

N° d'ordre : 3938



# THÈSE

PRÉSENTÉE À

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

**Par Guillaume SEVEZ**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPÉCIALITÉ : Chimie Organique

**Conception, synthèse et étude de nouveaux switches multimodulables**

Directeur de recherche : Pr Jean-Luc POZZO

Soutenue le : 18 Décembre 2009

Devant la commission d'examen formée de :

<b>Mme DELBAERE, Stéphanie</b>	Maître de Conférence, Université Lille 2	Examineur
<b>M. GRELIER, Stéphane</b>	Professeur, Université Bordeaux 1	Président
<b>Mme MATHONNIÈRE, Corine</b>	Maître de Conférence, Université Bordeaux 1	Examineur
<b>M. NAKATANI, Keitaro</b>	Professeur, ENS de Cachan	Rapporteur
<b>M. POZZO, Jean-Luc</b>	Professeur, Université Bordeaux 1	Directeur
<b>M. YU, Pei</b>	Chargé de Recherche, Université Paris Sud	Rapporteur



*« Je n'ai pas échoué. J'ai simplement trouvé 10 000 solutions qui ne fonctionnent pas. »*

Thomas Edison



# REMERCIEMENTS

Cette thèse est l'achèvement de trois années de travail réalisées sous la direction du Professeur Jean-Luc Pozzo à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université Bordeaux 1 (UMR CNRS 5255) au sein du groupe Nanostructures Organiques (NEO). Je remercie monsieur Philippe Garrigues, directeur de l'ISM, de m'avoir accueilli au sein de l'institut ainsi que le Ministère de la Recherche pour le financement de cette thèse (bourse MENRT).

Je tiens à remercier tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et pour la pertinence de leurs questions et remarques :

Messieurs Keitaro Nakatani, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Cachan, et Pei Yu, chargé de recherche à l'Université Paris Sud d'Orsay, pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger ce manuscrit et d'en être les rapporteurs.

Madame Corine Mathonière, maître de conférence à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, que j'ai eu plaisir à avoir comme enseignante et qui faisait déjà partie de mon jury en Master 2.

Monsieur Stéphane Grelier, Professeur à l'Université Bordeaux 1, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. J'ai eu l'occasion de le côtoyer lorsque nous faisons partie de la même équipe pédagogique et j'ai pu profiter de ses précieux conseils qui m'ont beaucoup servis au cours de mon monitorat.

Madame Stéphanie Delbaere, maître de conférence à l'Université de Lille 2 qui a examiné avec soin ce manuscrit et je la remercie pour toutes ses remarques constructives.

Je remercie tout spécialement Jean-Luc Pozzo (dit « Le chef »), Professeur à l'Université Bordeaux 1, pour ces cinq années de collaboration qui ont commencé lors d'un stage de Licence sur les diaryléthènes suivi de stages en Master 1 et 2. Il m'a fait découvrir le monde des photochromes organiques et plus généralement celui des interrupteurs moléculaires et de la photochimie. Il m'a aussi permis d'assister à de nombreux congrès internationaux en France et en Europe ("Brugge" en Belgique, Metz, Brest, Saissac, Göteborg ou plus récemment Tolède) avant même que ne commence cette thèse ce qui m'a donné l'occasion de rencontrer la communauté des photochimistes Français et étrangers. Enfin, il m'a laissé une grande autonomie et une liberté de choix dans les molécules cibles à préparer tout en me conseillant sur les synthèses récalcitrantes. Merci pour m'avoir fait confiance tout au long de ces cinq années.

Une partie des résultats obtenus au cours de cette thèse est issue d'une collaboration avec Stéphanie Delbaere et Gaston Vermeersch du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de l'Université de Lille 2. Je remercie très sincèrement Stéphanie et Gaston pour leur accueil lors des deux semaines passées dans leur laboratoire. Merci à Stéphanie, qui est à l'origine des études par RMN, pour son dynamisme, son énergie débordante et sa sympathie. Merci à Gaston, qui a suivi l'avancement des études RMN, pour m'avoir fait découvrir quelques restaurants lillois et belges qui valaient vraiment le détour.

Ces trois années de thèse ont aussi été l'occasion de m'initier à l'enseignement dans le cadre du Monitorat. Je remercie l'Université Bordeaux 1 et le Centre d'Initiation à l'Enseignement Supérieur (CIES Aquitaine Outre-mer) qui ont financé ce monitorat, Étienne Duguet, Professeur à l'Université Bordeaux 1 et responsable des moniteurs de l'UFR de Chimie, tous les moniteurs de l'UFR de Chimie ainsi que Claude Antoniazzi et les équipes pédagogiques auxquelles j'ai participé.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres actuels ou anciens du groupe NEO qui contribuent à l'ambiance particulière qui règne au sein du laboratoire :

Dario Bassani pour ses qualités tant humaines que scientifiques qui est toujours prêt à conseiller les étudiants, quelque soit leur niveau. Nathan McClenaghan et Jean-Pierre Desvergne pour leurs encouragements, leurs remarques et idées lors des différents séminaires de groupe.

Brigitte Bibal toujours souriante et sympathique : je la remercie pour ses encouragements, son aide et ses conseils très précieux qui m'ont beaucoup servis au cours du monitorat. Je l'ai toujours considérée comme ma tutrice pédagogique, sa grande disponibilité et ses qualités d'enseignante m'ont été très utiles pour la préparation des Travaux Dirigés et des TP, surtout la première année. Encore merci pour tout.

Jean-Marc Vincent, le chef fort sympathique du groupe NEO, grand amateur de calembours et contrepèteries, contributeur de la bonne ambiance régnant dans le groupe. Je le remercie pour ses encouragements, sa bonne humeur et pour les différents événements organisés au sein du groupe (« Néo-saucissonnade », repas « Nano-beaujo », etc).

André Del-Guerzo pour son aide lors de ma première année de monitorat et pour ses nombreux conseils ainsi que ses nombreuses remarques pertinentes lors des séminaires de groupe.

Pascale Godard, technicienne Classe Exceptionnelle et ACMO principal de l'ISM, élément « multi-tâche » du laboratoire, que j'ai pris plaisir à embêter et taquiner. Elle est de ces personnes qui contribuent fortement au bon fonctionnement du laboratoire et elle est toujours prête pour une commande de dernière minute, pour les dépannages divers ou pour faire régner l'ordre (propreté et rangement...) au sein du laboratoire. Je la remercie pour sa grande disponibilité et sa gentillesse.

Marie-Hélène Lescure pour sa grande disponibilité, sa sympathie et qui a pris plaisir à détruire à coup d'impact électronique (analyse GC-MS) les molécules durement synthétisées. Guillaume Raffy qui m'a dépanné pour certaines analyses UV-Visible ou de fluorescence lorsque les spectrophotomètres avaient quelques faiblesses. Merci à eux deux.

Je remercie également Dominique Lastécouères, Clotilde Davies et Henri Bouas-Laurent qui est toujours prêt à transmettre sa passion pour la chimie.

Bien évidemment, le groupe NEO ne serait rien sans ses "non permanents" thésards, post-docs ou stagiaires, éléments indispensables à l'avancé des travaux de recherche. Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement mes trois colocataires de bureau :

Aurélie Lavie-Cambot et Martine Cantuel, deux personnes que j'apprécie beaucoup. Je les remercie pour leurs gentilleses, leurs soutiens et encouragements qui ont été très appréciables dans la dernière ligne droite. Martine, qui est la référence en terme de photophysique et qui a toujours été disponible en cas de besoin. Aurélie, la « photo-éjecteuse » de calcium, qui par sa vitalité pour ne pas dire son petit « brin de folie » anime aussi bien le laboratoire que le bureau. Un grand merci à vous deux. Je n'oublie pas Chu Cheng-Che, le « biker-chimiste » avec qui j'ai partagé le stress lors de la dernière ligne droite de la thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi aux autres thésards et post-docs du groupe : Artur Motreff, Ren-Way, Debdas, Christian Schäfer, Sylvain Koeller, Carlo Giansante, Guillaume Vives sans oublier les anciens comme Yoann, David, Mounir, Henry, Éric, Christophe, les Polyrise (Vincent, Fabien et Mélanie), Alex, Cécile ou encore les petits nouveaux : Lydie, Coralie, Aurélien et les internationaux Chih Kai et Min Tzu.

J'ai aussi une pensée pour tous les anciens du Master Chimie Moléculaire et Supramoléculaire millésime 2005-2006 et plus particulièrement pour Chrystèle Margottin.

Enfin, je ne peux terminer sans adresser mes plus vifs remerciements aux deux personnes avec qui j'ai partagé le « labo du fond » à savoir Laura Jonusauskaite, doctorante à ce jour, et Damien Jardel, technicien... au CNRS !, qui m'ont toujours supporté (dans tous les sens du terme...), soutenu et encouragé. Nous avons partagé nos échecs de synthèse (assez nombreux dois-je dire...) mais aussi nos succès (un peu moins nombreux), le tout rythmé par de nombreux fou-rires. Merci à Laura pour nos nombreuses discussions scientifiques sur la chimie, la physique ou sur les synthèses sans oublier toutes nos discussions d'ordre philosophique. Merci pour tout et bon courage pour la suite. Merci à Damien, grand amateur de HPLC, pour nos délires venus d'ailleurs, nos nombreuses discussions sur les problèmes de synthèse et j'espère qu'il n'oubliera jamais que « le pentane, c'est magique » ou encore « tu as essayé avec de l'éther ? ». Merci encore à eux deux.

Enfin, mes dernières pensées iront à ma famille que j'ai laissée à l'écart de cette thèse et qui s'est toujours demandée ce que j'ai bien pu faire pendant ces trois ans...







# Table des matières

<b>Abréviations, sigles et unités.....</b>	<b>17</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre 1 : Introduction aux systèmes moléculaires multi-états.....</b>	<b>27</b>
1. Les systèmes multi-états.....	29
1.1. Généralités.....	29
1.2. Les molécules multimodulables.....	31
1.2.1. Les photochromes organiques : présentation.....	31
1.2.2. Les diaryléthènes.....	32
1.2.3. Le photochromisme issu d'une réaction d'électrocyclisation.....	38
1.2.3.1. Les fulgides.....	38
1.2.3.2. Les dihydroindolizines.....	39
1.2.3.3. Les quinones et leurs dérivés.....	40
1.2.4. Les composés spirohétérocycliques et leurs dérivés.....	41
2. Les systèmes moléculaires multi-états : état de l'art.....	47
2.1. Avant propos.....	47
2.2. De l'intérêt de la conjugaison.....	47
2.3. Exemples de composés biphotochromiques de type AB.....	49
2.3.1. Les systèmes multi-états contrôlés par la lumière.....	49
2.3.2. Les systèmes multi-états contrôlés photochimiquement et chimiquement.....	54
2.3.3. Autres systèmes multi-états.....	61
3. Bilan.....	63
<b>Chapitre 2 : Les systèmes multi-états à base de dithiényléthènes couplés à une unité indolino[2,1-b]oxazolidine.....</b>	<b>71</b>
1. Les indolino[2,1-b]oxazolidines : molécules photo, acido et électrochromes.....	73
1.1. Présentation.....	73
1.2. Exemples de composés à base d'indolino[2,1-b]oxazolidine.....	76
1.2.1. Les composés aryléthényl-indolino[2,1-b]oxazolidines.....	76
1.2.2. Molécules dérivées des oxazolidines : les indolino[2,1-b][1,3]oxazines.....	83

1.3. Optique Non Linéaire et oxazolidines.....	85
1.3.1. Présentation de l'Optique Non Linéaire.....	85
1.3.2. Photochromisme et ONL : les indolino[2,1-b]oxazolidines.....	87
2. Conception d'une nouvelle famille de molécules biphotochromes.....	89
2.1. Choix des molécules photochromes.....	89
2.2. Objectifs de l'étude.....	90
<b>Chapitre 3 : Méthodes de synthèse de nouveaux composés biphotochromes à base de dithiényléthènes et d'indolino[2,1-b]oxazolidines.....</b>	<b>97</b>
1. Stratégie de synthèse des dithiényléthènes.....	99
1.1. Les molécules cibles : analyse rétrosynthétique.....	99
1.1.1. Biphotochromes : une synthèse convergente.....	99
1.1.2. Les dithiényléthènes : une synthèse « versatile ».....	102
1.1.3. La dissymétrisation des dithiényléthènes.....	104
1.1.3.1. La dissymétrisation à partir d'un dithiényléthène symétrique.....	105
1.1.3.2. La dissymétrisation dès le départ.....	110
1.2. Synthèse des dithiényléthènes dissymétriques.....	111
1.2.1. Préparation des aldéhydes.....	111
1.2.2. La préparation des dérivés thiophéniques.....	115
1.2.2.1. Synthèse des thiophènes communs.....	115
1.2.2.2. Fonctionnalisation des thiophènes.....	117
1.2.2.3. Préparation des perfluorocyclopentènes monosubstitués.....	120
1.2.3. Préparation des dithiényléthènes dissymétriques.....	122
1.2.3.1. Synthèse à partir des perfluorocyclopentènes monosubstitués.....	122
1.2.3.2. Synthèse à partir du dithiényléthène dialdéhyde.....	125
2. Synthèse des dérivés des oxazolidines.....	127
2.1. Le point de départ : la synthèse des indolénines.....	128
2.2. Préparation des sels d'indoléninium.....	132
3. Réaction de couplage des oxazolidines et des dithiényléthènes : synthèse des biphotochromes.....	133
3.1. La réaction en milieu basique.....	133
3.2. La réaction en milieu acide.....	142
3.3. La réaction de Wittig.....	143
3.4. La réaction en milieu neutre protique.....	145
3.4.1. Préparation des oxazolidines.....	146

3.4.2. Couplage des oxazolidines et des dithiényléthènes.....	147
3.5. Bilan des méthodes de synthèses.....	150
<b>Chapitre 4 : Étude des propriétés d'optique linéaire des biphotochromes et caractérisation par RMN.....</b>	<b>159</b>
1. Étude du biphotochrome modèle.....	161
1.1. Méthodes de caractérisation.....	161
1.1.1. La spectroscopie d'absorption électronique.....	161
1.1.2. La spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire.....	162
1.2. Système photo/acidomodulable : étude dans l'acétonitrile.....	163
1.2.1. Étude des entités photo et acidochromes.....	163
1.2.1.1. Le photochromisme du dithiényléthène 1.....	163
1.2.1.2. Photo/acidochromisme de l'oxazolidine 46.....	165
1.2.2. Étude des états du biphotochrome modèle.....	167
1.2.3. L'isomérisation de la double liaison.....	181
1.3. Système tout photon.....	193
1.3.1. Étude dans le chlorobenzène.....	193
1.3.2. Autres solvants.....	204
1.4. Les propriétés d'émission du biphotochrome.....	207
2. Étude des autres biphotochromes.....	209
2.1. Avant propos.....	209
2.2. Les états trans des biphotochromes.....	213
2.3. L'isomérisation de la double liaison.....	222
2.3.1. Étude du biphotochrome B.....	222
2.3.2. Étude du biphotochrome D.....	226
3. Premier essai en matrice polymère.....	228
3.1. Préparation des films polymères.....	229
3.2. Étude des propriétés d'optique linéaire.....	229
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>239</b>
<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>245</b>
1. Remarques générales.....	247
1.1. Solvants et matières premières.....	247
1.2. Méthodes de purification.....	247

1.2.1. Chromatographie sur couche mince.....	247
1.2.2. Chromatographie sur colonne.....	248
1.2.3. Distillation sous vide ou à pression réduite.....	248
1.3. Caractérisation des molécules.....	248
1.3.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	248
1.3.2. Spectrométrie de masse.....	249
1.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible et de fluorescence.....	249
1.4. Système d'irradiation.....	250
1.5. Spin coating.....	250
2. Synthèses des différentes molécules.....	251
2.1. Synthèse des dérivés thiophéniques.....	251
2.2. Synthèse des indolino[2,1-b]oxazolidines.....	262
2.3. Synthèse des dithiényléthènes.....	268
2.4. Synthèse des biphotochromes.....	282







## Abréviations, sigles et unités

### Solvants et réactifs :

EtOH	Éthanol
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Triméthylsilane
DIPEA	Diisopropyléthylamine
DMAP	Diméthylaminopyridine
NEt <sub>3</sub>	Triéthylamine
NH <sub>3</sub>	Ammoniaque
APTS	Acide para-toluènesulfonique
BuLi	Butyllithium
TFA	Acide trifluoroacétique
PPh <sub>3</sub>	Triphénylphosphine
KOH	Hydroxyde de potassium
MgSO <sub>4</sub>	Sulfate de magnésium
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfate de sodium
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonate de potassium
NaCl	Chlorure de sodium

### Techniques de caractérisation :

RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
UV-Visible	Ultraviolet-Visible

### Unités :

Hz	Hertz
MHz	Méga Hertz
nm	Nanomètre
ppm	Partie par million

min	Minute
°C	Degré Celsius
kJ	Kilo joule
L	Litre
mL	Millilitre
mmol	Millimole
g	Gramme
u.a.	Unité arbitraire

### **Résonance Magnétique Nucléaire :**

COSY	COrrrelation SpectroscopY
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement SpectroscopY
DEPT	Distortionless Enhancement of Polarization Transfer
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
s	Singulet
d	Doublet
dd	Doublet dédoublé
t	Triplet
q	Quadruplet
m	Multiplet

### **Autres :**

PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
E <sub>T</sub>	Énergie de l'état triplet
T.A.	Température ambiante
Rdt	Rendement
$\lambda$	Longueur d'onde





## **Introduction générale**



Les ordinateurs, les téléphones portables et d'une façon générale les appareils électroniques occupent une part de plus en plus importante dans notre vie de tous les jours. L'électronique est omniprésente et de nouveaux besoins se font sentir tant au niveau des télécommunications, des technologies de l'information ou des ordinateurs : la vitesse de transmission des informations ou la capacité de stockage ne cessent d'augmenter. Ainsi, les circuits, les puces électroniques ou les supports de stockage de données doivent être toujours plus performants. Cette course à la performance nécessite la miniaturisation des composants électroniques. Cette miniaturisation, actuellement réalisée par une approche « top-down » est sujette à des limitations intrinsèques pour des dimensions inférieures à 65 nanomètres. Le coût de fabrication inversement proportionnel à la taille des composants et la nécessité d'incorporer des circuits toujours plus puissants dans des objets de plus en plus petits impliquent le développement de nouveaux procédés permettant d'accroître cette miniaturisation. Plusieurs solutions sont proposées pour remédier à ce problème : l'une d'entre elles consiste à remplacer ces composants électroniques par des objets de taille nanométrique capables de mimer leurs comportements et dont la fabrication à grande échelle en diminuerait le coût. Ces composants peuvent être avantageusement remplacés par des molécules organiques, et plus particulièrement des photochromes organiques qui apparaissent comme des candidats idéaux. L'utilisation de molécules permet d'envisager la fabrication de systèmes moléculaires par une approche de type « bottom-up », dont les propriétés peuvent être modifiées à souhait.

L'objectif de cette thèse est de concevoir des systèmes moléculaires multi-états à base de composés photochromes qui répondent sélectivement à la lumière. L'association de deux entités photochromes au sein d'une même molécule permet le développement d'une nouvelle famille de composés multimodulables dont la préparation nécessite la mise au point de nouvelles voies de synthèse. Ainsi, nous souhaitons montrer la faisabilité en solution d'un système multi-états incorporé au sein d'une même molécule.

Dans le premier chapitre, les systèmes moléculaires multi-états seront présentés et nous verrons l'intérêt d'utiliser des molécules photochromes pour la conception de systèmes multimodulables. À partir des exemples reportés dans la littérature, nous verrons quelles sont les conditions nécessaires pour la conception de systèmes efficaces.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des photochromes que nous avons sélectionnés pour concevoir cette nouvelle famille de composés multi-états.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons aux différentes stratégies de synthèse mises en œuvre pour la préparation des molécules cibles.

Enfin, dans le quatrième chapitre nous étudierons les propriétés d'optique linéaire de ces molécules en solution et dans une matrice polymère, et l'existence des différents états sera mise en évidence par spectrométrie de RMN et spectroscopie d'absorption électronique.







# **Chapitre 1 : Introduction aux systèmes moléculaires multi-états**



## **1. Les systèmes multi-états**

### **1.1. Généralités**

Les systèmes multi-états sont des systèmes qui sous l'action d'un ou de plusieurs stimuli extérieurs (systèmes multimodulables) donnent naissance à plusieurs états dont les énergies et les propriétés physico-chimiques sont différentes. Les modifications de la structure et de la répartition électronique d'un état à l'autre se traduisent entre autre par une différence au niveau des spectres d'absorption électronique et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'interconversion d'une forme à l'autre est réversible et dans la majorité des systèmes elle n'est pas induite par une variation de température (stabilité thermique). Le plus simple de ces systèmes ne contient que deux états (système bistable) auxquels il est possible de fixer arbitrairement la valeur 0 ou 1 permettant ainsi de faire du codage binaire.

Tous les appareils à base d'électronique, de l'ordinateur au téléphone portable en passant par le four à micro-ondes, fonctionnent grâce au codage binaire. Leur intelligence repose sur une succession de bit 0 ou 1, deux simples états qui permettent de réaliser des choses aussi complexes que de faire un voler un avion. Or les composants électroniques actuellement utilisés sont à base de silicium et atteignent leur limite physique de miniaturisation. En effet, en dessous d'une certaine taille, le passage du silicium de l'état de matériau (silicium cristallin) à l'état atomique s'accompagne de la perte des propriétés semi-conductrices observées dans le matériau due à la disparition de la structure de bandes du silicium<sup>1</sup>. De plus, le coût de fabrication de ces composants électroniques est inversement proportionnel à leurs tailles car il nécessite la construction de nouvelles lignes de fabrication à chaque génération de puces électroniques<sup>2</sup>. L'intérêt de concevoir des systèmes multi-états réside dans la nécessité d'obtenir des systèmes aussi complexes que des portes logiques à plusieurs entrées ou « inputs » (systèmes multimodulables) dont la combinaison donne lieu à différents types de sorties ou « outputs » qui conduit à une action prédéfinie, le tout réuni dans un même objet. L'association de ces objets et leurs interactions ouvrent la porte à de nouvelles applications qui révolutionneront le monde de demain.

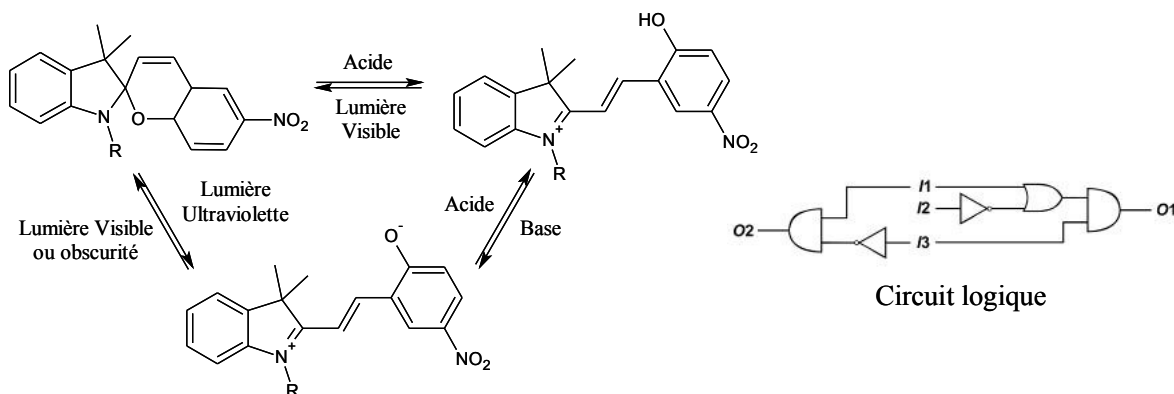
Les principales applications des systèmes multi-états concernent l'électronique moléculaire<sup>3</sup>, l'optoélectronique<sup>4,5</sup>, la fabrication de machines moléculaires<sup>6</sup> ainsi que l'optique et notamment la modification des propriétés des verres (ophtamologie, pare-brise d'automobiles) dans le cas des systèmes non stables thermiquement. D'autres applications peuvent être

envisagées dans le domaine biomédical. Le principal défi à relever concerne la communication entre ces systèmes multi-états qui est indispensable à la construction de systèmes aussi complexes que des ordinateurs moléculaires. En effet, pour réaliser des opérations complexes, ces objets doivent communiquer et interagir entre eux. On le voit bien, les systèmes multi-états multimodulables sont d'une grande importance dans la vie de tous les jours au vu des nombreuses publications scientifiques dans ce domaine et de part leurs applications potentielles. Les groupes de recherches se doivent de comprendre les relations entre la structure de ces systèmes et leurs propriétés dans le but de développer des objets répondant aux attentes de tout un chacun. La conception de nouveaux systèmes multi-états doit répondre à plusieurs exigences pour qu'ils soient réellement utilisables :

- Ils doivent être stables thermiquement : l'élévation ou la variation de la température ne doit pas engendrer de dégradation ou de réactions parasites qui détruiraient le système.
- Ils doivent être résistants à la fatigue pour prolonger leurs durées de vie et les interconversions répétées entre les différents états ne doivent pas altérer les propriétés du système.
- Ils doivent être rapides : le passage d'un état à l'autre doit se faire rapidement, ce manque de rapidité limiterait leur utilisation en électronique moléculaire.
- Ils doivent fonctionner à l'échelle nanométrique pour répondre aux besoins de miniaturisation des composants électroniques.
- Ils doivent fonctionner à l'état solide ou en milieu rigide (dopage de polymère ou film).

Pour pallier les problèmes de miniaturisation et pour répondre aux attentes des industriels de l'électronique, il est nécessaire de concevoir des objets de taille nanométrique capables de mimer le comportement des composants électroniques actuels et qui ont des propriétés analogues aux transistors (qui sont les composants de base pour l'élaboration d'appareils électroniques), diodes, conducteurs et autres composants clés des microcircuits d'aujourd'hui. Pour répondre à cette problématique, il est tout naturel de penser aux molécules organiques dont les possibilités de variation de la structure sont infinies. En effet, les molécules sont de tailles nanométriques, elles ont un temps de réponse à un stimulus extérieur très court et il est possible de faire varier leurs propriétés en modifiant leur squelette. Parmi ces molécules multimodulables, nous nous intéressons plus particulièrement aux molécules stimulables par la lumière (photochromes), les électrons (électrochromes) ou la variation du pH (acidochromes). La figure 1 montre un exemple de molécules sensibles à la fois à la lumière

et à l'acidité développées par Francisco Raymo<sup>7</sup>, ainsi que le circuit logique équivalent. Cette molécule à trois états réversibles constitue un des nombreux exemples de portes logiques moléculaires<sup>3,8</sup>.



**Figure 1 :** Exemple de molécules multi-états et son circuit logique équivalent. I<sub>1</sub>, I<sub>2</sub>, I<sub>3</sub> représentent les trois « inputs » et O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub>, les « outputs » correspondants.

## 1.2. Les molécules multimodulables

Il existe de nombreuses familles de molécules multimodulables contenant au moins deux états réversibles, les plus étudiées étant les photochromes organiques.

### 1.2.1. Les photochromes organiques : présentation

Certaines molécules incolores ou faiblement colorées présentent la propriété de pouvoir se colorer de façon réversible sous irradiation lumineuse : ces molécules sont appelées photochromes organiques<sup>9</sup>. Le photochromisme peut se définir comme une transformation réversible d'une espèce chimique simple entre deux états A et B dont les spectres d'absorption sont sensiblement différents, cette transformation étant dans un sens au moins induite par un rayonnement électromagnétique<sup>10</sup>. L'état A est transformé sous irradiation lumineuse généralement dans le domaine de l'ultraviolet en un isomère B de plus haute énergie qui possède au moins une bande d'absorption à des longueurs d'onde supérieures à celles de l'état A (Figure 2). Les isomères A et B diffèrent non seulement par leurs spectres d'absorption mais aussi par leurs propriétés physico-chimiques (indice de réfraction, constante diélectrique, conductivité, etc.) et le passage de l'un à l'autre s'accompagne souvent d'une modification de la géométrie du système et de la distribution électronique. Cette modification structurelle peut être mise à profit pour la fabrication d'appareils mécaniques moléculaires<sup>11</sup>.

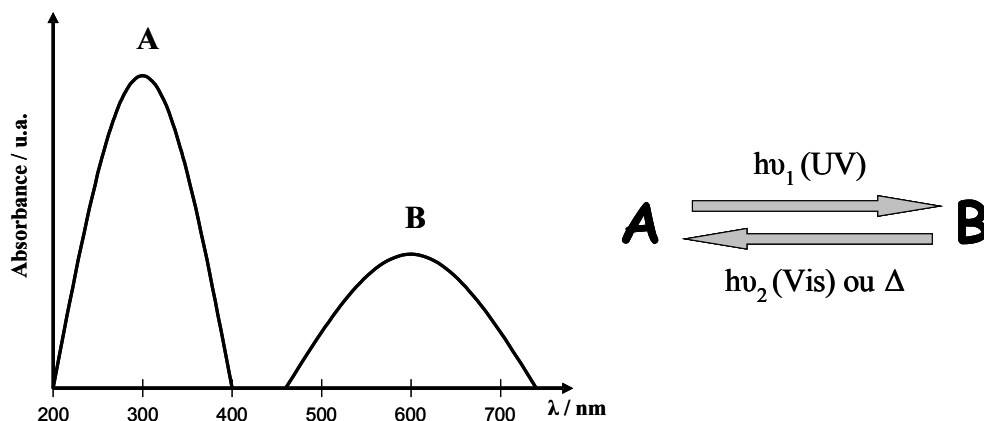


Figure 2 : Spectres d'absorption issus de la transformation photochromique

La réaction inverse  $B \rightarrow A$  peut être induite thermiquement dans le cas du photochromisme de type T ou photochimiquement pour le photochromisme de type P.

Il est important de noter que contrairement à la photochimie le photochromisme est un processus réversible mettant en jeu des réactions unimoléculaires. Les premiers exemples de phénomènes de photochromisme ont été reportés par Fritzsche<sup>12</sup> en 1867. C'est Hirshberg<sup>13</sup> qui, en 1950, a suggéré le terme de « photochromisme » à la suite de ses travaux sur les dérivés de la bianthrone.

### 1.2.2. Les diaryléthènes

D'une façon générale, les diaryléthènes sont des molécules constituées de deux cycles aromatiques reliés entre eux par une double liaison. Ces molécules incolores de type stilbène sont connues pour subir une réaction de photocyclisation sous irradiation lumineuse conduisant à la formation d'un dihydrophénanthrène<sup>14</sup> coloré (figure 3).

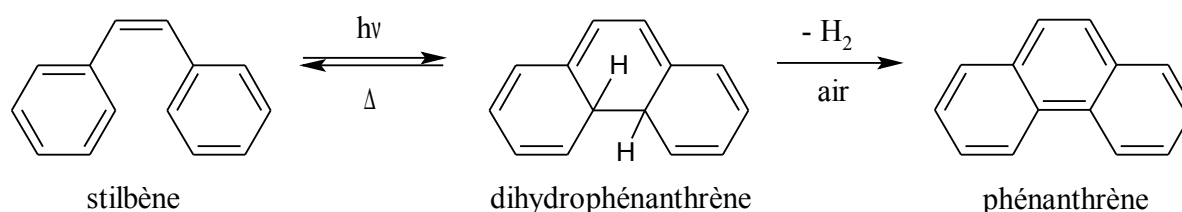
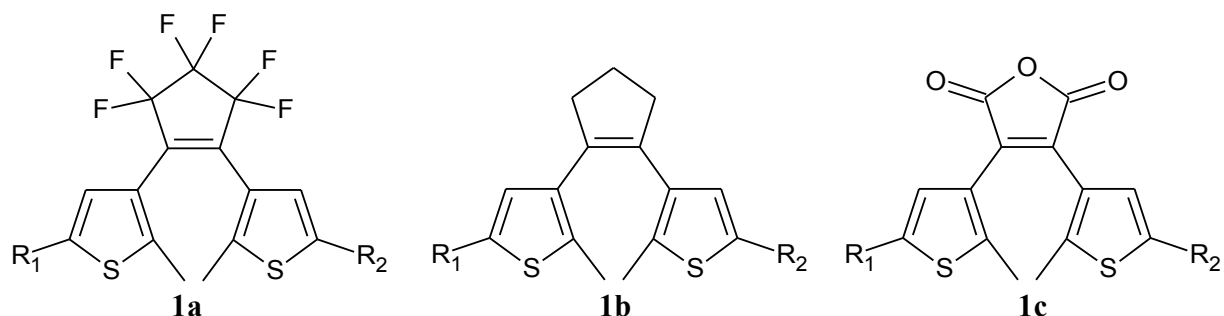


Figure 3 : Photocyclisation du stilbène et son oxydation à l'air

Cette réaction de photocyclisation est réversible dans l'obscurité si le milieu est exempt d'oxygène. Dans les cas contraire, le dihydrophénanthrène s'oxyde de façon irréversible pour donner le phénanthrène par élimination de dihydrogène. Par substitution des positions 2 et 6, la réaction d'élimination est supprimée et l'électrocyclisation devient alors réversible même en

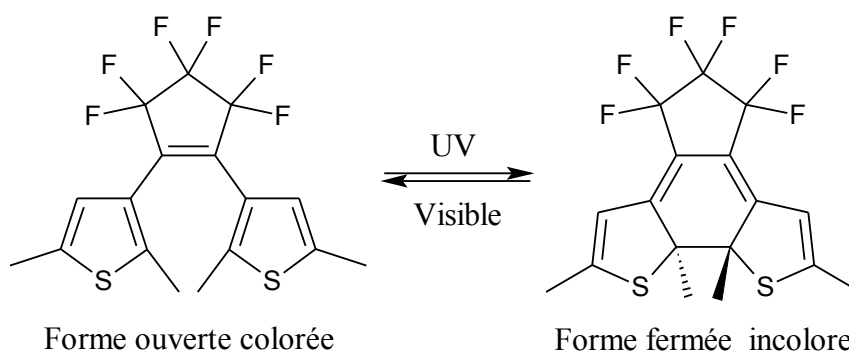


présence d'oxygène. La durée de vie de la forme colorée (dihydrophénanthrène) étant très courte<sup>15</sup>, elle peut être augmentée en remplaçant les phényles par des thiophènes<sup>16</sup>. De telles molécules sont appelées dithiényléthènes. À partir de ces observations, de nombreux dithiényléthènes ont été synthétisés et intensivement étudiés<sup>17</sup>. Pour éviter l'isomérisation cis/trans de la double liaison, qui entre en compétition avec la réaction d'électrocyclisation et donc en diminue son efficacité, il est possible de bloquer l'isomère cis de la double liaison en l'incorporant dans un cycle à cinq chaînons. Les cycles les plus couramment utilisés (Figure 4) sont le perfluorocyclopentène (**1a**), le cyclopentène (**1b**) ou l'anhydride maléique (**1c**).



**Figure 4 :** Structures générales des dithiényléthènes

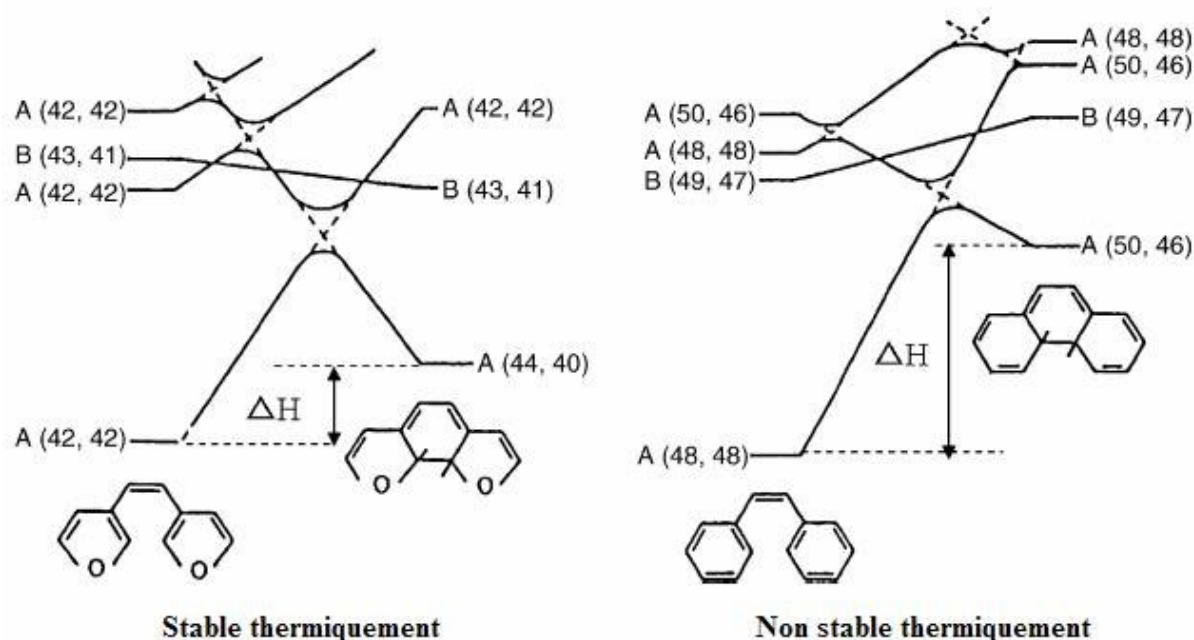
Tous les diaryléthènes ont une structure moléculaire du type 1,3,5-hexatriène. Selon les règles de Woodward-Hoffman<sup>18</sup> basées sur la symétrie des orbitales  $\pi$ , la réaction d'électrocyclisation est conrotatoire si elle est photoinduite et disrotatoire si elle est thermoinduite. Sous irradiation lumineuse dans le domaine ultraviolet le motif hexatriène (forme ouverte incolore) donne un motif de type 1,3-cyclohexadiène (forme fermée colorée) par une réaction d'électrocyclisation 1,6, la réaction inverse (réouverture du dithiényléthène) ayant lieu par irradiation dans le domaine du visible (Figure 5). La coloration de la forme fermée s'explique par l'augmentation de la conjugaison du système  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule par rapport à la forme initiale.



