03(s ;6H ; NMe₂)

La seconde étape : la méthylation



Le précipité récupéré précédemment est dissout dans 50 ml de méthanol. Le milieu est porté au reflux, puis sont ajoutés progressivement et simultanément à l'aide de deux seringues : une solution de 2ml (très large excès) de Me₂SO₄ dissout dans 10ml de méthanol et un mélange de 2 ml d'une solution aqueuse de soude à 10N (très large excès) avec 10 ml de méthanol.

Le mélange est laissé sous vive agitation au reflux pendant 4 heures.

Partie Expérimentale

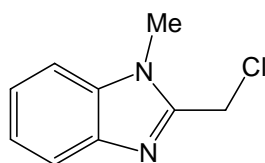
Le milieu est concentré à l'aide de l'évaporateur rotatif et la phase organique est extraite. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane).

Le mélange d'isomères placé en solution en présence de I₂ est porté au reflux pendant 48 heures. Après retour à température ambiante, on lave le milieu avec une solution aqueuse à 10% de Na₂SO₃. La phase organique est extraite. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement global : 16% (). Solide jaune

δ_H (CDCl₃): 7.91(d ; 1H; H_a ; J=15.7Hz) 7.75-7.72(m ; 1H ; H₇) 7.53(d ; 2H ; H₂ ; J=8.9Hz) 7.40-7.21(m ; 3H ; H₄H₅H₆) 6.89(d ; 1H; H_b ; J=15.7Hz) 6.73(d ; 2H ; H₃ ; J=8.9Hz) 3.85(s ; 3H ; Me) 3.03(s ; 6H ; NMe₂)

3.1.5. 2-Chlorométhyl-1-méthylbenzimidazole (27) :



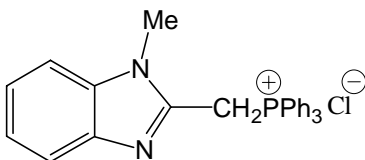
Dans un ballon ; 1g de N-méthyl,1,2-phénylène diamine sont mélangés avec 1.16g d'acide 2-chloroacétique dans 82 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 4N. Le milieu réactionnel est laissé au reflux pendant 3 heures.

Après retour à température ambiante, 30 ml d'eau sont rajoutés au milieu et le pH de la solution est ramené à neutralité par ajout de carbonate de sodium. Un précipité se forme et il est récupéré par simple filtration.

Rendement : 46% (0.682 g)

δ_H (CDCl₃): 7.77-7.75(m ; 1H ; H₇) 7.36-7.30(m ; 3H ; H₄H₅H₆) 4.85(s ; 2H ; CH₂Cl) 3.87(s ; 3H ; Me)

3.1.6. Chlorure de 1-méthyl-2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (28)



Dans un ballon, 682 mg de 2-chlorométhyl-1-méthylbenzimidazole (3.78 mmol) sont dissous dans 50 ml de benzène, puis est additionné 4g de triphénylphosphine (15.26mmol).

Le milieu réactionnel est chauffé au reflux pendant 12 heures.

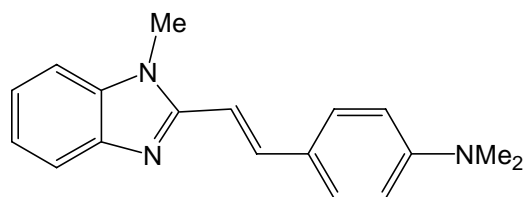
Un précipité bleuté se forme. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration ; lavé avec un peu d'éther éthylique ; puis séché sous vide.

Rendement : 77.5% (1.23g). Solide bleuté.

δ_H (CDCl₃): 8.40-8.23(m ; 6H ; H₂) 8.15-8.06(m ; 3H ; H₄) 8.05-7.91(m ; 6H ; H₃) 7.83-7.80(m ; 1H ; H₇) 7.68-7.57 (m ; 3H ; H₄H₅H₆) 6.34 (d ; 2H ; H_a ; J=7.5Hz) 4.18(s ; 3H ; Me)

δ_C (CDCl₃): 143.9(C₂) 143.8(C₈) 142.4(C₉) 135.1(C₄) 134.8(C₂) 130.3(C₃) 128.8;123.4;122.5;119.5(C₄C₅C₆C₇) 118.1(C₁) 31.6(Me) 25.4-24.6(CH₂)

3.1.7. 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2-(4'-diméthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (voie B)



Dans un bicol, 3g de chlorure de 1-méthyl-2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (6.7mmol) sont mélangés avec 1g de 4-diméthylaminobenzaldehyde (6.7mmol) dans 150 ml de THF distillé. Le milieu réactionnel est refroidi à -70°C à l'aide un mélange éthanol/azote

liquide, puis 10 ml d'une solution commerciale de LiHMDS (10mmol) à 1M dans le THF sont additionnés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition.

Une fois l'addition terminée, on laisse revenir lentement le mélange à température ambiante, et l'agitation est maintenue pendant 16 heures.

Le milieu réactionnel est alors concentré à l'évaporateur rotatif, puis repris dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution d'HCl (1M-2x150ml). Puis les phases aqueuses sont rassemblées et le pH est ramené à neutralité (ajout de Na_2CO_3).

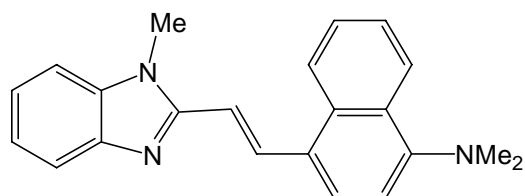
La phase organique est alors extraite (CH_2Cl_2), séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est alors purifié par chromatographie flash (SiO_2 -éther de pétrole/dichlorométhane).

Note : aucune isomérisation n'est nécessaire, seul l'isomère trans se forme.

Rendement : 67% (1.272g 4.6 mmol). Cristaux jaunes

δ_{H} (CDCl_3): 7.91(d ;1H;H_a ;J=15.7Hz) 7.75-7.72(m ;1H ;H₇) 7.53(d ;2H ; H₂;J=8.9Hz) 7.40-7.21(m ;3H ;H₄H₅H₆) 6.89(d ;1H;H_b ;J=15.7Hz) 6.73(d ;2H ; H₃;J=8.9Hz) 3.85(s ;3H ; Me) 3.03(s ;6H ; NMe₂)

3.1.8. 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2'-(4-diméthylaminonaphtyl)éthényl)benzimidazole (B10)



Dans un bicol, 3g de chlorure de 1-méthyl-2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole (6.7mmol) sont mélangés avec 1,5g de 4-diméthylaminonaphtaldéhyde (7.5mmol) dans 150 ml de THF distillé. Le milieu réactionnel est refroidi à -70°C à l'aide un mélange éthanol/azote

liquide, puis 10 ml d'une solution commerciale de LiHMDS (10mmol) à 1M dans le THF sont additionnés goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition.

Une fois l'addition terminée, on laisse revenir lentement le mélange à température ambiante, et l'agitation est maintenue pendant 16 heures.

Le milieu réactionnel est alors concentré à l'évaporateur rotatif, puis repris dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution d'HCl (1M-2x150ml). Puis les phases aqueuses sont rassemblées et le pH est ramené à neutralité (ajout de Na_2CO_3).

La phase organique est alors extraite (CH_2Cl_2), séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est alors purifié par chromatographie flash (SiO_2 -éther de pétrole/dichlorométhane).

Note : aucune isomérisation n'est nécessaire, seul l'isomère trans se forme.

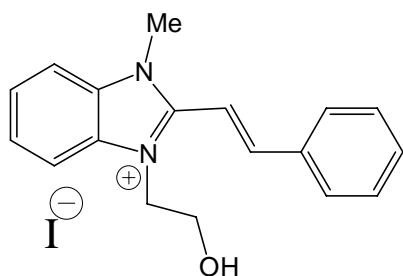
Rendement : 65% (1.605g 4.9 mmol). Cristaux orangés.

Partie Expérimentale

δ_H (CDCl₃): 8.73 (d ;1H;H_a ; J=15.5Hz) ;8.40-8.26 (m ;2H ;H₅·H₇) 7.82-7.80(m ;1H ;H₇)
7.80(d ;1H;H₂ ;J=8Hz) 7.58-7.53(m ;2H ;H₆·H₈) 7.33-7.30(m ;3H ;H₄H₃H₆)
7.11(d ;1H;H₃ ;J=8Hz) 7.11(d ;1H;H_b ;J=15.5Hz) 3.90(s ;3H ; Me) 2.96(s ;6H ; NMe₂)
 δ_C (CDCl₃) : 135.6 132.7 128.6 128.2 (carbones quaternaires)
134.6 ;126.4 ;125.3 ;124.9 ;124.5 ;124.4 ;122.6 ;122.5 ;119.3 ;114.1 ;113.6 ;109.1 (CH)
45.1 (NMe₂) 29.9 (NMe)

3.2. Synthèse des Formes ouvertes protonées

3.2.1. Synthèse du iodure de 1'-*trans*-1-(2-hydroxyéthyl)-3-méthyl-2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazolium (B1)



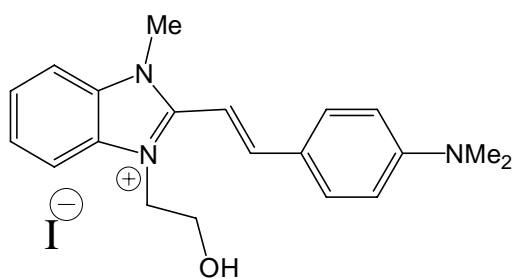
Dans un ballon, 700mg (3mmol) de E-1-méthyl-2-(2'-phényl)éthénylbenzimidazole sont dissous dans 15 ml de toluène avec 1g de 2-iodoéthanol (6mmol). Le tout est laissé au reflux toute une nuit. Un précipité blanc se forme, il est récupéré sur verre fritté puis lavé à l'éther éthylique puis séché sous vide.

Rendement : 51%. (623mg 1.53 mmol) solide blanc

δ_H (DMSO): 8.04-7.45 (11H,m, H_{aromatiques} H_{hétérocycles}) 5.14 (1H,t OH, J=7Hz) 4.71 (2H, t, J=5.5 ;NCH₂) 4.17 (3H,s,Me) 3.85 (2H,m,CH₂O)

δ_C (DMSO): 148.9 (C2) 146.75 (Ca) 134.7;132.6(C8 ;C9) 131.6 (C1') 131.4 (Cb) 129.4 (C4') 128.8(C2' ;C6') ; 126.7 (C3' ;C5') 113.8;113.9;108.8(C4 ;C5 ;C6 ;C7) 59.4(CH₂OH) 48.5 (CH₂N⁺) 33.8(CH₃)

3.2.2. Synthèse du iodure de 1'-*trans*-1-(2-hydroxyéthyl)-2-(2'-(4''-diméthylaminophényl)éthényl)-3-méthylbenzimidazolium (B2):



Dans un ballon, 1.45g de 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2-(4''-diméthylaminophényl)éthényl)benzimidazole (5.2 mmol) sont dissous dans 150 ml de toluène puis 5g de 2-iodoéthanol (29mmol) sont additionnés. Le milieu réactionnel est laissé au reflux 5 heures. Un précipité orangé se forme. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration et le filtrat est remis au

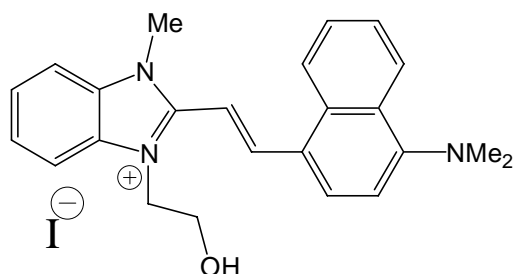
reflux 5 heures. L'opération est répétée 3 fois ; puis tout le solide orangé est rassemblé et lavé à l'éther éthylique ; puis séché sous vide.

Rendement : 85% (1.997g 4.4mmol); solide orange

δ_H (DMSO): 8.00(d ;1H;H_a J=16.5Hz) 8.00-7.96(m ;1H ;H₇) 7.82-7.60(m ;3H ;H₄H₃H₆)
7.74(d ;2H ; H₂ ;J=8.9Hz) 7.19(d ;1H;H_b ;J=16.5Hz) 6.80(d ;2H ; H₃ ;J=8.9Hz)
5.20(t ;1H ;OH ;J=5.8Hz) 4.66(t;2H ; CH₂N⁺) 4.13(s ;3H ; NMe) 3.86(dt;2H ;CH₂OH)
3.04(s ;6H ; NMe₂)

δ_C (DMSO): 152.2(C2) 149.4 (Ca) 146.9 ;132.31 (C8 ;C9) 131.3(C1') 130.4(C2';C6')
121.7(C4') 125.9;113.0;112.6(C4;C5;C6;C7) 111.6(C3';C5') 100.9(Cb) 59.0(CH₂N⁺)
47.8(CH₂OH) 41.0(NMe₂) 34.7(CH₃)

3.2.3. Synthèse du iodure de 1'-*trans*-1-(2-hydroxyéthyl)-2-(2'-(4'-diméthylaminonaphtyl)éthényle)-3-méthylbenzimidazolium (B10):



Dans un ballon, 1.45 g de 1'-*trans*-1-méthyl-2-(2'-(4-diméthylaminonaphtyl)éthényle)benzimidazole (4.9mmol) sont dissous dans 150 ml de toluène puis 5g de 2-iodoéthanol (29mmol) sont additionnés. Le milieu réactionnel est laissé au reflux 5 heures. Un précipité orangé se forme. Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration et le filtrat est remis au reflux 5 heures.

L'opération est répétée 3 fois ; puis tout le solide orangé est rassemblé et lavé à l'éther éthylique ; puis séché sous vide.

Rendement : 70% (1.703g , 3.4mmol) solide orange

δ_H (DMSO):) : 8.73 (d ;1H;H_a ; J=15.5Hz) ;8.40-8.26 (m ;2H ;H₅,H₇) 7.82-7.80(m ;1H ;H₇)
7.80(d ;1H;H₂ ; J=8Hz) 7.58-7.53(m ;2H ;H₆,H₈) 7.33-7.30(m ;3H ;H₄H₅H₆)

7.11(d ;1H;H₃ ; J=8Hz) 7.11(d ;1H;H_b ; J=15.5Hz) 3.90(s ;3H ; Me) 2.96(s ;6H ; NMe₂)

δ_C (DMSO): 135.6 132.7 128.6 128.2 (carbones quaternaires)

134.6 ;126.4 ;125.3 ;124.9 ;124.5 ;124.4 ;122.6 ;122.5 ;119.3 ;114.1 ;113.6 ;109.1 (CH)

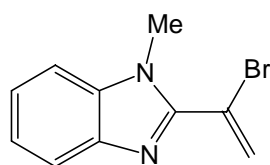
45.1 (NMe₂) 29.9 (NMe)

4. Synthèse des molécules de troisième génération

4.1. Synthèse des dérivés benzimidazole

4.1.1. 2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole (32)

première étape :synthèse du 2-bromoéthényle-1-méthylbenzimidazole (37)



Dans un bicol, 3.5 g de chlorure de 1-méthyl-2-méthyltriphénylphosphoniumbenzimidazole sont dissous dans 100ml de chloroforme. A l'aide d'une ampoule à addition, une solution de 1.24g de dibrome dilué dans 10 ml de chloroforme est additionnée très progressivement sous forte agitation. L'agitation est maintenue 1 heure

après la fin de l'ajout.

Puis, l'une après l'autre, 10ml d'une solution aqueuse saturée en carbonate de sodium et 3 ml d'une solution aqueuse de formaldéhyde à 37% sont rajoutés. L'agitation est encore maintenue pendant 2 heures. On notera l'apparition dans la phase aqueuse un précipité blanc.