**Figure 5 :** Photochromisme des dithiényléthènes

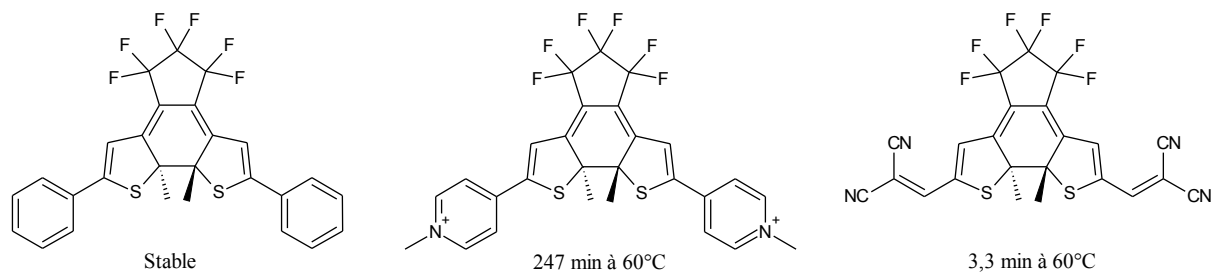
La résistance à la fatigue des deux isomères est un des critères les plus importants pour

envisager l'utilisation de molécules en électronique moléculaire. La stabilité thermique des formes fermées dépend de la nature du groupe aromatique. Pour les aryles qui ont une faible énergie de stabilisation aromatique, comme les furanes, les thiophènes, les sélénophènes ou les thiazoles, les formes fermées sont stables thermiquement et ne retournent pas vers les formes ouvertes même en chauffant à 80°C. Par contre, si les formes fermées sont composées d'un cycle phényle, pyrrole ou indole, l'énergie de stabilisation aromatique est élevée et les isomères ne sont pas stables thermiquement. D'une façon générale, Irie et coll.<sup>15</sup> ont montré par calcul semi-empirique MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) que la différence d'enthalpie ( $\Delta H$ ) entre l'état fondamental des formes ouvertes et fermées permet de déterminer la stabilité thermique de la forme fermée : plus petite est la différence d'enthalpie et plus grande est la stabilité thermique (figure 6).



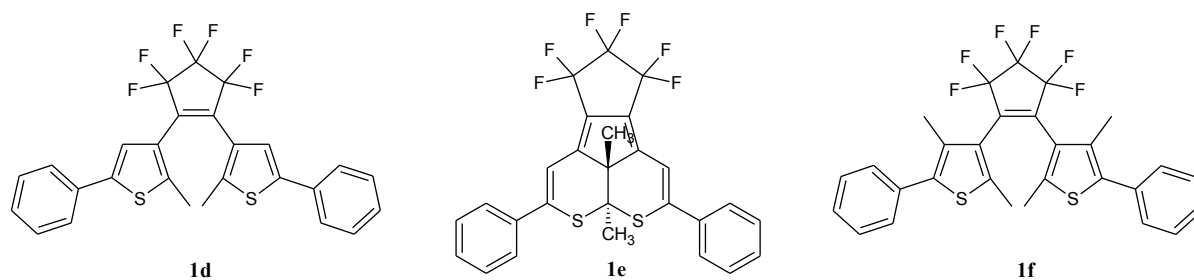
**Figure 6 :** Diagramme de corrélation des états<sup>15</sup> montrant la stabilité ou l'instabilité thermique de deux diaryléthènes

Ainsi, il est possible d'estimer théoriquement la stabilité thermique de la forme fermée colorée d'un dithiényléthène. Si les thiophènes augmentent la stabilité thermique, il existe cependant quelques exceptions. Les dithiényléthènes substitués par des groupements fortement électroattracteurs<sup>17,19</sup> comme les dicyanoéthylènes ou les ions pyridiniums voient leur stabilité thermique diminuée (Figure 7). De plus, cette stabilité diminue lors de l'encombrement de la position 2 des thiophènes c'est-à-dire sur les carbones impliqués dans la réaction d'électrocyclisation.



**Figure 7 :** Stabilité thermique de trois formes fermées de dithiénylthiènes

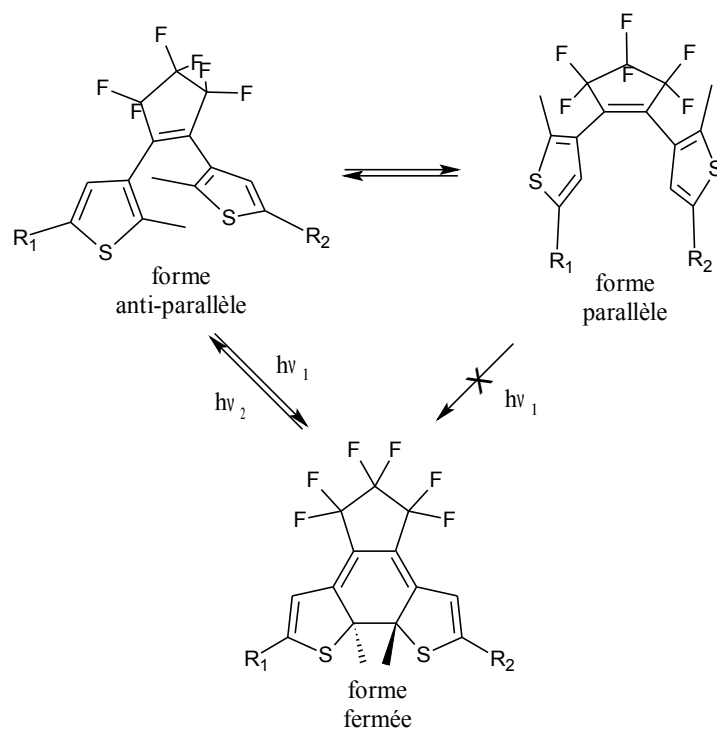
Comme la stabilité thermique, la résistance à la fatigue est un paramètre important pour envisager des applications pratiques. La résistance à la fatigue est le nombre de cycle coloration/décoloration que peut subir un diaryléthène sans perte notable de ses propriétés photochromiques. Cette fatigue est le résultat de la photodégradation d'un des deux isomères qui survient au cours d'une réaction secondaire. Bien que le rendement quantique de cette réaction secondaire soit très faible (inférieur à 0,001), plus de la moitié de la forme ouverte peut se décomposer après un millier de cycle. En 1999, Irie et coll.<sup>20</sup> ont pu isoler et identifier le produit de dégradation **1e** des dithiénylthiènes formé à partir du composé **1d** (Figure 8).



**Figure 8 :** Produit de dégradation **1e** du dithiénylthiène **1d** étudié par Irie et coll.

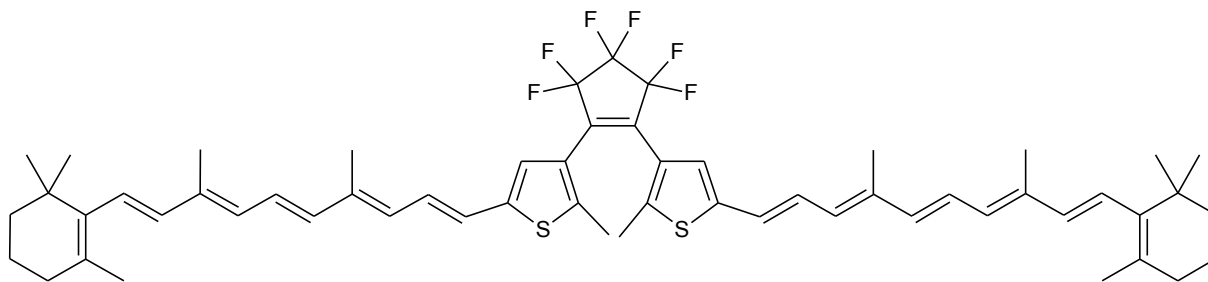
Ce produit de dégradation est photostable et il est issu de l'irradiation dans le domaine de l'ultraviolet de la forme fermée. La photodégradation peut survenir lors de la formation d'oxygène singulet si la solution n'est pas dégazée. Pour éviter cette réaction secondaire, les thiophènes peuvent être substitués en position 4 par des méthyles (composé **1f**) ou remplacer par des benzothiophènes qui sont moins réactifs vis-à-vis de l'oxygène singulet. Dans un cristal, aucune dégradation n'est observée : la structure cristalline empêche le réarrangement et la diffusion de l'oxygène est supprimée. Ainsi le composé **1d** se dégrade après 80 cycles de coloration/décoloration dans l'hexane alors que dans le cristal, aucun produit de dégradation n'est observé après 10000 cycles.

La forme ouverte des dithiénylthiènes existe sous deux conformations différentes qui sont en équilibre : la forme parallèle qui a une symétrie miroir et la forme antiparallèle qui contient un axe de symétrie  $C_2$  (Figure 9), le ratio entre les deux conformations étant de 1/1.



**Figure 9 :** Conformations parallèle et antiparallèle de la forme ouverte d'un dithiénylthène

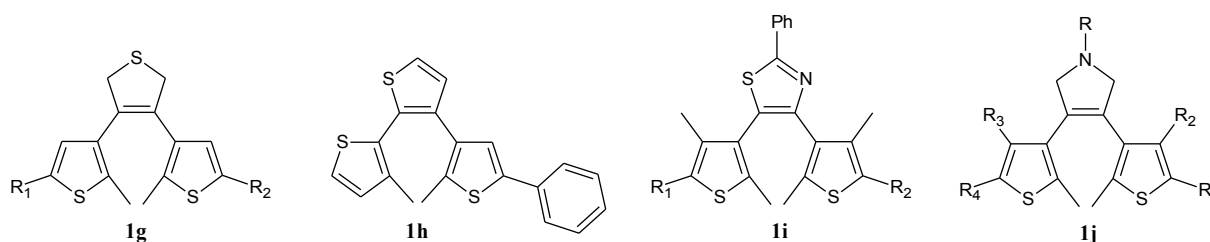
La réaction de photocyclisation n'a lieu qu'à partir de la conformation antiparallèle ce qui signifie que le rendement quantique de cette réaction ne peut excéder 0,5. Cependant, il s'agit d'une condition nécessaire mais pas suffisante. Kobatake et coll.<sup>21</sup> ont synthétisé plusieurs dithiénylthènes et ils ont étudié les rendements quantiques de cyclisation des formes ouvertes en phase cristalline. Ils ont ainsi pu déterminer qu'il existe une distance maximale entre les carbones réactifs (ceux intervenant dans l'électrocyclisation) à partir de laquelle la réaction n'est plus possible, cette distance valant 0,42 nm. La proportion de forme antiparallèle et donc le rendement quantique peuvent être augmentés soit par l'introduction de substituants volumineux sur les thiophènes en position 2, soit en disposant les dithiénylthènes dans un espace confiné comme c'est le cas dans les cristaux, les polymères ou les cyclodextrines, qui sont des molécules ayant des cavités dont la taille est adaptée aux diaryléthènes. Le rendement quantique de la réaction de cycloréversion (réouverture de la forme fermée du dithiénylthène) est dépendant de la longueur du système  $\pi$  conjugué directement relié au thiophène<sup>22</sup>. Si la conjugaison augmente, le rendement quantique diminue dramatiquement jusqu'à s'annuler dans le cas des diaryléthènes substitués par des groupements caroténoïdes<sup>23</sup> (Figure 10). Le remplacement des méthyles par des groupements cyano sur les carbones réactifs (en position 2) augmente de trente fois le rendement quantique de la réaction de cycloréversion<sup>24</sup>.



**Figure 10** : Exemple de diaryléthènes dont la forme fermée est photostable

Dans ce cas, la limite maximale de la conjugaison sans perte de réactivité est atteinte et la forme fermée du diaryléthène est photo et thermostable.

Il serait illusoire de lister tous les dérivés des diaryléthènes qui ont été développés sur la base des dithiénylperfluorocyclopentènes. Un grand nombre de modifications au niveau du cycle à cinq chaînons a été apporté à la structure des diaryléthènes dans le but de modifier leurs propriétés photochromiques et d'abaisser le coût de fabrication qui est une grande limitation pour l'utilisation des cycles perfluorés. Le cycle perfluoré peut être remplacé (Figure 11) par un 2,5-dihydrothiophène<sup>25</sup> (**1g**), un « triangle terthiophène »<sup>26</sup> (**1h**), un thiazole<sup>27</sup> (**1i**) ou encore un 2,5-dihydropyrrole<sup>28</sup> (**1j**).



**Figure 11** : Modifications structurales apportées aux diaryléthènes

A ce jour, les diaryléthènes ont été employés dans de nombreux domaines car ils tirent avantages du changement des propriétés physico-chimiques entre les deux isomères stables thermiquement. Ils ont été utilisés entre autre pour contrôler photochimiquement le pKa<sup>29</sup>, l'indice de réfraction<sup>30</sup>, la superhydrophobicité d'une surface<sup>31</sup>, comme sonde biologique<sup>32</sup> ou machine mécanique moléculaire<sup>33</sup>.

Comme nous venons de le voir, les diaryléthènes sont des molécules photochromes très intéressantes pour la conception de systèmes moléculaires multi-états de part leurs excellentes propriétés photochromiques que ce soit en solution ou à l'état solide ainsi que leur stabilité thermique pour la grande majorité de ces composés. De plus, les nombreuses études théoriques et expérimentales permettent de concevoir des molécules dont les propriétés sont contrôlées. Le principal inconvénient de ces molécules est leur synthèse dont les rendements

modérés et le prix élevé de certains réactifs ne permettent pas la commercialisation de ces molécules. Nous aurons l'occasion de revenir plus en détails sur la synthèse des dithiényléthènes dans le chapitre 3.

Les diaryléthènes ne sont pas les seules molécules faisant intervenir une réaction d'électrocyclisation-1,6 dans leur photochromisme<sup>34</sup>.

### 1.2.3. Le photochromisme issu d'une réaction d'électrocyclisation

#### 1.2.3.1. Les fulgides

Les fulgides, qui ont été découverts par Stobbe au début du vingtième siècle<sup>35</sup>, sont des molécules dérivées de l'anhydride succinique diméthylène (Figure 12) dans lesquelles au moins un des quatre substituants est un groupement aromatique.

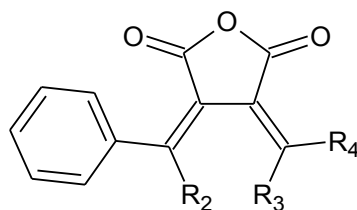


Figure 12 : Structure générale d'un fulgide

Comme les diaryléthènes, le photochromisme des fulgides repose sur une réaction d'électrocyclisation entre une des formes ouvertes incolores qui donne une forme fermée colorée par irradiation dans le domaine de l'ultraviolet. Chaque double liaison de la forme ouverte peut donner lieu à deux stéréoisomères Z et E de telle sorte qu'il existe jusqu'à quatre structures ouvertes différentes. La photocyclisation n'est possible qu'à partir de l'isomère E de la double liaison qui porte le groupement aromatique<sup>36</sup>. Elle conduit à la formation d'un dihydronaphthalène (Figure 13).

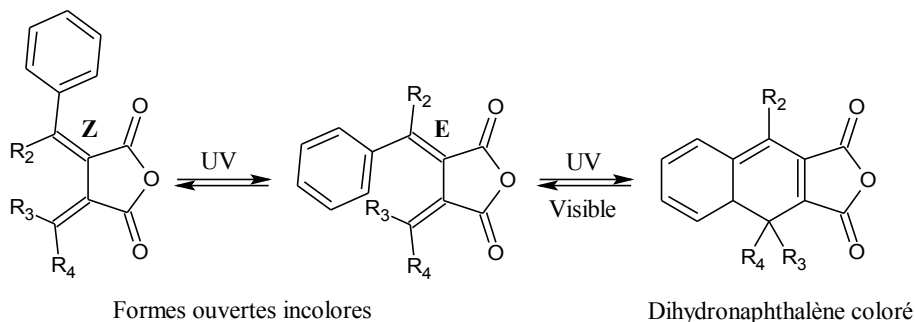


Figure 13 : Photochromisme des fulgides

Sous irradiation dans l'ultraviolet, l'isomérisation de la double liaison conduit à l'isomère E à partir duquel se produit la photocyclisation : il y a donc compétition entre l'isomérisation et la réaction d'électrocyclisation. L'augmentation de la taille du groupe  $R_2$  et donc de l'encombrement stérique résulte en une augmentation du rendement quantique de cyclisation et une diminution de l'isomérisation cis/trans<sup>37,38</sup>. Le dihydronaphthalène de la figure 12 n'est pas stable thermiquement et peut évoluer de deux façons : soit il retourne à la forme initiale par réouverture du cycle, soit il subit un réarrangement d'hydrogène (migration 1,3 ou 1,5) suivi d'une aromatisation déshydrogénative<sup>36</sup> (Figure 14).

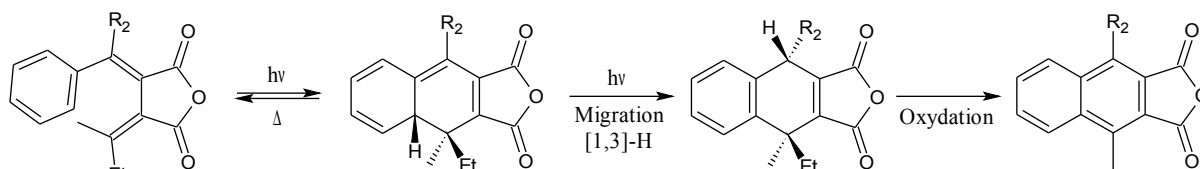


Figure 14 : Cyclisation et oxydation des fulgides sous irradiation

Le retour thermique vers la forme ouverte ainsi que la migration d'hydrogène s'explique par la présence d'un hydrogène sur un des carbones intervenant dans la réaction d'électrocyclisation et présent sur le phényle. L'utilisation d'un cycle hétéroatomique en lieu et place du phényle rend les fulgides stables thermiquement<sup>39</sup>. Le premier exemple de fulgide porteur d'un cycle hétéroatomique est représenté sur la figure 15.

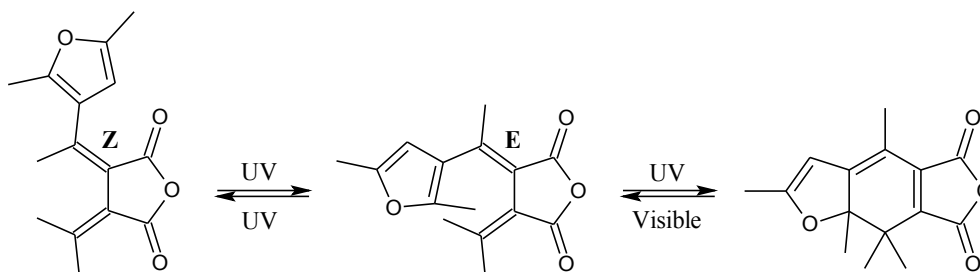


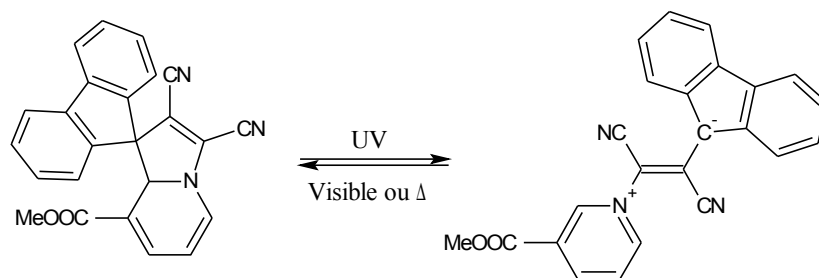
Figure 15 : Premier exemple de fulgide stable thermiquement

De nombreux dérivés stables thermiquement ont ainsi pu être développés et certains d'entre eux ont été incorporés dans une matrice de PMMA puis utilisés pour concevoir des disques de stockage de données<sup>40</sup>.

### 1.2.3.2. Les dihydroindolizines

Le photochromisme des dihydroindolizines<sup>41</sup> repose sur l'ouverture photoinduite d'une forme fermée incolore et stable thermiquement dont le cœur est constitué d'un cycle à 5 atomes (dérivé du cyclopentène). L'ouverture du cycle conduit à une forme zwitterionique colorée

(appelée bétaine) qui n'est pas stable thermiquement. La forme ouverte peut exister sous deux isomères Z et E mais généralement seul l'isomère E est observé de part la faible barrière énergétique entre ces deux isomères. Le retour vers la forme fermée (réaction d'électrocyclisation-1,5) se fait soit thermiquement soit par irradiation lumineuse dans le domaine du visible. L'électrocyclisation 1,5 ainsi que la cinétique de retour thermique peuvent être contrôlées en faisant varier les substituants. A partir de ce motif, plusieurs systèmes photochromiques ont été développés, le cycle à cinq pouvant contenir de un à trois hétéroatomes. Un exemple<sup>42</sup> de dihydroindolizines est donné sur la figure 16.

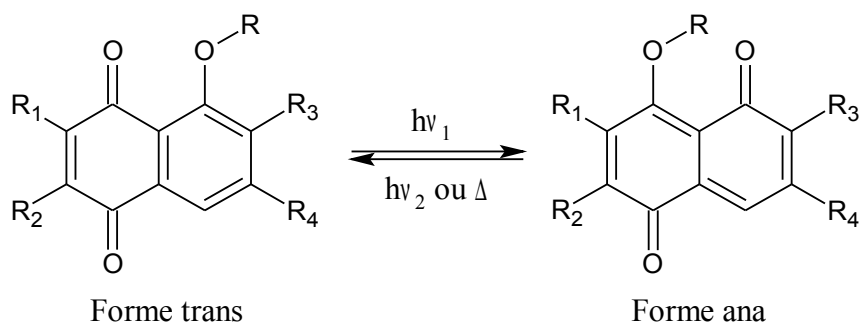


**Figure 16 :** Photochromisme d'un dihydroindolizine ne contenant qu'un seul hétéroatome

Les dihydroindolizines lorsqu'ils sont incorporés dans des polymères trouvent des applications dans des verres ophtalmiques ou comme matériau pour le stockage d'informations.

### 1.2.3.3. Les quinones et leurs dérivés

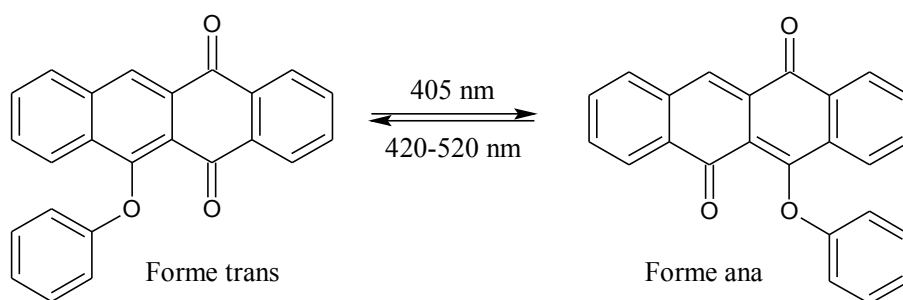
Le photochromisme des quinones a été découvert tardivement lors de l'étude des propriétés des dérivés de l'antraquinone. Ces dérivés contenant un groupe aryloxy en position péri par rapport au carbonyle changent de couleur en présence de lumière ultraviolette, ce changement étant réversible. Le photochromisme des quinones (figure 17) est le résultat de la transformation réversible para-ana-quinoidé photoinduite consécutive à la migration photochimique d'un atome (hydrogène) ou groupe d'atomes (phényle, acyle)<sup>43</sup>.



**Figure 17 :** Photochromisme des dérivés de la quinone



Les substituants de la quinone influencent le mécanisme de la transformation photochromique, la nature de la réaction inverse *ana* → *trans* (photo ou thermoinduite) ainsi que la durée de vie de la forme *ana*. Le mécanisme de la transformation photochromique des quinones dépend de la structure de la forme *trans* de départ. Parmi les dérivés des quinones, les phénoxynaphthacènequinones sont ceux qui présentent les meilleures propriétés photochromiques : ils sont à la fois stables thermiquement et résistants à la fatigue. Pour ces composés, l'état photostationnaire est atteint par irradiation dans l'ultraviolet de la forme *trans* faiblement colorée pour donner la forme *ana* colorée, le retour étant réalisé par irradiation dans le visible (Figure 18<sup>44</sup>).

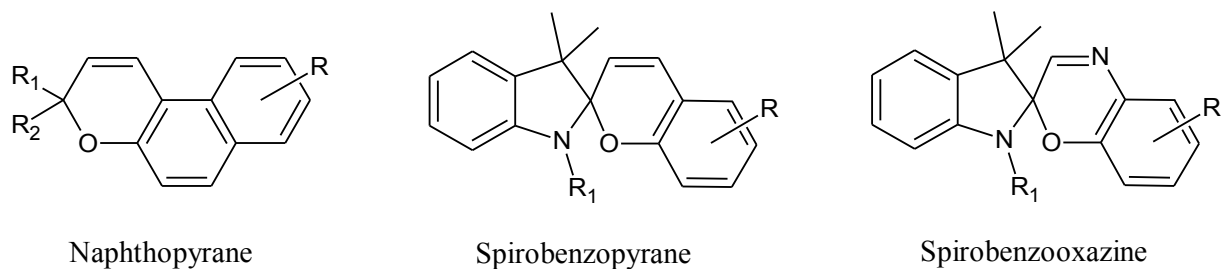


**Figure 18** : Exemple de phénoxynaphthacènequinones

Le passage de la forme *trans* à *ana* s'accompagne d'une augmentation de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule, qui se caractérise par l'apparition d'un double pic sur le spectre d'absorption UV-Visible, et conduit à une augmentation de la conductance électrique, propriété intéressante pour des applications en électronique moléculaire<sup>45</sup>. La photodégradation des phénoxynaphthacènequinones peut être observée, selon la nature du solvant, lors d'irradiations prolongées, cette dégradation étant très importante dans les alcools. En revanche, l'incorporation de ces molécules dans des films polymères permet d'avoir une très grande stabilité vis-à-vis de la photodégradation rendant possible l'utilisation des phénoxynaphthacènequinones notamment dans le stockage de l'information<sup>43</sup>.

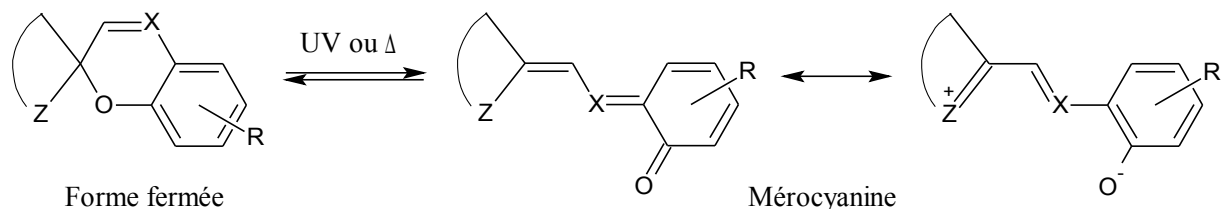
#### 1.2.4. Les composés spirohétérocycliques et leurs dérivés

Comme les diaryléthènes, les composés spirohétérocycliques sont des molécules photochromes qui ont été largement étudiées depuis leur découverte dans les années 1950. Ces composés se divisent en trois grandes classes de molécules photochromes : les naphthopyranes ou 2H-chromènes, les spiro[indolino-benzopyrane] et les spiro[indolino-benzooxazine], ces deux dernières ayant de fortes similitudes (Figure 19).



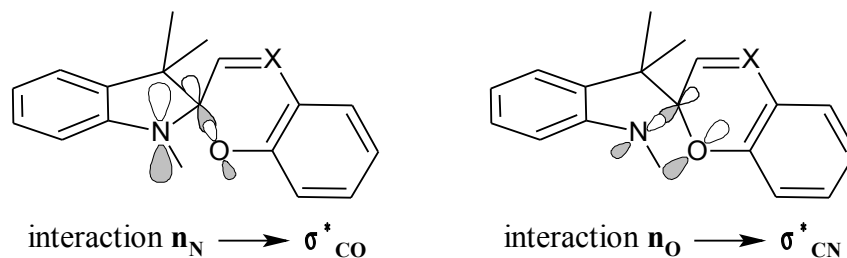
**Figure 19** : Structure générale des composés spirohétérocycliques

Les spiropyranes et les spirooxazines sont constitués d'un motif indoline relié à un pyrane ou un oxazine par l'intermédiaire d'un carbone tétraédrique hybridé  $sp^3$ . Les deux parties de la molécule sont donc perpendiculaires. Les naphthopyranes, quant à eux, sont composés d'un pyrane relié à deux substituants  $R_1$  et  $R_2$  par l'intermédiaire d'un carbone hybridé  $sp^3$  ou carbone spiro. Le photochromisme de ces molécules repose sur la dissociation thermique ou photochimique de la liaison  $Csp^3-O$  du cycle pyrane ou oxazine (figure 20).



**Figure 20** : Photo et thermochromisme des composés spirohétérocycliques

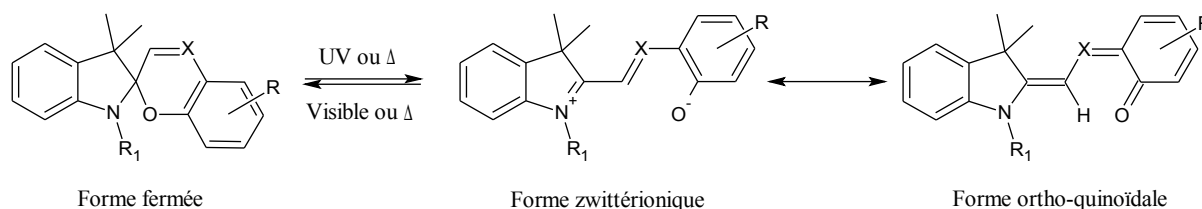
Cette décompression stérique (passage d'un carbone hybridé  $sp^3$  à un carbone  $sp^2$ ) conduit à un ensemble de formes ouvertes colorées quasi planes (aussi appelées mérocyanine) dont la conjugaison s'étend sur l'ensemble de la molécule. La présence du carbone spiro confère à la molécule une structure particulière qui peut induire des interactions orbitales spécifiques entre les atomes électro-négatifs et les électrons des doublets non liants des atomes d'azote et d'oxygène relié au carbone spiro<sup>46</sup> (effet anomérique). Dans cette interaction orbitale (hyperconjugaison négative), l'hétéroatome Z (généralement un azote) donne une paire d'électrons libres (noté  $n_Z$ ) à l'orbitale antiliante vacante  $\sigma^*$  de la liaison  $C_{\text{spiro}}-O$ . L'interaction  $n_Z \rightarrow \sigma^*_{CO}$ , qui est un facteur important pour déterminer la facilité d'ouverture du centre spiro, entraîne un allongement de la liaison  $C_{\text{spiro}}-O$  dans les indolinospiryranes ( $X = CH$ ) et les indolinospirooxazines<sup>47</sup> ( $X = N$ ). Par hyperconjugaison<sup>48</sup>, le peuplement de l'orbitale antiliante de la liaison  $C-O$  entraîne un affaiblissement de la liaison  $C-O$  et un renforcement de la liaison  $C-N$  (Figure 19).



**Figure 21** : Interactions orbitales au sein des composés spirohétérocycliques

D'une façon générale, les longueurs de liaisons Cspiro-N dans les spiropyranes sont comprises entre 1,432 et 1,453 angström ce qui est plus court que les longueurs des liaisons Csp<sup>3</sup>-Nsp<sup>3</sup> qui sont de l'ordre de 1,47-1,48 angström dans les hétérocycles à cinq atomes. Il en est de même pour les liaisons Cspiro-O des spiropyranes qui sont comprises entre 1,452 et 1,501 angström contre 1,41-1,43 angström pour les liaisons Csp<sup>3</sup>-O dans les cycles à six atomes. Ainsi, il a été montré expérimentalement<sup>46</sup> que les spiropyranes dont la longueur de la liaison Cspiro-O est supérieure à 1,42 angström peuvent subir une transformation thermique ou photochimique conduisant aux formes ouvertes. Dans le cas contraire, les spiropyranes ne présentent aucune propriété thermochromique ou photochimique.

Sous irradiation ultraviolette, la forme fermée incolore des spiropyranes et spirooxazines conduit à une forme ouverte très colorée et zwitterionique en équilibre avec un ensemble de formes ouvertes neutres de structure ortho-quinoidale (Figure 22).

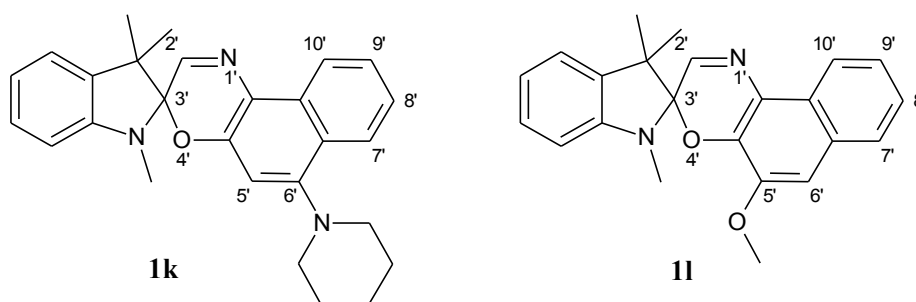


**Figure 22** : Photochromisme des spiropyranes (X = CH) et spirooxazines (X = N)

Ces formes neutres, qui dans le noir retournent à la forme fermée initiale, comptent jusqu'à huit isomères conformationnels (appelés cisoïdes et transoïdes) qui s'expliquent par la présence de doubles liaisons et qui sont de stabilités différentes. La nature du solvant influence le photochromisme des composés spirohétérocycliques : dans les solvants non polaires, seule la forme fermée est présente. En revanche, dans les solvants polaires, il peut se produire une ouverture de cycle thermoinduite pour donner les formes mérocyanines. D'une façon générale, l'équilibre entre la forme fermée et les formes ouvertes dépend de la polarité du solvant, de la nature des substituants et de la concentration des solutions. Ces composés sont sensibles au phénomène de solvatochromisme : en fonction de la polarité du milieu, la position et l'intensité des bandes d'absorption dans le domaine UV et Visible changent. Deux

mécanismes permettent d'expliquer ce phénomène. Le premier vient de la nature du solvant : comme nous venons de le voir, l'équilibre entre la forme fermée et les formes ouvertes se déplace en fonction de la polarité du solvant, ce qui influe sur la nature des espèces présentes dans le mélange et donc sur les propriétés d'absorption de la lumière du mélange. Le second s'explique par les interactions entre soluté et solvant (comme par exemple les liaisons hydrogène) qui entraîne une modification de la répartition électronique des molécules et donc une modification des propriétés d'absorption électronique.

En fonction des substituants utilisés et de leurs natures (électroattracteur ou électrodonneur), il est possible de faire varier les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture du cycle ainsi que le déplacement des bandes d'absorption dans le visible. Ainsi, selon la position des substituants sur le cycle oxazine, le rendement quantique augmente ou un déplacement hypsochrome est observé. La substitution du cycle oxazine par un groupe acyclique amino en position 6' (composé **1k**, figure 23) a pour effet un déplacement hypsochrome de 30 à 40 nm de la bande d'absorption dans le visible<sup>49</sup>. De même, l'ajout d'un groupement méthoxy en position 5' entraîne un déplacement de l'équilibre thermique entre les formes colorées et incolores en faveur des formes colorées (composé **1l**, figure 23).

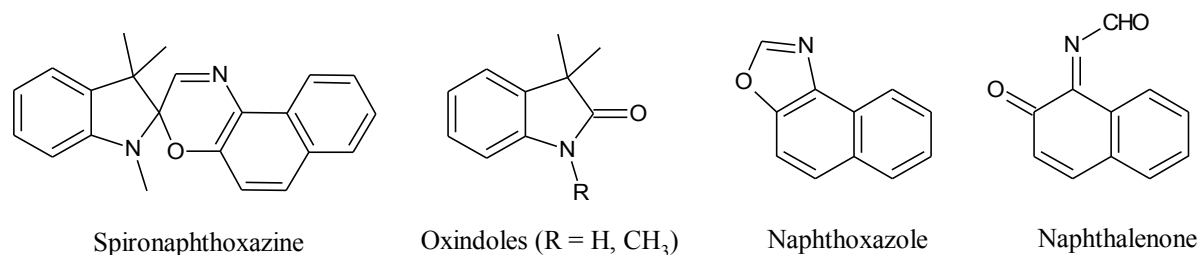


**Figure 23** : Exemple de spirooxazines substitués

La position des substituants sur la partie indoline joue un rôle important sur la réponse photochromique des composés et sur leurs couleurs (déplacement hypsochrome).

Lors du cycle coloration/décoloration et sous irradiation continue, les composés spirohétérocycliques ont tendance à se dégrader ce qui conduit à la perte de leurs propriétés photochromiques<sup>50</sup>. Cette photodégradation peut survenir en présence d'oxygène singulet ou de radicaux libres et s'explique par un processus de dégradation oxydante. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer cette photodégradation<sup>51</sup>. Le premier met en jeu la rupture hétérolytique de la liaison Cspiro-O : la forme mérocyanine réagit avec l'oxygène singulet formé au cours de l'irradiation UV pour donner un ensemble de produits dérivés d'oxindoles et de quinones. Un autre mécanisme fait intervenir la rupture homolytique<sup>51</sup> de la liaison Cspiro-O et la réaction de cette forme biradicalaire avec l'oxygène triplet pour donner

des espèces dérivées d'oxindoles et d'oxazoles. Un exemple<sup>52</sup> de ces produits formés lors de la dégradation d'un spironaphthoxazine est donné sur la figure 24.