Partie Expérimentale

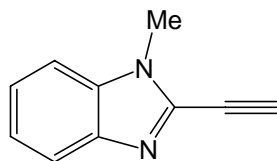
20 ml d'eau sont rajoutés puis la phase organique est extraite. Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 72% (1.346 g) solide blanc

δ_{H} (CDCl₃): 8.10-8.06(m ;1H ;H₇) 7.5-7.56(m ;3H ;H₄H₅H₆) 6.63-6.62(d ;2H ;H_a) 4.06(s ;3H ; Me)

δ_{C} (CDCl₃): 149.9(C₂) 141.8(C₈) 135.8(C₉) 126.8(CH₂) 123.8;122.8;120.3;109.8(C₄C₅C₆C₇) 116.8(Ca) 31.4(Me)

Seconde étape: déshalogénéation (32)



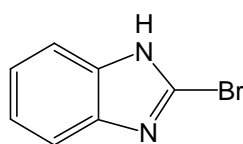
Dans un ballon, 670mg de 2-bromoéthényl-1-méthylbenzimidazole (2.82 mmol) sont dissous dans 30 ml de THF fraîchement distillé. Cette solution est ajoutée à 0,7g de potasse (12.5 mmol) préalablement calcinée (3h au four à 450°C) et placée sous atmosphère inerte avec une forte agitation. La température du milieu sera maintenue entre 0 et 10°C pendant 48 heures. De l'eau est additionnée au milieu, puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 69% (304mg) solide blanc

δ_{H} (CDCl₃): 7.66-7.63(m ;1H ;H₇) 7.18-7.11(m ;3H ;H₄H₅H₆) 3.62(s ;3H ; Me) 3.43(s ;1H ;C≡CH)

δ_{C} (CDCl₃):142.3(C₂) 136.3(C₈) 134.5(C₉) 124.1;122.9;120.1;109.6(C₄C₅C₆C₇) 83.6(Ca) 73.1(Cb) 30.5(Me)

4.1.2. 2-bromobenzimidazole (41)



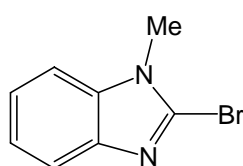
Dans un bicol, 5g (33.3 mmol) de 2-mercaptobenzimidazole sont mis en suspension dans 200ml d'acide acétique. A l'aide d'une seringue, 5.65g (33.3 mmol) d'une solution aqueuse d'acide bromhydrique (48%) sont ajoutés progressivement sous forte agitation (maintenant la solution est homogène). Après 5 minutes, on commence l'addition lente à l'aide d'une ampoule à addition de 18g (112.5 mmol) de dibrome.

Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 heures. Puis on évapore le solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif et le résidu est dispersé dans 100ml d'eau dont le pH est ramené à 8 par ajout de carbonate de potassium. Le produit précipite et il est récupéré par filtration, puis séché sous vide.

Rendement : 84% (5.52g 28.0 mmol) solide blanc

δ_{H} (DMSO): 8.19 (s ;1H, NH) 7.70-7.46(m ; 2H ;H₄H₇) 7.18-7.14 (m; 2H; H₅H₆)

4.1.3. 2-bromo-1-méthylbenzimidazole (42) (VoieA)



Dans un bicol, 5.128g (26 mmol) de 2-bromobenzimidazole sont dissous dans 100 ml méthanol, et porté au reflux. On additionne alors simultanément deux solutions ; l'une de 20 ml de soude (10N) et l'autre est constituée de 22 ml de Me₂SO₄. Le mélange réactionnel est laissé au reflux pendant 4 heures.

Partie Expérimentale

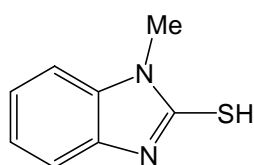
Une fois à température ambiante, le mélange est concentré à l'évaporateur rotatif puis dispersé dans 100ml d'eau. Le pH de la solution est alors amené à neutralité (ajout de K_2CO_3), puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO_2 -éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 45% (1.2g ; 1 mmol) solide blanc

δ_H ($CDCl_3$): 7.72-7.69 (m ; 1H ;) 7.31-7.25 (m ; 3H ;) 3.80 (s ; 3H ; NMe)

δ_c ($CDCl_3$): 123.2 ; 122.5 ; 119.4 ; 109.3 (CH) 31.7 (NCH₃)

4.1.4. 2-mercapto-1-méthylbenzimidazole (43)



Dans un ballon, 2g (16.4 mmol) de N-méthyl-1,2-phénylène diamine; 12.5 g (164 mmol) de CS_2 et 1.96 g (49 mmol) de soude sont mélangés dans 50 ml d'éthanol technique. Le milieu est alors porté au reflux ($50^\circ C$) à l'aide d'un bain marie pendant 5 heures.

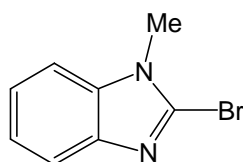
Une fois de retour à température ambiante, le mélange réactionnel est dispersé dans 500 ml d'eau, le pH de la solution est alors amené à 1 (HCl 1M). Le produit est récupéré par filtration puis recristallisé dans un mélange eau/méthanol.

Rendement : 72% (1.932 g, 11.7 mmol) solide blanc

δ_H ($CDCl_3$): 7.27-7.16 (m ; 4H ; $H_4H_5H_6H_7$) 3.78 (s ; 3H ; NMe)

δ_c ($CDCl_3$): 168.4 133.4 130.4 123.5 123.0 110.1 109.1 30.6

4.1.5. 2-bromo-1-méthylbenzimidazole (42) (voie B)



Dans un bicol, 1g (mmol) de 2-mercapto-1-méthylbenzimidazole sont mis en suspension dans 50ml d'acide acétique. A l'aide d'une seringue, 1.03g (mmol) d'une solution aqueuse d'acide borohydrique (48%) sont ajoutés progressivement sous forte agitation (maintenant la solution est homogène). Après 5 minutes, on commence l'addition lente à l'aide

d'une ampoule à addition de 5.13g (112.5 mmol) de brome.

Le milieu réactionnel est laissé sous agitation pendant 4 heures. Puis on évapore le solvant à l'aide de l'évaporateur rotatif et le résidu est dispersé dans 100ml d'eau dont le pH est ramené à 8 par ajout de carbonate de potassium. Le produit précipite et il est récupéré par filtration, puis séché sous vide.

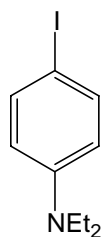
Rendement : 75% (963 mg mmol) solide blanc

δ_H ($CDCl_3$): 7.72-7.69 (m ; 1H ;) 7.31-7.25 (m ; 3H ;) 3.80 (s ; 3H ; NMe)

δ_c ($CDCl_3$): 123.2 ; 122.5 ; 119.4 ; 109.3 (CH) 31.7 (NCH₃)

4.2. Synthèse des dérivés de l'aniline

4.2.1. Synthèse du N,N-diéthyl-4-iodoaniline (38)



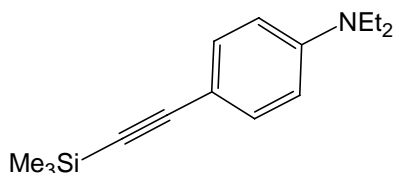
Dans un ballon, 4g de p-iodoaniline (18.3 mmol) sont mélangés avec 19.9g de bromoéthane (183 mmol), 25.2g de carbonate de potassium (183mmol) et 3.031g de iodure de potassium (18.3mmol) le tout dans 30ml de DMF. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 18 heures à l'abri de la lumière. La phase organique est extraite puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 75% (3.788g) liquide

δ_{H} (CDCl₃): 7.50(d ;2H ;H₃;J=8.5Hz) 6.51(d ;2H ;H₂;J=8.5Hz) 3.37 (qd ;4H ;NCH₂ ;J=7Hz) 1.21(t ;6H;Me ; J=7Hz)

δ_{C} (CDCl₃): 147.6(C1) ,138.2(C2;C6) 114.5(C3 ;C5) 76.1(C4) 44.8(NCH₂) 12.9(CH₃)

4.2.2. N,N-diéthyl-4-(2(triméthylsilyl)éthynyl)aniline (40)



Dans un schlenk, 0.8g de triméthylacétylène , 2 g de p-iodo-N,N-diéthylaniline (mmol), 8 g de triéthylamine (mmol) et 4 ml de DMF anhydre sont mélangés. Cette solution est dégazée par gel/dégel trois fois consécutives.

Dans un bicol, 154 mg de palladiumbis(triphénylphosphine)dichlorure (mmol)sont placés sous atmosphère inerte avec 93 mg de iodure de cuivre (mmol). La solution précédente y est ajoutée par canule et le mélange est agité vigoureusement pendant toute la nuit. Un changement de couleur important est observé, le milieu est maintenant rouge foncé.

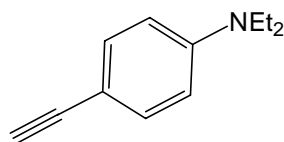
Le milieu est dispersé dans du dichlorométhane , puis lavé avec de l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 68% (1.22g ; 5mmol) huile transparente

δ_{H} (CDCl₃): 7.69 (d ;2H ;H₃;J=9Hz) 6.92 (d ;2H ;H₂;J=9Hz) 3.73 (q ;4H ;NCH₂ ;J=7Hz) 1.53 (t ;6H ;CH₃ ;J=7Hz) 0.61 (s ;9H ;SiMe₃)

δ_{C} (CDCl₃): 148.0 (C1) 133.7(C3) 130.6(C4) 111.3(C2) 107.2(Ca) 91.6(Cb) 44.6(CH₂) 12.9(CH₃) 0.6(SiMe₃)

4.2.3. 4-acétylène-N,N-diéthylaniline (36)



Dans un ballon 1.655g de N,N-diéthyl-4-(2(triméthylsilyl)éthynyl)aniline sont dissous dans 50 ml de THF distillé. Puis 4ml d'une solution de fluorure de tetrabutylammonium (1M, dans THF) sont additionnés lentement à l'aide d'une seringue. Le milieu est laissé sous forte agitation à l'abri de la lumière et la réaction est suivie par CCM. Au bout d'une demi heure, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂-éther de pétrole/CH₂Cl₂)

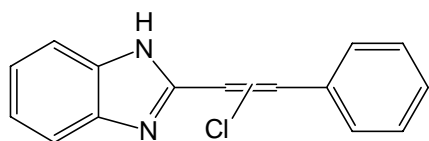
Rendement : 54% (633mg ; 3.65mmol) huile transparente

δ_H (CDCl₃): 7.44(d ;2H ;H₃;J=9Hz) 6.65(d ;2H ;H₂;J=9Hz) 3.41(q ;4H ;NCH₂ ;J=7Hz) 3.08 (s ;1H ;HC≡C) 1.24(t ;6H ;CH₃ ;J=7Hz)

4.3. Synthèse des dérivés 2-éthynylbenzimidazole

4.3.1. 2-phényléthynylbenzimidazole (30) :

Première étape : La condensation (29)



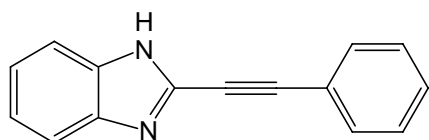
Dans 8 ml d'éthylène glycol 1,46g de d'acide 3-phényl propiolique sont mélangés avec 1,81g de dichlorohydrate de o-phénylènediamine. Le milieu réactionnel est porté au reflux du solvant pendant 5 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est dispersé

dans 100 ml d'eau, ce qui provoque la formation d'un précipité blanc. Celui ci est récupéré par filtration puis redispersé dans 100 ml d'eau dont on va ramener le pH à neutralité par ajout de NaHCO₃. La solution est filtrée à nouveau, puis le produit est recristallisé dans un mélange eau/méthanol.

Rendement : 47% (1.2 g d'un cristal verdâtre)

δ_H (CDCl₃): 7.81-7.77(m ;2H ;H₄H₇) 7.72-7.67(m ;2H ;H₅H₆) 7.51-7.49(m ;2H ;H₂) 7.47-7.46(m ;2H ;H₃) 7.38-7.33(m ;2H ;H_{4'} et H_a ou H_b)

Seconde étape :La déshalogénéation (30)



Dans 30 ml de DMSO, 1 g du produit précédent est mélangé avec 0,448 g de ter-butanoate de potassium. Le milieu réactionnel est chauffé à 100°C pendant 4 heures. Après retour à température ambiante, 100 ml d'eau sont rajoutés au milieu ce qui provoque la formation d'un

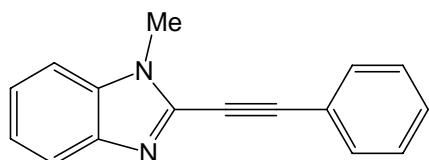
précipité blanc cassé. Le produit est récupéré par filtration, puis recristallisé dans un mélange eau/méthanol.

Rendement : 54% (0,465 g).Cristal blanc. mp : 212°C)

δ_H (CDCl₃): 10.08(large ;1H ;NH) 7.86-7.81(m ;1H ;H₇) 7.64-7.54(m ;3H ;H₄H₅H₆) 7.54-7.45(m ;1H ;H_{4'}) 7.45-7.30(m ;4H ;H₂,H₃)

δ_C (CDCl₃):135.4(C8 ;C9) 131.8(C2' ;C6') 129.4(C4') 128.5(C3' ;C5') 121.2(C1') 111.2;119.3;122.5;124.0(C4 ;C5 ;C6 ;C7) 91.2(Ca) 80.5(Cb)

4.3.2. 1-méthyl-2-phényléthynylbenzimidazole (31)



Dans un bicol ; 0,465g de 2-phényléthynylbenzimidazole sont dissous dans 50 ml de méthanol. Le milieu réactionnel est porté au reflux, puis sont ajoutés progressivement et simultanément à l'aide de deux seringues :

Un mélange composé de 0,4 ml d'une solution aqueuse de soude à 10M diluée dans 10 ml de méthanol.

Une solution composée de 0,4 ml de diméthylsulfate dilué dans 10 ml de méthanol

Partie Expérimentale

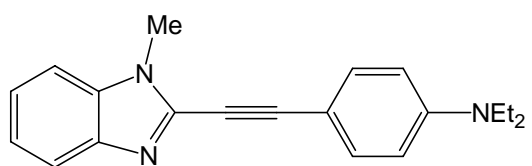
A la fin de l'ajout qui dure une heure, le chauffage et l'agitation sont maintenus pendant deux heures. Après retour à température ambiante, la phase organique est extraite, puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 78% (0,386 g) solide blanc cassé

δ_{H} (CDCl₃): 7.79-7.76(m ; 1H ; H₇) 7.62-7.66(m ; 3H ; H₄H₅H₆) 7.34-7.42(m ; 5H ; H₂·H₃·H₄) 3.94(s ; 3H ; Me)

δ_{C} (CDCl₃): 143.1(C₂) 132.1(C_{2'} ; C_{6'}) 129.7(C_{4'}) 128.6(C_{3'} ; C_{5'}) 123.9 ; 122.9 ; 120.2 ; 109.4(C₄ ; C₅ ; C₆ ; C₇) 121.0(C_{1'}) 95.0(C_a) 79.0(C_b) 30.7(CH₃)

4.3.3. Synthèse du 1-méthyl-2-(2-(4'-N',N'-diéthylaminophényl)éthynyl)benzimidazole (32) (voie A)



Dans un schlenk, 500 mg de 2-éthynyl-1-méthylbenzimidazole (3.2 mmol), 1.32g de p-iodo N,N-diéthylaniline (4.8 mmol), 1.5g de diisopropyléthylamine (11.6 mmol) et 60 ml d'acétonitrile sont mélangés. Cette solution est

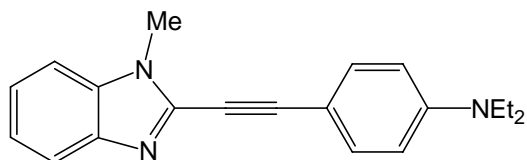
dégazée par gel/dégel trois fois consécutives.

Dans un bicol, 335 mg de palladiumbis(triphénylphosphine)dichlorure (4.78×10^{-4} mol) sont placés sous atmosphère inerte avec 330 mg de iodure de cuivre (1.73 mmol). La solution précédente y est ajoutée par canule et le mélange est agité vigoureusement pendant toute la nuit. Un changement de couleur important est observé, le milieu est maintenant rouge foncé. Le milieu est acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique et on extrait la phase aqueuse qui sera alors ramené à pH 8. Le produit est alors extrait à l'aide de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 20 % (200 mg ; 0.64 mmol) solide jaune

δ_{H} (CDCl₃): 7.80-7.77(m ; 1H ; H₇) 7.46(d ; 2H ; H₂ ; J=8.5Hz) 7.35-7.28(m ; 3H ; H₄H₅H₆) 6.62(d ; 2H ; H₃ ; J=8.7Hz) 3.88(s, 3H, NMe) 3.38(qd ; 4H ; NCH₂ ; J=7Hz) 1.22(t ; 6H ; Me ; J=7Hz)

4.3.4. Synthèse du N-méthyl-2-(2-(4'-diéthylaminophényl)éthynyl)benzimidazole (voie B)



Dans un schlenk, 500 mg de 4-acétylène-N,N-diéthylaniline (3.2 mmol), 650 mg de 2-bromo-1-méthylbenzimidazole (4.8 mmol), 1.5g de diisopropyléthylamine (11.6 mmol) et 60 ml d'acétonitrile sont mélangés. Cette solution est dégazée par gel/dégel trois fois consécutives.