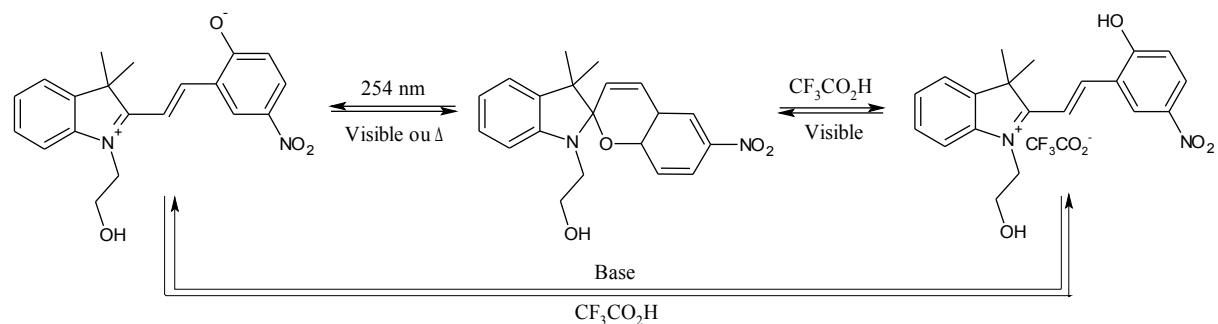


**Figure 24 :** Produits de photodégradation issu d'un spironaphthoxazine

Plusieurs solutions ont été mises en œuvre pour augmenter la résistance à la fatigue des composés spirohétérocycliques. Ainsi, Guglielmetti et coll.<sup>53</sup> ont montré que l'ajout dans la solution étudiée de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO) connu comme étant un « quencher » d'oxygène singulet entraîne l'augmentation de la résistance à la fatigue. De même la résistance à la fatigue est améliorée par introduction sur les spiropyranes et spirooxazines de groupements hétéroatomiques riches en électrons<sup>54</sup>, de groupements phosphoryles ou antioxydants<sup>55</sup>. D'une façon générale, les spirooxazines ont une meilleure résistance à la fatigue que les spiropyranes grâce à la stabilité photochimique de la partie oxazine que ce soit pour la forme fermée ou les mérocyanines<sup>56</sup>.

Les formes mérocyanines ont tendance à s'associer pour former des agrégats<sup>57</sup>. En fonction de l'orientation des dipôles un déplacement de la bande d'absorption est observé. Si l'empilement est « tête-tête », le spectre d'absorption est déplacé vers le rouge par rapport aux mérocyanines non agrégées et s'il est « tête-queue », le spectre est déplacé vers le bleu. Cette tendance à l'agrégation des mérocyanines est tellement forte qu'il peut se former des agrégats dans des polymères.

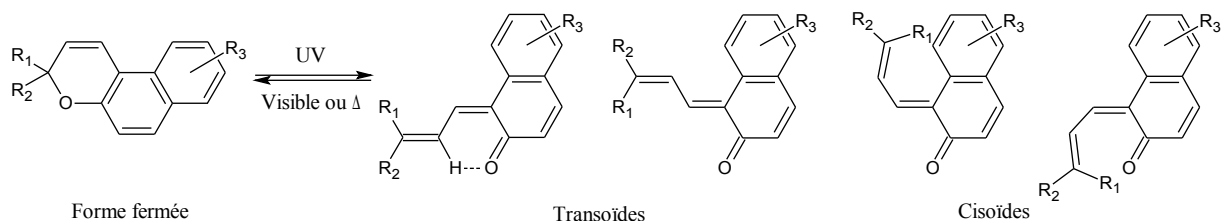
Les composés spirohétérocycliques en plus d'être photochromes sont aussi acidochromes. L'ouverture du cycle pyrane ou oxazine peut être induite par la protonation de l'oxygène ce qui conduit à des formes ouvertes stables thermiquement. Les mérocyanines et les formes ouvertes protonées ont des propriétés physico-chimiques différentes : ils diffèrent notamment par leurs spectres d'absorption UV-Visible ce qui permet d'envisager l'utilisation de ces composés pour la conception de systèmes à trois états<sup>58</sup> (Figure 25).



**Figure 25 :** Photo et acidochromisme d'un spiropyrane

Le retour à la forme fermée depuis la forme protonée est réalisable photochimiquement par irradiation avec de la lumière visible (relargage d'un proton) ou chimiquement par addition d'une base.

Comme pour les spiropyranes et les spirooxazines, le photochromisme des chromènes<sup>59</sup> repose sur la rupture photoinduite de la liaison Csp<sup>3</sup>-O de la forme fermée incolore qui conduit à un ensemble de formes ouvertes colorées de type quinonoidale et de stabilités différentes : les cisoïdes et les transoïdes (figure 26).



**Figure 26 :** Photochromisme des chromènes (seules certaines formes ouvertes sont représentées)

Le retour à la forme fermée est soit photoinduite (irradiation dans le visible), soit thermoinduite. Les formes cisoïdes qui sont très instables ne sont pas observées à cause d'importantes gênes stériques entre les substituants R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub> et le cycle aromatique. Les propriétés physico-chimiques des chromènes sont modulables par modification des différents substituants. La substitution du pyrane (R<sub>1</sub> ou R<sub>2</sub>) par des groupements aromatiques (phényles) et plus généralement l'augmentation de la conjugaison entraîne une amélioration du photochromisme et une augmentation de la résistance à la fatigue<sup>60</sup>. L'ajout de groupements sur les phényles fait varier la couleur des formes ouvertes, l'intensité de cette couleur ainsi que la vitesse de décoloration.

Ces trois familles de photochromes (spiropyranes, spirooxazines et chromènes) ont fait l'objet de nombreux brevets déposés par des compagnies comme PPG Industries ou Essilor International et sont actuellement utilisées dans les verres ophtalmiques qui filtrent les UVA ou qui changent de couleur en fonction de l'exposition au soleil.

Comme nous venons de le voir, les molécules photochromes forment des systèmes photo ou acidomodulables à deux ou trois états. Dans le but d'obtenir des systèmes plus complexes, il apparaît intéressant de combiner des entités bistables différentes. D'une façon générale, la combinaison de  $n$  entités photochromes différentes conduit à des systèmes moléculaires qui, en théorie, donnent lieu à  $2^n$  états différents. Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons aux systèmes moléculaires de type AB constitués de deux interrupteurs différents et plus particulièrement ceux à base de diaryléthènes.

## **2. Les systèmes moléculaires multi-états : état de l'art**

### **2.1. Avant propos**

Les systèmes moléculaires de type AB sont constitués de deux photochromes (biphotochrome) qui n'appartiennent pas à la même famille. Ainsi, ces systèmes comptent jusqu'à  $2^2 = 4$  états différents qui devraient avoir des propriétés physico-chimiques différentes. Pour que ces molécules aient un réel intérêt, l'interconversion entre deux états doit se faire de façon sélective c'est-à-dire que la stimulation du biphotochrome à une longueur d'onde donnée ne doit entraîner la commutation que d'une seule des deux entités photochromiques. Soient A et B les deux photochromes qui constituent le système multi-états et sous irradiation lumineuse A se transforme en A' et B en B' (par une réaction d'électrocyclisation ou autre). Dans un biphotochrome idéal, l'irradiation du système à une longueur d'onde donnée (par exemple  $\lambda_A$ ) ne doit transformer que le photochrome A en laissant intact le photochrome B. De la même façon, l'irradiation à  $\lambda_B$  ne doit transformer que B sans toucher A. Dans ce cas, les irradiations sont sélectives : pour cela le photochrome A ne doit pas absorber dans la même région que le photochrome B. Dans la pratique, il est difficile d'être aussi sélectif et le choix des photochromes que l'on souhaite associer est crucial pour la conception de systèmes multimodulables.

### **2.2. De l'intérêt de la conjugaison**

Lors de la présentation de quelques familles de photochromes, nous avons vu que les substituants présents sur les photochromes permettaient de faire varier les propriétés physico-chimiques et notamment la région du spectre où la molécule absorbe.

Deux cas sont envisageables lorsqu'on conçoit des biphotochromes : soit les deux entités photochromiques sont reliées de façon covalente par un espaceur de type méthylène non conjugué, soit les deux entités sont conjuguées, ce dernier cas étant celui recherché. Pourquoi la conjugaison entre les deux photochromes est-elle aussi importante ? Si A et B sont conjugués alors ils sont reliés électroniquement entre eux. En transformant sélectivement par irradiation lumineuse A (forme incolore) en A' (forme colorée de conjugaison plus étendue), le voisinage du photochrome B est modifié (figure 27) : du point de vue de B, tout se passe comme si le substituant avait changé (A devient A') ce qui entraîne une modification des propriétés physico-chimiques de B et donc des propriétés d'absorption électronique. Les états I et II sont donc bien différents car les deux molécules AB et A'B sont différentes.

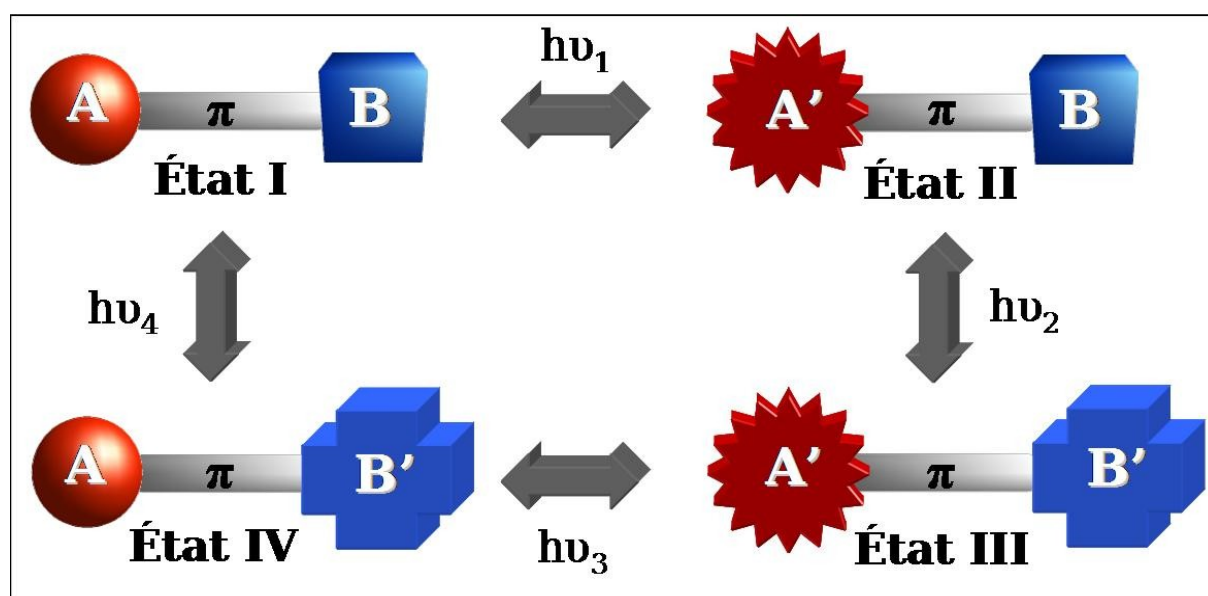


Figure 27 : Schématisation des quatre états d'un biphotochrome de type AB

Il en est de même si on transforme sélectivement, depuis l'état I, B en B' par irradiation lumineuse : le voisinage de l'entité A est modifié ce qui est équivalent à un changement de substituant sur la molécule. Comme précédemment, le photochromisme de B entraîne la formation d'un autre état différent du premier. Par conséquent, la conjugaison des deux photochromes permet d'envisager la conception d'un biphotochrome ayant jusqu'à quatre états différents dont l'interconversion de l'un à l'autre est photochimique (système tout photon). Dans le cas d'un biphotochrome dont les entités A et B sont reliées par un espaceur ne permettant pas la conjugaison (une chaîne alkyle par exemple) cela revient à faire un mélange équimolaire des deux photochromes pris séparément. Dans l'idéal, tous les états doivent être stables thermiquement, réversibles et les interconversions doivent être photochimiques. De plus, les bandes d'absorption des deux entités photochromiques ne doivent pas être



superposées pour plusieurs raisons : si elles sont superposées, la sélectivité va être perdue et l'efficacité des transformations photochimiques va diminuer (compétition entre les deux photochromes). Deux photochromes pris séparément peuvent avoir des spectres d'absorption différents, mais lorsqu'ils sont associés, leurs longueurs d'onde d'absorption peuvent être proches voire se superposer rendant impossible la sélectivité. Ainsi, deux photochromes avec des propriétés intéressantes ne formeront pas nécessairement un biphotochrome avec des propriétés intéressantes.

Dans la suite de ce chapitre nous nous intéresserons aux biphotochromes de type AB à base de diaryléthènes. Comme nous l'avons vu précédemment, les diaryléthènes font partie des meilleurs photochromes connus à ce jour tant au niveau de leur résistance à la fatigue que de leur stabilité thermique ce qui a conduit de nombreux groupes de recherche à développer des systèmes moléculaires multi-états à partir de ces photochromes.

## **2.3. Exemples de composés biphotochromiques de type AB**

### **2.3.1. Les systèmes multi-états contrôlés par la lumière**

Tous les photochromes ont été choisis pour leurs très bonnes propriétés photochromiques et notamment leur grande résistance à la fatigue qui est une condition indispensable pour des applications potentielles. Certains auteurs ont été confrontés à une perte du photochromisme de leur système. Par conséquent l'association de deux entités photochromiques peut avoir des effets néfastes sur les propriétés du biphotochrome. La conception de telles molécules fait apparaître de nouveaux phénomènes qui n'étaient pas rencontrés dans le cas de photochromes pris séparément.

Un des premiers exemples de biphotochromes a été reporté en 1999 par Daub et coll<sup>61</sup>. Ils ont réalisé un système à quatre états réversibles constitué d'un dithiényléthène (DTE) dont le cycle à cinq chaînons est remplacé par un dihydroazulène (DHA) dérivé des dihydroindolizines (Figure 28).

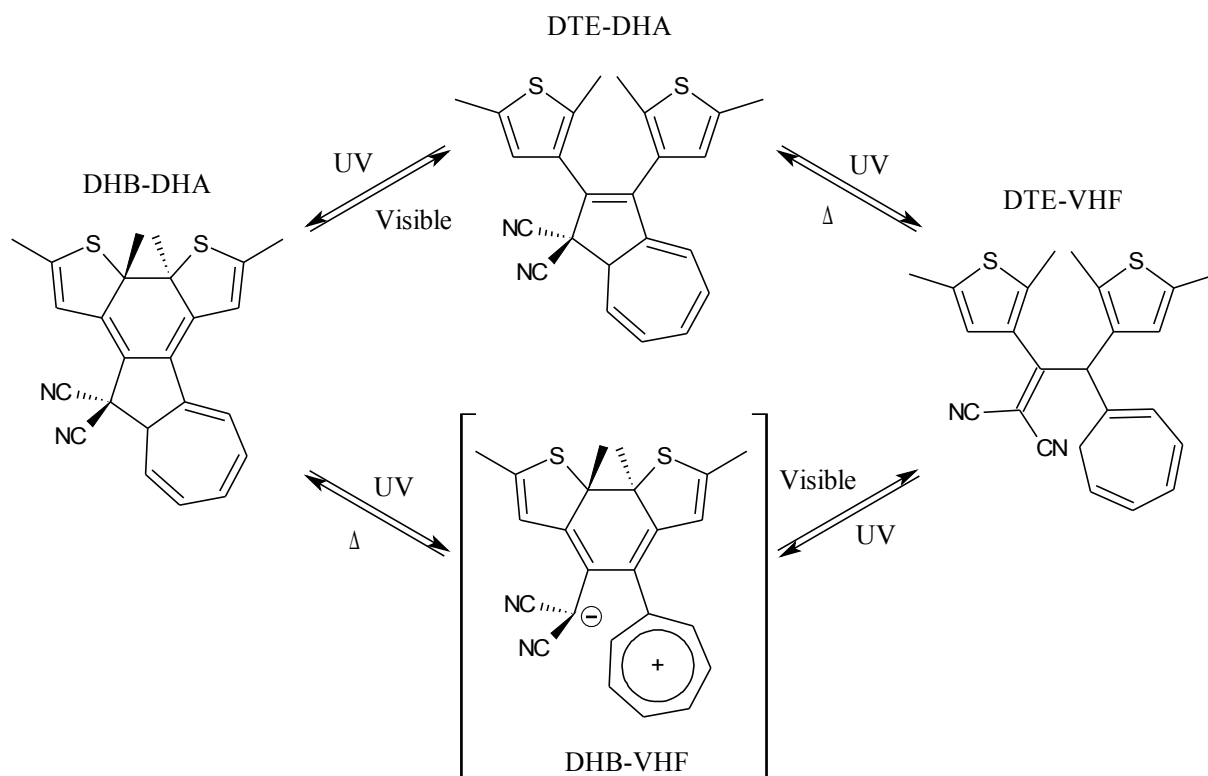
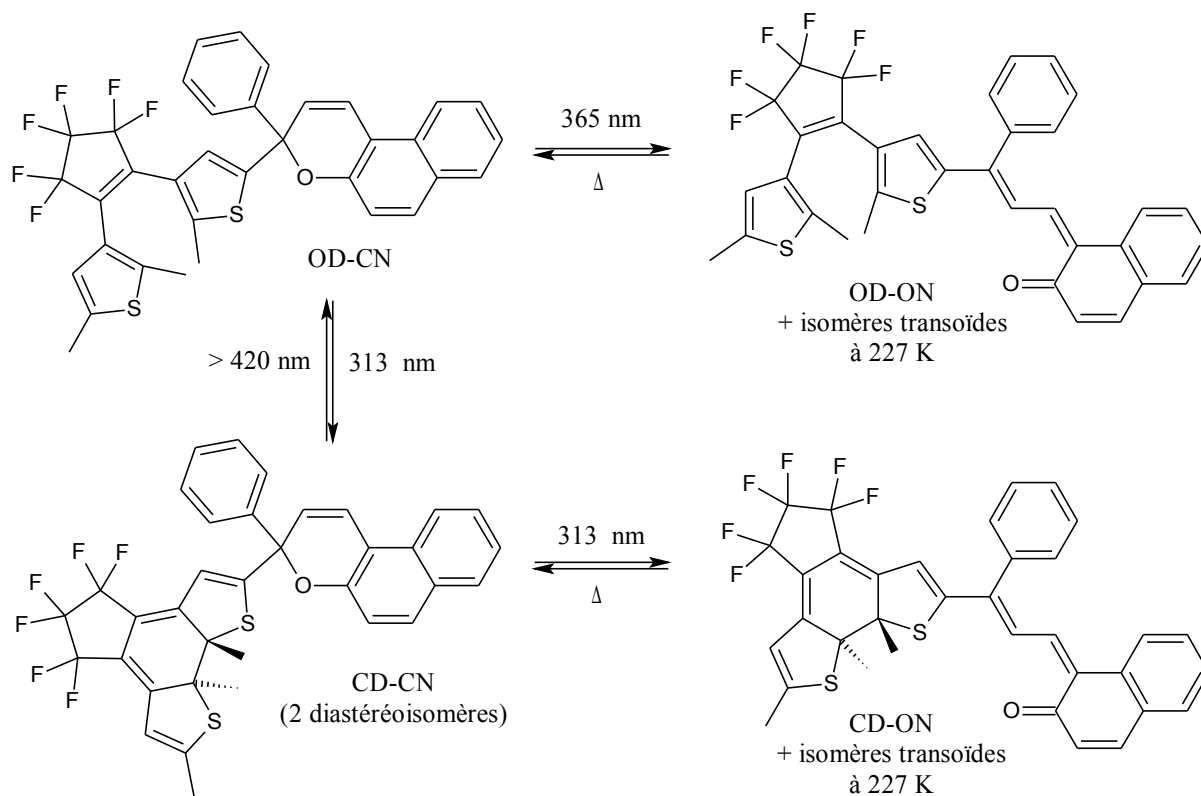


Figure 28 : Système à quatre états développé par Daub et coll.

L'interconversion d'un état à un autre est réalisée soit photochimiquement soit thermiquement. Cependant, ce système manque de sélectivité : en effet, l'irradiation dans l'ultraviolet de la forme initiale (DTE-DHA) entraîne la fermeture du dithiénylène et l'ouverture du dihydroazulène. Les bandes d'absorption du vinylheptafulvene VHF (dihydroazulène ouvert) dépendent de la polarité du solvant. L'état DTE-VHF n'est pas stable thermiquement et retourne à l'état initial : à température ambiante seul l'état DHB-DHA est observé à cause de la grande rapidité de la réaction de retour thermique du VHF, qui dépend à la fois des propriétés du solvant et de la température. La réouverture du dithiénylène est réalisée par irradiation avec de la lumière visible. Si les thiophènes sont remplacés par des phényles, seul le photochromisme du dihydroazulène est observé. Ce système est limité à cause du manque de stabilité et de la réversibilité thermique de certains de ces états.

En 2005, Frigoli et Mehl<sup>62</sup> ont développé un biphotochrome constitué d'un dithiénylène relié à un chromène par l'intermédiaire d'un des thiophènes (Figure 29).



**Figure 29** : Système à quatre états développé par Frigoli et Mehl

Ces deux photochromes ont été choisis car leurs spectres d'absorption sont différents ce qui permet une plus grande sélectivité lors de l'excitation d'une des deux entités photochromiques. Le changement de l'étendue de la conjugaison d'un état à un autre révèle la formation de quatre états qui diffèrent par leurs propriétés d'absorption électronique. Dans l'état initial OD-CN les deux entités photochromiques sont découplées électroniquement de part la présence du carbone hybridé  $sp^3$  et elles ne sont donc pas conjuguées. La fermeture du diaryléthène et l'ouverture du naphthopyrane (état CD-ON) étend le système  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule. Si le naphthopyrane est fermé (CN), le photochromisme du dithiényléthène est classique : la réaction d'électrocyclisation est réalisée par irradiation à 313 nm pour donner l'état CD-CN et la réouverture du cycle se fait par irradiation dans le visible (état OD-CN), ces deux états étant stables thermiquement. Deux formes CD-CN sont observées par RMN : la fermeture d'un dithiényléthène conduit à deux molécules de structure asymétrique<sup>17</sup> (SS ou RR). Or, le carbone hybridé  $sp^3$ , qui est asymétrique, peut être R ou S ce qui entraîne la formation de deux couples de diastéréoisomères visibles par RMN<sup>63</sup>. La prolongation de l'irradiation à 313 nm conduit à l'ouverture du naphthopyrane pour donner l'état CD-ON. Ce dernier est principalement formé à partir de l'état CD-CN. Comme nous l'avons souligné lors de la présentation des chromènes, il existe plusieurs isomères de la forme ouverte. L'irradiation à 313 nm de l'état initial OD-CN et à 227 K entraîne la formation de sept formes différentes :

deux diastéréoisomères CD-CN, trois isomères transoïdes de OD-ON et deux isomères transoïdes de la forme CD-ON. Par conséquent l'irradiation à 313 nm ne permet pas de fermer sélectivement le dithiényléthène et le comportement du système biphotochromique est différent en fonction de la température à laquelle est menée l'étude à cause de l'instabilité thermique des 2H-chromènes. L'ouverture du naphthopyrane (OD-ON) depuis l'état initial se fait de façon sélective en irradiant à 365 nm. Dans ce cas le diaryléthène n'est pas excité. Cette état OD-ON n'est pas stable thermiquement et retourne dans le noir à l'état initial avec une constante cinétique similaire à celle observée pour les chromènes. A basse température (227 K), trois isomères transoïdes de la forme OD-ON sont observés. L'état le plus conjugué (CD-ON) n'est pas stable thermiquement et retourne à la forme CD-CN par fermeture du naphthopyrane. Cette fermeture est trente fois plus lente que dans le cas de l'état OD-ON. Ceci s'explique par l'augmentation de la conjugaison dans la forme CD-ON qui stabilise la forme ouverte du chromène. Ce système est donc constitué de quatre états aux propriétés d'absorption électronique différentes dont deux ne sont pas stables thermiquement. L'étude RMN<sup>63</sup> à basse température a montré qu'il n'était pas possible de fermer sélectivement le dithiényléthène sans entraîner l'ouverture du naphthopyrane.

En 2003, Branda et coll.<sup>64</sup> ont reporté le premier exemple de biphotochromes multimodulables tout photon. Ce système est composé d'un dithiényléthène relié à un phénoxynaphthacènequinone (Figure 30).

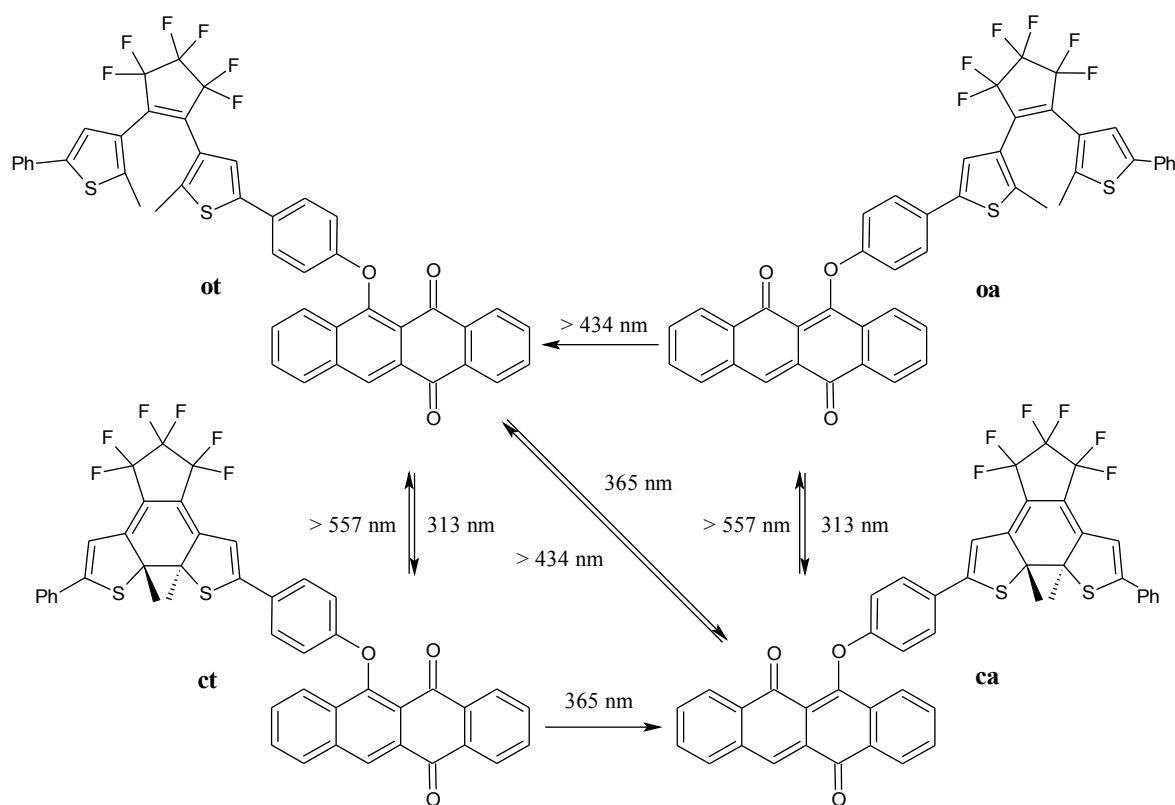
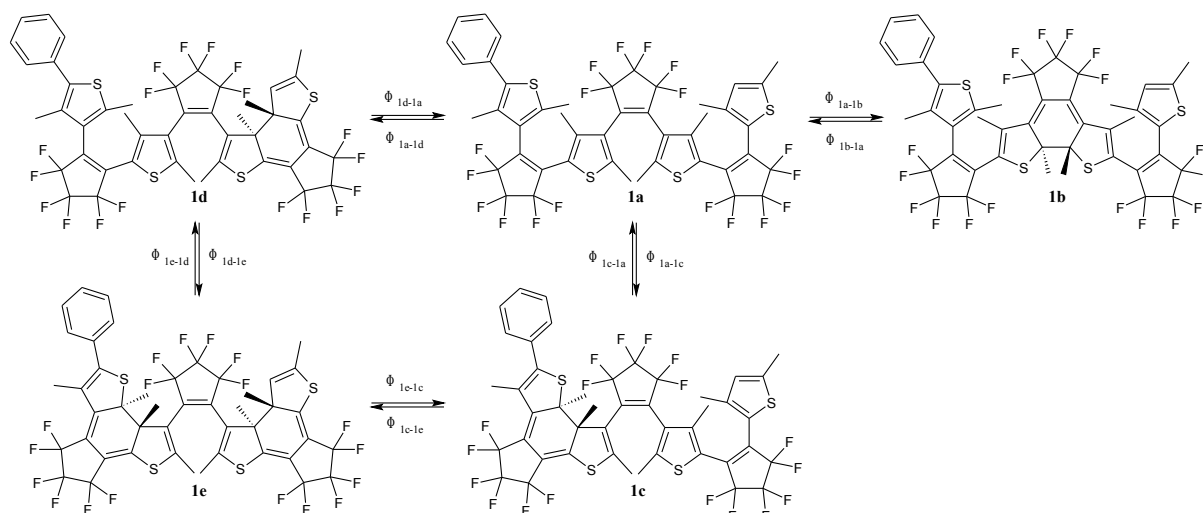


Figure 30 : Premier exemple de systèmes moléculaires multi-états et tout photon

Ces deux composés ont été associés car ils ont d'excellentes propriétés photochromiques et qu'ils sont très résistants à la fatigue. Le succès de ce biphotochrome repose sur les bandes d'absorption des isomères trans et ana du phénoxynaphthacènequinone qui se trouvent dans une région étroite (400-450 nm) où les formes ouverte et fermée du dithiényléthène n'absorbent pas. Inversement, les deux isomères du phénoxynaphthacènequinone sont transparents dans la région où les formes ouverte et fermée du dithiényléthène absorbent. A priori, la stimulation d'un des photochromes ne devrait pas affecter l'autre photochrome. Le spectre d'absorption de l'état initial **ot** est équivalent à la somme des spectres d'absorption des deux photochromes dans un mélange équimolaire. Ceci démontre que les propriétés électroniques de l'état fondamental des deux entités photochromiques ne sont pas modifiées si elles sont liées de façon covalente. Comme dans l'exemple précédent, le photochromisme du dithiényléthène est classique : la réaction d'électrocyclisation a lieu par irradiation à 313 nm (**ot** → **ct** et **oa** → **ca**) et la réouverture du cycle se fait par irradiation avec de la lumière visible (> 557 nm). L'irradiation de l'état initial **ot** à 365 nm n'est pas sélective : dans ce cas, les deux photochromes sont stimulés ce qui conduit à la fermeture du dithiényléthène et à la photoisomérisation du phénoxynaphthacènequinone (état **ca**). Branda et coll. expliquent cette absence de sélectivité par un léger recouvrement des bandes du dithiényléthène ouvert et de l'isomère trans du phénoxynaphthacènequinone. Lorsque le dithiényléthène est ouvert, l'isomérisation trans → ana du phénoxynaphthacènequinone (passage **ot** → **oa**) ne peut pas se faire directement. La réaction inverse (ana → trans), quant à elle, est réalisée par irradiation avec de la lumière visible. Si le dithiényléthène est fermé, l'isomérisation trans → ana est effectuée en irradiant à 365 nm (**ct** → **ca**) mais le retour à la forme **ct** depuis **ca** n'est pas possible car l'irradiation dans le visible entraîne la réouverture du dithiényléthène. Par conséquent, il y a perte de sélectivité. La réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène est plus rapide que la conversion trans/ana du phénoxynaphthacènequinone. Une irradiation courte à 313 nm de l'état **ot** provoque principalement la fermeture du dithiényléthène (80% de forme fermée) et seule une très petite quantité (1 à 2%) de forme **ca** est observée. Ce système est le seul exemple de biphotochromes multimodulables tout photon dont les quatre états sont stables thermiquement. Cependant, malgré une différence dans les spectres d'absorption des deux photochromes, il est difficile de stimuler sélectivement l'une des deux entités photochromiques à cause d'un léger recouvrement des bandes d'absorption.

En 2005, Irie et coll.<sup>65</sup> ont reporté un système multi-états tout photon non symétrique formé de trois dithiényléthènes combinés : un bis(2-thiényl)éthène, un (2-thiényl)(3-thiényl)éthène et

un bis(3-thiényl)éthène avec deux thiophènes en commun (figure 31).



**Figure 31** : Trimère multicouleur à base de dithiényléthène développé par Irie

Ce trimère contient trois sites possibles d'électrocyclisation. En fonction de la partie de la molécule qui se cyclise, l'étendue de la conjugaison du système  $\pi$  est différente. Par un jeu approprié de longueurs d'onde, il est possible d'obtenir une grande variété de couleurs. Les conditions d'irradiation et les couleurs obtenues sont résumées dans le tableau 1.

Conditions d'irradiation	313 nm	313 nm prolongée	313 nm + 460 nm (bleu)	313 nm + 633 nm (rouge)	313 nm + 578 nm (jaune)
Couleur de la solution	Orange	Noir	Bleu ciel	Rouge orangé	Jaune

**Tableau 1** : Conditions d'irradiation et couleurs associées au trimère

Les différentes formes retournent aux formes ouvertes par irradiation lumineuse dans le visible ( $> 450$  nm). Les rendements quantiques de cyclisation de chaque unité du trimère sont inférieurs à ceux observés dans les dithiényléthènes pris individuellement. Ceci s'explique par les fortes distorsions notamment sur la partie centrale de la molécule. Ce système multicouleur à plusieurs états peut être utilisé pour la conception de mémoires optiques multi-fréquences.

### 2.3.2. Les systèmes multi-états contrôlés photochimiquement et chimiquement

Nous avons vu que certains photochromes pouvaient changer de couleurs et s'interconvertir entre deux états par addition d'espèces chimiques. En 2006, Xiao et coll.<sup>66</sup> ont reporté deux systèmes multi-états composés d'un dithiényléthène relié à deux unités imidazo[4,5-f]

[1,10]phénanthroline directement ou via un phényle (Figure 32).

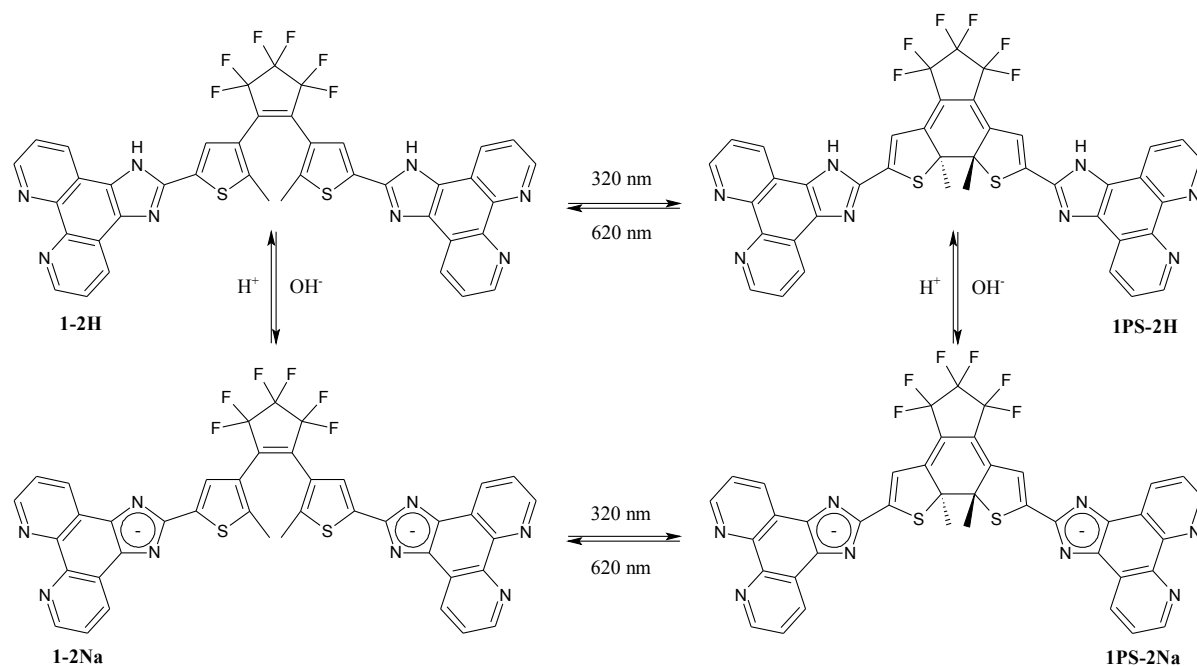


Figure 32 : Système multi-états développés par Xiao et coll.

Les imidazo-phénanthrolines ne sont pas des molécules photochromes : leurs propriétés physico-chimiques changent en fonction du pH de la solution. L'irradiation de l'état initial **1-2H** à 320 nm provoque la fermeture du dithiényléthène et s'accompagne de la coloration de la solution. L'état **1PS-2H** étant stable thermiquement, la réaction inverse est réalisée par irradiation avec de la lumière visible (620 nm). L'interconversion entre les deux formes de l'imidazo-phénanthroline, qui sont stables thermiquement, est effectuée par variation du pH de la solution. Ainsi, l'ajout de deux équivalents de soude depuis l'état initial **1-2H** engendre la déprotonation du NH pour donner l'état **1-2Na**. Cette déprotonation entraîne un déplacement chimique des protons de la phénanthroline visible par RMN  $^1\text{H}$  qui s'explique par un enrichissement de la densité électronique sur la partie imidazole. Au niveau des spectres d'absorption électronique des formes fermées du dithiényléthène (**1PS-2H** et **1PS-2Na**), il n'y a aucune différence notable entre les imidazo-phénanthrolines protonées et déprotonées. L'augmentation de la densité électronique sur l'imidazole déprotonée n'a donc aucune influence sur les dithiényléthènes fermés. L'intérêt de ce système réside dans le contrôle photochimique et chimique de la fluorescence des quatre états. L'état initial (**1-2H**) est le plus fluorescent. Par ajout de base pour donner l'état **1-2Na** ou par irradiation à 320 nm pour former l'état **1PS-2H**, la fluorescence diminue de moitié. De même, l'interconversion de l'état **1PS-2H** à **1PS-2Na** par ajout de soude conduit à une diminution d'un facteur deux de l'intensité de la fluorescence. Finalement, les quatre états de ce système peuvent être

différenciés par RMN du proton ou par fluorescence et il constitue, par un choix judicieux de trois « inputs » et deux « outputs », un circuit logique de type INHIBIT.

En 2009, Liu et Chen<sup>67</sup> ont reporté un système multi-états photo et acido sensible constitué d'un dithiényléthène relié par une double liaison à deux entités hydroxy-quinoline (Figure 33).

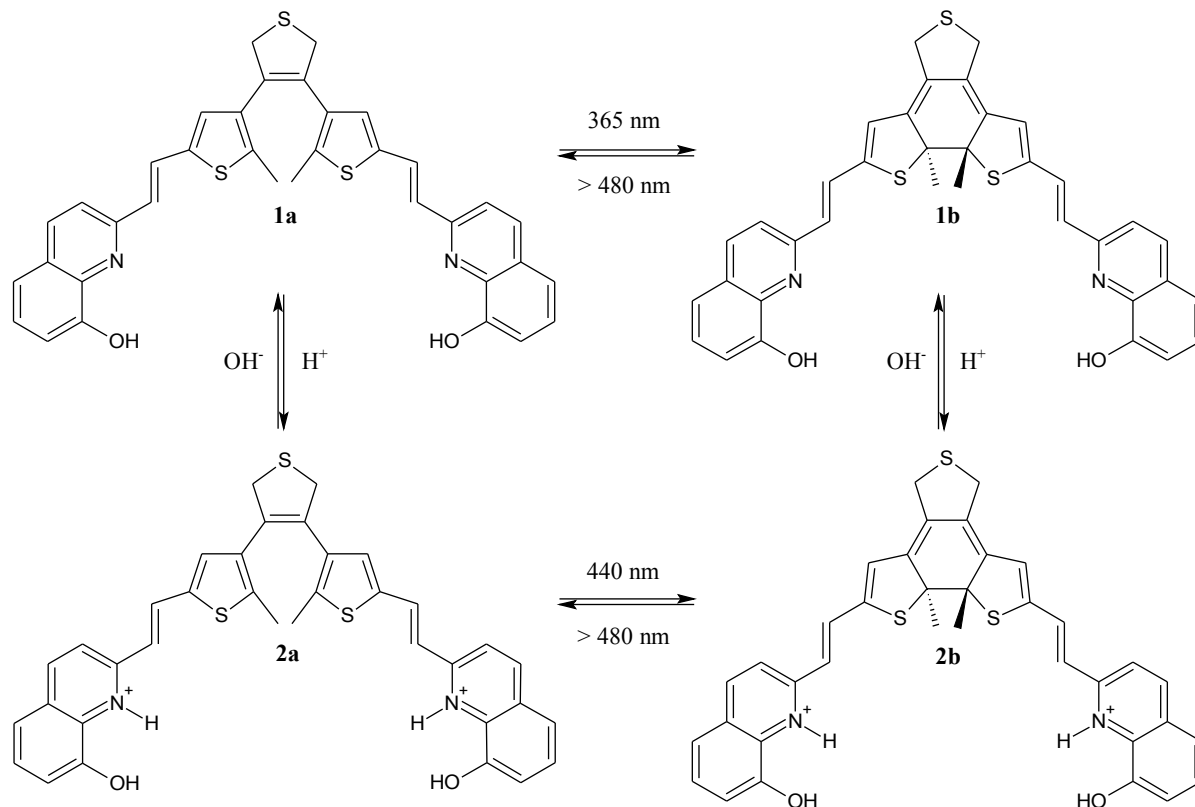


Figure 33 : Système multi-états développé par Chen et Liu

Encore une fois, le photochromisme du dithiényléthène entre les deux formes stables thermiquement est classique : la fermeture du dithiényléthène **1a** est réalisée par irradiation à 365 nm pour donner l'état **1b** coloré et stable thermiquement. L'irradiation avec de la lumière visible (> 480 nm) de l'état **1b** provoque la réouverture du dithiényléthène et la décoloration de la solution. L'addition d'acide trifluoroacétique à une solution contenant l'état initial **1a** permet la protonation de l'azote de la partie quinoline (état **2a**) et résulte en un déplacement bathochrome de 75 nm de la bande du dithiényléthène ouvert. Le retour à l'état **1a** se fait par déprotonation à l'aide de soude. Sous irradiation lumineuse à 440 nm, la fermeture du dithiényléthène conduit à l'état **2b** dont la bande d'absorption dans le visible est déplacé de 110 nm par rapport au dithiényléthène non protoné (état **1b**). La réouverture du dithiényléthène et le retour vers l'état **2a** est effectuée par irradiation dans le visible (> 480 nm). L'ajout de soude à l'état **1a** entraîne la déprotonation de l'hydroxyle de la quinoline et s'accompagne d'une coloration de la solution. Dans ce cas, il n'est pas possible de cycliser le



dithiényléthène par irradiation lumineuse dans l'ultraviolet, l'irradiation conduisant à la dégradation du composé. Ce système, à la fois acidochrome et photochrome, compte donc jusqu'à quatre états stables thermiquement et réversibles.

En 2008, Yan et coll.<sup>68</sup> ont reporté un système multi-états composé d'un dérivé de dithiényléthène constitué d'un fluorophore, le 5-méthoxy-2-(2-pyridyl)thiazole(2-MPT) et d'un benzo[b]thiophène (2-MBT). Du point de vue de la structure, cette molécule possède une unité photoactive, une espèce donneuse d'électrons et un site de coordination (le fluorophore). Ainsi, par protonation, complexation et irradiation lumineuse, ce système donne naissance à six états différents aux propriétés de fluorescence différentes (Figure 34).

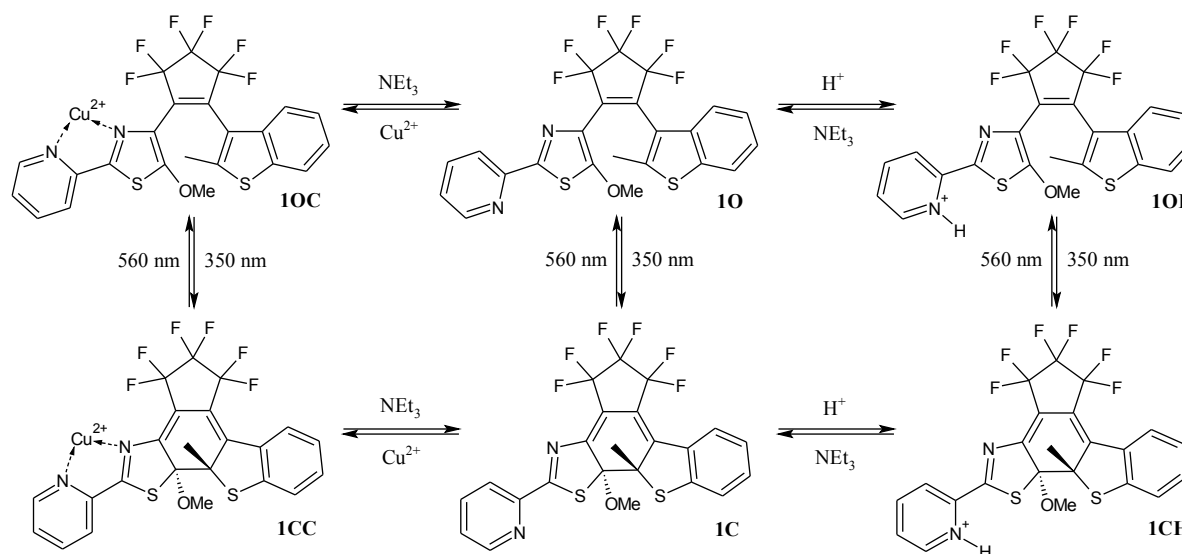


Figure 34 : Système multi-états développé par Yan et coll.

Les formes ouvertes du dithiényléthène sont cyclisées par irradiation à 350 nm et la réouverture est réalisée en irradiant avec de la lumière visible à 560 nm. Le passage de l'état initial **10** à **1C** n'entraîne pas une extinction de la fluorescence, seule la forme du spectre d'émission change. L'addition d'acide trifluoroacétique à une solution de **10** résulte en un déplacement bathochrome de la bande d'absorption (état **10H**) et l'apparition d'une nouvelle bande d'émission. La déprotonation et le retour à la forme **10** est effectuée par ajout de triéthylamine. Il en est de même lors de la protonation de l'état **1C** pour former l'état **1CH** : la bande d'absorption dans le visible est déplacée de 40 nm vers le rouge et une nouvelle bande d'émission apparaît. Ces quatre états protonés et non protonés fluorescent dans des régions différentes après excitation à 310 ou 370 nm. La fluorescence des états non protonés (**1C** et **10**) peut être éteinte par ajout de cuivre qui va se complexer aux azotes de la partie 2-MPT. Cette extinction est réversible par addition de triéthylamine dans le milieu. Ce système

compte jusqu'à six états réversibles à partir duquel peut être fabriqué un circuit logique de type INHIBIT.

Comme dans le cas de l'exemple précédent, Tian et coll.<sup>69</sup> ont développé un système multi-états qui répond aux ions métalliques, aux protons et aux photons. Ce système est composé d'un dithiényléthène substitué par deux pyridines (Figure 35), la pyridine étant très sensible aux cations  $Zn^{2+}$  et aux acides.

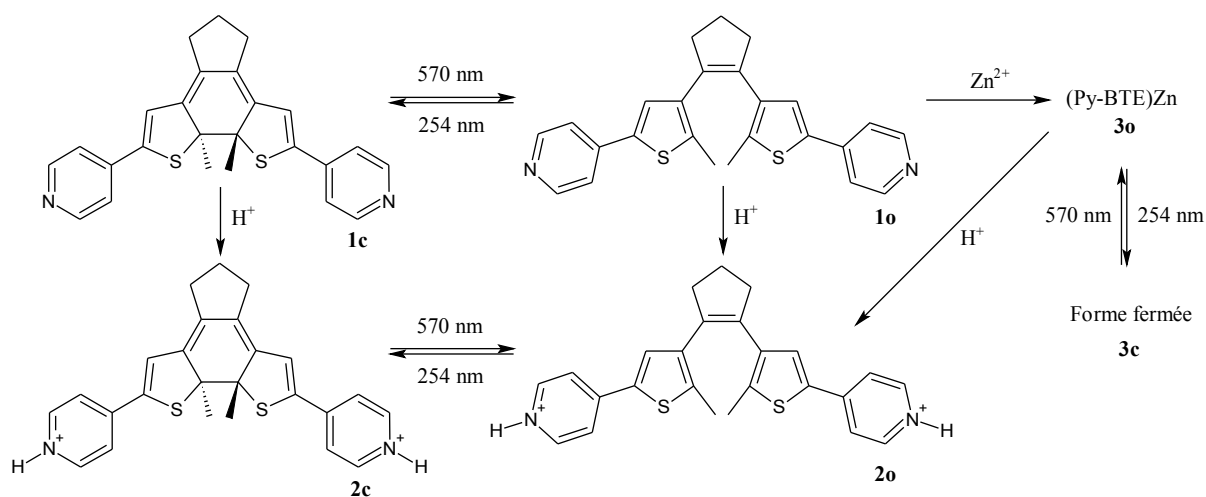
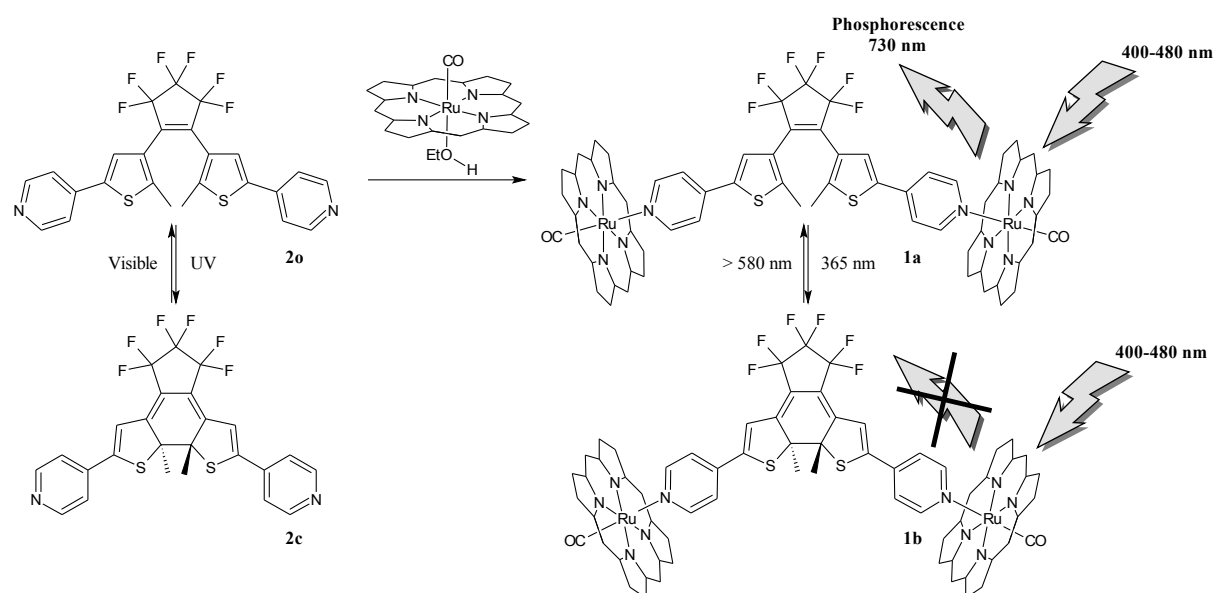


Figure 35 : Système multi-états développé par Tian et coll.

Lorsque la pyridine est protonée ou complexée, la fluorescence est modulée de façon réversible en fonction de l'état du dithiényléthène (ouvert ou fermé). La réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène **1o** est réalisée par irradiation à 254 nm pour donner l'état coloré **1c**. La réaction inverse s'effectue par irradiation lumineuse à 570 nm. Si le zinc est complexé à la pyridine (Py-BTE), le rendement quantique de la réaction de cyclisation du dithiényléthène est trois fois supérieur par rapport à l'état **1o**. Ceci s'explique par un déplacement de l'équilibre du dithiényléthène vers la forme antiparallèle qui, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, est la seule forme permettant à la réaction d'électrocyclisation d'avoir lieu. Si le zinc est remplacé par du cuivre, du cobalt, du nickel ou du manganèse, aucune augmentation du rendement quantique n'est observée. L'état initial **1o** n'est pas fluorescent. L'ajout de zinc (état **3o**) entraîne l'apparition d'une bande d'émission dans le visible qui diminue sous irradiation à 254 nm à cause de la fermeture du dithiényléthène (état **3c**). De même, l'ajout d'acide et la protonation des pyridines de l'état initial conduit à la formation de l'état **2o** qui possède une large bande d'émission déplacée vers le rouge de 70 nm par rapport au dithiényléthène complexé **3o**. L'irradiation à 254 nm donne l'état **2c** qui se caractérise par une diminution de la fluorescence par rapport au

dithiényléthène ouvert. L'ajout d'acide à l'état **3o** résulte en un déplacement de 70 nm de la bande d'émission. Ainsi, ce système, dont la molécule de départ est relativement simple, possède six états stables thermiquement où les propriétés de luminescence sont modulées par deux types de stimulus à la fois chimique et photochimique. Il constitue un interrupteur moléculaire à quatre « inputs » et quatre « outputs ». Cependant, ce système qui ne fonctionne qu'en solution n'est pas tout photon et la réversibilité des états protonés n'a pas été étudiée. Ce système est inspiré d'une molécule reportée en 2001 (figure 36) par Branda et Norsten<sup>70</sup> dans lequel un dithiényléthène substitué par deux pyridines est complexé à deux métalloporphyrines à base de ruthénium, le Ru(TTP)(CO) (TTP = 5,10,15,20-tetratolylporphyrinato dianions).

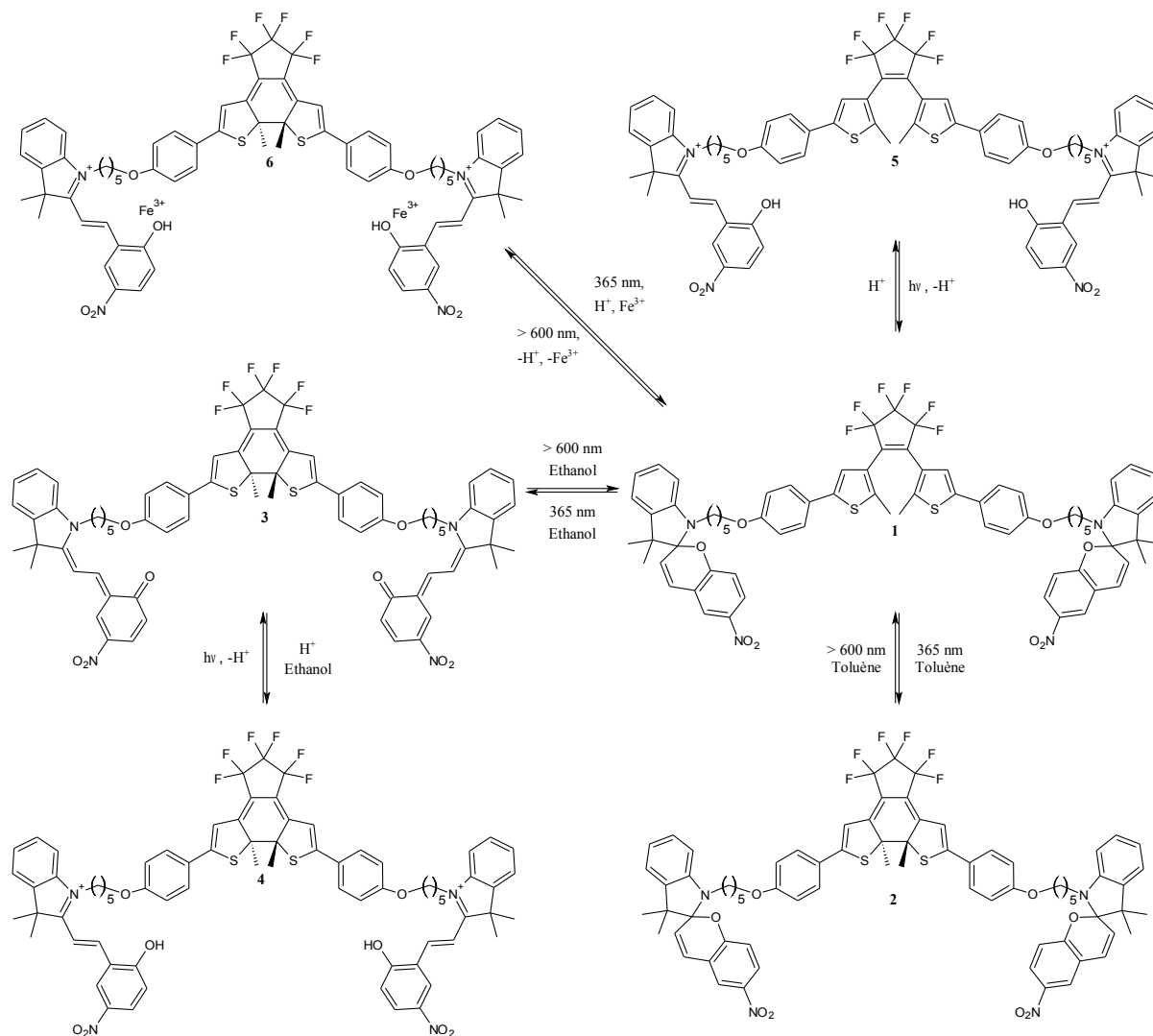


**Figure 36 :** Dithiényléthène complexé à deux métalloporphyrines

Ce système n'est pas considéré comme multi-états car la molécule complexée est obtenue par précipitation après avoir mélangé le dithiényléthène **2** et le Ru(TTP)(CO)(EtOH). Dans ce système la bande d'excitation du fluorophore est située dans une région différente de la bande active du photochrome ce qui évite la cyclisation du dithiényléthène lorsque le fluorophore est stimulé. Cependant, ce système est limité car la bande d'émission consécutive à l'excitation du fluorophore est légèrement superposée à la bande d'absorption associée à l'ouverture du dithiényléthène ce qui empêche la réouverture du cycle. Le problème peut être contourné en considérant la phosphorescence du fluorophore qui, dans ce cas, émet de la lumière au-delà de la bande d'absorption du dithiényléthène. Le spectre d'absorption des états **1a** et **1b** est la somme des spectres d'absorption du dithiényléthène et de la métalloporphyrine pris séparément. La phosphorescence est observée uniquement lorsque le dithiényléthène est ouvert et après excitation entre 400 et 480 nm. Ainsi, l'émission de lumière c'est-à-dire la

phosphorescence de la molécule est contrôlée photochimiquement. Le principal avantage de ce système est d'avoir une lecture non destructive des états par phosphorescence.

En 2005, Ko et coll.<sup>71</sup> ont reporté un système composé d'un dithiényléthène symétrique relié à deux spiropyranes par un espaceur non conjugué (Figure 37).



**Figure 37 :** Système multi-états constitué d'un dithiényléthène et de spiropyranes

Ce système répond aux photons, aux protons et aux cations métalliques. Contrairement à tous les exemples vus précédemment, ce composé possède plusieurs états à condition de changer de solvants. Dans le toluène, la réaction d'électrocyclisation de la forme 1 est réalisée à 365 nm pour donner l'état 2 coloré qui est stable thermiquement. La réouverture du dithiényléthène est assurée par irradiation avec de la lumière visible (> 600 nm). Dans ces conditions, aucune ouverture du spiropyrane n'est observée, le dithiényléthène pouvant être stimulé sélectivement dans le toluène. La partie spiropyrane est sensible à la nature du solvant. Dans de l'éthanol, l'irradiation à 365 nm entraîne l'ouverture du spiropyrane et la fermeture du dithiényléthène (état 3) ainsi que l'apparition d'une bande d'émission dans le

visible. L'irradiation avec de la lumière visible ( $> 600$  nm) permet de retourner à l'état initial **1**. Dans l'éthanol, il n'y a donc plus aucune sélectivité puisque l'irradiation dans l'ultraviolet stimule les deux photochromes. A température ambiante, les mérocyanines retournent à la forme fermée avec une cinétique beaucoup plus lente que celle généralement observée. Sous addition d'acide trifluoroacétique les mérocyanines de la forme **3** se protonent résultant en un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption des spiropyranes et une extinction de la fluorescence. L'ajout d'acide à l'état initial **1** donne la forme **5** dans laquelle le dithiényléthène est ouvert et les mérocyanines protonées. Les mérocyanines sont des espèces qui ont tendance à se complexer aux ions métalliques. Il est ainsi possible de contrôler les propriétés électroniques des spiropyranes par la lumière en présence d'ions métalliques. L'irradiation de l'état **1** suivie de l'addition de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  entraînent la formation d'un complexe de mérocyanine/ $\text{Fe}^{3+}$  et s'accompagne d'un déplacement vers le bleu de la bande d'absorption du spiropyrane ouvert. L'ajout d'acide et de  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  après irradiation ultraviolette conduit à la formation du complexe mérocyanine protonée/ $\text{Fe}^{3+}$  (état **6**) et s'accompagne d'un déplacement hypsochrome de la bande d'absorption. Ce système, sensible à différents stimuli, compte jusqu'à six états réversibles où la sélectivité dépend de la nature du solvant ce qui constitue une grande limitation.

### 2.3.3. Autres systèmes multi-états

D'autres systèmes multi-états à base de diaryléthènes ont été développés. Citons par exemple la série de biphotochromes étudiée par Samat et coll.<sup>72</sup> qui sont constitués d'un spirooxazine relié à un chromène par l'intermédiaire d'un pont éthénique (Figure 38).

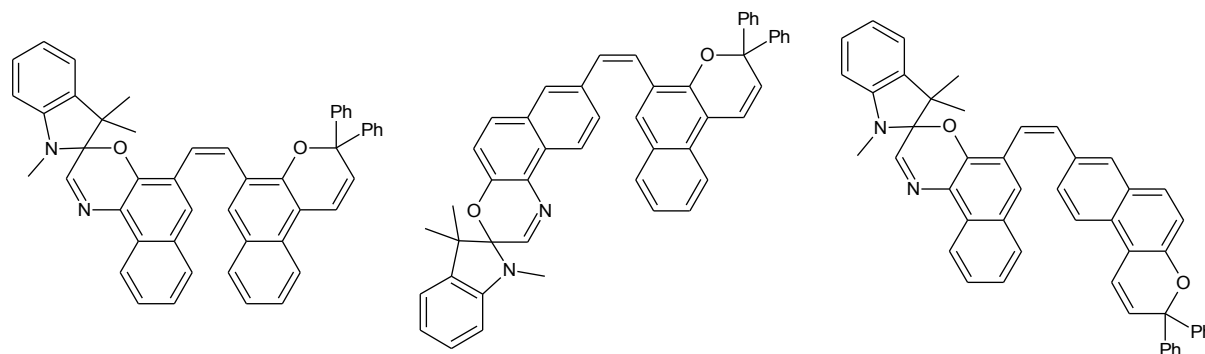
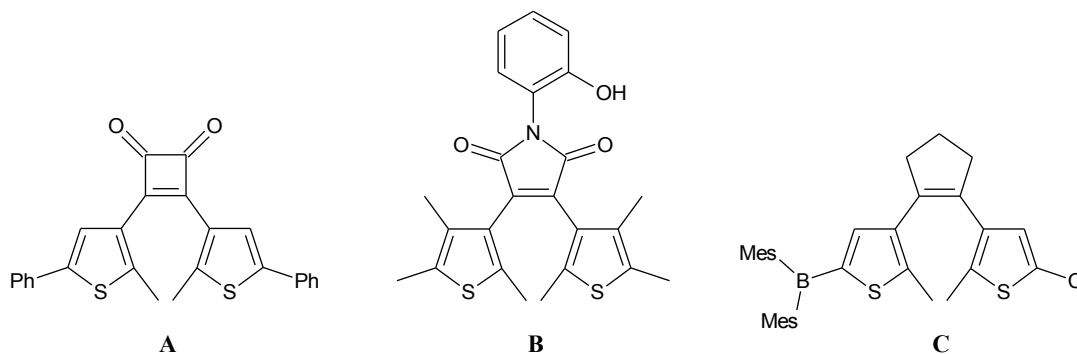


Figure 38 : Exemples de biphotochromes étudiés par Samat et coll.

En présence d'oxygène et sous irradiation dans l'ultraviolet ces biphotochromes s'oxydent et une persistance de la coloration est observée. Cette perte de photochromisme<sup>73</sup> s'explique par une réaction d'électrocyclisation intramoléculaire de la partie stilbène du biphotochrome

suivie d'une oxydation. De plus, certains états ne sont pas stables thermiquement ce qui limite l'utilisation de cette famille de biphotochrome.

D'autres systèmes multi-états constitués d'un seul photochrome ont été développés dans lesquels les différents états sont accessibles via une réaction photochromique et par la modification des substituants par complexation ou réaction avec des espèces chimiques. Quelques exemples de ces systèmes sont représentés sur la figure 39. Ces systèmes qui s'éloignent du cadre de cette thèse ne seront pas décrits en détail.



**Figure 39** : Autres exemples de systèmes multi-états constitués que d'un seul photochrome

Dans le composé **A**<sup>74</sup>, la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène n'est possible que si les deux cétones sont protégées par un acétal cyclique. Dans le cas contraire, la structure est trop rigide pour que la cyclisation ait lieu. En jouant sur la protection/déprotection des cétones et sur le photochromisme du dithiényléthène, six états peuvent être formés dans ce système. De la même façon, la fermeture du dithiényléthène **B**<sup>75</sup> n'est possible qu'après l'estérification du groupe hydroxyle. La liaison hydrogène intramoléculaire et le transfert de proton qui en résulte, inhibent les états excités<sup>76</sup> et désactivent donc la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène. L'estérification de l'hydroxyle élimine le transfert de proton et la cyclisation du dithiényléthène peut avoir lieu. Ce système stimuable chimiquement et photochimiquement affiche quatre états réversibles et stables thermiquement. Dans le dernier exemple<sup>77</sup>, les propriétés du composé **C** sont modulées à la fois par irradiation lumineuse (électrocyclisation du dithiényléthène) et chimiquement par ajout d'ions fluorure ou mercurique (formation d'adduits). Ainsi, cette molécule conduit à la formation de six états différents mais qui ne sont pas tous réversibles.

### **3. Bilan**

Les exemples des molécules qui viennent d'être décrits nous amènent à plusieurs remarques. La constitution de systèmes tout photon implique l'utilisation de deux unités photostimulables c'est-à-dire de molécules photochromes. Or ces entités, dans leurs formes initiales incolores absorbent la lumière sur une très petite région du rayonnement magnétique (les ultraviolets) comprise entre 200 et 400 nm. Cette absorption du rayonnement se caractérise très généralement par une bande d'une largeur d'une centaine de nanomètres du fait de l'implication de nombreux niveaux d'énergie. Par conséquent, il est très difficile de combiner deux photochromes dont les bandes d'absorption ne sont pas superposées. Ainsi, comme nous l'avons vu avec le biphotochrome de Branda (un dithiényléthène associé à un phénoxyphthacènequinone), la très légère superposition entre les bandes d'absorption du dithiényléthène et celle du phénoxyphthacènequinone rend difficile voire impossible la sélectivité. Pour remédier à ce problème, il est très important de comprendre l'effet des substituants sur les propriétés d'absorption électronique des photochromes et ainsi, par un choix judicieux de ces substituants, il peut être possible de séparer suffisamment les régions d'absorption pour rendre le système tout photon sélectif. De plus, il est préférable d'utiliser deux photochromes n'appartenant pas à la même famille (biphotochrome de type AB) : dans le cas contraire, même en étant conjugués, les bandes d'absorption des photochromes vont se superposer entraînant une perte de la sélectivité.

D'une façon générale, les propriétés physico-chimiques d'un photochrome utilisé comme constituant dans un biphotochrome ne change pas : par exemple, dans le système conçu par Frigoli et Mehl, le chromène bien qu'associé à un dithiényléthène n'est pas stable thermiquement ce qui est le cas de la majorité des chromènes lorsqu'ils sont étudiés à température ambiante. Par contre les propriétés du photochrome influencent et contribuent aux propriétés du biphotochrome. Cela se caractérise notamment par des déplacements bathochromes des bandes d'absorption du biphotochrome par rapport aux photochromes pris séparément.

L'excitation sélective d'une entité photochromique étant difficile dans un système tout photon, il est possible de concevoir des systèmes composés d'au moins une entité chimiosensible. Dans ce cas, chaque changement d'état est contrôlé par la lumière ou par ajout d'espèces chimiques (acides, ions métalliques) et ce, de façon sélective. Pour ce qui est des propriétés

d'un système multi-états photo et chimiosensible, il en est de même que pour les systèmes tout photon, chaque entité va contribuer.

Le prochain chapitre sera consacré à la description du projet d'étude qui fait l'objet de cette thèse : nous présenterons et justifierons la nouvelle famille de systèmes multi-états que nous avons développée et étudiée.



## Références

1. Tour, J. M., *Accounts of Chemical Research* **2000**, *33*, 791-804.
2. Reed, M. A. ; Tour, J. M., *Scientific American* **2000**, *282*, 86-93.
3. de Silva, A. P. ; McClenaghan, N. D., *Chemistry - A European Journal* **2004**, *10*, 574-586.
4. Raymo, F. M. ; Tomasulo, M., *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 3186-3193.
5. Raymo, F. M. ; Tomasulo, M., *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 3186-3193.
6. a) Balzani, V. ; Ceroni, P. ; Ferrer, B., *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 1887-1902 ; b) Balzani, V. ; Credi, A. ; Venturi, M., *Nano Today* **2007**, *2*, 18-25 ; c) Credi, A. ; Venturi, M., *Central European Journal of Chemistry* **2008**, *6*, 325-339 ; d) Special issue on "Molecular Machines", *Accounts of Chemical Research* **2001**, *34*, 409-522 ; e) Balzani, V. ; Credi, A. ; Raymo, F. ; Stoddart, J., *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 3348-3391.
7. Raymo, F. ; Giordani, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4651-4652.
8. Raymo, F. M., *Advanced Materials* **2002**, *14*, 401-414.
9. Crano J. C. ; Guglielmetti R., Eds. ; *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, Plenum : New York, vols 1 and 2, **1999**.
10. Dürr, H. ; Bouas-Laurent, H., Eds. ; *Photochromism : Molecules and Systems* ; Elsevier : Amsterdam, **1990**.
11. Irie, M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2008**, *81*, 917-926.
12. Fritzsche, M., *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1867**, *64*, 1035.
13. Hirshberg, Y., *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903.
14. Waldeck, D. H., *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 415-436.
15. Nakamura, S. ; Irie, M., *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 6136-6138.
16. Kellogg, R. M. ; Groen, M. B. ; Wynberg, H., *The Journal of Organic Chemistry* **1967**, *32*, 3093-3100.
17. Irie, M., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
18. Woodward, R. B. ; Hoffmann, R., *Journal of the American Chemical Society* **1965**, *87*, 395-397.
19. Nakamura, S. ; Yokojima, S. ; Uchida, K. ; Tsujioka, T. ; Goldberg, A. ; Murakami, A. ; Shinoda, K. ; Mikami, M. ; Kobayashi, T. ; Kobatake, S. ; Matsuda, K. ; Irie, M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *200*, 10-18.
20. Irie, M. ; Lifka, T. ; Uchida, K. ; Kobatake, K. ; Shindo, Y., *Chem. Comm.* **1999**, 747-750.
21. Kobatake, S. ; Uchida, K. ; Tsuchida, E. ; Irie, M., *Chem. Comm.* **2002**, 2804-2805.
22. Irie, M. ; Eriguchi, T. ; Takada, T. ; Uchida, K., *Tetrahedron* **1997**, *53*, 12263 - 12271.
23. Bens, A. T. ; Frewert, D. ; Kodatis, K. ; Krysch, C. ; Martin, H. ; Trommsdorff, H. P.,

- European Journal of Organic Chemistry* **1998**, 2333-2338.
24. Morimitsu, K. ; Kobatake, S. ; Nakamura, S. ; Irie, M., *Chemistry Letters* **2003**, 32, 858-859.
25. Chen, Y. ; Zeng, D. ; Fan, M., *Organic Letters* **2003**, 5, 1435-1437.
26. Kawai, T. ; Iseda, T. ; Irie, M., *Chemical Communications* **2004**, 72-73.
27. Kawai, S. ; Nakashima, T. ; Atsumi, K. ; Sakai, T. ; Harigai, M. ; Imamoto, Y. ; Kamikubo, H. ; Kataoka, M. ; Kawai, T., *Chemistry of Materials* **2007**, 19, 3479-3483.
28. Chen, Y. ; Zeng, D. X. ; Xie, N. ; Dang, Y. Z., *The Journal of Organic Chemistry* **2005**, 70, 5001-5005.
29. Odo, Y. ; Matsuda, K. ; Irie, M., *Chemistry - A European Journal* **2006**, 12, 4283-4288.
30. Bertarelli, C. ; Bianco, A. ; D'Amore, F. ; Gallazzi, M. C. ; Zerbi, G., *Advanced Functional Materials* **2004**, 14, 357-363.
31. Uchida, K. ; Izumi, N. ; Sukata, S. ; Kojima, Y. ; Nakamura, S. ; Irie, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, 45, 6470-6473.
32. Soh, N. ; Yoshida, K. ; Nakajima, H. ; Nakano, K. ; Imato, T. ; Fukaminato, T. ; Irie, M., *Chemical Communications* **2007**, 5206-5208.
33. Kobatake, S. ; Takami, S. ; Muto, H. ; Ishikawa, T. ; Irie, M., *Nature* **2007**, 446, 778-781.
34. Matsuda, K. ; Irie, M., *Chemistry Letters* **2006**, 35, 1204-1209.
35. Stobbe, H., *Berichte* **1907**, 40, 3372-3382.
36. Yokoyama, Y., *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1717-1740.
37. Yokoyama, Y. ; Iwai, T. ; Kera, N. ; Hitomi, I. ; Kurita, Y., *Chemistry Letters* **1990**, 19, 263-264.
38. Yokoyama, Y. ; Inoue, T. ; Yokoyama, M. ; Goto, T. ; Iwai, T. ; Kera, N. ; Hitomi, I. ; Kurita, Y., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1994**, 67, 3297-3303.
39. Heller, H. G. ; Oliver, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 197-201
40. Matsui, F. ; Taniguchi, H. ; Yokoyama, Y. ; Sugiyama, K. ; Kurita, Y., *Chemistry Letters* **1994**, 23, 1869-1872.
41. Dürr, H. dans *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol 1 (Eds. : Crano J. C. ; Guglielmetti R), Plenum : New York **1999**, 223-266.
42. Andréasson, J. ; Terazono, Y. ; Albinsson, B. ; Moore, T. A. ; Moore, A. L. ; Gust, D., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 7591-7594.
43. Barachevsky, V. A. dans *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol 1 (Eds. : Crano J. C. ; Guglielmetti R), Plenum : New York **1999**, 267-314.
44. Malkin, J. ; Zelichenok, A. ; Krongauz, V. ; Dvornikov, A. S. ; Rentzepis, P. M., *Journal*

- of the American Chemical Society **1994**, *116*, 1101-1105.
45. Zhao, P. ; Liu, D. S. ; Xie, S. J., *Physics Letters A* **2008**, *372*, 5811-5815.
46. Aldoshin, S. dans *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol 2 (Eds. : Crano J. C. ; Guglielmetti R), Plenum : New York **1999**, 297-350.
47. Minkin, V. I., *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 2751-2776.
48. Hoffmann, R. ; Radom, L. ; Pople, J. A. ; Schleyer, P. V. R. ; Hehre, W. J. ; Salem, L., *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 6221-6223.
49. Hovey, R. J. ; Chu, N. Y. C. ; Piusz, P. G. ; Fuchsmann, C. H. *Photochromism compounds*. Brevet US 4215010. 29 juillet 1980.
50. Baillet, G. ; Giusti, G. ; Guglielmetti, R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1993**, *70*, 157-161.
51. Baillet, G. ; Campredon, M. ; Guglielmetti, R. ; Giusti, G. ; Aubert, C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1994**, *83*, 147-151.
52. Baillet, G. ; Giusti, G. ; Guglielmetti, R., *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1995**, *68*, 1220-1225.
53. Salemi, C. ; Giusti, G. ; Guglielmetti, R., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *86*, 247-252.
54. Li, X. ; Wang, Y. ; Matsuura, T. ; Meng, J., *Heterocycles* **1999**, *51*, 2639-2651.
55. Li, X. ; Li, J. ; Wang, Y. ; Matsuura, T. ; Meng, J., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, *161*, 201 - 213.
56. Maeda, S. dans *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol 1 (Eds. : Crano J. C. ; Guglielmetti R), Plenum : New York **1999**, 85-109.
57. Berkovic, G. ; Krongauz, V. ; Weiss, V., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1741-1754.
58. Raymo, F. ; Giordani, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4651-4652.
59. Gemert, B. V. dans *Organics Photochromic and Thermochromic Compounds*, vol 1 (Eds. : Crano J. C. ; Guglielmetti R), Plenum : New York **1999**, 111-140.
60. Becker, R. S. ; Michl, J., *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 5931-5933.
61. Mrozek, T. ; Daub, J. ; Görner, H., *Chemical Communications* **1999**, 1487-1488. Mrozek, T. ; Görner, H. ; Daub, J., *Chemistry -A European Journal* **2001**, *7*, 1028-1040.
62. Frigoli, M. ; Mehl, G. H., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5048-5052.
63. Delbaere, S. ; Vermeersch, G. ; Frigoli, M. ; Mehl, G., *Organic Letters* **2006**, *8*, 4931-4934.
64. Myles, A. J. ; Wigglesworth, T. J. ; Branda, N. R., *Advanced Materials* **2003**, *15*, 745-748.