Dans un bicol, 335 mg de palladiumbis(triphénylphosphine)dichlorure (4.78×10^{-4} mol) sont placés sous atmosphère inerte avec 330 mg de iodure de cuivre (1.73 mmol). La solution

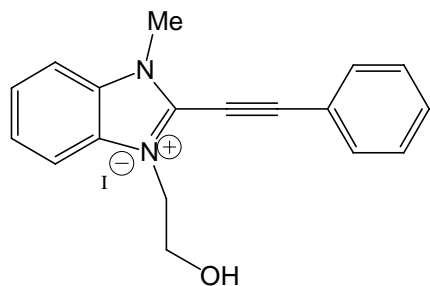
précédente y est ajoutée par canule et le mélange est agité vigoureusement pendant toute la nuit. Un changement de couleur important est observé, le milieu est maintenant rouge foncé. Le milieu est acidifié à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique et on extrait la phase aqueuse qui sera alors ramené à pH 8. Le produit est alors extrait à l'aide de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 35 % (350mg ; 1.12 mmol) solide jaune

δ_H (CDCl₃): 7.80-7.77(m ;1H ;H₇) 7.46(d ;2H ;H₂ ;J=8.5Hz) 7.35-7.28(m ;3H ;H₄H₅H₆) 6.62(d ;2H ;H₃ ;J=8.7Hz) 3.88(s,3H,NMe) 3.38(qd ;4H ;NCH₂ ;J=7Hz) 1.22(t ;6H ;Me ;J=7Hz)

4.4. Synthèse des Formes ouvertes protonées

4.4.1. iodure de 1-(2-hydroxyéthyl) 3-méthyl-2-phényléthynyl benzimidazolium (B'1)



Dans un ballon, 386 mg (1.66 mmol) de 1-méthyl-2-phényléthynylbenzimidazole sont dissous dans 15 ml de toluène avec 0.6g (3.32 mmol) de 2-iodoéthanol. Le milieu réactionnel est laissé au reflux pendant 18 heures. Un précipité blanc se forme.

Après retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration ; lavé avec un peu d'éther

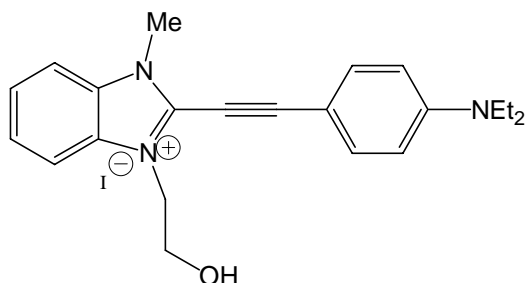
éthylrique ; puis séché sous vide.

Rendement : 62% (416mg)

δ_H (DMSO): 8.13-7.59(m ;10H ;H_{aromatiques}) 5.10(t ;1H ;OH ;J=5.8Hz) 4.76(t;2H ; CH₂N⁺) 4.22(s ;3H ; CH₃) 3.91(dt;2H ;CH₂OH)

δ_C (DMSO):134.14(C2) 132.96(C2' ;C6') 132.34;113.48;113.82(C4 ;C5 ;C6 ;C7) 131.63;131.11(C8 ;C9) 129.22(C3' ;C5') 127.31(C4') 117.92 (C1') 107.79(Ca) 71.53(Cb) 58.97(CH₂N⁺) 49.88(CH₂OH) 33.28(CH₃)

4.4.2. iodure de 1-(2-hydroxyéthyl),2-(p-N,N-diéthylaminophényl)éthynyl,3-méthylbenzimidazolium (B'2)



On dissout 200 mg de 1-méthyl,2-(2-(4-diéthylaminophényl)éthynyl)benzimidazole dans 25 ml de toluène avec 1g de 2-iodoéthanol. Le tout est porté au reflux pendant 5 heures. On notera l'apparition d'un précipité rouge. Celui-ci est récupéré par filtration puis lavé avec un peu d'éther éthylrique. Le produit est séché sous vide.

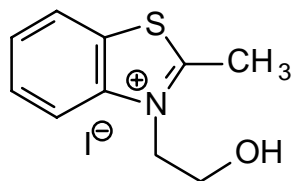
Rendement : 42% (130mg) solide orangé

δ_H (DMSO): 8.0-7.80(m ;2H ;H₄H₇) 7.65-7.50(m ;2H ;H₅H₆) 7.59(d ;2H ;H₂ ;J=9.15Hz) 6.73(d ;2H ;H₃ ;J=9.15Hz) 5.02(t ;1H ;OH) 4.62(t;2H ; CH₂N⁺) 4.12(s ;3H ; CH₃) 4.11-3.89(m ;4H ;NCH₂Me) 3.44(dt;2H ;CH₂OH) 1.15(s ;6H ;CH₃)

δ_C (DMSO): 148.56(C2) 129.73(C8;C9) 129.99(C2'), 125.22(C3')
 133.40,111.76,111.13(C4;C5;C6;C7) 109.67(C1') 99.88(Ca) 57.61(CH₂N⁺) 48.10(CH₂OH)
 42.65(CH₂CH₃) 31.3(CH₃) 10.76(CH₂CH₃)

5. Synthèse des molécules de quatrième génération

5.1. Synthèses du iodure de benzothiazolinium : le iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylbenzothiazolinium (44)



Dans un ballon de 100 ml, 5 g de 2-méthylbenzothiazole (33.5mmol) sont dissous dans 100ml de toluène puis 15g de 2-iodoéthanol (87.2 mmol) sont ajoutés et le mélange est porté au reflux. Toutes les 8 heures, le milieu réactionnel est refroidi à température ambiante et filtré afin de récupérer le produit formé et le filtrat est remis à chauffer.

Tout le produit brut est alors rassemblé et lavé à l'éther éthylique puis séché sous vide
Rendement : 26% (8.71mmol, 2.8 g). solide blanc, F: 178°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 219 (26852), 278 (4940).

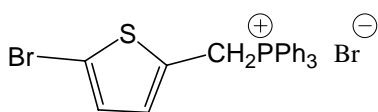
δ_H (DMSO): 8.47 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H7), 8.34 (1H, d, $J=7.9$ Hz, H4), 7.89 (1H, dt, $J=7.9$; 1.3 Hz, H5), 7.81 (1H, dt, $J=7.9$; 1.3 Hz, H6), 4.87 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH₂N⁺), 3.90 (2H, t, $J=4.9$ Hz, CH₂OH), 3.24 (3H, s, CH₃).

δ_C (DMSO): 177.9 (C2), 141.0, 129.1 (C3a, C7a), 128.9, 128.0, 124.5, 117.0 (C4, C5, C6, C7), 58.5 (CH₂OH), 51.9 (CH₂N⁺), 17.3 (CH₃).

EI-MS m/z (%) 193 (M⁺-1, 31), 150 (32), 136 (100), 128 (48). **FAB-MS** (m/z) 194 [M]⁺.

5.2. Synthèse du système conjugué étendu

5.2.1. bromure de 5-bromo-2- thényltriphénylphosphonium (47)



Dans un ballon de 250mL, muni d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique, 6g de 2-méthylthiophène (61.22 mmol) sont dissout dans 150mL de tétrachlorure de carbone. Puis 22g de N-bromosuccinimide (123 mmol) sont additionnés au milieu réactionnel et celui-ci est porté au reflux pendant 8h.

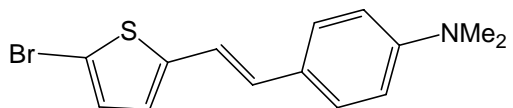
Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur verre fritté, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est alors dispersé dans 150mL d'acétone. Après l'ajout de 10g de triphénylphosphine (38mmol), le mélange réactionnel est porté au reflux pendant 2h.

De retour à température ambiante, le produit est récupéré par filtration, lavé à l'éther éthylique, puis séché sous vide.

Rendement : 57% (34.9 mmol, 18 g). Solide blanc

δ_H (DMSO): 7.94-7.90 (m, 3H, H₄) ; 7.78-7.65 (m, 12H, H₂·H₃) ; 7.09 (d, 1H, H₃, 3.7Hz) ; 6.67 (d, 1H, H₄, 4Hz) ; 5.63 (d, 2H, CH₂P, 14.6Hz)

5.2.2. 2-bromo-5-(4'-diméthylaminostyryl)thiophène (48)



Dans un ballon de 250mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, 3g de bromure de 5-bromo-2-thényltriphénylphosphonium (5.79mmol), 0.86g de 4-diméthylaminobenzaldéhyde (5.77 mmol) et 0.4g d'éthanoate de sodium (5.88 mmol) sont mélangés dans 50mL d'éthanol absolu. La solution est portée au reflux pendant 3h.

Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif. La phase organique est extraite, puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane).