65. Higashiguchi, K. ; Matsuda, K. ; Tanifuji, N. ; Irie, M., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8922-8923.
66. Xiao, S. ; Yi, T. ; Zhou, Y. ; Zhao, Q. ; Li, F. ; Huang, C., *Tetrahedron* **2006**, *62*, 10072 - 10078.
67. Liu, H. H. ; Chen, Y., *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 706-709.
68. Li, Z. ; Liao, L. ; Sun, W. ; Xu, C. ; Zhang, C. ; Fang, C. ; Yan, C., *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 5190-5196.
69. H Tian ; B Qin ; R Yao ; X Zhao ; S Yang, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 2104-2107.
70. Norsten, T. B. ; Branda, N. R., *Advanced Materials* **2001**, *13*, 347-349.
71. Choi, H. ; Ku, B. ; Keum, S. ; Ook Kang, S. ; Ko, J., *Tetrahedron* **2005**, *61*, 3719-3723.
72. Samat, A. ; Lokshin, V. ; Chamontin, K. ; Levi, D. ; Pepe, G. ; Guglielmetti, R., *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7349 - 7359.
73. Berthet, J. ; Delbaere, S. ; Lokshin, V. ; Samat, A. ; Micheau, J. C. ; Vermeersch, G., *International Journal of Photoenergy* **2004**, *6*, 215-220.
74. Kuhni, J. ; Belser, P., *Organic Letters* **2007**, *9*, 1915-1918.
75. Ohsumi, M. ; Fukaminato, T. ; Irie, M., *Chemical Communications* **2005**, 3921-3923.
76. Yang, N. C. ; Choi, H. W. ; Lee, J. K. ; Hwang, J. I. ; Suh, D. H., *Chemistry Letters* **2002**, *31*, 824-825.
77. Zhou, Z. ; Yang, H. ; Shi, M. ; Xiao, S. ; Li, F. ; Yi, T. ; Huang, C., *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1289-1292.





**Chapitre 2 : Les systèmes multi-états à base de dithiényléthènes couplés à une unité indolino[2,1-b]oxazolidine**





Au cours de cette thèse nous avons conçu et étudié une nouvelle famille de systèmes multi-états à base d'un dithiényléthène couplé à une entité peu étudiée qui est à la fois photochrome, électrochrome et acidochrome. Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il pouvait être difficile d'obtenir un système tout photon notamment si les deux entités photochromiques absorbent dans des régions qui sont proches. Avec un tel système composé d'une unité photochrome tout en étant sensible aux variations de pH il est envisageable de concevoir un système soit tout photon soit photo et acidostimulable. Ainsi, il sera possible de moduler sélectivement les deux parties de la molécule par la lumière ou par modification du pH dans le cas où le mode « tout photon » ne serait pas opérationnel. De plus et d'une façon générale, les états acidosensibles sont stables thermiquement. À partir des exemples de la littérature décrits au chapitre précédent, nous avons développé une nouvelle famille de systèmes multi-états moléculaires composés d'un dithiényléthène relié de façon covalente à une styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine que nous appellerons plus simplement « oxazolidine »<sup>1</sup> dans la suite de ce chapitre.

## 1. Les indolino[2,1-b]oxazolidines : molécules photo, acido et électrochromes

### 1.1. Présentation

A notre connaissance, les premiers exemples de composés styryliques à base d'indolino[2,1-b]oxazolidines ont été reportés sous forme de brevets<sup>2</sup> dans les années 1970 par la société japonaise Matsushita Electric Industrial Co qui, à ce jour, commercialise ses produits sous le nom de Panasonic. Ces molécules sont constituées d'une entité styrylique généralement substituée et reliée par l'intermédiaire d'un carbone tétraédrique à une indolino[2,1-b]oxazolidine (Figure 1).

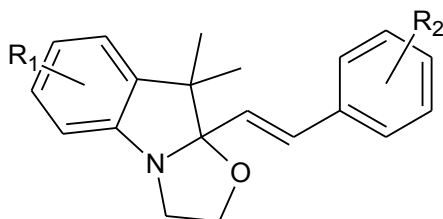
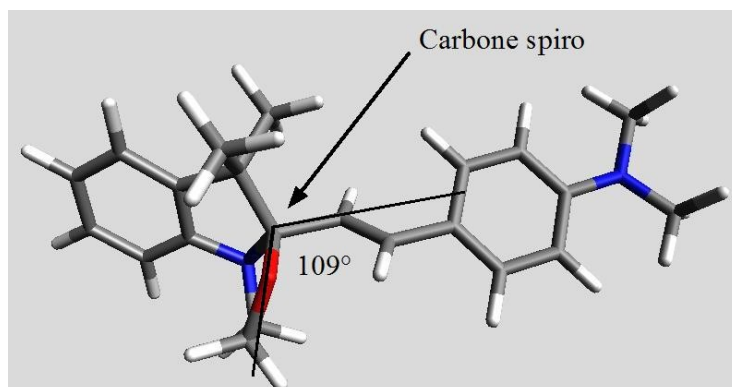


Figure 1 : Structure générale des styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine

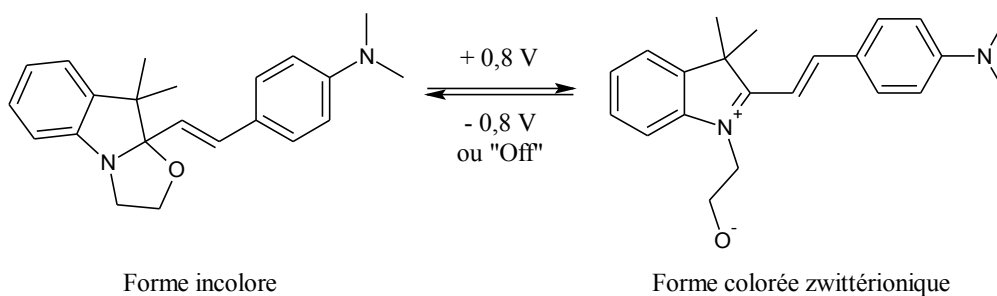
Comme dans le cas des composés spirohétérocycliques vus au chapitre précédent, le carbone spiro hybridé  $sp^3$  confère à la molécule une structure géométrique particulière : la molécule

n'est pas plane et l'angle entre le plan contenant la partie styrylique et celui de l'indole est d'environ  $109^\circ$  (Figure 2).



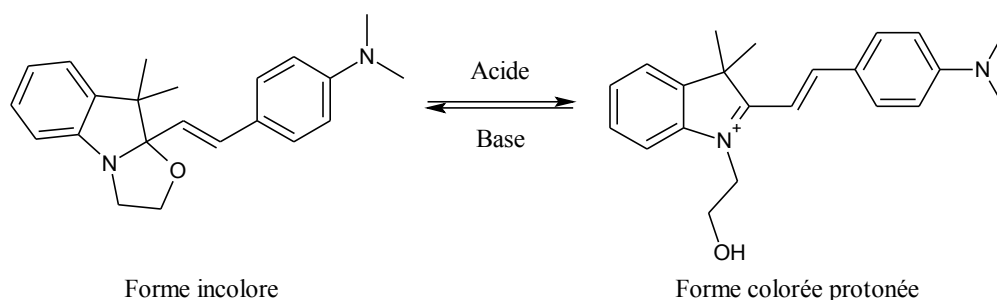
**Figure 2** : Structure géométrique d'une styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine

Le carbone spiro étant asymétrique, la molécule peut exister sous forme de deux énantiomères. D'une façon générale, lorsque le cycle oxazolidine est fermé et selon la nature des substituants  $R_1$  et  $R_2$ , la molécule absorbe dans l'ultraviolet et elle est incolore ou faiblement colorée. L'ouverture du cycle par la rupture de la liaison entre le carbone spiro et l'oxygène conduit à une seule forme ouverte colorée quasi plane dont la structure est très proche de celle des spiropyranes. La coloration s'explique par l'étendue de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule. L'ouverture du cycle oxazolidine peut être réalisée par irradiation lumineuse, par ajout d'acide ou par circulation d'électrons dans la solution. Dans le cas du photochromisme, l'irradiation avec de la lumière ultraviolette conduit à une forme zwitterionique dont la stabilité dans le noir va dépendre de la nature du solvant. Cette ouverture est facilitée dans des solvants protiques<sup>3</sup> grâce à l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'oxygène et le solvant qui affaiblit la liaison Cspiro-O. La fermeture du cycle est provoquée par irradiation avec de la lumière visible. Cependant, le retour photochimique à la forme fermée peut ne pas avoir lieu en présence de solvants protiques à cause de la stabilisation de la charge négative sur l'oxygène par liaison hydrogène. Certains auteurs<sup>4</sup> mettent en évidence cette stabilisation par ajout d'une base forte : l'addition d'ammoniaque entraîne immédiatement la fermeture du cycle qui s'accompagne de la décoloration de la solution. Dans le cas de l'électrochromisme, la forme ouverte zwitterionique est obtenue sous l'action d'un champ électrique<sup>5</sup>, le retour à la forme fermée s'effectuant soit par application d'un champ électrique inverse soit en stoppant la circulation du courant (Figure 3).



**Figure 3 :** Exemple d'électrochromisme d'un indolino[2,1-b]oxazolidine

Ces composés sont aussi acidochromes<sup>6</sup> : par variation du pH dans le milieu, il est possible de contrôler l'ouverture et la fermeture du cycle oxazolidine. L'ajout d'acide à partir de l'état initial incolore ou faiblement coloré conduit à une forme ouverte protonée et colorée où seul l'isomère trans est observé. Contrairement à la forme zwitterionique, la forme protonée est stable thermiquement et photochimiquement et elle peut être conservée plusieurs jours sans dégradation notable. La décoloration de la solution et le retour à la forme initiale sont assurés par l'ajout de base (Figure 4).



**Figure 4 :** Exemple d'acidochromisme d'un indolino[2,1-b]oxazolidine

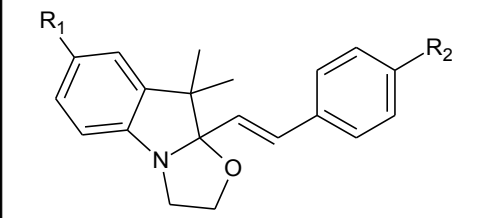
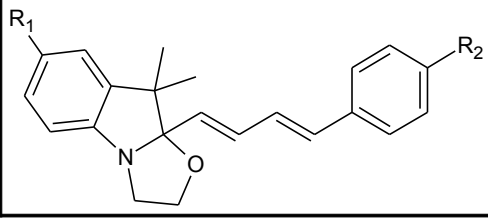
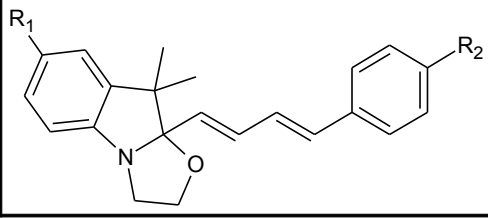
Les indolino[2,1-b]oxazolidines sont des molécules sensibles à la polarité et à la proticité des solvants<sup>4</sup>. Dans les solvants aprotiques peu ou pas polaires tels que le tétrahydrofurane, le dioxane ou le cyclohexane, l'équilibre entre la forme fermée et ouverte est déplacé en faveur de la forme fermée. En revanche, dans les solvants polaires et protiques comme l'éthanol ou l'éthylène glycol, l'équilibre est déplacé vers la forme ouverte. Ce résultat s'explique par la formation de liaisons hydrogène entre le solvant et l'oxygène du cycle oxazolidine qui facilite son ouverture. Dans les solvants polaires, la forme ouverte zwitterionique, qui est une molécule dipolaire, est fortement solvatée ce qui empêche le retour vers la forme fermée. De plus, la forme ouverte est stabilisée par les solvants donneurs de liaisons hydrogène.

Les indolino[2,1-b]oxazolidines sont des molécules à deux états ayant des propriétés physico-chimiques différentes dont la stabilité thermique de chacun d'eux peut être contrôlée en fonction des stimuli utilisés (lumière, protons ou électrons).

## 1.2. Exemples de composés à base d'indolino[2,1-b]oxazolidine

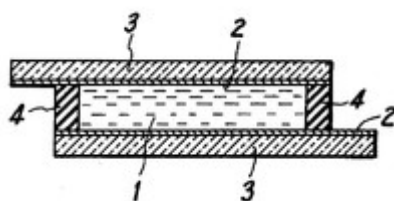
### 1.2.1. Les composés aryléthényl-indolino[2,1-b]oxazolidines

Comme nous l'avons vu précédemment, la société japonaise Matsushita Electric Industrial est à l'origine des premières molécules à base d'indolino[2,1-b]oxazolidines. Au milieu des années 1970, dix neuf molécules ont ainsi été synthétisées et étudiées<sup>2</sup> (tableau 1).

	<b>R<sub>1</sub></b>	H, CH <sub>3</sub> O, NO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , Cl, I,
	<b>R<sub>2</sub></b>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	<b>R<sub>1</sub></b>	H, Cl
	<b>R<sub>2</sub></b>	Cl
	<b>R<sub>1</sub></b>	H, Cl, CH <sub>3</sub> O,
	<b>R<sub>2</sub></b>	Cl

**Tableau 1** : Premiers exemples d'indolino[2,1-b]oxazolidines développées par Matsushita Electric Industrial

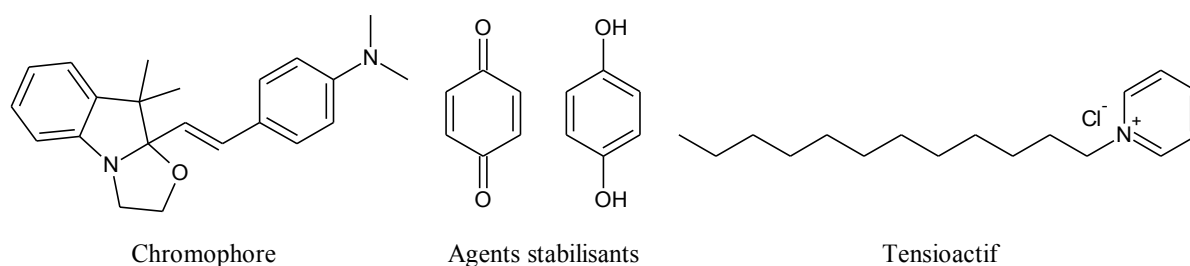
Dans ce brevet, les oxazolidines sont utilisées comme dispositifs d'affichage en couleurs ayant des qualités bien supérieures aux appareils à affichage cristaux liquides (des années 1970) tant au niveau de l'angle de vue (qui est limité dans les cas des écrans à cristaux liquides) que de la pureté de la couleur et ce, sans utilisation de prismes polarisants ou de filtres. Pour cela, le dispositif est constitué de deux électrodes à base de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SnO<sub>2</sub>, dont au moins une est transparente, séparées d'une distance adéquate par deux espaceurs et entre lesquelles est emprisonnée une solution de cristaux liquides contenant une petite quantité de chromophores (oxazolidines). La solution renferme un mélange d'oxazolidines (le colorant) et de p-méthoxybenzylidène-p'-n-butylaniline (MBBA) utilisé comme cristaux liquides (Figure 5).



- 1 : Solution de chromophores
- 2 : Électrodes de In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SnO<sub>2</sub>
- 3 : Plaques de verres
- 4 : Espaceurs

**Figure 5** : Représentation schématique du dispositif à base d'oxazolidines

Cette solution contient des ions  $H^+$  et  $Cl^-$  qui jouent le rôle de tensioactifs ou surfactants et dont le but est l'orientation des cristaux liquides dans la direction du flux d'ions (mode de dispersion dynamique). Cette orientation spécifique entraîne un accroissement de la gêne stérique entre les molécules et par conséquent une diminution de l'énergie d'activation permettant l'ouverture du cycle oxazolidine. Par l'application d'un champ électrique d'environ  $10^{-4}$  V/cm, les cristaux liquides affichent une couleur éclatante. En supprimant le champ électrique, la couleur disparaît. La coloration des cristaux liquides est due à l'absorption par les chromophores de la lumière non polarisée contrairement aux cristaux liquides conventionnelles (des années 1970) qui nécessitent l'utilisation de lumière polarisée. En faisant varier les substituants  $R_1$  et  $R_2$  portés par les oxazolidines ainsi que les concentrations des espèces mises en jeu, il est possible de moduler la couleur et le contraste de l'affichage. Concrètement, la figure 6 montre un exemple d'une combinaison de molécules utilisée dans le dispositif d'affichage en couleurs.

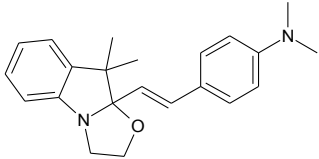
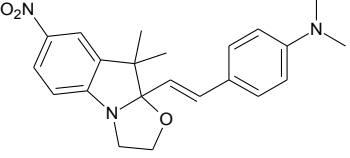
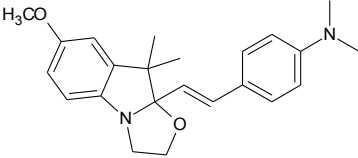
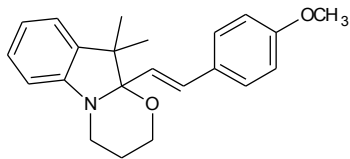


**Figure 6 :** Exemples de molécules utilisées dans le dispositif d'affichage en couleurs

Dans cet exemple le chlorure de dodécylpyridinium est utilisé comme tensioactif (concentration de  $10^{-2}$  mol/L), la para benzoquinone et l'hydroxyquinone sont les agents stabilisants (concentration de  $10^{-1}$  mol/L) qui évitent la détérioration de la solution et le MBBA constitue les cristaux liquides ( $10^{-2}$  mol/L). Avec une telle combinaison de molécules et sous un champ électrique compris entre  $10^3$  et  $10^5$  V/cm, la couleur rouge est obtenue. La différence de contraste entre l'état électrisé et non-électrisé est de 60 / 1.

Toutes ces molécules peuvent changer de couleurs (ouverture du cycle oxazolidine) lorsqu'elles sont soumises à divers types de stimuli et notamment sous exposition à la lumière, à la chaleur, à un courant électrique, ou bien à des radiations de type alpha ou gamma. Ainsi, Yamashita et Hayami<sup>7</sup> ont montré que l'irradiation avec de la lumière ultraviolette d'un papier blanc imbibé d'oxazolidines (après évaporation de la solution d'hexane) provoquait l'ouverture du cycle oxazolidine visible par la coloration du papier. Ce changement de couleur est persistant longtemps après l'irradiation : les auteurs du brevet expliquent cette stabilité par la présence d'anions et de protons de l'eau contenue dans le papier. Sur une plaque de verre, la coloration photoinduite est réversible. De même, une irradiation prolongée avec de la lumière

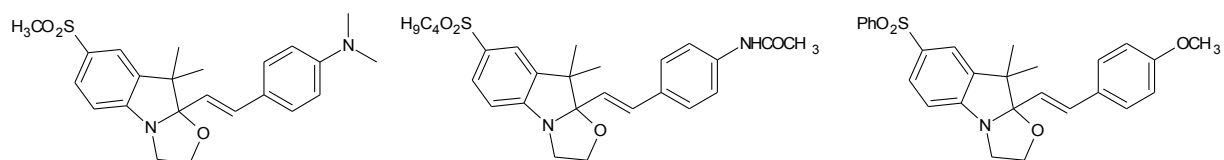
visible conduit à la forme ouverte. Ces composés sont aussi thermochromes : lors d'une élévation régulière de la température de deux plaques de verre entre lesquelles est disposée une solution d'oxazolidines, une coloration est observée à partir d'une température avoisinant le point de fusion du composé, la décoloration se produisant par refroidissement. La température de changement de couleur est abaissée en présence de protons ou d'anions : elle est inversement proportionnelle à la concentration en protons et anions. Quelques exemples de températures de colorations sont présentés dans le tableau 2.

Composés	Solvant	Température de coloration
	DMSO	140°C
	Sans solvant DMSO + Méthanol	165°C 50°C
	aprotique	130°C
	aprotique	90°C

**Tableau 2 :** Température de coloration de quelques oxazolidines en fonction du solvant

Comme nous l'avons vu précédemment, les oxazolidines décrites dans le brevet sont électrochromes. Lorsque les molécules sont en solution dans du diméthylsulfoxyde, une tension de 2,0 volts (courant continu ou alternatif) suffit à l'ouverture du cycle oxazolidine et donc à la coloration de la solution. La coloration est réversible si la circulation du courant est arrêtée. Si une quantité équimolaire d'oxazolidine et d'hydroquinone est dispersée dans de la gélatine puis exposée à un faisceau d'électrons ou à des rayonnements alpha et gamma, une coloration persistante est observée. La persistance de la coloration après irradiation va dépendre des substituants sur les oxazolidines et surtout du milieu dans lequel se trouve l'oxazolidine. Dans un solvant polaire aprotique, la molécule retourne à l'état initial incolore dès que cesse l'irradiation. Le principal inconvénient des molécules qui viennent d'être

décrites est leur faible résistance à la fatigue. Le nombre répété de cycle coloration/décoloration conduit à une détérioration progressive du composé et donc à une décoloration qui n'est pas totale. Dans le but d'utiliser ces composés comme dispositif d'affichage en couleurs, la structure des oxazolidines a été modifiée afin d'augmenter la résistance à la fatigue et la durée de vie<sup>8</sup>. Pour cela un groupement alkylsulfonyle ou arylsulfonyle a été greffé sur la partie indole. Trois exemples de molécules parmi les trente développées sont représentées sur la figure 7.

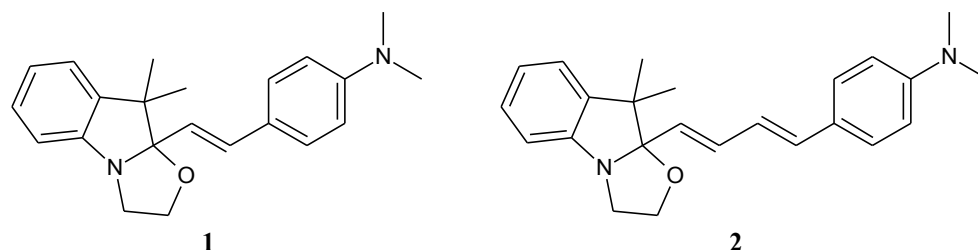


**Figure 7** : Exemples d'oxazolidines résistantes à la fatigue.

L'introduction d'un groupement sulfonyle présente deux avantages : la résistance à la fatigue et la stabilité vis-à-vis d'une irradiation prolongée augmentent et peuvent être multipliées jusqu'à dix dans certains cas. De plus, les composés obtenus cristallisent beaucoup plus facilement comparés à leurs homologues non substitués par un sulfonyle. À noter que l'utilisation de cette nouvelle famille de composés a été brevetée en 2007 par la société L'Oréal<sup>9</sup> pour la coloration des fibres kératiniques humaines (teintures à cheveux). Par la suite, un grand nombre de brevets traitant de la synthèse et de l'utilisation des indolino[2,1-b]oxazolidines a été déposé par la société Masushita Electric Industrial. Cependant, il convient de rester prudent sur les informations contenues dans ces brevets. En effet, il n'y a aucune donnée concrète sur les durées de vie des composés, les produits de photodégradation ou les éventuels isomères formés au cours des irradiations. Toutefois, il nous a paru intéressant de montrer l'importance qu'accordent les industriels à cette famille de molécules. Nous retiendrons de ces différents brevets que les indolino[2,1-b]oxazolidines sont à la fois des composés photochromes, acidochromes, électrochromes et thermochromes.

Mis à part le grand nombre de brevets, il existe très peu de publications au sujet des oxazolidines. En 1987, Kawami et coll.<sup>5</sup> ont étudié l'électrochromisme d'une oxazolidine très simple (figure 2) dans laquelle l'ouverture et la fermeture du cycle sont réalisées de façon réversible par l'application d'un courant électrique. La forme zwitterionique colorée n'est pas stable thermiquement et elle retourne à la forme initiale lorsque la solution n'est plus traversée par un courant. La forme ouverte peut être stabilisée sous forme de sel de bromure par addition d'acide bromhydrique. L'analyse des structures obtenues par rayons X de la forme fermée et du sel montre que dans le cas de la forme ouverte protonnée, le fragment N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH adopte une conformation dans laquelle l'oxygène est proche du carbone hybridé sp<sup>2</sup>

(carbone spiro avant ouverture du cycle) de telle sorte à favoriser la fermeture du cycle. L'interaction électrostatique entre ces deux atomes est la force motrice de la réaction inverse. En 1998, Sertova et coll.<sup>3</sup> ont étudié le photochromisme de deux oxazolidines différentes par l'étendue de la conjugaison du système  $\pi$  (Figure 8).

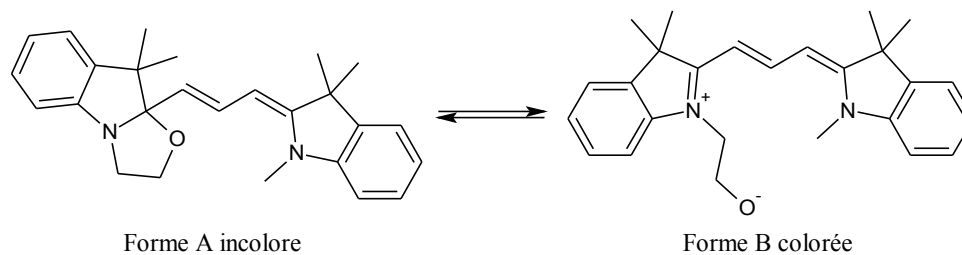


**Figure 8 :** Oxazolidines étudiées par Sertova et coll.

Comme nous l'avons déjà vu, les oxazolidines dans leur état initial (forme fermée) sont sensible à la nature du solvant et elles peuvent être en équilibre avec les formes ouvertes. Ainsi, pour le composé **1**, seule la forme fermée est observée dans une solution d'acétonitrile ou de chlorobenzène fraîchement préparée. Dans de l'éthanol, 5% de forme ouverte est présente. Dans le cas du composé **2**, 9% de forme ouverte est observée dans l'acétonitrile ou l'éthanol et seulement 1% dans le chlorobenzène. L'irradiation à 254 nm des formes fermées incolores **1** et **2** conduit aux formes ouvertes zwitterioniques et colorées qui se caractérisent par une large bande d'absorption centrée aux alentours de 550 nm. Pour le composé **1**, la conversion la plus élevée est observée dans l'éthanol (38%) contre 11 et 16% dans l'acétonitrile et le chlorobenzène respectivement. Ainsi, l'utilisation de solvants protiques favorisent la rupture de la liaison Cspiro-O. Dans le cas du composé **2**, la conversion est plus importante dans le chlorobenzène (40%) comparé au 12% pour l'éthanol et l'acétonitrile. Dans le chlorobenzène, le rendement quantique de l'ouverture du cycle est estimé à 0,58 pour le composé **1** et 0,48 pour le composé **2**. Ces valeurs élevées montrent que le principal processus photochimique mis en jeu est l'ouverture du cycle oxazolidine. Les auteurs ont calculé qu'en une minute cent fois plus de molécules sous forme ouverte se formaient dans le chlorobenzène (pour les composés **1** et **2**) que dans l'éthanol ou l'acétonitrile. Le chlorobenzène étant connu pour être un photosensibilisateur, l'ouverture du cycle est réalisée via le passage à un état triplet. La fermeture du cycle par irradiation avec de la lumière visible n'est possible que pour le composé **2**. En présence d'acide chlorhydrique, la forme ouverte protonée devient photostable et il n'est donc plus possible de revenir à la forme initiale par irradiation dans le visible. Sous irradiation prolongée à 254 nm, il se produit une déviation du point isobestique qui témoigne d'une dégradation des deux formes. Au final, cette étude nous montre qu'il est possible d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine mais cette ouverture est



réalisée avec un faible pourcentage de conversion et peut conduire à la destruction de la molécule. En 1999, Petkov et coll.<sup>4</sup> ont développé une indolino[2,1-b]oxazolidine reliée à une indoline en lieu et place du diméthylaminophényle (Figure 9).



**Figure 9** : Forme initiale (A) et photoinduite (B) du composé étudié par Petkov

Ce composé a été étudié dans des solvants de différentes natures comme le cyclohexane, l'éthanol, le tétrahydrofurane, le dioxane, le chlorobenzène, l'acétonitrile et le glycol. Comme précédemment, en fonction de la polarité et de la proticité du solvant, les deux formes peuvent être observées en solution avant irradiation. Dans le cyclohexane, le dioxane et le tétrahydrofurane, la forme fermée, qui est la moins polaire des deux formes, est prédominante ce qui se caractérise par une bande d'absorption intense centrée à 310 nm. En revanche, dans les solvants polaires comme l'éthanol et le glycol, l'équilibre entre les deux formes est déplacé vers la forme colorée B qui possède une large bande d'absorption dans une région comprise entre 520 et 560 nm. Comme nous l'avons déjà vu, cette ouverture est favorisée par la formation d'une liaison hydrogène entre l'oxygène de l'oxazolidine et l'hydrogène du solvant. En plus de favoriser l'ouverture du cycle, la liaison hydrogène va augmenter la durée de vie de la forme ouverte en stabilisant la charge négative de l'oxygène. L'ajout d'une base forte telle que l'ammoniaque conduit immédiatement à la fermeture du cycle oxazolidine et à la décoloration de la solution. L'irradiation avec de la lumière ultraviolette (254 nm) de la forme fermée entraîne l'ouverture du cycle oxazolidine dans l'acétonitrile, le cyclohexane, le chlorobenzène, le tétrahydrofurane et le dioxane, cette ouverture se caractérisant par l'augmentation de la bande d'absorption dans le visible. La forme ouverte obtenue est stable thermiquement et 24 heures après l'irradiation, aucune diminution de l'absorbance n'est observée. Dans les solvants les plus polaires, la forme ouverte, qui est une molécule dipolaire, est fortement solvatée ce qui inhibe la décoloration thermique et le retour à la forme fermée. Dans l'éthanol et l'éthylène glycol, le changement du spectre d'absorption UV-Visible est insignifiant. Un tel comportement dans les solvants protiques s'expliquent par la conversion de 90% de la forme fermée en forme ouverte avant irradiation. La rupture de la liaison Cspiro-O de l'oxazolidine est très sensible à la nature du solvant : dans les solvants donneurs de liaisons hydrogène et dans les solvants aromatiques, la rupture est facilitée et donc plus

rapide. Ce composé a été étudié dans des films polymères<sup>10</sup> de poly(méthylméthacrylate) ou PMMA et de poly(vinylchloride) ou PVC. Les spectres d'absorption de l'oxazolidine dans ces films sont similaires à ceux obtenus dans des solvants apolaires : l'équilibre entre les formes A et B est déplacée vers la forme fermée A. La position des bandes d'absorption ne dépend pas de la nature du polymère, de l'épaisseur du film ou de la concentration. Comme pour la molécule en solution, l'irradiation à 254 nm de la forme fermée entraîne l'apparition d'une bande d'absorption comprise entre 525 et 560 nm qui s'accompagne de la coloration en rouge du film. Le film est très stable thermiquement et aucun retour vers la forme fermée n'est observé cinq jours après l'irradiation. Les auteurs ont étudié l'influence de la température sur l'ouverture du cycle oxazolidine. Les films de PMMA et PVC ont été chauffés progressivement entre 40 et 140°C. Dans le cas du PMMA, l'élévation de la température se traduit par une augmentation de l'absorbance ainsi qu'un déplacement bathochrome de 17 nm de la bande caractéristique de la forme ouverte. Lors du refroidissement du film, la forme ouverte tend à retourner vers la forme initiale. Pour ce qui est du PVC, les forts changements d'absorbance se produisent entre 110 et 120°C. À partir de 130°C, l'absorbance chute pour atteindre la valeur obtenue à 40°C. Lors du refroidissement du film, aucun changement n'est observé et la forme ouverte ne retourne pas vers la forme initiale. Si un film précédemment irradié à 254 nm est chauffé, l'intensité de la bande d'absorption à 560 nm diminue et le film se décolore. Deux hypothèses peuvent expliquer le déplacement bathochrome observé lors du chauffage du film polymère. La première prend en compte une éventuelle isomérisation cis/trans thermoinduite de la forme A associée à une ouverture du cycle oxazolidine. Étant donné que les possibilités de rotation sont fortement limitées dans le polymère, il est nécessaire de chauffer à haute température (supérieure à 110°C) pour que l'isomérisation de la double liaison ait lieu. Cependant, le retour à la forme initiale observée lors du refroidissement est en désaccord avec l'hypothèse de l'isomérisation. La deuxième hypothèse, qui est plus vraisemblable, est la formation d'agrégats entre les molécules de la forme fermée A qui se caractérise par une bande d'absorption entre 400 et 450 nm en solution. Cette bande diminue au cours de l'irradiation et de l'ouverture du cycle oxazolidine. La polarité du milieu est un facteur important pour la formation d'agrégats : ainsi, dans les solvants polaires comme l'éthanol ou le glycol, il n'y a pas de bande à 420 nm. Le PMMA contient des carbonyles qui stabilisent la forme zwitterionique. La dégradation du PVC par chauffage ou irradiation libère de l'acide chlorhydrique dans le polymère qui stabilise la forme ouverte par formation d'un sel. En résumé, les oxazolidines sont photochromes en solution ou dans un film polymère ainsi que thermochromes. Le choix du polymère est très important car il peut conduire à des

réactions secondaires et à la dégradation de la molécule. Comme pour les composés spirohétérocycliques (spiropyranes, spirooxazines), les oxazolidines sont sujettes à l'agrégation aussi bien en solution que dans un milieu rigide.

### 1.2.2. Molécules dérivées des oxazolidines : les indolino[2,1-b][1,3]oxazines

En 2008, Tomasulo et coll.<sup>11</sup> ont développé une famille de molécules dérivant des oxazolidines dans lesquelles la partie indoline est fusionnée avec un groupement 4-nitrophénoxy (Figure 10).

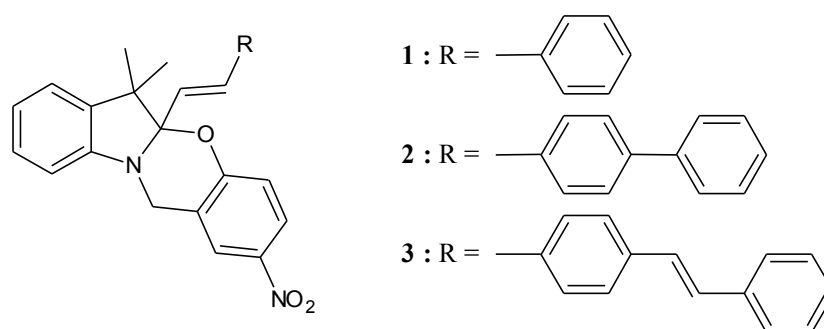


Figure 10 : Oxazines étudiées par Tomasulo et coll.

Les spectres d'absorption des formes fermées sont la somme de ceux des constituants de la molécule. La partie indoline et le groupement R n'interagissent pas lorsque la molécule est dans son état initial de part l'absence de conjugaison découlant du carbone tétraédrique. L'ouverture du cycle oxazine et la coloration de la solution peuvent être réalisées de deux façons différentes soit par addition d'hydroxyde de tétrabutylammonium conduit à la formation d'un hémiaminal anionique et résulte en l'apparition d'une bande d'absorption dans le visible caractéristique du 4-nitrophénolate soit par l'ajout d'acide trifluoroacétique qui entraîne la formation d'un cation indoléninium et la protonation du 4-nitrophénolate (Figure 11).

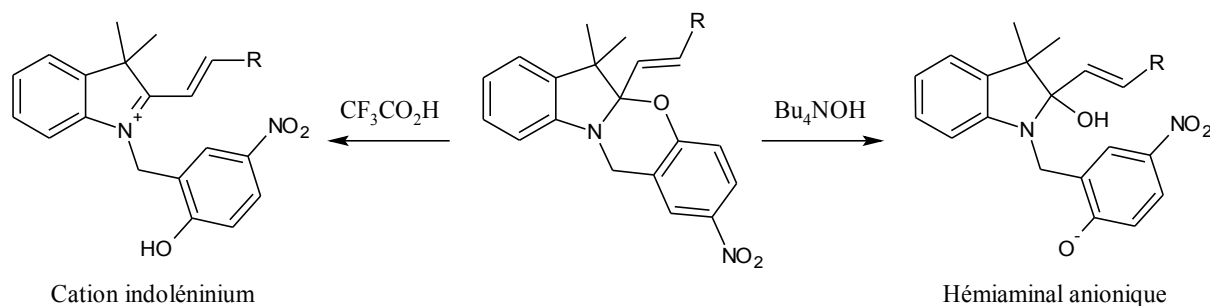
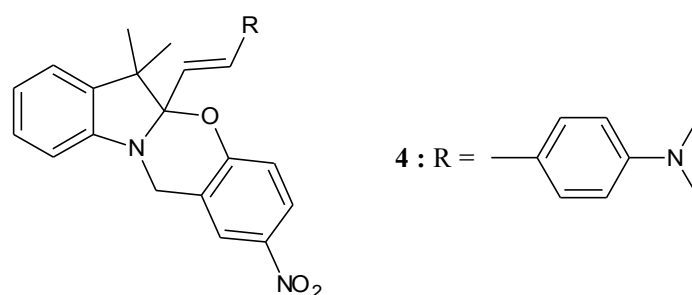


Figure 11 : Ouverture du cycle oxazine par chimiostimulation

Contrairement au cas précédent, l'ouverture acido-induite du cycle oxazine étend la conjugaison du système  $\pi$  sur l'ensemble de la molécule et un déplacement bathochrome de la bande d'absorption est observé. Les formes fermées **1**, **2** et **3** ainsi que les hémiaminals anioniques ne fluorescent pas après excitation dans l'ultraviolet : cette extinction de fluorescence s'explique par un transfert d'électrons photoinduit de l'atome d'azote vers le fluorophore. En revanche, après ouverture acide du cycle oxazine, les cations indoléninium issus des molécules **2** et **3** fluorescent après excitation à 417 et 450 nm respectivement. Comme les oxazolidines, les oxazines sont des molécules photochromes<sup>12</sup>. La spectroscopie d'absorption transitoire a été utilisée pour étudier le photochromisme des trois molécules. Après excitation laser du composé **1**, aucune bande d'absorption dans le visible n'est observée : le processus de transfert d'électrons photoinduit est en compétition avec la réaction d'ouverture du cycle oxazine et empêche la formation de la forme zwitterionique. L'excitation laser à 355 nm du composé **2** conduit à l'ouverture du cycle caractérisé par une bande d'absorption intense dans le visible. La durée de vie de la forme ouverte qui n'est pas stable thermiquement est de 58 nanosecondes. De la même façon, l'irradiation laser du composé **3** provoque l'ouverture du cycle oxazine pour donner la forme ouverte zwitterionique dont la durée de vie est de 140 nanosecondes. Cette valeur supérieure à celle obtenue pour le composé **2** s'explique par la stabilisation de la forme photogénérée issue de l'augmentation de la conjugaison entre les molécules **2** et **3**. Ces molécules sont résistantes à la fatigue puisqu'après 400 cycles d'excitation consécutifs, aucune dégradation n'est observée. Les résultats observés en solution pour les composés **2** et **3** sont aussi valables dans une matrice de PMMA à la différence des durées de vie qui sont plus longues en milieu rigide. En faisant varier les substituants sur la partie aromatique, il est possible de modifier les durées de vie des formes photogénérées. En ajoutant un groupement électrodonneur comme sur le composé<sup>13</sup> de la figure 12, la stabilisation de la forme zwitterionique augmente et la durée de vie est de 2 microsecondes.



**Figure 12** : Exemple d'une oxazine avec un groupement électrodonneur

Comme dans le cas des composés **2** et **3**, la durée de vie de la forme ouverte du composé **4**

augmente dans une matrice rigide. Par conséquent, en modifiant le groupement R, il est possible d'influencer le photochromisme des oxazines et de réguler la couleur, l'efficacité et la vitesse de la commutation entre les deux formes.

### **1.3. Optique Non Linéaire et oxazolidines**

Les indolino[2,1-b]oxazolidines ont été précédemment étudiées au laboratoire<sup>14</sup> pour leurs propriétés d'Optique Non Linéaire (ONL) qui varient de façon remarquable entre les deux états de la molécule.

#### **1.3.1. Présentation de l'Optique Non Linéaire**

Dans ce paragraphe nous présenterons en quelques mots les phénomènes d'optique non linéaire sans entrer dans le détail des équations physiques. Les premiers effets d'optique non linéaire ont été découverts<sup>15</sup> par Kerr en 1875, Pockels en 1893 et Raman en 1928. Il a fallu attendre le développement de laser à rubis en 1960<sup>16</sup> pour mettre en évidence le potentiel de ces phénomènes. Ces lasers sont capables de produire un rayon lumineux monochromatique ayant une longueur d'onde de 694,3 nm avec un champ électrique d'environ  $10^5$  volts/cm. En 1961, Franken et coll.<sup>17</sup> ont observé que l'irradiation d'un cristal de quartz à l'aide d'un laser à rubis (694,3 nm) produisait un faisceau émergent ayant une longueur d'onde deux fois inférieure (347,2 nm) à celle du rayon incident. En d'autres termes, si un matériau ayant des propriétés données est traversé par une lumière monochromatique intense de fréquence  $\omega$ , la lumière transmise a une fréquence  $2\omega$  (génération de seconde harmonique).

L'optique non linéaire concerne la réponse non linéaire d'un matériau lorsqu'il est soumis à un rayonnement magnétique intense. Les interactions ONL peuvent modifier la propagation et la polarisation de l'onde incidente ou bien générer de nouvelles ondes électromagnétiques de fréquences différentes de celles de l'onde incidente ou de même fréquence mais avec une direction de propagation ou de polarisation différente. Lorsqu'une onde électromagnétique se propage à travers un matériau, le mouvement des électrons et des noyaux, en réponse au champ électrique de l'onde incidente, entraîne une polarisation (moment dipolaire électrique par unité de volume) et une magnétisation (moment dipolaire magnétique par unité de volume) du matériau<sup>18</sup>. Les propriétés optiques du matériau et les caractéristiques de la lumière transmise découlent d'interférences entre les champs émis par les polarisations ou magnétisations induites et les champs incidents. Pour des faibles intensités optiques, les

polarisations et magnétisations induites sont proportionnelles aux champs électrique ou magnétique de l'onde incidente et la réponse du matériau est dite linéaire. Comme exemple d'effets d'optique linéaire, nous pouvons citer la réfraction ou l'absorption dans lesquelles les polarisations induites oscillent à la même fréquence que la radiation incidente. Lorsque l'intensité de la radiation incidente est suffisamment élevée (lumière monochromatique issue d'un laser), la réponse du matériau diffère par rapport à celle obtenue à des faibles intensités et des effets d'optique non linéaire sont observés. Une partie des interactions d'optique non linéaire résulte du mouvement d'électrons et d'ions stimulés par un fort champ électromagnétique. Les électrons et les ions sont liés dans des puits de potentiel, qui, pour de petites elongations par rapport à la position d'équilibre, sont harmoniques. Un puits de potentiel est harmonique si l'énergie potentielle est fonction du carré de la distance d'elongation. Pour des elongations plus importantes, les puits de potentiel sont anharmoniques : l'énergie potentielle est proportionnelle à la puissance trois ou supérieure de la distance d'elongation par rapport à l'équilibre. Le changement de l'indice de réfraction d'un matériau à une onde incidente d'intensité élevée est un exemple de réponse d'optique non linéaire. Le tableau 3 résume quelques exemples d'interactions d'optique non linéaire les plus couramment observées<sup>18</sup>.

<b>Processus non linéaire</b>	<b>Description</b>	<b>Radiation incidente</b>	<b>Radiation émise</b>
Génération de q <sup>ième</sup> harmonique	Conversion d'une radiation de $\omega$ à $q\omega$	$\omega$	$q\omega$
Génération de fréquence somme	Mélangeur optique de fréquences	$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1 + \omega_2$
Génération de fréquence différence	Mélangeur optique de fréquences	$\omega_1, \omega_2$	$\omega_1 - \omega_2$
Effet Pockels	Changement de l'indice de réfraction en fonction du champ électrique		

**Tableau 3** : Interactions d'optique non linéaire couramment observées

Les principales applications industrielles basées sur les propriétés ONL de certains matériaux concernent les doubleurs de fréquences, les mélangeurs optiques de fréquences ou les modulateurs électro-optiques. L'utilisation pour la conception de dispositif ONL de molécules à deux ou plusieurs états telles que les molécules photochromes, permet d'envisager le contrôle par la lumière des propriétés ONL<sup>19</sup> (photo-modulation des propriétés ONL). Pour cela, chaque état du photochrome doit avoir une réponse ONL différente et le passage d'un

état de la molécule à un autre doit s'accompagner d'un fort contraste de la réponse ONL.

### 1.3.2. Photochromisme et ONL : les indolino[2,1-b]oxazolidines

Par la suite, nous nous intéresserons uniquement aux molécules dipolaires. D'une façon générale, une molécule qui possède un moment dipolaire élevé est active en optique non linéaire. Au niveau de leurs structures, ces molécules sont composées d'un groupement électrodonneur relié par l'intermédiaire d'un système  $\pi$  conjugué à un groupement électroattracteur, et ce, de façon non symétrique : ces molécules constituent des systèmes dits « push-pull ». La figure 13 représente un exemple d'une molécule « push-pull » active en ONL : l'azobenzène DR1 (Disperse Red One).

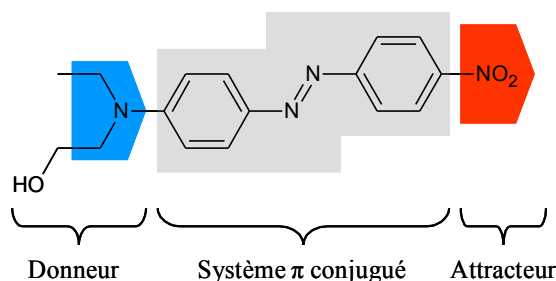


Figure 13 : Représentation schématique du squelette d'une molécule active en ONL

Les indolino[2,1-b]oxazolidines présentent des caractéristiques intéressantes, comme une conjugaison étendue sur l'ensemble de la molécule ou des bandes à transfert de charge, qui en font des candidates de choix comme composés actifs en ONL. Les premières études sur cette famille de photochromes (Figure 14) ont permis de montrer<sup>14</sup> qu'il était possible de contrôler par la lumière ou la variation du pH l'activité ONL. L'influence du groupement électrodonneur et de la nature du système  $\pi$  conjugué sur l'intensité de la réponse ONL a été étudié.

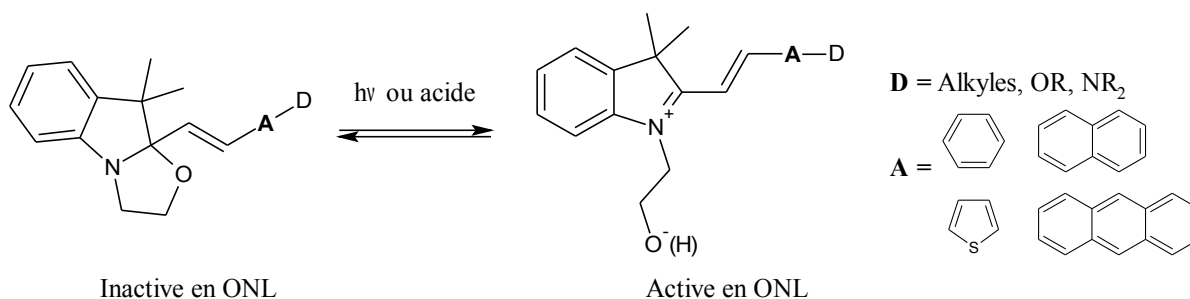
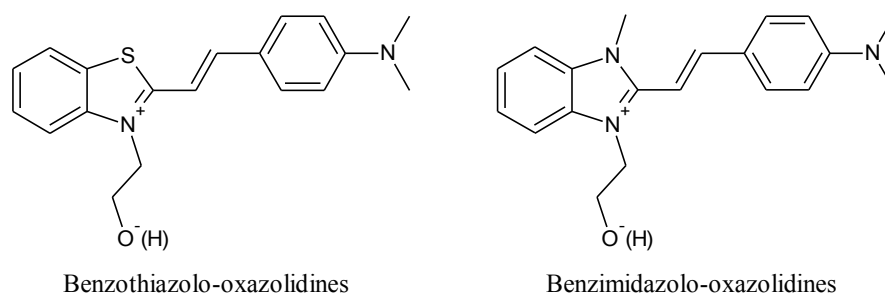


Figure 14 : Premières oxazolidines étudiées par Sanguinet et coll.

Il ressort de cette étude que seule la forme ouverte, où la conjugaison s'étend sur l'ensemble de la molécule, est active en ONL. L'ouverture du cycle oxazolidine par irradiation ou

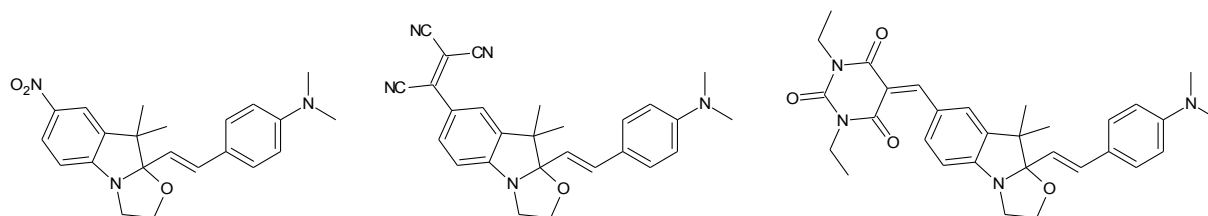
acidification génère l'imminium qui joue le rôle de groupement électroattracteur de part son déficit en électrons. Parmi les groupements électrodonneurs étudiés, le plus efficace est le diméthylamino : par rapport au méthyle un déplacement bathochrome de 145 nm est observé pour la forme ouverte protonée. Ce substituant doit se trouver en position para par rapport à la double liaison. En effet, la substitution de la position ortho crée une gêne stérique avec la double liaison qui entraîne une torsion de la molécule conduisant à une diminution du recouvrement orbitalaire. Les spectres d'absorption électronique des formes ouvertes zwitterioniques obtenues par irradiation dans l'ultraviolet et ceux des formes ouvertes protonées sont superposables ce qui indique que les formes photo et acido-induites adoptent une géométrie similaire<sup>20</sup>. L'efficacité du transfert de charge via le système  $\pi$  conjugué va dépendre de l'étendue de la conjugaison : plus il est étendu et directionnel et meilleur est le transfert de charge. Des calculs de modélisation moléculaire<sup>20,21</sup> effectués sur la forme ouverte protonée d'un des composés (A = phényle, D = diméthylamino) montre que la transition principale  $\pi$ - $\pi^*$  a lieu entre la HOMO et la LUMO qui sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule. Cette transition est associée à un transfert de charge de la partie diméthylaminophényle vers le pont éthylénique et l'imminium. Pour étendre encore plus la conjugaison, la partie indoline peut être avantageusement remplacée par une unité benzimidazolique<sup>22</sup> ou benzothiazolique<sup>23</sup> pour lesquels la réponse ONL est amplifiée. (Figure 15).



**Figure 15 :** Exemples de composés benzothiazolo-oxazolidines et benzimidazolo-oxazolidines

Cependant, pour accroître davantage l'efficacité du système « push-pull », il est nécessaire d'ajouter des groupements électroattracteurs sur la partie indoline. Des calculs de modélisation moléculaire<sup>24</sup> ont montré que le greffage sur l'indoline, en position para par rapport à l'azote, de substituants nitro, tricyanoéthylène ou dérivé de l'acide barbiturique (Figure 16) permettait d'augmenter significativement la réponse ONL (jusqu'à 75% pour le dérivé de l'acide barbiturique) comparé aux oxazolidines non substituées.





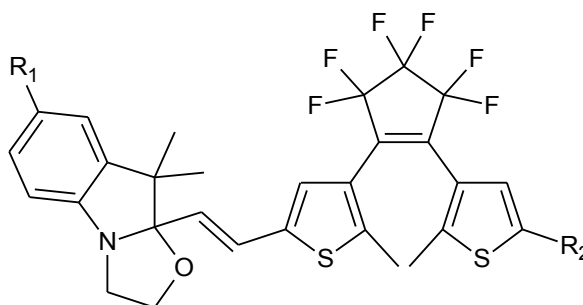
**Figure 16 :** Exemples de substituants électroattracteurs permettant l'augmentation de la réponse ONL

A travers ces différents exemples, les indolino[2,1-b]oxazolidines apparaissent comme des molécules aussi bien photochromes que acidochromes, électrochromes et solvatochromes et qui ont des propriétés intéressantes : grande différence des spectres d'absorption électronique, fluorescence ou réponse ONL. De plus, les nombreuses études théoriques menées sur ces composés sont d'une grande importance pour la conception de ces molécules et la compréhension du lien entre la structure moléculaire et les propriétés.

## 2. Conception d'une nouvelle famille de molécules biphotochromes

### 2.1. Choix des molécules photochromes

Au cours de cette thèse, nous avons développé une nouvelle famille de systèmes multi-états composés d'un dithiényléthène fusionné avec une indolino[2,1-b]oxazolidine (Figure 17).



**Figure 17 :** Nouvelle famille de systèmes multi-états développée au cours de cette thèse

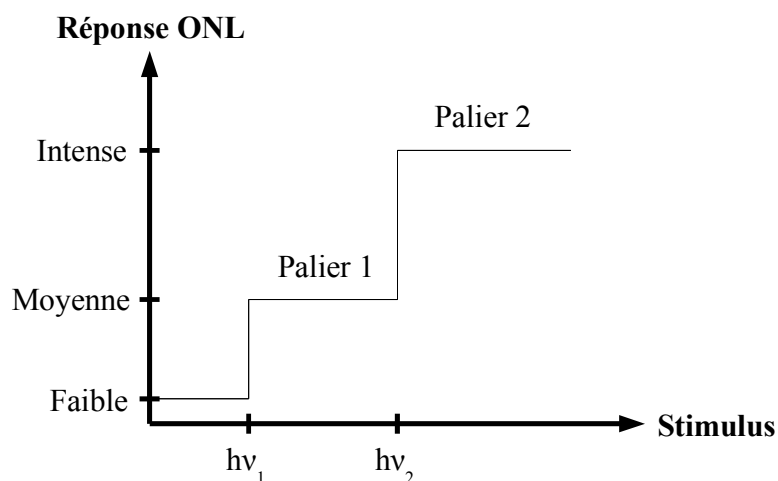
Comme nous l'avons vu au premier chapitre, la clé de la réussite est la conjugaison des deux entités photostimulables qui permet de concevoir un système dans lequel tous les états sont différents par leurs propriétés physico-chimiques. Le dithiényléthène a été choisi pour ces excellentes propriétés photochromiques, sa stabilité thermique ainsi que sa grande résistance à la fatigue. De plus, il est possible de faire varier à l'infini les substituants portés par les

thiophènes même si, comme nous le verrons au chapitre suivant, la synthèse n'est pas des plus aisées et comporte quelques limitations. En faisant varier les substituants du dithiényléthène, nous pouvons jouer sur les propriétés d'absorption, la couleur ou encore les rendements quantiques d'ouverture et de fermeture du cycle. Il en est de même pour l'oxazolidine : selon les substituants présents sur le cycle aromatique, la position des bandes d'absorption ou la stabilité thermique peuvent varier et la réponse ONL peut s'intensifier. Ainsi, en fonction de l'état du dithiényléthène (ouvert ou fermé), les propriétés de l'oxazolidine seront différentes comme si l'oxazolidine changeait de substituants. Par conséquent, nous pouvons « modifier » le substituant de l'oxazolidine, c'est-à-dire son environnement chimique, en stimulant le dithiényléthène avec de la lumière. Les propriétés du dithiényléthène vont elles aussi être influencées en fonction de l'état dans lequel se trouve l'oxazolidine (ouvert ou fermé) et elles sont donc modulables par variation du pH ou par irradiation lumineuse.

La possibilité de modifier les propriétés d'absorption de la lumière en variant les substituants fait de ces deux photochromes des candidats de choix pour la conception de systèmes multi-états modifiables et donc paramétrables à souhait. Ce critère est important et doit être maîtrisé si on veut éviter la compétition entre les deux photochromes vis-à-vis de la cyclisation du dithiényléthène et de l'ouverture de l'oxazolidine entraînant une perte de la sélectivité.

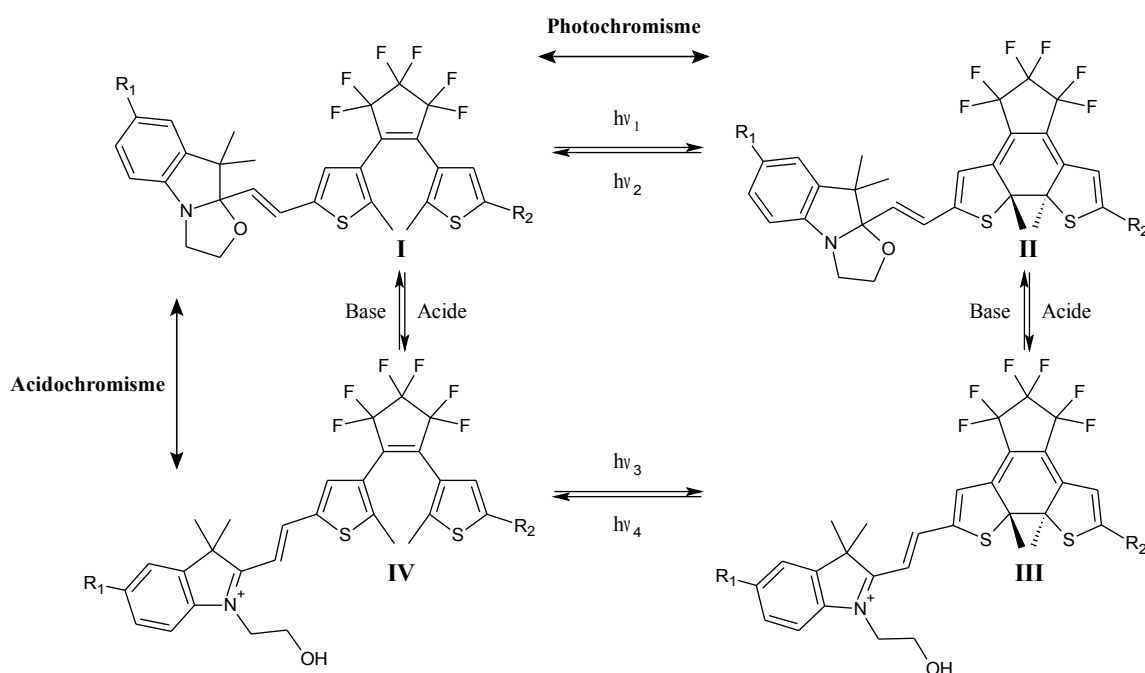
## 2.2. Objectifs de l'étude

L'objectif de cette thèse est de concevoir un système multi-états, multimodulables et tout photon (biphotochrome) dont les différents états sont stables thermiquement. L'interconversion entre deux états doit être sélective, réversible et dans l'idéal induite par la lumière. Le dithiényléthène et l'oxazolidine possédant chacun deux états différents, notre système devrait compter jusqu'à  $2^2 = 4$  états différents. Cette molécule constitue un système à double interrupteur qui peut être utilisé pour faire varier par exemple l'intensité de la fluorescence ou de la réponse ONL, et ainsi crée des paliers dans la réponse de la molécule. Ce principe est illustré sur la figure 18 en prenant comme exemple la réponse ONL.



**Figure 18 :** Variation de la réponse ONL du biphotochrome en fonction du stimulus

Dans un premier temps, le photochromisme de la partie dithiényléthène des biphotochromes sera étudié à partir de l'état initial obtenu par la synthèse puis à partir des oxazolidines ouvertes protonées accessibles par variation du pH. L'influence de l'acidochromisme des oxazolidines sur le photochromisme du dithiényléthène pourra être étudiée (Figure 19).



**Figure 19 :** Interconversions possibles entre les quatre états du biphotochrome par acidochromisme et photochromisme

Bien évidemment, nous nous attendons à ce que les propriétés photochromes et acidochromes de nos systèmes multi-états varient selon la nature des substituants  $R_1$  et  $R_2$ . Enfin, nous nous intéresserons à l'interconversion photochimique entre les deux états de l'oxazolidine (système tout photon) depuis lesquels l'accès aux formes protonées est possible (Figure 20).

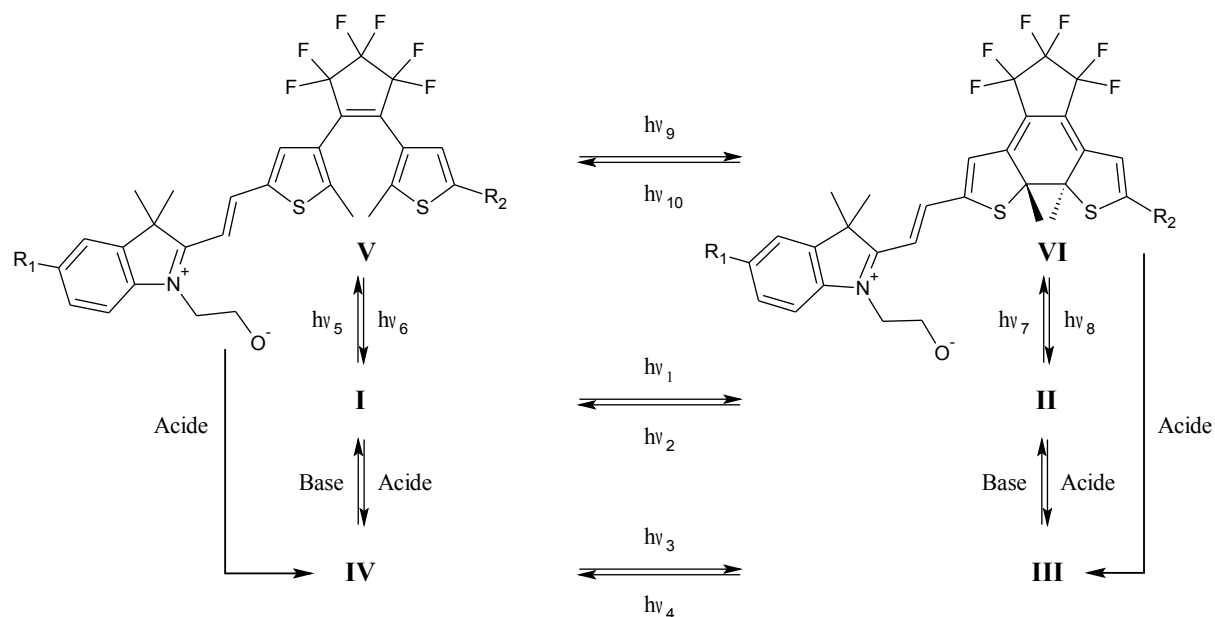


Figure 20 : Photochromisme des oxazolidines et interconversions envisageables

En regardant de plus près les états du biphotochrome dans lesquels l'oxazolidine est ouverte (états III à VI), il apparaît dans leurs structures un motif de type hétérostilbène. Une des caractéristiques des stilbènes<sup>25</sup> est la possibilité d'isomérisation cis/trans de la double liaison par irradiation lumineuse (Figure 21). Par conséquent, nous étudierons les éventuelles isomérisations de la double liaison qui devraient avoir lieu, après ouverture des oxazolidines, au sein de nos molécules cibles.

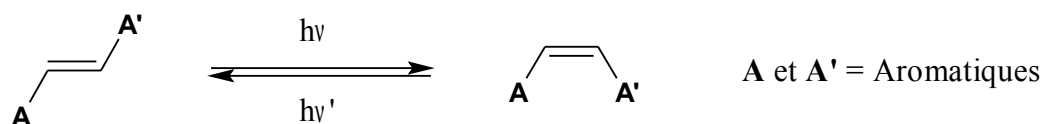
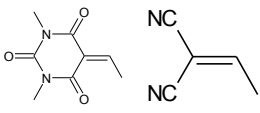
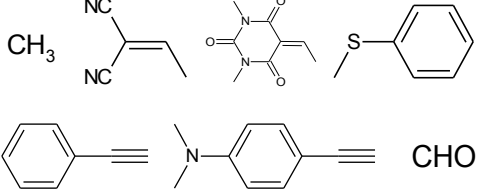


Figure 21 : Isomérisation cis/trans photoinduite d'un hétérostilbène

La numérotation qui apparaît sur la figure 20 sera celle adoptée par la suite.

L'objectif de cette thèse est d'étudier, de caractériser et de mettre en évidence l'existence des différents états des biphotochromes en solution par spectroscopie d'absorption électronique, fluorescence et par résonance magnétique nucléaire. La variation des substituants  $R_1$  et  $R_2$  permettra de comprendre l'influence de la nature de ces groupements sur les propriétés photochromique et acidochromique de nos systèmes multi-états. Après l'étude en solution, l'incorporation de ces molécules dans des matrices polymères pourra être envisagée.

Les molécules cibles que nous envisageons d'étudier sont résumées dans le tableau ci-dessous : elles incorporent des groupements de natures différentes qui peuvent être neutres, électrodonneurs ou bien électroattracteurs.

<b>R<sub>1</sub></b> (indoline)	<b>R<sub>2</sub></b> (dithiényléthène)
H, Br, CHO, NO <sub>2</sub> 	

**Tableau 4 :** Exemples de molécules cibles envisagées pour cette étude

Dans le prochain chapitre nous aborderons les différentes méthodes qui ont permis de synthétiser quelques unes des molécules cibles et nous discuterons les stratégies de synthèse mises en œuvre pour accéder à cette nouvelle famille de systèmes multi-états.

## Références

1. D'une façon rigoureuse, le terme oxazolidine désigne un cycle saturé à cinq chaînons composé d'un azote et d'un oxygène en position 1 et 3.
2. a) Yamashita, Akio. *Dispositifs de présentation ou d'affichage en couleurs, utilisant des cristaux liquides renfermant une matière colorante styrylique à changement de couleur*. Brevet FR2293024. 25 novembre 1975. b) Yamashita, Akio. *Color display device*. Brevet US4003633. 18 janvier 1977.
3. Sertova, N. ; Nunzi, J. ; Petkov, I. ; Deligeorgiev, T., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *112*, 187-190.
4. Petkov, I. ; Charra, F. ; Nunzi, J. M. ; Deligeorgiev, T., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1999**, *128*, 93-96.
5. Kawami, S. ; Yoshioka, H. ; Nakatsu, K. ; Okazaki, T. ; Hayami, M., *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 711-714.
6. Sanguinet, L. ; Pozzo, J. ; Rodriguez, V. ; Adamietz, F. ; Castet, F. ; Ducasse, L. ; Champagne, B., *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 11139-11150.
7. a) Yamashita, Akio ; Hayami, Masaaki. *Colour display device capable of displaying a change of colour upon application of external stimuli*. Brevet GB1522174. 23 août 1978. b) Yamashita, Akio ; Hayami, Masaaki. *Composés à changement de couleur lors d'une stimulation et dispositifs les renfermant*. Brevet FR2285438. 16 avril 1976.
8. Yamashita, Akio ; Hayami, Masaaki. *Styryl-like compounds showing a color-developing and bleaching behavior with improved stability and prolonged lifetime*. Brevet US4380629. 19 avril 1983.
9. L'Oréal. *Utilisation pour la coloration des fibres kératiniques d'une composition comprenant un colorant de type styrylique ou iminique*. Brevet FR2888747. 26 janvier 2007.
10. Petkov, I. ; Charra, F. ; Nunzi, J. M. ; Deligeorgiev, T., *Central European Journal of Chemistry* **2004**, *2*, 290-301.
11. Tomasulo, M. ; Sortino, S. ; Raymo, F., *Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 118-126.
12. a) Tomasulo, M. ; Sortino, S. ; White, A. J. P. ; Raymo, F. M., *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 8180-8189. b) Tomasulo, M. ; Sortino, S. ; Raymo, F. M., *Organic Letters* **2005**, *7*, 1109-1112.
13. Deniz, E. ; Tomasulo, M. ; Sortino, S. ; Raymo, F. M., *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 8491-8497.
14. Lionel Sanguinet. *Les benzazolo-oxazolidines : nouveaux composés photochromiques dédiés aux applications ONL*. Thèse en Chimie Organique. Talence : Université Bordeaux 1,

2003, 238 p.

15. Boulon, G. *Nonlinear Optics: Molecular Engineering*. **In** : Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Oxford : Elsevier, 2001, pp 6259-6264.

16. a) Maiman, T. H., *Nature* **1960**, *187*, 493-494. b) Collins, R. J. ; Nelson, D. F. ; Schawlow, A. L. ; Bond, W. ; Garrett, C. G. B. ; Kaiser, W., *Physical Review Letters* **1960**, *5*, 303-305.

17. Franken, P. A. ; Hill, A. E. ; Peters, C. W. ; Weinreich, G., *Physical Review Letters* **1961**, *7*, 118-119.

18. Reintjes, John F. *Nonlinear Optical Processes*. **In** : Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition). New York : Academic Press, 2001, pp 537-581.

19. Delaire, J. A. ; Nakatani, K., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1817-1846.

20. Sanguinet, L. ; Pozzo, J. ; Rodriguez, V. ; Adamietz, F. ; Castet, F. ; Ducasse, L. ; Champagne, B., *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 11139-11150.

21. Castet, F. ; Ducasse, L. ; Champagne, B. ; Sanguinet, L. ; Pozzo, J. ; Adamietz, F. ; Rodriguez, V., *Synthetic Metals* **2005**, *155*, 393-397.

22. Sanguinet, L. ; Pozzo, J. ; Guillaume, M. ; Champagne, B. ; Castet, F. ; Ducasse, L. ; Maury, E. ; Soulie, J. ; Mancois, F. ; Adamietz, F. ; Rodriguez, V., *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 10672-10682.

23. Mançois, F. ; Sanguinet, L. ; Pozzo, J. ; Guillaume, M. ; Champagne, B. ; Rodriguez, V. ; Adamietz, F. ; Ducasse, L. ; Castet, F., *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9795-9802.

24. a) Mançois, F. ; Rodriguez, V. ; Pozzo, J. ; Champagne, B. ; Castet, F., *Chemical Physics Letters* **2006**, *427*, 153-158. b) Mançois, F. ; Pozzo, J. ; Pan, J. ; Adamietz, F. ; Rodriguez, V. ; Ducasse, L. ; Castet, F. ; Plaquet, A. ; Champagne, B., *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 2560-2571.

25. Waldeck, D. H., *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 415-436.





**Chapitre 3 : Méthodes de synthèse de nouveaux composés  
biphotochromes à base de dithiényléthènes et  
d'indolino[2,1-b]oxazolidines**



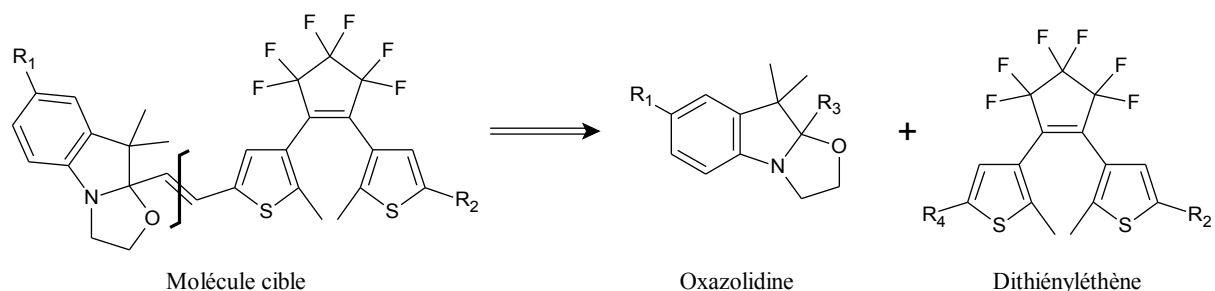
## 1. Stratégie de synthèse des dithiényléthènes

### 1.1. Les molécules cibles : analyse rétrosynthétique

La structure des molécules de notre nouvelle famille à base de biphotochromes de dithiényléthènes et d'oxazolidines est proche des composés de type styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines décrits au chapitre précédent. Pour ces deux familles de composés, la partie aromatique, qui dans notre cas est un dithiényléthène, est reliée par l'intermédiaire d'une double liaison à l'entité indolino[2,1-b]oxazolidine. Notre stratégie de synthèse va donc être similaire à celle décrite pour les oxazolidines en général. Ces molécules ayant fait l'objet de nombreux brevets et publications, nous disposons de plusieurs voies de synthèses qui présentent chacune des avantages et des inconvénients.

#### 1.1.1. Biphotochromes : une synthèse convergente

Les molécules cibles que nous avons envisagées sont toutes basées sur le même squelette. Étant donné que nous souhaitons faire varier les substituants à la fois sur le dithiényléthène et sur la partie indoline, nous avons tout intérêt à synthétiser des intermédiaires communs qui permettront de gagner du temps et d'accéder plus rapidement aux molécules cibles. À première vue, le plus intéressant consiste à synthétiser séparément le dithiényléthène et l'oxazolidine suivi d'une réaction au cours de laquelle les deux entités vont se combiner pour former la double liaison et conduire au biphotochrome (Figure 1).



**Figure 1 :** Analyse rétrosynthétique à partir du biphotochrome

Il existe plusieurs méthodes permettant la formation d'une double liaison : parmi les plus connus, nous pouvons citer la métathèse des oléfines<sup>1</sup>, la réaction de Wittig<sup>2</sup>, ou bien une réaction d'élimination. D'autres réactions permettent le couplage d'une double liaison à un noyau aromatique halogéné comme par exemple la réaction de Heck. Cependant, toutes ces

réactions nécessitent des intermédiaires qui sont difficilement accessibles voire inaccessibles. Ainsi, pour utiliser la réaction de métathèse des oléfines,  $R_3$  et  $R_4$  doivent être des doubles liaisons. Si l'introduction d'une double liaison ne pose aucun problème pour le dithiényléthène, il n'en va pas ainsi pour l'oxazolidine. Pour ce qui est de la réaction de Heck, le même problème se pose (Figure 2).

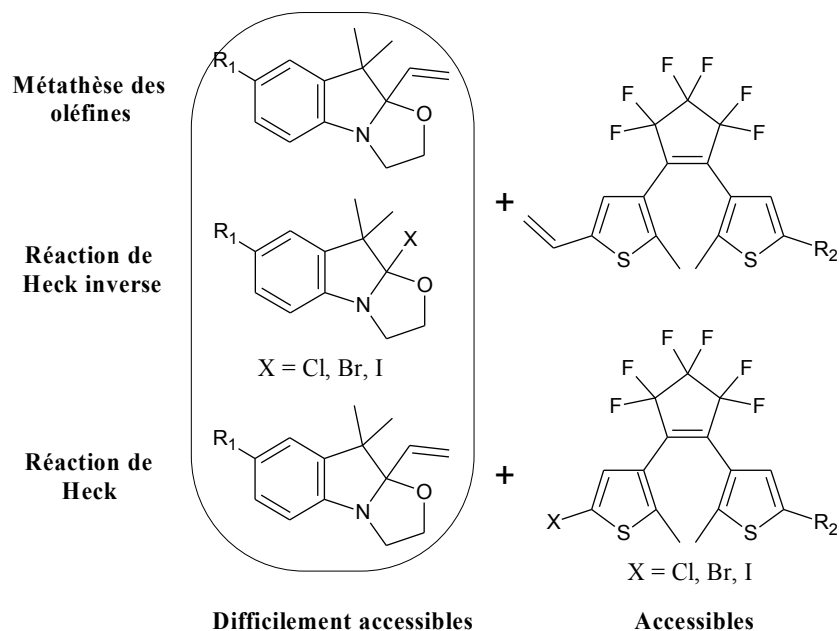


Figure 2 : Intermédiaires nécessaires à la métathèse des oléfines ou à la réaction de Heck

La méthode la plus couramment utilisée pour préparer les styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines met en jeu une réaction de condensation entre une base de Schiff ou énamine formée in situ et un aldéhyde aromatique suivie d'une élimination d'eau conduisant à la double liaison. L'énamine provient de la réaction d'une base ou d'un acide avec un halogénure d'indoléninium. Le mécanisme de cette réaction est représenté sur la figure 3.