Rendement : 28% (1.62 mmol ; 0.505g). Cristaux jaunes

δ_H (CDCl₃):

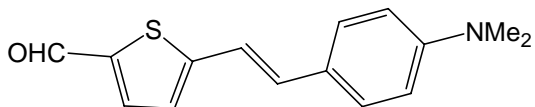
isomère trans :

7.34(d,2H,H₂, J=9Hz) ; 6.91(d,1H,H₄, J=3.65Hz) ; 6.90(d,1H,H_α, J=15Hz) ; 6.74(d,1H,H_β, J=15Hz) ; 6.70(d,1H,H₃, J=3.65Hz) ; 6.68(d,2H,H_{3'}, J=9Hz) ; 2.98(s, 6H, NCH₃)

isomère cis :

7.24(d,2H,H₂, J=9Hz) ; 6.84(d,1H,H₄, J=3.65Hz) ; 6.47(d,2H,H_{3'}); 2.99(s, 6H, N(CH₃)₂)

5.2.3. Synthèse du *trans*-5-(4'-diméthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (49)



Dans un bicol de 250mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, 1.5g d'un mélange cis-trans de 2-bromo-5-(4'-diméthylaminostyryl)thiophène (5.84mmol) sont dissous dans 150mL de THF anhydre et placé sous atmosphère inerte.

Le milieu réactionnel est alors refroidi à -70°C à l'aide d'un mélange éthanol/azote liquide. A l'aide d'une seringue, 4.5mL d'une solution commerciale de n-butyl lithium à 1.6M dans l'hexane sont additionnés goutte à goutte. L'agitation est maintenue pendant 2h, tout en laissant revenir le mélange à température ambiante.

Puis, 0.6mL de 1-formylpipéridine (5.4mmol) sont ajoutés, et la solution est laissée agiter pendant 2h. 10mL d'eau sont alors versés goutte à goutte, puis le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif.

La phase organique est alors extraite, et séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éther de pétrole/dichlorométhane).

L'obtention de seul l'isomère trans est assurée par une isomérisation à l'iode. Pour cela le mélange cis/trans est dissout dans 100ml de toluène sec et une quantité catalytique de diiode est ajoutée. Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 16 heures.

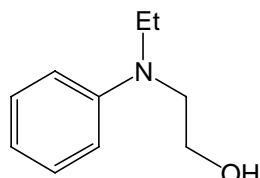
Une fois à température ambiante, la solution obtenue est lavée avec une solution aqueuse de Na₂S₂O₃ (10%). Après séchage sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est séché sous vide.

Rendement : 66% (1g, 3.85mmol)

δ_{H} (CDCl₃): 9.81(s,1H,CHO) 7.62(d,1H,H₄, $J=4\text{Hz}$) 7.40(d,2H,H₃, $J=9\text{Hz}$) 7.11(d,1H,H_α, $J=15.5\text{Hz}$) 7.05(d,1H,H₃, $J=4\text{Hz}$) 7.00(d,1H,H_β, $J=15.5\text{Hz}$) 3.01(s,6H,NMe₂)
 δ_{C} (CDCl₃): 182.4(CHO) 154.3(C2) 150.8(C5) 140.2(C1') 123.9(C4') 137.7, 133.6, 128.4, 125.1, 116.1, 112.2, (CH) 40.3(NMe₂)

5.3. Synthèse des systèmes conjugués greffables

5.3.1. Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthylaniline



Dans un ballon de 250mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, 10g de N-éthylaniline (82.6 mmol), 17g de 2-iodoéthanol (98.8mmol), et 4g de soude (0.1 mol) sont mélangés dans 50mL de méthanol.

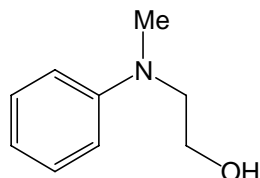
Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 4h.

Après retour à température ambiante, le milieu est concentré à l'évaporateur rotatif, puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane/éther).

Rendement : 44% (6.057g ; 36.7mmol) huile transparente

δ_{H} (CDCl₃): 7.28-7.24(m,2H,H₃) 6.81-6.74(m,3H,H₂H₄) 3.78(t,2H,CH₂OH, $J=6\text{Hz}$) 3.50-3.38(m,4H,NCH₂) 1.16(t,3H,CH₂CH₃, $J=7\text{Hz}$)

5.3.2. Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthylaniline (voie 1)



Dans un ballon de 250mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, 2g de N-méthylaniline (18,7mol), 4.8g de 2-iodoéthanol (27.9mmol), et 2.24g de soude (56mmol) sont mélangés dans 50mL de méthanol.

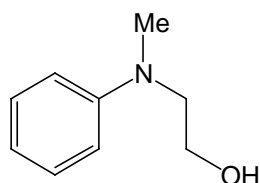
Le milieu réactionnel est alors porté au reflux pendant 4h.

Après retour à température ambiante, le milieu est concentré à l'évaporateur rotatif, puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane/éther).

Rendement : 44% (1.003g mmol) huile transparente

δ_{H} (CDCl₃): 7.28-7.21(m,2H,H₃) 6.81-6.71(m,3H,H₂,H₄) 3.78(t,2H,CH₂OH, $J=6\text{Hz}$) 3.46(t,2H, NCH₂, $J=6\text{Hz}$) 2.90(s;3H;NCH₃)

5.3.3. Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthylaniline (voie 2)



Dans un ballon de 500mL, muni d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, 2g de N-méthylaniline (18,7mol), 4.8g de 2-iodoéthanol (27.9mmol), et 25.8g de carbonate de potassium (0.187mol) sont mélangés dans 20mL de DMF. Puis, porté au reflux pendant 12h.

Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur verre fritté. Le milieu est alors concentré à l'évaporateur rotatif, puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le

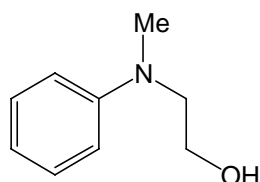
Partie Expérimentale

produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane/éther).

Rendement : 27% (620 mg mmol)

δ_{H} (CDCl₃): 7.28-7.21(m,2H,H₃) 6.81-6.71(m,3H,H₂,H₄) 3.78(t,2H,CH₂OH,6Hz) 3.46(t,2H, NCH₂,6Hz) 2.90(s;3H;NCH₃)

5.3.4. Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl),N-méthylaniline (voie 3)



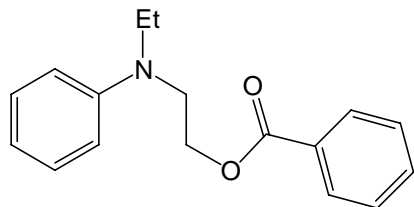
Dans un ballon de 100mL, muni d'un agitateur magnétique : 2.0 g de N-(2-hydroxyéthyl), N-méthylaniline (18.7 mmol) avec 4.0 g de 2-iodoéthanol (23.25 mmol) sont dissous dans 50 ml de toluène sec ; puis le milieu est laissé au reflux pendant 16 heures. Une huile noire se forme. Une fois de retour à température ambiante ; 10 ml d'éther éthylique sont rajoutés au milieu ce qui provoque une précipitation du produit. Celui-ci est récupéré par filtration et lavé à l'éther.

Le produit est mis en suspension dans 100 ml d'eau et le pH de la solution est ramené à 8 par ajout de carbonate de sodium. Le produit est extrait au dichlorométhane puis purifié par chromatographie flash (SiO₂ ;éther de pétrole/dichlorométhane/éther).

Rendement : 65% (1.854g 12.3 mmol)

δ_{H} (CDCl₃): 7.28-7.21(m,2H,H₃) 6.81-6.71(m,3H,H₂,H₄) 3.78(t,2H,CH₂OH, J=6Hz) 3.46(t,2H, NCH₂, J=6Hz) 2.90(s;3H;NCH₃)

5.3.5. Synthèse de la N-(2-benzoyloxyéthyl)-N-éthylaniline



Dans un ballon de 100mL, muni d'un agitateur magnétique : 2.5 g de N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthylaniline (15.15 mmol) sont mélangés avec 10mL de triéthylamine dans 50mL de THF. Puis à l'aide d'une seringue, 2.12 g de chlorure d'acide benzoïque (15.15 mmol) sont additionnés goutte à goutte, à 0°C. L'agitation est alors maintenue pendant 2h, tout en laissant revenir le mélange à température ambiante.

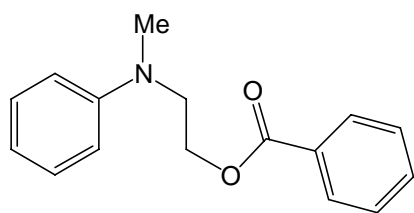
Le milieu réactionnel est alors concentré à l'évaporateur rotatif puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (pentane/dichlorométhane).

Rendement : 87% (3.527g ; 13.11 mmol)

δ_{H} (CDCl₃): 8.05(d,2H,H₂,J=8Hz) ; 7.60-7.50(m,1H,H₄) ; 7.50-7.42(m,2H,H₃) ; 7.29-7.22(m,2H,H₃) 6.79(d,2H,H₂,J=8Hz) 6.74-6.69(m,1H,H₄) ; 4.50(t,2H,NCH₂,J=6Hz) 3.71(t,2H,CH₂O, J=6Hz) 3.47(q,2H,NCH₂CH₃, J=7Hz) 1.21(s,3H,CH₃, J=7Hz)

δ_{C} (CDCl₃): 206.9 (CO) 166.6(C1') 147.6(C1) 133.1 129.7,128.4,116.3,112.1 (CH) 62.4(CH₂O) 48.9(NCH₂)30.9(NCH₂CH₃) 12.3(CH₃)

5.3.6. Synthèse de la N-(2-benzoyloxyéthyl)N-méthylaniline



Dans un ballon de 250mL, muni d'un agitateur magnétique : 1.623g de N-(2-hydroxyéthyl)-N-méthylaniline (13.2mmol) sont mélangés avec 5mL de triéthylamine dans 50mL de THF. Puis à l'aide d'une seringue, 4g de chlorure d'acide benzoïque (28.4mmol) sont additionnés goutte à goutte, à 0°C. L'agitation est alors maintenue pendant 2h, tout en laissant revenir le

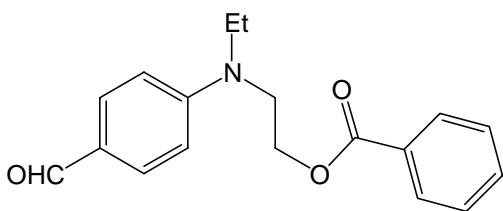
mélange à température ambiante.

Le milieu réactionnel est alors concentré à l'évaporateur rotatif. La phase organique est extraite, puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (pentane/dichlorométhane).

Rendement : 58% (1.59g mmol)

δ_{H} (CDCl₃): 8.10-8.01(m,2H,H₂) 7.65-7.55(m,1H,H₄) 7.50-7.42(m,2H,H₃) 7.33-7.26(m,2H,H₃) 6.85-6.77(m, 3H, H₂H₄) 4.56(t,2H,H_β, J=6Hz) 3.78(t,2H,H_α,J= 6Hz) 3.08(s,3H, CH₃)

5.3.7. Synthèse du N-(2-benzoyloxyéthyl)-N-éthyl,4-aminobenzaldéhyde



Dans un tricol, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition et d'un agitateur magnétique : 20mL de DMF anhydre sont placés sous atmosphère inerte et refroidis à 0°. A l'aide d'une seringue, 6g d'oxychlorure de phosphore (39mmol) sont additionnés goutte à goutte, puis l'agitation est maintenue pendant 1h.

Après retour à température ambiante, la solution est de nouveau laissée agitée durant 1h.

A l'aide de l'ampoule à addition, 6g de N-(2-benzoyloxyéthyl)-N-éthylaniline (23.7mmol) sont alors ajoutés goutte à goutte et porté à reflux pendant 8h.

Le mélange réactionnel est alors dispersé dans 100mL d'eau glacé, puis laissé agité durant 15min. La phase organique est lavée avec une solution saturée de carbonate de potassium, puis à l'eau, et enfin séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite, et le produit séché sous vide.

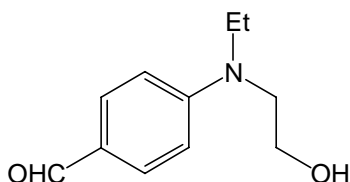
Rendement : 81% (5.955 g ; 20.05 mmol) huile transparente

δ_{H} (CDCl₃): 9.7(CHO) 8(d,2H,H₂, J=7Hz) 7.75(d,2H,H₃, J=7Hz) 7.6-7.5(m, 1H, H₄) 7.46-7.45(m,3H,H₃,H₄) 6.82(d,2H,H₂, J=9Hz) 4.51(t,2H,CH₂O, J=6Hz) 3.79(t,2H,NCH₂CH₂, J=6Hz) 3.55(q,2H,NCH₂CH₃, J=7Hz) 1.25(t,3H,CH₃, J=7Hz)

δ_{C} (CDCl₃): 190.5(CHO) 166.9 (CO) 152.7(C1') 133.7 (C1) 125.9 (C4)

132.7;130.0;128.9;111.4 (CH) 62.2 (CH₂O) 49.6(NCH₂CH₂) 46.0(NCH₂CH₃) 12.5(CH₃)

5.3.8. Synthèse du N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthyl,4-aminobenzaldéhyde



Dans un ballon de 250 ml, 5.955 g de N-(2-benzoyléthyl)-N-éthyl,4-aminobenzaldéhyde (20.05 mmol) sont dissous dans 100 ml de méthanol. Puis, 2g de soude (50 mmol) sont ajoutés au milieu réactionnel, et le mélange est laissé sous vive agitation à

Partie Expérimentale

température ambiante pendant 1heure. Le milieu est alors concentré à l'évaporateur rotatif, puis la phase organique est extraite et séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est alors évaporé sous pression réduite et le produit brut est purifié par chromatographie flash (SiO₂; éther de pétrole/dichlorométhane/éther).

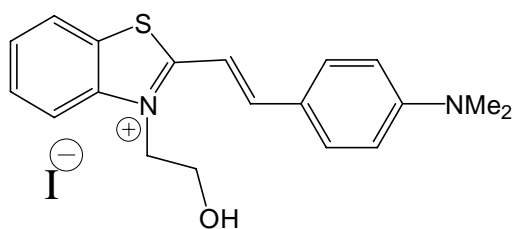
Rendement : quantitatif (3.71 g ; 19.22 mmol) huile transparente

δ_{H} (CDCl₃): 9.7(CHO) 8(d,2H,H₂, J=7Hz) 7.75(d,2H,H₃, J=7Hz) 7.6-7.5(m, 1H, H₄) 7.46-7.45(m,3H,H₃,H₄) 6.82(d,2H,H₂, J=9Hz) 4.51(t,2H,CH₂O, J=6Hz) 3.79(t,2H,NCH₂CH₂, J=6Hz) 3.55(q,2H,NCH₂CH₃, J=7Hz) 1.25(t,3H,CH₃, J=7Hz)

δ_{C} (CDCl₃): 190.5(CHO) 166.9 (CO) 152.7(C1') 133.7 (C1) 125.9 (C4) 132.7;130.0;128.9;111.4 (CH) 62.2 (CH₂O) 49.6(NCH₂CH₂) 46.0(NCH₂CH₃) 12.5(CH₃)

5.4. Synthèse des Formes ouvertes protonées

5.4.1. Iodure de 1'-*trans*-1-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''-diméthylaminophényl]éthényl}-benzothiazolinium (C2)



Dans un bicol, 1.8g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylbenzothiazolinium (5.6 mmol) et 0.83 g de 4-diméthylaminobenzaldéhyde (5.6 mmol) sont dissous dans 20 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, une solution composée de 567mg de *N*-méthylmorpholine (5.6 mmol) dans 10 ml d'éthanol absolu est

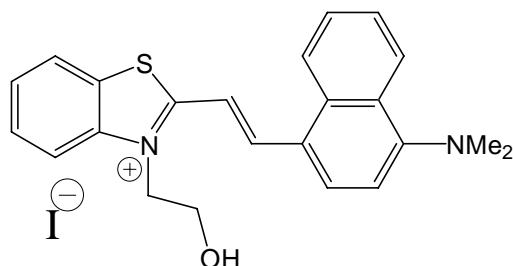
ajoutée très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 98% (5.5 mmol, 2.5 g). Solide pourpre. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 526 (56 200)

δ_{H} (DMSO): 8.27 (d,1H,H₄, J=8Hz) 8.09 (d,1H,H₇, J=8Hz) 8.01(d,1H,H _{α} , J=15Hz) 7.84(d,2H,H₂, J=9Hz) 7.74-7.65(m,2H,H₅H₆, J=9Hz) 7.59(d,1H,H _{β} , J=15Hz) 6.76(d,2H,H₃, J=9Hz) 5.14(l,1H,OH) 4.89(l,2H,N⁺CH₂) 3.88(l,2H,CH₂OH) 3.06(t,3H,CH₃, J=7Hz)

δ_{C} (DMSO): 171.1 153.3 141.5 126.9 121.3 (Carbones quaternaires), 149.7 132.7 128.6 127.3 123.7 116.3 111.8 106.6 (CH) 59.0(CH₂N⁺) 50.6(CH₂OH) 48.6(2 x CH₃)

5.4.2. Iodure de 1'-*trans*-1-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''-diméthylaminonaphtyl]éthényl}-benzothiazolinium (C10)



Dans un bicol, 1.0 g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylbenzothiazolinium (3.11 mmol) et 0.62 g de 4-diméthylaminonaphtaldéhyde (3.11 mmol) sont dissous dans 20 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, une solution composée de 314 mg de *N*-méthylmorpholine (3.11 mmol) dans 10 ml d'éthanol absolu est ajoutée très lentement (sur

Partie Expérimentale

une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

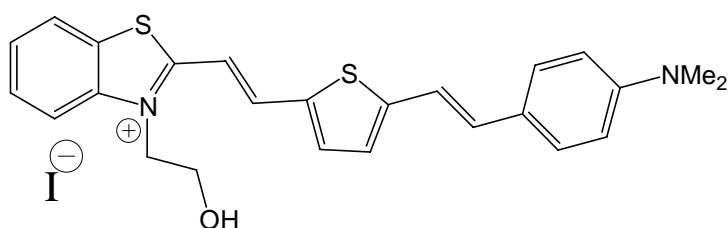
Rendement : 90% (2.8 mmol, 1.454 g). solide pourpre F: 259-260°C. UV λ (EtOH) nm (ϵ): 216 (46699), 337 (6703), 517 (22944).