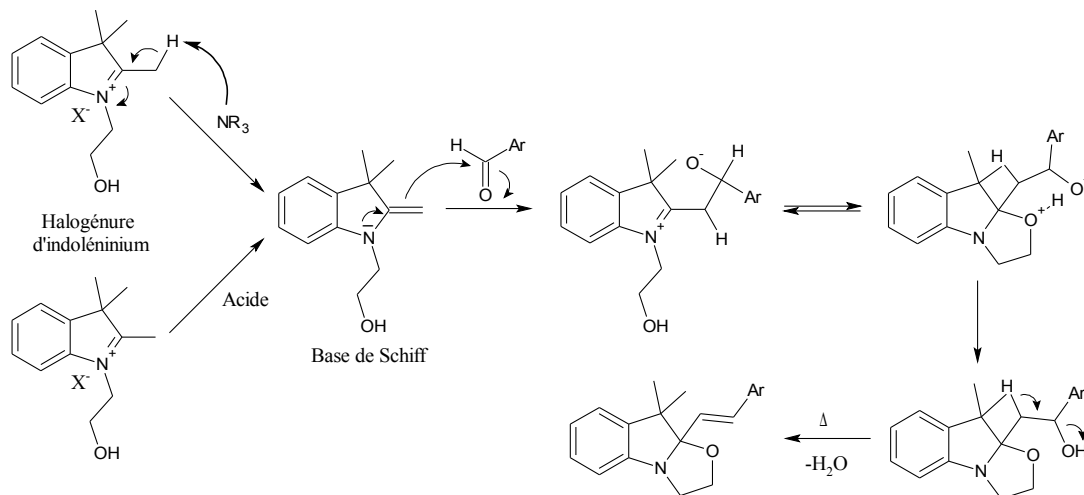
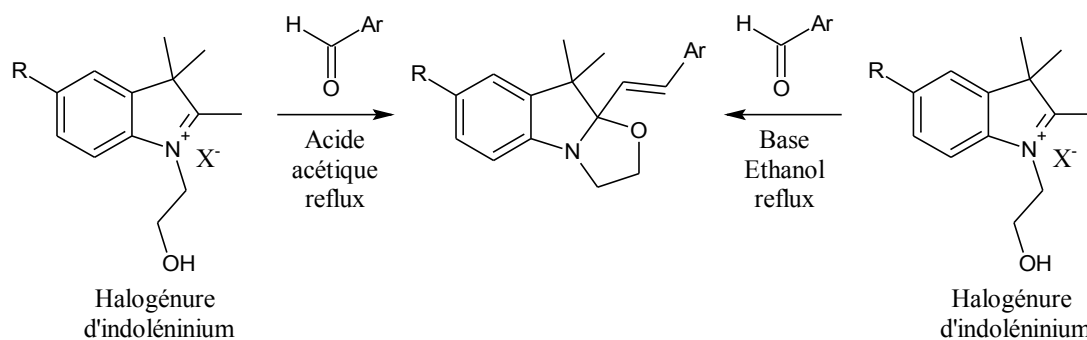


Figure 3 : Mécanisme de la condensation d'une énamine sur un aldéhyde aromatique

Ce mécanisme diffère en fonction des conditions de réactions : en milieu acide et basique, il est fort probable que les sels de la réaction interviennent. Au cours de cette réaction, seul l'isomère trans de la double liaison est observé. Plusieurs méthodes de synthèse ont été décrites dans la littérature, la plus couramment utilisée nécessite des conditions acides ou basiques. A notre connaissance, les premiers exemples de synthèses<sup>3</sup> ont été reportés en 1975 sous forme de brevets par la société Matsushita Electric Industrial. Les synthèses ont été effectuées à partir de dérivés de l'oxazolidine qui réagissent avec un aldéhyde aromatique, plusieurs conditions ayant été testées. La réaction peut se faire sans solvant auquel cas, les deux réactifs sont portés en fusion pendant au moins une heure en présence ou non d'une base. Pour ce qui est des solvants, la réaction peut avoir lieu aussi bien à reflux dans des solvants protiques, polaires ou apolaires en présence ou en l'absence de base que dans de l'acide acétique. Les bases utilisées sont organiques avec de préférence des amines (triéthylamine, pipéridine, morpholine ou ammoniacque) ou minéral (dérivé des carbonates). À la lecture de ce brevet, n'importe quelles conditions expérimentales semblent conduire aux composés désirés. Encore une fois il convient de rester prudent car il s'agit d'un brevet dans lequel les rendements ne sont pas mentionnés : il n'est donc pas possible de juger de l'efficacité des synthèses décrites. En 1990, Bartnik et coll.<sup>4</sup> ont décrit la synthèse d'un ensemble de dérivés d'indolino[2,1-b]oxazolidines avec des rendements compris entre 46 et 87%. Les réactions se déroulent au reflux dans de l'acide acétique et mettent en jeu un halogénure d'indoléninium. Une autre méthode, qui a été utilisée précédemment au laboratoire par Lionel Sanguinet<sup>5</sup>, consiste à synthétiser les oxazolidines à partir d'halogénures d'indoléninium dans de l'éthanol au reflux en présence d'une base azotée, les rendements allant de 50 à 80% (Figure 4).



**Figure 4 :** Synthèse des styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines en milieu acide ou basique

C'est cette méthode que nous choisirons pour synthétiser nos biphotochromes car elle est moins « agressive » que celles utilisant de l'acide au reflux et elle a été précédemment utilisée avec succès au laboratoire pour synthétiser des benzazolo-oxazolidines.

Toutes les méthodes de synthèse décrites ci-dessus ont l'avantage d'utiliser les mêmes réactifs

à savoir un halogénure d'indoléninium et un aldéhyde aromatique. Par conséquent, si nous sommes confrontés à des problèmes de synthèse lors de l'étape de couplage des deux entités, nous pourrions envisager l'utilisation d'une autre méthode sans avoir besoin de préparer d'autres intermédiaires. Les halogénures d'indoléninium mis en jeu au cours de la synthèse seront les mêmes que ceux déjà connus dans la littérature. Pour ce qui est des aldéhydes aromatiques, nous devons préparer des dithiényléthènes porteurs d'un aldéhyde et d'un substituant  $R_2$ , c'est-à-dire des dithiényléthènes dissymétriques.

### 1.1.2. Les dithiényléthènes : une synthèse « versatile »

Les dithiényléthènes et plus généralement, les diaryléthènes font partie des molécules photochromes les plus étudiées. Il en existe de toute sorte avec des groupements aromatiques hétérocycliques différents mais la majorité des molécules est préparée à partir de la même voie de synthèse. Nous nous intéresserons uniquement à la synthèse des diarylcyclopentènes et des diarylperfluorocyclopentènes qui, historiquement, ne sont pas les premiers diaryléthènes à avoir été synthétisés. Ces derniers, reportés en 1988 par Irie et coll.<sup>6</sup>, étaient à base de dicyanoéthènes et d'anhydride maléiques. Deux exemples de méthodes de préparation sont représentés sur la figure 5 : le premier<sup>6</sup> est une réaction de couplage en milieu aqueux entre deux dérivés cyanométhyle pour donner le dicyanoéthylène, qui après hydrolyse basique conduit à la formation du dérivé de l'acide anhydride. Le deuxième exemple<sup>7</sup> est une réaction de Suzuki entre un acide thiénylboronique et l'acide mucobromique.

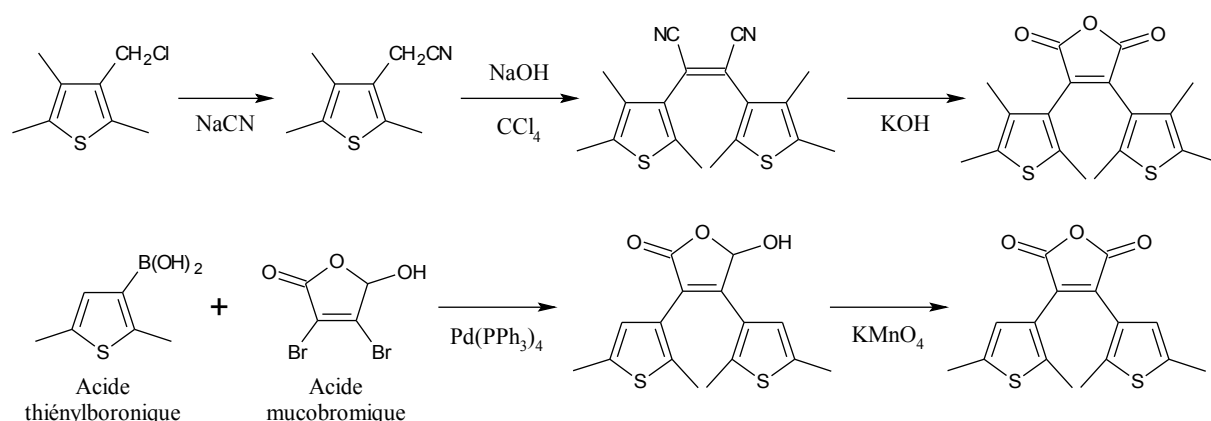
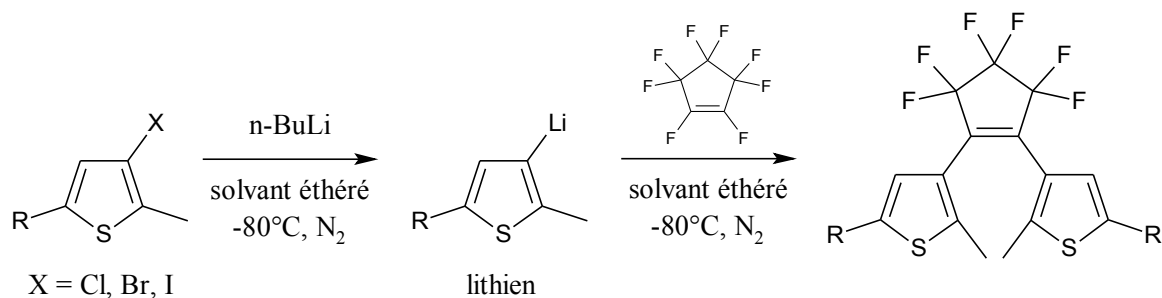


Figure 5 : Exemples de synthèses d'un dicyanoéthène et d'un acide anhydrique

D'une façon générale, les dithiénylperfluorocyclopentènes sont obtenus par réaction d'un thiophène lithié sur le perfluorocyclopentène (ou octafluorocyclopentène) à très basse température (entre -70°C et -80°C) dans un solvant étheré<sup>8</sup>. Contrairement à ce qu'on peut

souvent lire dans la littérature, il ne s'agit pas d'une réaction de substitution du lithien sur le carbone hybridé  $sp^2$ , mais bien d'une addition du lithien suivie d'une élimination d'un fluor. Le lithien est formé in situ en faisant réagir sous atmosphère anhydre et inerte du butyllithium sur un thiophène halogéné (Figure 6).

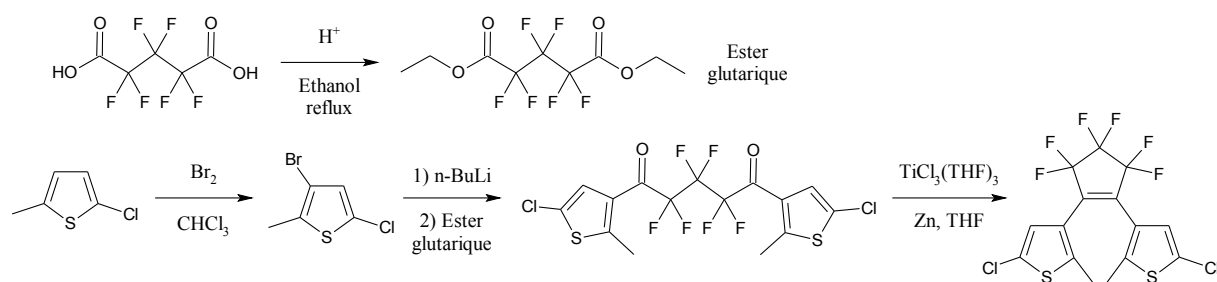


**Figure 6 :** Schéma général de la synthèse d'un dithiénylperfluorocyclopentène

La nature de l'halogène est importante lors de la réaction d'échange lithium-halogène : le butyllithium réagit beaucoup plus facilement avec l'iode plutôt que le brome ou le chlore. Les thiophènes iodés sont donc à privilégier pour la synthèse d'un diaryléthène. Cependant, l'iodation d'une molécule aromatique est relativement difficile et nécessite l'utilisation d'un oxydant et de températures élevées. Par conséquent, dans la plupart des cas les dérivés bromés sont utilisés car synthétiquement plus accessibles. Les solvants étherés les plus couramment utilisés sont le tétrahydrofurane, qui ne réagit pas avec le butyllithium et le tertiobutyllithium, et le diéthyl éther, qui lui, peut réagir avec le tertiobutyllithium<sup>9</sup>. Le contrôle de la température est un critère important lorsqu'une réaction met en jeu des lithiens : avec certains dérivés halogénés, il est possible d'observer des couplages de Wurtz à température ambiante.

Bien que les diaryléthènes aient d'excellentes propriétés photochromiques et qu'ils soient des molécules très étudiées, seulement quelques uns sont disponibles commercialement à cause de leur synthèse qui présente plusieurs difficultés. Outre les conditions de température et l'absence d'eau requise, le perfluorocyclopentène est un réactif difficile à manipuler à cause de son faible point d'ébullition situé à 27°C. Les rendements sont souvent modérés même s'ils peuvent atteindre 99% dans certains cas<sup>10</sup>. La faible température d'ébullition du perfluorocyclopentène, son coût élevé et les rendements modérés font des diaryléthènes des composés dont la préparation à grande échelle et donc la commercialisation reste difficile. De plus, au cours de la réaction un grand nombre de sous-produits est formé dont le perfluorocyclopentène monosubstitué. Pour remédier au problème de volatilité du perfluorocyclopentène, une solution consisterait à alourdir la molécule en remplaçant les deux fluors de la double liaison par des atomes d'iode. La synthèse du 1,2-diiodoperfluorocyclopentène, dont le point d'ébullition est de 82°C à 100 mmHg, est connue

et a été publiée par Soulen et coll.<sup>11</sup> en 1971. Le composé diodé ne peut pas être obtenu directement à partir du perfluorocyclopentène par réaction avec des sels de iodure. Le diodé est obtenu avec un rendement de 51% à partir de la réaction du dérivé dichloré avec de l'iodure de potassium dans du DMF à 125°C. Le principal inconvénient de cette méthode est la synthèse du dérivé dichloré qui nécessite des températures supérieures à 220°C pour l'obtenir avec des rendements compris entre 70 et 95%. Les quelques tentatives réalisées au laboratoire en faisant réagir le perfluorocyclopentène avec de l'iodure de sodium en solution dans du DMF et dans un schlenk fermé ont échoué. A notre connaissance, aucun dithiénylperfluorocyclopentène n'a été synthétisé à partir du 1,2-diiodoperfluorocyclopentène. A la fin des années 1990, Lucas et coll.<sup>12,13</sup> ont développé une méthode de synthèse qui s'affranchit de l'utilisation du perfluorocyclopentène. Cette méthode permet de préparer des dithiényléthènes symétriques perfluorés ou non via une acylation d'un thiophène suivie d'un couplage de McMurry. Le premier exemple<sup>13</sup> de la synthèse du dithiénylperfluorocyclopentène dichloré est représenté sur la figure 7.



**Figure 7 :** Synthèse d'un dithiénylperfluorocyclopentène par un couplage de McMurry

Un des avantages de cette synthèse est le coût peu élevé des réactifs comme l'acide glutarique. En revanche, elle nécessite deux étapes de plus que la méthode traditionnelle. Disposant au laboratoire d'une grande quantité de perfluorocyclopentène, nous utiliserons la méthode classique.

### 1.1.3. La dissymétrisation des dithiényléthènes

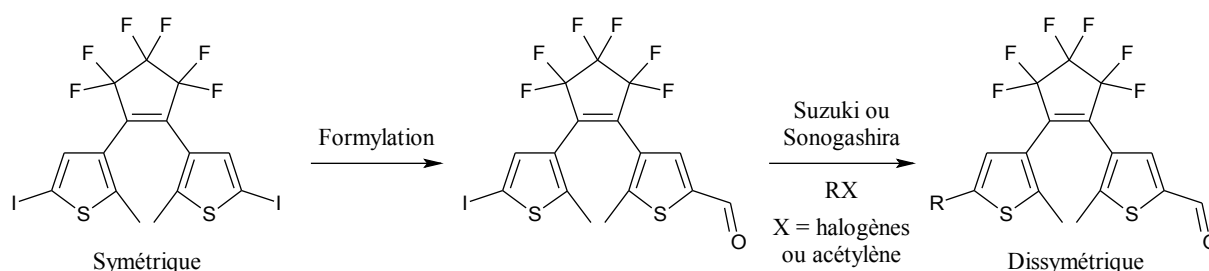
La majorité des dithiényléthènes qui ont été reportés sont symétriques. Dans ce cas la synthèse compte un nombre d'étapes limité car elle ne nécessite que la préparation d'un seul thiophène qui sera alors en excès (au moins deux équivalents) par rapport au perfluorocyclopentène. Le principal inconvénient peut être la présence en quantité non négligeable du perfluorocyclopentène monosubstitué. Cependant, il peut être nécessaire de



dissymétriser les dithiényléthènes pour obtenir des composés avec des propriétés contrôlées. Cette dissymétrisation requiert généralement un nombre d'étapes plus important et elle peut se faire de deux façons différentes, soit à partir d'un dithiényléthène symétrique, soit en utilisant un perfluorocyclopentène monosubstitué.

### 1.1.3.1. La dissymétrisation à partir d'un dithiényléthène symétrique

Comme nous souhaitons faire varier les substituants sur notre dithiényléthène, il serait intéressant d'avoir un intermédiaire commun à tous les composés désirés. Pour cela, nous pourrions envisager la synthèse d'un dithiényléthène symétrique qui permet à la fois l'introduction d'une fonction aldéhyde et la formation de liaisons carbone/carbone via un couplage de Suzuki ou de Sonogashira. À partir de là, une molécule dihalogéné permettrait de préparer un aldéhyde, via une lithiation au butyllithium suivie d'une formylation à l'aide de diméthylformamide, et de faire un couplage carbone-carbone (Figure 8).



**Figure 8 :** Exemple d'intermédiaire commun pour la préparation des dithiényléthènes dissymétriques.

Parmi les dérivés halogénés, le diiodé est à privilégier par rapport au brome ou au chlore car les réactions du type Suzuki ou Sonogashira donnent de meilleurs rendements que ce soit pour un couplage avec un acide boronique (réaction de Suzuki) ou avec un acétylène (réaction de Sonogashira). Le point de départ de la synthèse de ces dithiényléthènes ayant un méthyle en position 2 est presque toujours le 2-méthylthiophène sur lequel sont ensuite rajoutés les halogènes qui permettent la lithiation. Au cours de l'halogénéation des thiophènes, la position 5 réagit en premier suivie de la position 3. Il en est de même pour l'échange lithium/halogène si le thiophène est porteur de deux halogènes identiques. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, la lithiation se fait préférentiellement sur l'iode suivi du brome et du chlore. Ces remarques sont très importantes car elles montrent qu'il n'est pas possible de synthétiser directement le dithiényléthène diiodé à partir d'un thiophène diiodé (Figure 9).

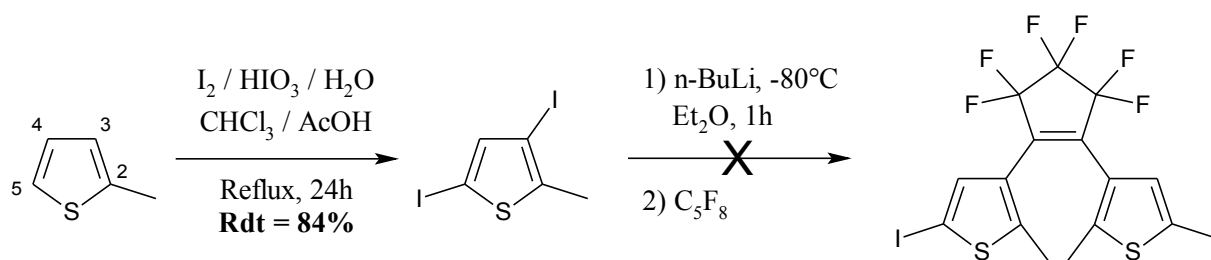


Figure 9 : Synthèse du dithiényléthène diiodé à partir du 2,4-diiodo-5-méthylthiophène

Dans ce cas, nous observons expérimentalement que le butyllithium réagit sur l'iode en position 5. La synthèse du dithiényléthène diiodé a été décrite en 2000 par Fraysse et coll.<sup>14</sup> : il est obtenu par réaction du monochlorure d'iode (ICl) sur un dithiényléthène substitué par deux groupements triméthylsilyles. Dans notre cas, nous l'avons synthétisé à partir du dichloré après une double lithiation suivie d'une addition d'un excès de diiode (Figure 10).

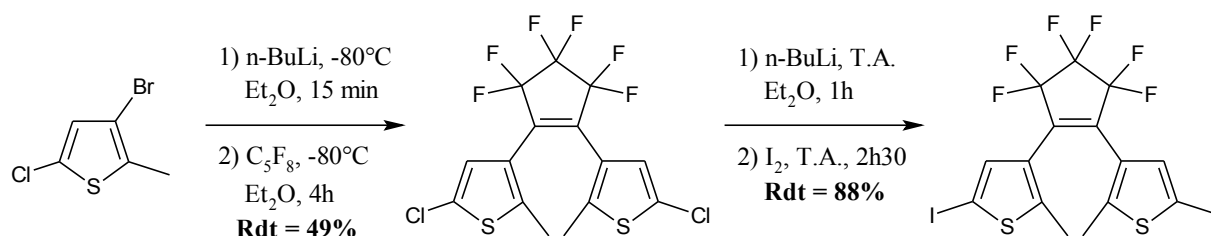
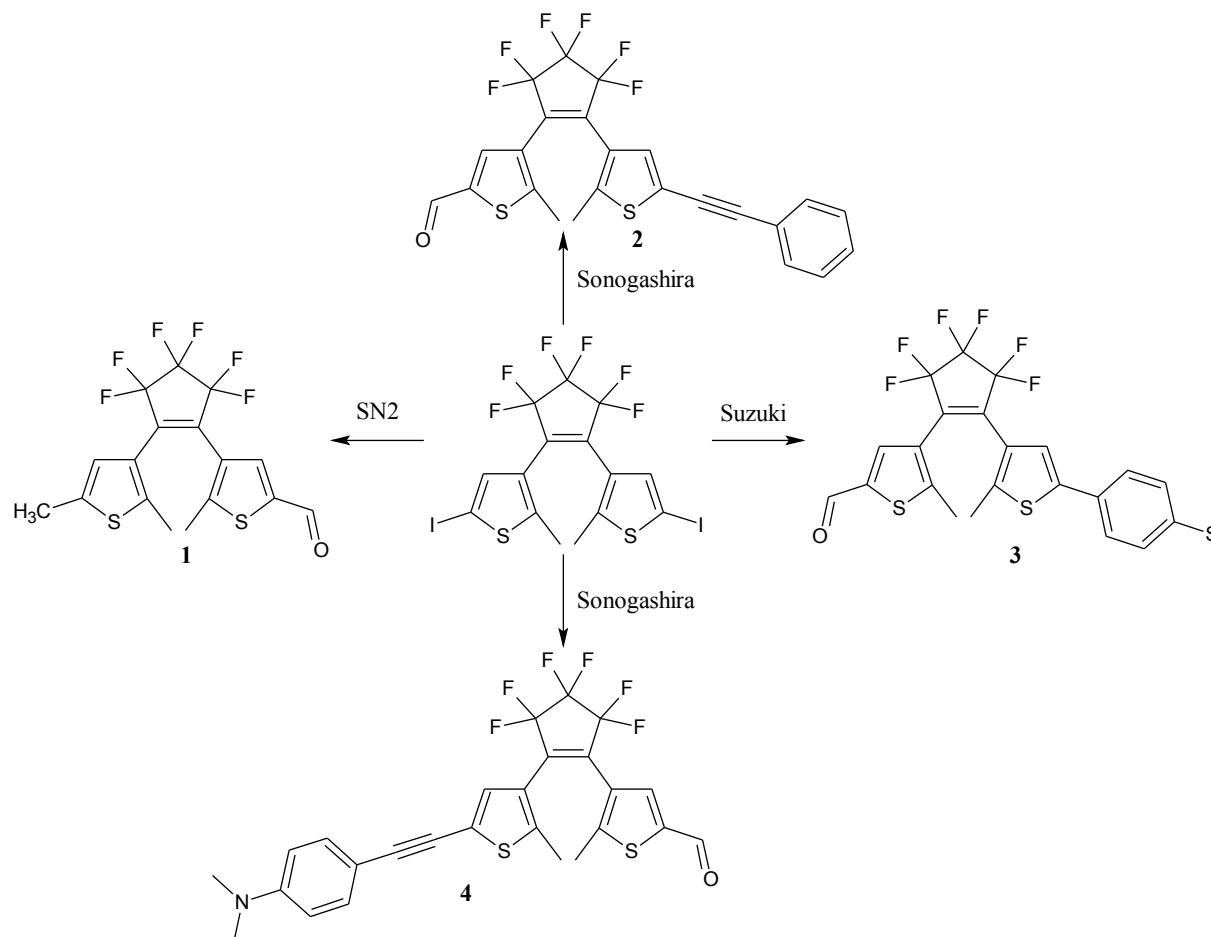


Figure 10 : Synthèse du dithiényléthène diiodé à partir du dichloré

Pour coupler le dithiényléthène à l'oxazolidine et ainsi préparer nos biphotochromes, nous avons besoin d'un aldéhyde sur un des thiophènes du dithiényléthène. Le dérivé diiodé est potentiellement le précurseur d'au moins quatre dithiényléthènes cibles (Figure 11).



**Figure 11 :** Dithiényléthènes cibles accessibles depuis le précurseur diiodé

L'aldéhyde va dériver d'une formylation au diméthylformamide après lithiation d'un halogène. Cette formylation a l'avantage de donner un brut réactionnel propre où, dans la plupart des cas, seul l'aldéhyde est présent. Quant à son principal inconvénient, elle nécessite l'utilisation du butyllithium qui, par son caractère de base forte et de nucléophile, peut donner lieu à des réactions secondaires en fonction des substituants présents sur la molécule initiale. Il est donc important de bien choisir le moment où l'on va effectuer la formylation. Par exemple, pour le composé **1** le méthyle doit être introduit en premier via la réaction d'un lithien avec l'iodure de méthyle. Si l'aldéhyde est greffé en premier, il faudra alors le protéger pour éviter qu'il ne réagisse lors de l'introduction du méthyle. Pour les composés **2**, **3** et **4**, l'ordre d'introduction des substituants est peu important car les phénylacétylènes et les thioéthers sont stables en présence d'organolithiens. La synthèse du composé monoaldéhydé requiert l'utilisation d'au maximum un équivalent de butyllithium si on veut privilégier la monolithiation (Figure 12).

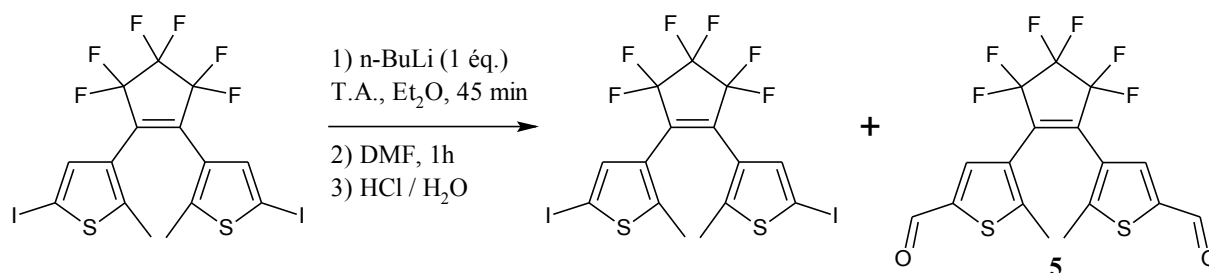


Figure 12 : Réaction du diiodé avec un équivalent de butyllithium

Cette réaction donne un mélange de deux produits symétriques : le réactif diiodé et le dialdéhyde. Malgré l'utilisation d'un seul équivalent de butyllithium, il n'est pas possible de dissymétriser le dithiényléthène à partir du diiodé, la dilithiation étant privilégiée. L'échange entre le lithium et l'iode du 2-iodo-5-méthylthiophène a été étudié en 2005 par Reich et Whipple<sup>15</sup> pour tenter de comprendre le mécanisme de la lithiation ainsi que la nature des espèces formées. Cette étude a montré qu'au cours de l'échange lithium/iode il se formait des complexes ate entre un thiophène lithié et un thiophène halogéné, ce complexe étant une espèce réactive. Dans notre cas, nous pouvons imaginer la formation d'un complexe entre les deux thiophènes d'un même dithiényléthène favorisant ainsi la dilithiation. La formation de ces complexes est observée lorsque l'halogène est un iode.

Nous avons donc réitéré cette monoformylation sur le dithiényléthène dichloré. Dans ce cas, un mélange de trois produits est observé : le dichloré qui est majoritaire, le monoformylé et le diformylé. Encore une fois, ces résultats nous montrent qu'il est difficile de dissymétriser à partir d'un dithiényléthène symétrique.

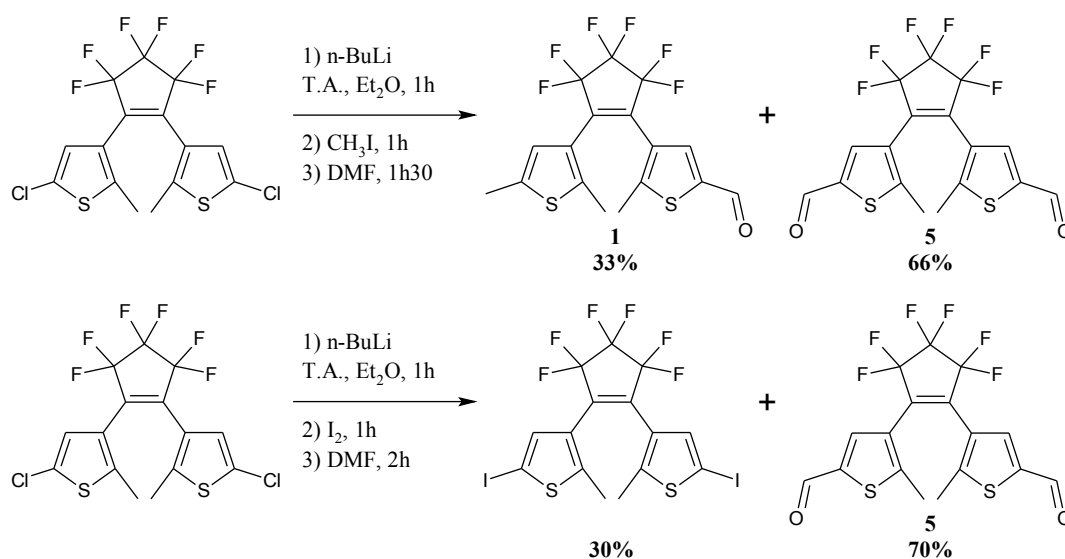
L'autre possibilité pour préparer nos composés cibles consiste à introduire en premier les substituants phénylacétylènes et thioéthers puis de faire la formylation. Plusieurs essais ont été effectués à partir du phénylacétylène. En faisant réagir un équivalent de phénylacétylène sur un temps très court de trente minutes, un mélange de trois produits est obtenu : le diiodé (38%), le monosubstitué (46%) et le disubstitué (15%) qui sont difficiles à séparer par chromatographie à cause de leurs polarités très proches. Tous ces résultats obtenus à partir du diiodé et du dichloré sont résumés dans le tableau 1.

Si la monolithiation n'est pas favorisée, il est en revanche très facile d'effectuer la dilithiation que ce soit à partir du diiodé ou du dichloré. Ainsi, nous avons essayé de mettre à profit la double lithiation et d'introduire l'un après l'autre les substituants au cours de la même réaction et à partir du dithiényléthène dilithié.

Dithiényléthènes	Conditions réactionnelles	Produits obtenus
	1) 1 équivalent de n-Buli 2) DMF en excès	 Mélange 1 / 1
	1) 1 équivalent de n-Buli 2) DMF en excès	 Mélange : 1 / 5 / 1,5
	1) 1 équivalent de n-Buli 2) I <sub>2</sub> en excès	 Mélange : 1,5 / 1 / 1,5
	1) 1 équivalent de phénylacétylène (R <sub>2</sub> )	 Mélange : 2,5 / 3 / 1

**Tableau 1** : Tentative de monoformylation du dithiénylthène diiodé et dichloré

Les essais ont été effectués sur le dichloré qui n'est certes pas le meilleur partenaire pour le couplage de Sonogashira mais qui permet d'introduire un acide boronique pour réaliser un couplage de Suzuki. Deux types de réactions ont été tentées (Figure 13).



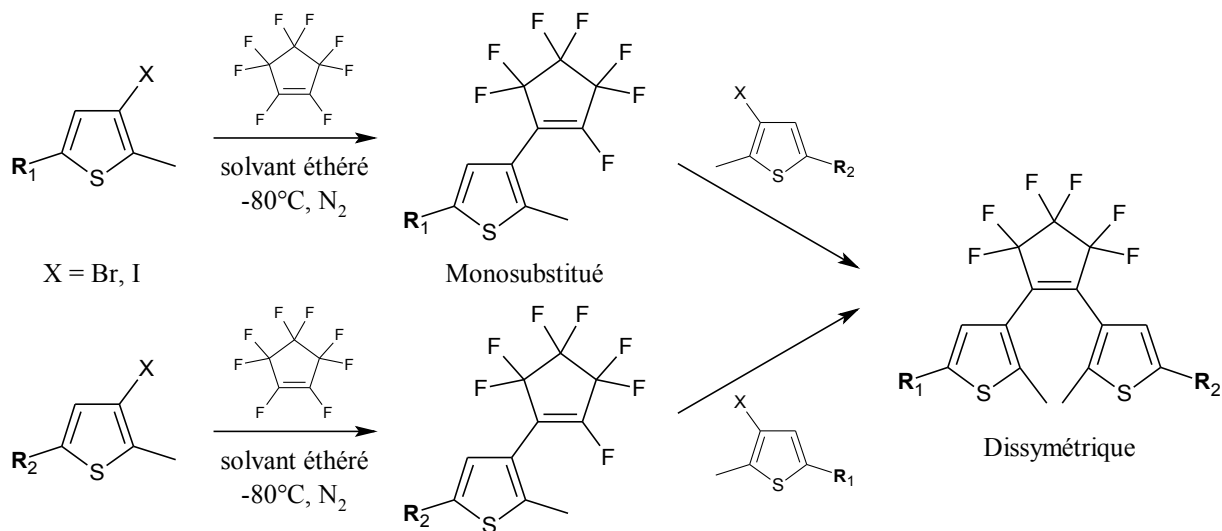
**Figure 13** : Essai de dissymétrisation à partir du dithiénylthène dichloré

Dans la première réaction, le méthyle est introduit par une substitution nucléophile (SN2) du lithien sur l'iodure de méthyle suivie d'une formylation au diméthylformamide. Le produit souhaité (composé **1**) est obtenu avec un faible rendement ce qui peut s'expliquer par une réaction entre du butyllithium restant et l'iodure de méthyle. Pour ce qui est de la deuxième réaction, le but était d'obtenir un dithiényléthène contenant un aldéhyde et un iode permettant un couplage de Sonogashira. Dans ce cas, on observe la formation des deux mêmes produits que dans le cas du diiodé mais dans des proportions différentes.

Avec ces quelques exemples il apparaît que la dissymétrisation du dithiényléthène à partir d'un intermédiaire symétrique et commun à plusieurs molécules cibles est difficile à réaliser voire hasardeuse. Par conséquent, tous les dithiényléthènes devront être synthétisés pas à pas et la dissymétrisation se fera donc dès les premières étapes ce qui nécessitera la préparation de deux thiophènes différents pour chaque dithiényléthène cible.

### 1.1.3.2. La dissymétrisation dès le départ

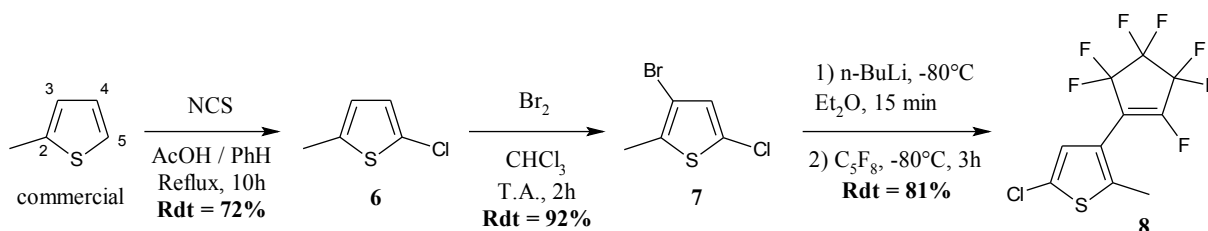
Pour dissymétriser dès le départ, nous avons besoin de préparer deux thiophènes différents. Les deux voies de synthèse qui s'offrent à nous sont représentées sur la figure 14.