δ_{H} (DMSO): 8.84 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H2'), 8.51 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H4), 8.41 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H7), 8.40 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H6''), 8.26 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H3''), 8.21 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H5''), 8.00 (1H, d, $J=15.4$ Hz, H1'), 7.85 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H5), 7.79 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H8''), 7.72 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H6), 7.62 (1H, t, $J=8.2$ Hz, H7''), 7.20 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H2''), 5.20 (1H, t, $J=6.0$ Hz, OH), 5.04 (2H, m, CH₂OH), 3.94 (2H, m, CH₂N⁺).

δ_{C} (DMSO): 172.2, 155.6, 141.6, 132.9, 127.7, 126.5, 123.1 (Carbones quaternaires), 144.4, 129.1, 128.0, 127.7, 125.5, 125.3, 124.0, 123.6, 116.8, 112.9, 112.3 (CH), 59.1 (CH₂OH), 51.1 (CH₂N⁺), 44.3 (2 x CH₃).

EI-MS m/z (%) 374 (M⁺, 17), 224 (100), 209 (57), 152 (38), 128. (40). FAB-MS (m/z) 375 [M+H]⁺.

5.4.3. Iodure de 1'-trans-3-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[(5-trans-4-diméthylaminostyryl)-2-thienyl]-éthényl}-benzothiazolinium (C16)



Dans un bicol, 171mg de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylbenzothiazolinium (0.53 mmol) et 137mg de *trans*-5-(4'-diméthylaminostyryl)-2-thiophène carboxaldéhyde (0.53 mmol) sont dissous dans 10 ml d'éthanol absolu

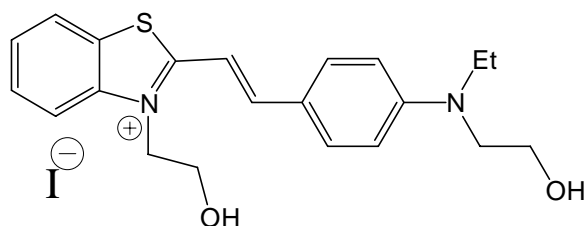
et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, une solution composée de 113mg de *N*-méthylmorpholine (0.53 mmol) dans 5 ml d'éthanol absolu est additionnée très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 84% (249 mg ; 0.44 mmol) . solide noir/vert

δ_{H} (DMSO): 8.38(d,1H,H₄, $J=9$ Hz) 8.37(d,1H,H $_{\alpha}$, $J=15$ Hz) 8.20(d,1H,H₇, $J=9$ Hz) 7.83-7.70(m,2H,H₅H₆) 7.81(d,1H,H $_{\alpha}$, $J=15$ Hz) 7.49(d,2H,H_{2'}, $J=9$ Hz) 7.47(d,1H,H_{3'}, $J=4$ Hz) 7.29(d,1H,H $_{\beta}$, $J=16$ Hz) 7.28(d,1H,H_{4'}, $J=4$ Hz) 7.10(d,1H,H $_{\beta}$, $J=16$ Hz) 6.71(d,2H,H_{3''}, $J=9$ Hz) 5.23(t,1H,OH, $J=6$ Hz) 4.93(t,2H,CH₂OH) 3.89(q,2H,NCH₂) 2.96(s,6H,NCH₃)

δ_{C} (DMSO):

5.4.4. Iodure de 1'-trans-3-(2-hydroxyéthyl)-2-{2'-[4''-(N'-(2-hydroxyéthyl)-N'-éthylamino)phényl]éthényl}-benzothiazolinium (C3)



Dans un bicol, 2.31g de iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2-méthylbenzothiazolinium (7.21 mmol) et 1.393 g de *N*-(2-hydroxyéthyl)-*N*-éthyl-4-aminobenzaldéhyde (7.21 mmol) sont dissous dans 20 ml d'éthanol absolu et placé sous atmosphère inerte. Une fois le milieu au reflux, une

Partie Expérimentale

solution composée de 720 mg de *N*-méthylmorpholine (7.21 mmol) dans 10 ml d'éthanol absolu est additionnée très lentement (sur une heure) à l'aide d'une ampoule à addition. Le chauffage est maintenu pendant 8 heures, puis après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif, puis purifié par chromatographie flash (SiO₂, CH₂Cl₂/CH₃OH).

Rendement : 84% (6.07 mmol, 3.013 g). solide pourpre

δ_H (DMSO): 8.29 (d,1H,H₄, *J*=8Hz) 8.10(d,1H,H₇, *J*=8Hz) 8.03 (d,1H,H_α, *J*=15Hz)

7.84(d,2H,H₂, *J*=9Hz) 7.78-7.7(m,2H,H₅H₆, *J*=9Hz) 1 7.59(d,1H,H_β, *J*=15Hz)

6.84(d,2H,H₃, *J*=9Hz) 5.10(t,1H,OH) 4.89(q,2H,N⁺CH₂) 3.88(q,2H,CH₂OH) 3.58-

3.52(m,6H, N(CH₂)₂,CH₂CH₃) 1.14(t,3H,CH₃, *J*=7Hz)

δ_C (DMSO): 171.8,151.9 ;141.6 ;126.8 ;121.1 (carbones quaternaires) ;149.7 133.0 128.6

127.2 123.7 116.2 111.7 106.3 (CH) 63.4 ; 58.4; 52.0 ; 50.5 ; 45.2 ; 42.5 (CH₂) 12.0(CH₃)

RESUME

La plupart des composés organiques photochromiques sont connus pour présenter deux états stables dont les propriétés physico-chimiques sont très différentes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à une nouvelle famille de photochromes : les benzazolo-oxazolidines. En effet, « la forme colorée » de ces composés possède toutes les caractéristiques (longueur de conjugaison importante, bande à transfert de charge,...) pour en faire un chromophore actif en Optique Non-Linéaire (ONL) quadratique (χ^2) à l'opposé de l'état initial.

L'objectif de cette étude consiste donc à incorporer ces chromophores en forme « incolore » dans une matrice polymère, puis orienter ces derniers par l'application d'un champ électrique statique (« poling ») et ainsi briser l'isotropie du milieu. Enfin une dernière étape consiste à structurer le matériau en photo-génération, par passage de la forme incolore à la forme colorée, des zones très actives en ONL.

Afin d'apprécier l'activité de ces chromophores en ONL, nous nous sommes dans un premier temps attachés à déterminer la valeur de l'hyperpolarisabilité quadratique de la plupart d'entre eux par diffusion Hyper-Rayleigh (HRS) et ainsi il nous a été possible d'établir quelques relations structure/activité.

Enfin, les chromophores les plus actifs ont été dispersés au sein d'une matrice en PMMA lors d'essais prospectifs afin de mettre en avant le potentiel de nos chromophores.

ABSTRACT

The most of the photochromic organic compounds are known to present two stable states of which physical and/or chemical properties are very different. We are especially interested of a new family of photochromic compounds particularly the benzazolo-oxazolidines.

In fact, the « colored form » of these composites have all characteristics (important conjugation length, charge transfert band,...) in order to do an active chromophore in nonlinear optic squared to the opposit of the initial state.

The purpose of this study will be to incorporate the chromophore into a polymer matrix, then orienting them under an electrostatic field to break environment's isotropy. Lastly, the final step consists to structure the material by photogenerating some active zones in NLO by transformation from the initial state to the colored state.

So to estimate the activity of this new NLO chromophores, we have, in first time, determined their squared hyperpolarisability by Hyper Raleigh Scattering and this we have shown some relationship structure/activity.

Lastly, the most active of the chromophores was dispersed into a PMMA matrix during the prospective essays in the purpose to show their potential.