**Figure 14** : Représentation des deux voies de synthèse permettant l'obtention du dithiényléthène symétrique

Dans les deux cas, l'intermédiaire clé sera un perfluorocyclopentène monosubstitué qui est préparé par réaction d'un thiophène lithié avec un excès de perfluorocyclopentène. Le principal sous-produit de cette réaction est le dithiényléthène symétrique : pour éviter sa formation il est nécessaire d'utiliser un excès de perfluorocyclopentène. L'intermédiaire monosubstitué peut être préparé au choix à partir de l'un ou l'autre des deux thiophènes. Nous

avons vu précédemment que l'un des deux substituants  $R_1$  ou  $R_2$  doit être un aldéhyde. En utilisant cette voie de synthèse, qui nécessite l'utilisation de butyllithium depuis le thiophène jusqu'au dithiényléthène, l'aldéhyde ne peut être introduit qu'après la formation du dithiényléthène via une formylation au diméthylformamide. Par conséquent nous voyons se dégager un intermédiaire commun à plusieurs de nos molécules cibles sous la forme d'un perfluorocyclopentène monosubstitué où le substituant  $R_1$  ou  $R_2$  serait un halogène et plus particulièrement un chlore. En effet, vis-à-vis du butyllithium et si on considère un méthylthiophène dihalogéné en position 3 et 5, la lithiation aura lieu préférentiellement en position 5. Or pour synthétiser le monosubstitué, la lithiation doit obligatoirement se faire en position 3 et la vitesse d'échange lithium/halogène décroît selon l'ordre suivant  $I > Br > Cl$ . Pour discriminer ces deux positions, les deux halogènes doivent être différents et en particulier la position 3 doit être substituée soit par un iode soit par un brome et par conséquent un chlore doit se trouver en position 5 (Figure 15).



**Figure 15 :** Synthèse d'un intermédiaire clé, le perfluorocyclopentène monosubstitué chloré

Les dérivés bromés étant plus faciles à préparer que leurs homologues iodés, nous choisirons le thiophène bromé dont la synthèse a déjà été reportée<sup>16</sup> et qui est obtenu avec un bon rendement. Le choix du thiophène pour la synthèse du monosubstitué va aussi dépendre du nombre d'étapes nécessaire à sa préparation ainsi que de son coût. Le thiophène **7** peut être préparé à l'échelle du multigramme avec des réactifs peu coûteux donc nous pouvons l'utiliser très tôt dans la synthèse. En revanche, un thiophène qui ne peut être préparé qu'en petite quantité sera utilisé très tard dans la synthèse c'est-à-dire dans les dernières étapes.

## 1.2. Synthèse des dithiényléthènes dissymétriques

### 1.2.1. Préparation des aldéhydes

L'ordre de construction du dithiényléthène va dépendre du moment où l'on introduit l'aldéhyde et de la sensibilité au butyllithium des substituants présents sur le photochrome. Si les substituants sont susceptibles de réagir avec le butyllithium, l'aldéhyde doit être présent

sur le synthon de départ à partir duquel il sera protégé. L'inconvénient de cette méthode est le nombre d'étapes plus important qui peut diminuer le rendement global de la synthèse si la déprotection n'est pas quantitative. Si les substituants sont inertes vis-à-vis du butyllithium, la formylation pourra se faire en dernier via une réaction au diméthylformamide. Dans tous les cas, il est préférable que la synthèse se fasse avec le moins d'étapes possibles.

Les organolithiens sont à la fois des bases fortes et des nucléophiles qui peuvent réagir sur les dérivés carbonylés tels que les aldéhydes. Deux types de groupements protecteurs ont été utilisés, les acétals cycliques et acycliques. Chacun d'eux présente des avantages et des inconvénients. Les acétals acycliques obtenus à partir d'orthoformiate de triméthyle ne sont pas très stables et ils ne peuvent être utilisés que pour une seule étape c'est-à-dire lors de la réaction d'un thiophène lithié avec le perfluorocyclopentène monosubstitué. De plus, ces acétals sont sensibles à la silice et à la pression, et ils se déprotègent lorsqu'ils sont placés sous vide. Ils ne peuvent donc pas être utilisés sur plusieurs étapes. Parmi les acétals cycliques, nous avons testé les 1,3-dioxolanes et les 1,3-dioxanes. Comme dans le cas des acétals acycliques, les 1,3-dioxolanes peuvent se déprotéger lors de purification sur silice ou au cours des hydrolyses acides qui surviennent lors de la réaction du thiophène sur le perfluorocyclopentène monosubstitué. Le thiophène protégé ne peut donc pas être purifié et il n'est pas stable dans le temps. Par conséquent sa réaction avec un perfluorocyclopentène monosubstitué conduit à des rendements très faibles qui peuvent s'expliquer par la présence d'impuretés (Figure 16).

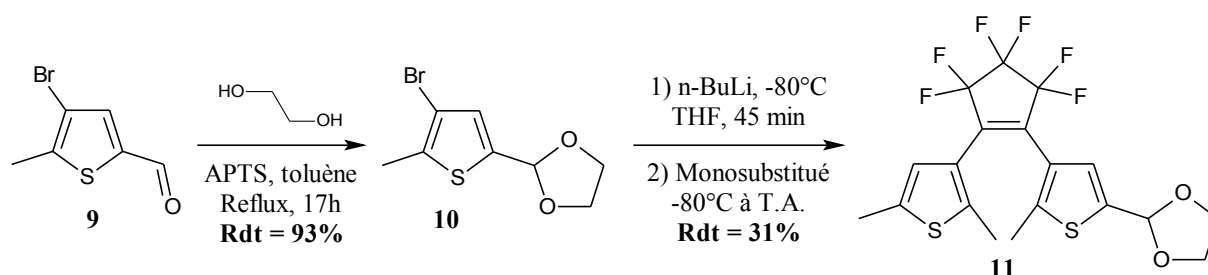


Figure 16 : Synthèse d'un dithiényléthène mettant en jeu un 1,3-dioxolane

Ils ne peuvent donc être utilisés que pour une seule étape. Les 1,3-dioxanes, quant à eux, sont beaucoup plus robustes et peuvent supporter les purifications sur silice ainsi que les hydrolyses acides. C'est donc ce groupement protecteur que nous avons choisi pour les synthèses nécessitant l'introduction d'un aldéhyde sur le synthon de départ. Irie et coll.<sup>17</sup> ont utilisé ce groupement pour synthétiser le dithiényléthène dialdéhyde **5** (Figure 17).



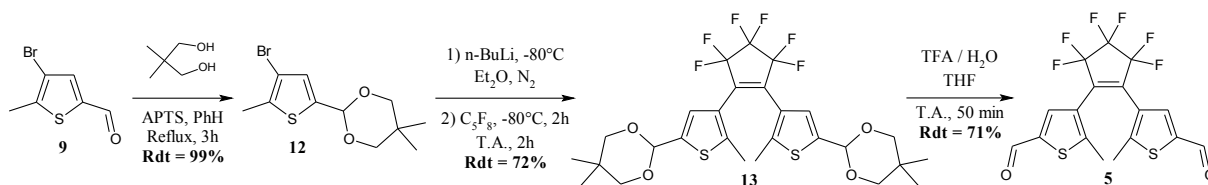


Figure 17 : Synthèse du dialdéhyde reportée par Irie et coll.

Comme nous pouvons le voir sur cet exemple, la déprotection du 1,3-dioxane n'est pas quantitative malgré les conditions très acide utilisées (30 mL d'acide trifluoroacétique pour 1,34 mmol de diacétal **11**). Nous avons été confrontés aux mêmes problèmes de déprotection lors de la synthèse du dithiényléthène **1** (Figure 18).

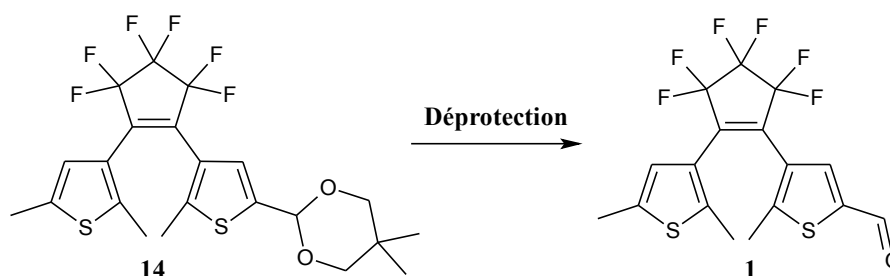


Figure 18 : Synthèse du dithiényléthène **1** via une déprotection d'un aldéhyde

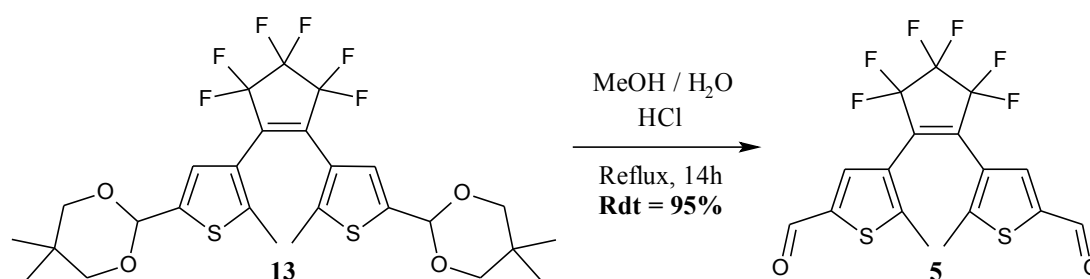
Plusieurs conditions expérimentales ont été testées pour maximiser le rendement de la déprotection. En effet, il s'agit de la dernière étape avant le couplage avec l'oxazolidine et il est souhaitable d'obtenir un rendement élevé. Les conditions utilisées pour la déprotection des acétals cycliques sont regroupées dans le tableau 2.

Molécules à déprotéger	Conditions expérimentales	Rendement
 14	Diiodo 10 mol%, acétone Reflux, 3 heures	30%
	THF / H <sub>2</sub> O (4 / 1), TFA Température ambiante, 24 heures	64%
 11	Diiodo 10 mol%, acétone Température ambiante, 1 heure	> 95%

Tableau 2 : Conditions expérimentales utilisées pour la déprotection des acétals

Deux méthodes de déprotection ont été utilisées : la première consiste à déprotéger l'aldéhyde

en milieu fortement acide et à température ambiante. Dans le deuxième cas, la déprotection est catalysée par de l'iode en milieu neutre<sup>18</sup>. Cette méthode permet de déprotéger de façon quasi quantitative le 1,3-dioxolane. Cependant, pour les raisons invoquées précédemment, le 1,3-dioxolane ne sera pas utilisé pour la préparation des autres dithiényléthènes cibles. En revanche, l'iode ne permet pas la déprotection du très stable 1,3-dioxane. Seul un rendement de 64% est obtenu en milieu fortement acide. Lors du suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince (CCM), on observe au cours du temps la disparition totale du dithiényléthène **14** (de couleur rose après irradiation à 254 nm) en faveur de l'aldéhyde **1** (qui apparaît violet sur la CCM après irradiation à 254 nm). Après traitement basique du milieu réactionnel, une quantité non négligeable du composé **14** ressurgit. Très tardivement, nous avons mis au point une méthode qui permet de déprotéger quantitativement le composé **13**. Pour cela, nous utilisons un mélange méthanol / eau / acide chlorhydrique, le tout au reflux (Figure 19).



**Figure 19** : Nouvelle méthode permettant la déprotection quantitative de l'aldéhyde

Cette méthode ne nécessite aucune purification sur chromatographie puisqu'à la fin de la réaction, il suffit d'évaporer le méthanol, de filtrer le solide insoluble dans l'eau et de le laver à neutralité avec une quantité importante d'eau. Cette méthode ayant été découverte très récemment, nous n'avons pas pu la mettre en œuvre sur tous nos dithiényléthènes cibles.

Nous venons de voir les différentes méthodes de préparation des aldéhydes ainsi que les différents problèmes rencontrés au cours de ces synthèses. Par la suite, nous allons nous intéresser à la construction pas à pas de nos dithiényléthènes et notamment aux stratégies de synthèses mises en œuvre pour introduire les substituants présentés au chapitre 2.

## 1.2.2. La préparation des dérivés thiophéniques

### 1.2.2.1. Synthèse des thiophènes communs

Pour synthétiser nos différents dithiényléthènes, nous avons besoin d'au moins quatre thiophènes différents à partir desquels auront lieu la formylation ou les couplages de Suzuki et Sonogashira. Chaque thiophène doit avoir au moins un voire deux halogènes, l'un servant au couplage et l'autre à la lithiation. D'une façon générale, le couplage se fera avant la lithiation. Pour la réaction de Sonogashira<sup>19</sup>, il est préférable d'utiliser un dérivé iodé ce qui permet d'augmenter les rendements par rapport à son analogue bromé. Le couplage de Suzuki fait réagir un acide boronique avec un halogène (brome ou iode). L'acide boronique peut être porté soit par le thiophène soit par l'aromatique que l'on souhaite coupler au thiophène. Les quatre thiophènes qui constituent les briques élémentaires de nos dithiényléthènes cibles sont représentés sur la figure 20.

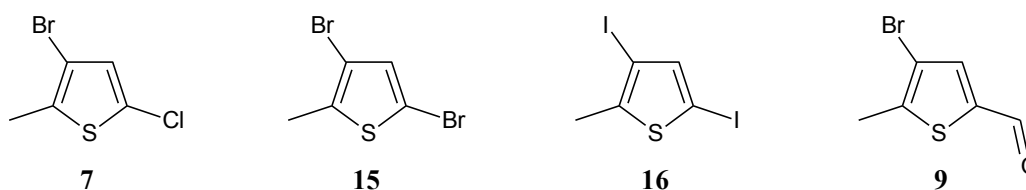


Figure 20 : Briques élémentaires à la base de nos dithiényléthènes

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, les halogènes en position 4 serviront à la lithiation et ceux en position 2 vont permettre les couplages carbone/carbone. La synthèse des composés **7**<sup>13</sup>, **15**<sup>20</sup> et **9**<sup>21</sup> a déjà été décrite dans la littérature. Ces thiophènes peuvent être préparés en quantité importante (supérieure à 50 ou 100 grammes) avec de bons rendements (Figure 21). Cependant, les composés **7** et **15**, qui sont des liquides, se dégradent au cours du temps en libérant des halogénures d'hydrogène.

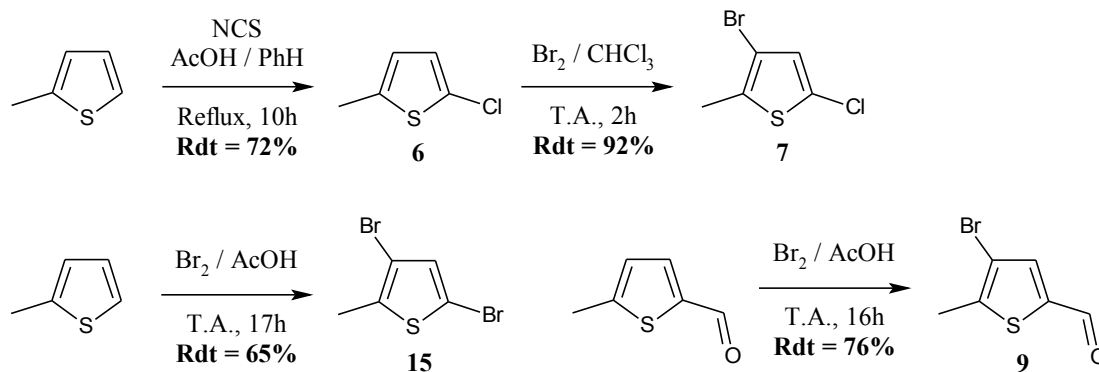
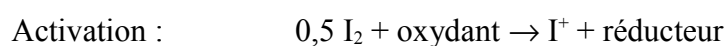


Figure 21 : Synthèses des briques élémentaires

Pour éviter la formation de radicaux bromés qui attaqueraient le méthyle, la bromation doit se dérouler dans l'obscurité. Les analogues iodés des dérivés **7** et **9** ont aussi été préparés mais la iodation n'est pas régiosélective et un mélange d'isomères de position (pour l'analogue du composé **7**) difficile à séparer est obtenu. La synthèse du composé diiodé **16** n'a pas été reportée. Plusieurs essais ont été effectués pour trouver les bonnes conditions permettant d'obtenir de bons rendements. La iodation est une réaction difficile à rationaliser car le mécanisme est incertain. Ainsi, et en toute logique, la préparation du composé **7** ou **9** nécessite un seul équivalent de dibrome contre deux équivalents pour le composé **15**. L'halogénéation met en jeu une substitution électrophile aromatique : l'iode, contrairement au chlore et au brome est un électrophile très faible et il ne peut donc pas réagir seul avec les aromatiques. Le mécanisme de la iodation<sup>22</sup> fait intervenir une espèce très réactive  $I^+$  ou  $I^{3+}$  issue de l'oxydation de l'iode moléculaire<sup>23</sup> :



Parmi les oxydants les plus couramment utilisés<sup>24</sup>, nous pouvons citer le mélange acide nitrique/acide sulfurique (méthode de Tronov-Novikov), l'acide iodique, périodique ou péacétique. Les différentes conditions utilisées pour synthétiser le composé **16** sont regroupées dans le tableau 3.

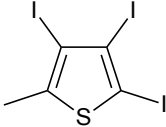
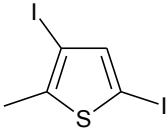
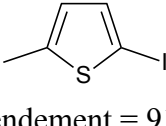
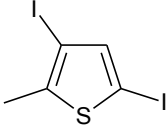
Conditions réactionnelles	Produit obtenu
H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> (0,31 éq) / I <sub>2</sub> (0,7 éq) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> O / AcOH : 1 / 4,2 / 6 Reflux, 8h	 <b>Rendement = 45%</b>
HIO <sub>3</sub> (0,35 éq) / I <sub>2</sub> (0,94 éq) H <sub>2</sub> O / CHCl <sub>3</sub> / AcOH : 1 / 3 / 3 Reflux, 6h	 <b>Rendement = 91%</b>
KI (2 éq) / NaIO <sub>4</sub> (2 éq) / NaCl (2 éq) H <sub>2</sub> O / AcOH : 1 / 8 25°C, 24h	 <b>Rendement = 84%</b>
HIO <sub>3</sub> (0,45 éq) / I <sub>2</sub> (0,95 éq) H <sub>2</sub> O / CHCl <sub>3</sub> / AcOH : 1 / 3 / 3 Reflux, 24h	 <b>Rendement = 84%</b>

Tableau 3 : Conditions réactionnelles utilisées pour synthétiser le composé **16**

Le diiodé **16** n'est pas la seule molécule obtenue à la fin de la réaction : une petite quantité de l'isomère de position est formée avec un rendement de 13%. Par conséquent, la di-iodation se fait avec un rendement de 97%. Les deux isomères ne peuvent pas être séparés par chromatographie sur silice à cause de leurs polarités qui sont très proches ou par distillation sous pression réduite. Nous verrons par la suite que l'isomère de position ne gêne en rien les futures réactions. Contrairement aux dérivés bromé et chloré, le composé diiodé est stable dans le temps.

### 1.2.2.2. Fonctionnalisation des thiophènes

La fonctionnalisation des quatre thiophènes vus précédemment nous donne accès à tous les synthons nécessaires à la synthèse des dithiényléthènes dissymétriques. Les synthons des photochromes **2** et **4** substitués par des phénylacétylènes sont préparés à partir du thiophène diiodé **16** via une réaction de Sonogashira. Généralement, les couplages de Sonogashira donnent de meilleurs rendements lorsqu'ils sont réalisés à partir de composés iodés et si la densité électronique de la liaison carbone-halogène est réduite par la présence d'un groupement électroattracteur sur l'aromatique<sup>25</sup>. Le thiophène présente deux sites de couplage possible en position 3 et 5. Bien que la réaction ait lieu préférentiellement en position 5, il est nécessaire de contrôler le nombre d'équivalents de phénylacétylène pour éviter la double substitution. L'isomère de position ne réagit pas avec le phénylacétylène ce qui peut s'expliquer par un encombrement des iodes empêchant l'addition oxydante sur le catalyseur au palladium. Traditionnellement, la réaction de Sonogashira requiert un milieu anhydre exempt d'oxygène. La présence d'oxygène permettrait l'oxydation de palladium (0) en palladium (II) qui catalyse la réaction d'homocouplage du phénylacétylène<sup>26</sup> et donc diminue le rendement de la réaction de Sonogashira. Deux méthodes ont été utilisées pour le couplage du phénylacétylène avec le composé diiodé **16** : une méthode « classique » dans laquelle la réaction se fait en milieu anhydre sous atmosphère inerte en présence de cuivre et de ligand azoté, et une méthode sans cuivre ne nécessitant pas de milieu anhydre ou d'atmosphère inerte<sup>27</sup>. Un grand nombre de méthodes a été développé pour limiter l'homocouplage et permettre de réaliser la réaction sans utilisation de cuivre<sup>28</sup> ou en milieu aérobie<sup>29</sup>. La figure 22 représente les conditions utilisées pour le couplage.

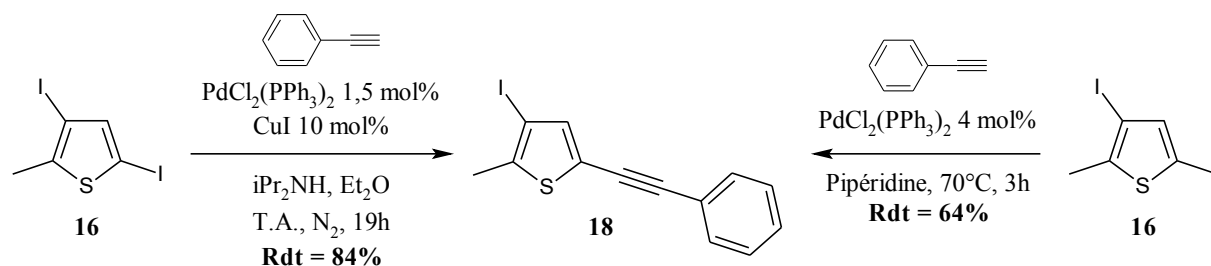


Figure 22 : Conditions réactionnelles utilisées pour la réaction de Sonogashira

L'isomère de position du composé **16** est éliminé après purification sur colonne chromatographique et lavage à l'éthanol. Le phénylacétylène électrodonneur est quant à lui introduit sur le thiophène en utilisant la méthode classique qui donne des rendements légèrement supérieurs à la méthode sans cuivre (Figure 23).

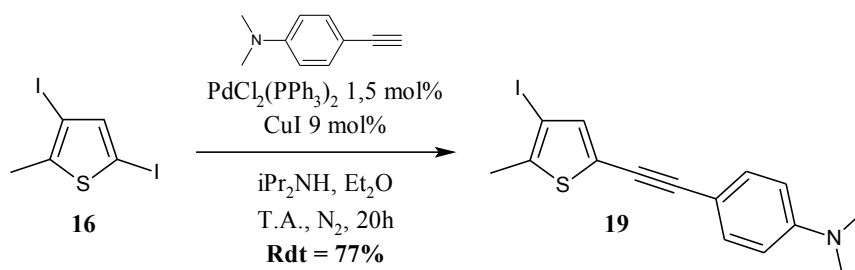


Figure 23 : Réaction de Sonogashira à partir du phénylacétylène électrodonneur

L'introduction du groupement aryl-thioéther sur le thiophène est effectué via un couplage de Suzuki entre un acide boronique activé par une base et un aromatique halogéné de préférence iodé. Plusieurs possibilités s'offrent à nous : soit l'acide boronique est porté par le thiophène soit il est présent sur le phényle. Les couples de réactifs possibles sont représentés sur la figure 24.

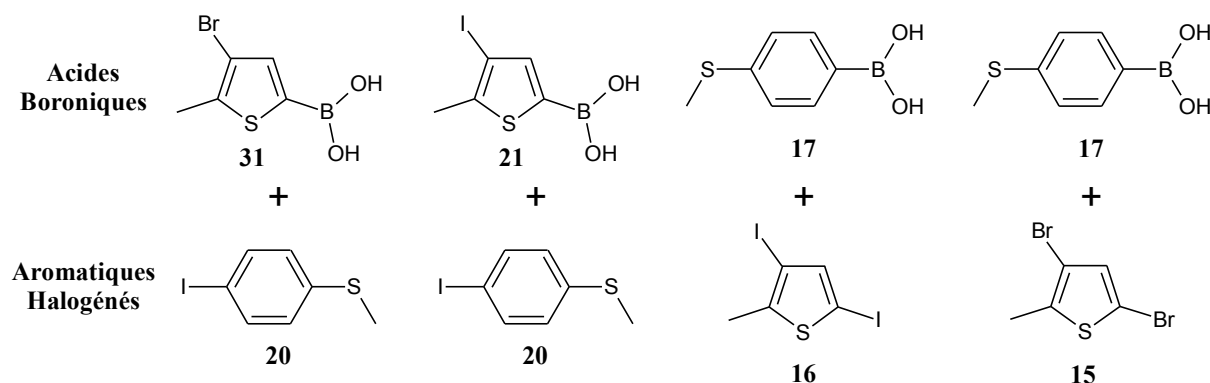
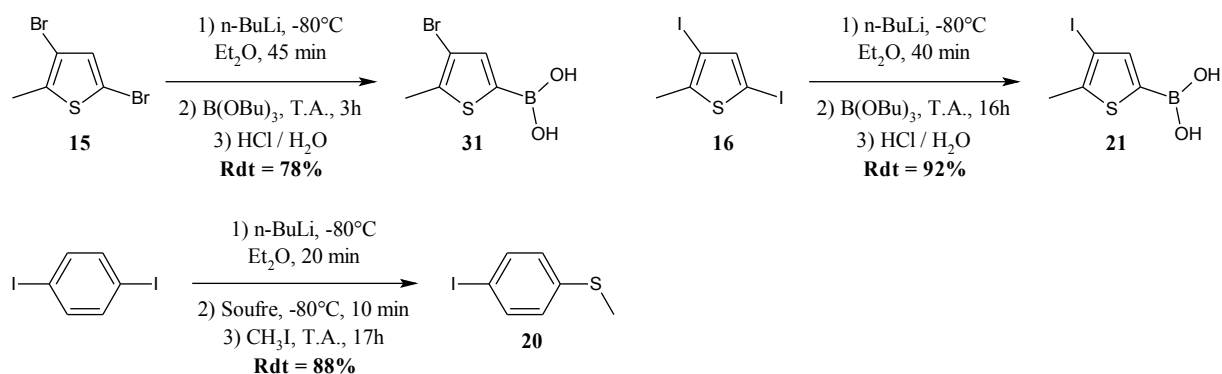


Figure 24 : Couples de réactifs susceptibles d'être utilisés au cours de la réaction de Suzuki

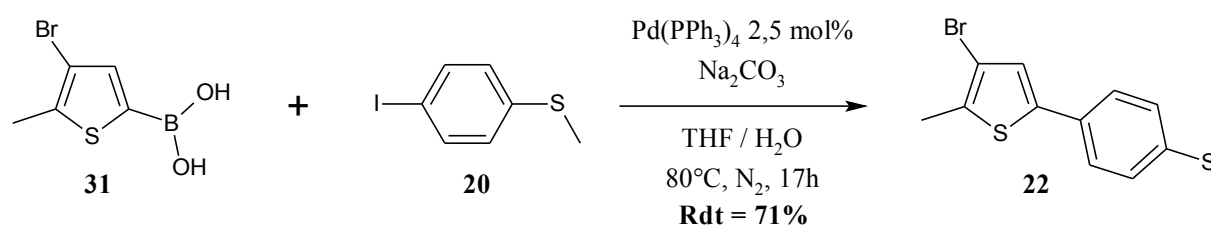
Comme nous l'avons vu précédemment, il est préférable d'utiliser un dérivé iodé pour la synthèse des perfluorocyclopentènes monosubstitués. Dans ce cas, les couples de réactifs

**21/20** et **17/16** semblent être les plus intéressants. Les acides boroniques sont issus de la réaction d'un halogène avec du butyllithium suivie de l'attaque du lithien sur le borate de tributyle. Les composés **31** et **21** ne nécessitent aucune purification : ils sont extraits de la phase organique par des lavages à l'aide d'une solution basique puis précipités en acidifiant la phase aqueuse. Le thioéther **20** est préparé à partir de la monolithiation du 1,4-diiodobenzène suivie d'une addition de soufre pour former un thiolate de lithium qui réagit sur l'iodure de méthyle (Figure 25).



**Figure 25** : Préparation des acides boroniques et du thioéther

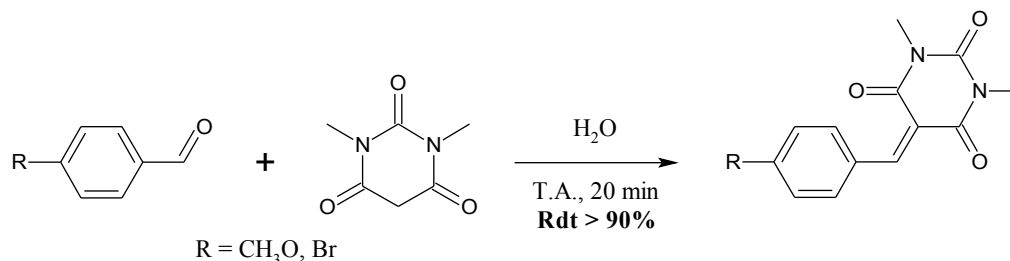
L'utilisation du composé **21** comme acide boronique n'est pas possible car on observe un couplage avec lui-même au cours de la réaction. Le composé **17**, dont la synthèse a été reportée<sup>30</sup> en 1958, n'a pas été préparé. Nous avons utilisé le composé bromé **31** comme acide boronique qui est généralement mis en jeu dans la synthèse des dithiényléthènes lorsqu'un couplage avec un phényle est nécessaire. La synthèse ne pose aucune difficulté et se fait avec un rendement correct (Figure 26).



**Figure 26** : Réaction de Suzuki permettant la synthèse du synthon thioéther

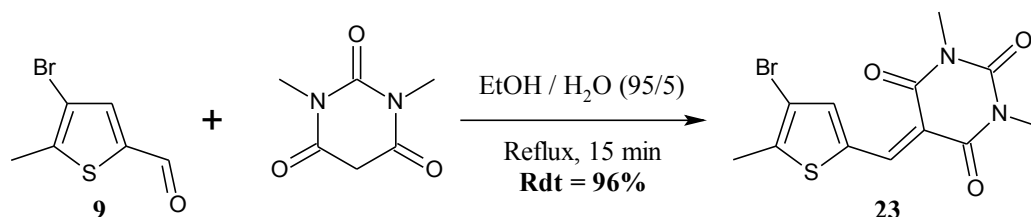
Les thiophènes porteurs de groupements électroattracteurs, comme le dérivé de l'acide diméthyl-barbiturique, sont préparés à partir de l'aldéhyde **9** via une condensation de Knoevenagel. Généralement cette réaction est catalysée par des acides ou des bases telles que des amines ou des alcoolates. Nous avons choisi d'utiliser deux nouvelles méthodes de synthèses qui ne nécessitent pas de catalyseurs et dont les temps de réaction sont courts avec des rendements élevés. Dans les deux cas, la condensation fait intervenir un aldéhyde et

méthylène activé comme le malononitrile ou l'acide barbiturique. La première méthode<sup>31</sup> est effectuée en milieu aqueux à température ambiante et nécessite des temps de réaction très courts (inférieurs à 30 minutes). Nous avons utilisé cette méthode avec succès pour la préparation de molécules qui sortent du cadre de cette thèse (Figure 27).



**Figure 27** : Exemple de condensation de Knoevenagel en milieu aqueux à température ambiante

L'utilisation de la réaction en milieu aqueux est possible si l'aldéhyde n'est pas totalement insoluble dans l'eau. La deuxième méthode<sup>32</sup> peut être employée pour un plus grand nombre de molécules, et notamment celles qui sont insolubles dans l'eau, car elle se déroule dans un mélange éthanol/eau (95/5) au reflux. Comme dans le cas de la réaction en milieu aqueux, les temps de réaction sont très courts et les rendements excellents. Cette méthode a été utilisée pour fonctionnaliser le thiophène **9** (Figure 28).



**Figure 28** : Fonctionnalisation du thiophène par une condensation de Knoevenagel

Ces deux méthodes présentent plusieurs avantages outre le temps de réaction très court : elles ne nécessitent qu'un équivalent de chaque réactif, le sous-produit de la réaction est de l'eau et le produit précipite au fur et à mesure de sa formation. Par conséquent aucune purification n'est nécessaire et seule une filtration suffit.

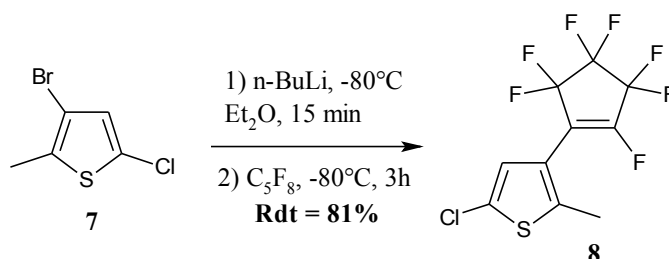
À partir de ces thiophènes fonctionnalisés, nous pouvons commencer la construction de nos dithiényléthènes cibles.

### 1.2.2.3. Préparation des perfluorocyclopentènes monosubstitués

Pour chaque dithiényléthène dissymétrique, plusieurs possibilités s'offrent à nous pour la

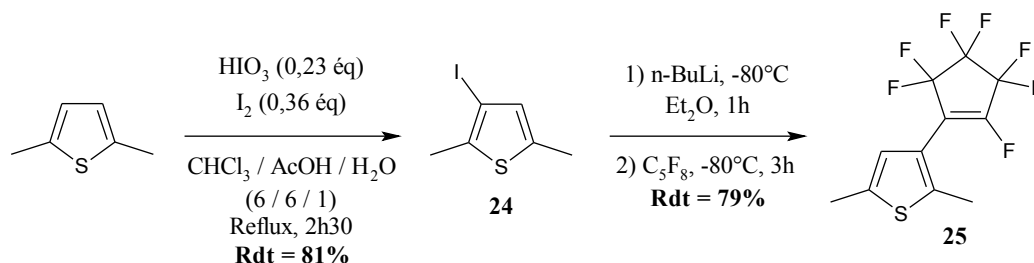


synthèse des perfluorocyclopentènes monosubstitués. Le choix va dépendre du coup de préparation des thiophènes et de la possibilité de les obtenir en quantité importante. Comme nous l'avons vu précédemment, un intermédiaire est commun à tous nos dithiényléthènes et il peut être préparé en quantité raisonnable (Figure 29).



**Figure 29** : Synthèse de l'intermédiaire commun à tous nos dithiényléthènes

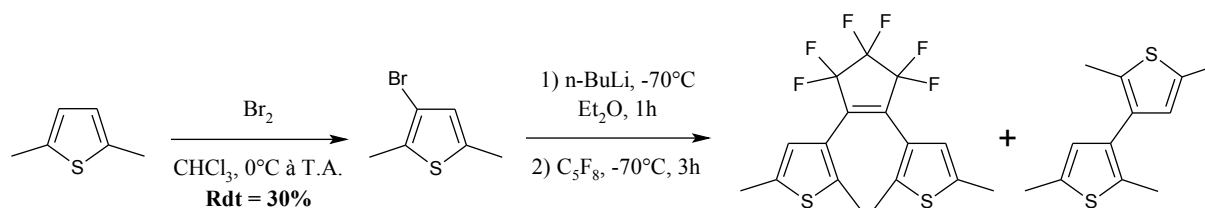
Le contrôle du nombre d'équivalents est crucial dans cette réaction ainsi que la façon d'introduire le perfluorocyclopentène. Pour minimiser la formation du dithiénylthène symétrique, un excès de perfluorocyclopentène d'au moins 1,5 équivalent est requis et son addition doit se faire en une seule fois. La méthode d'addition est aussi très importante : pour contrecarrer la volatilité du perfluorocyclopentène, certains expérimentateurs préconisent l'utilisation d'une seringue refroidie qui éviterait l'évaporation du réactif au cours de son prélèvement. Cependant, l'addition du perfluorocyclopentène via une seringue refroidie ou non ne nous a pas conduit à de bons rendements. Nous pouvons penser que l'addition en une seule fois via une seringue a tendance à vaporiser le produit conduisant à sa perte. Par la suite, nous avons utilisé un éprouvette<sup>33</sup> pour mesurer et introduire dans le milieu réactionnel la quantité souhaitée de perfluorocyclopentène. Cette méthode d'introduction nous a permis d'obtenir de meilleurs rendements. Un autre perfluorocyclopentène monosubstitué, dont la synthèse a été décrite par Sun et coll.<sup>34</sup> en 2003, a été préparé comme intermédiaire réactionnel pour la synthèse du dithiénylthène **1** (Figure 30). La préparation du thiophène iodé a elle aussi été décrite dans un brevet<sup>35</sup>.



**Figure 30** : Synthèse de l'intermédiaire utilisé pour la préparation du dithiénylthène **1**

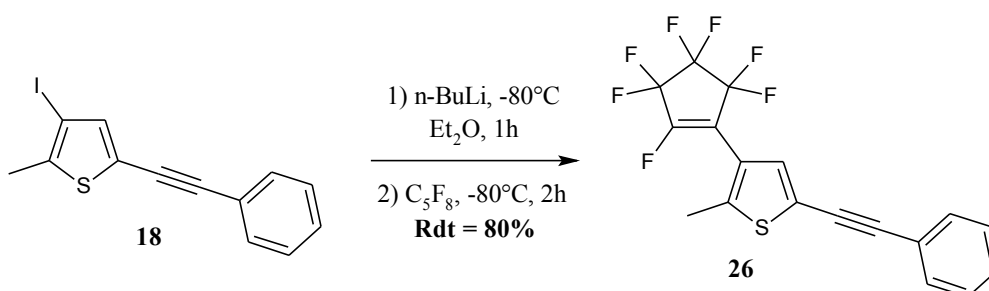
La synthèse du composé **25** avait été préalablement tentée sans succès à partir du thiophène bromé où seul le bithiophène issu du couplage de Wurtz et le dithiénylthène symétrique ont

été obtenus (Figure 31).



**Figure 31** : Tentative de synthèse du composé **25** à partir d'un thiophène bromé

Le rendement de la bromation est faible à cause de la formation d'une quantité non négligeable de dérivé dibromé. Le couplage de Wurtz au cours de l'étape de lithiation provoque une diminution du nombre de thiophène lithié par rapport au perfluorocyclopentène qui se retrouve par conséquent en plus grand excès. Malgré tout, aucune trace du composé **25** n'est observé. Enfin, un troisième perfluorocyclopentène monosubstitué, qui entre dans la synthèse du dithiényléthène **2**, a été préparé à partir du thiophène **18**. Comme pour les deux composés précédents, un excès de perfluorocyclopentène est nécessaire pour éviter la formation du dithiényléthène symétrique (Figure 32).



**Figure 32** : Synthèse de l'intermédiaire utilisé pour la préparation du dithiényléthène **2**

À partir de ces intermédiaires, nous pouvons avoir accès à tous nos dithiényléthènes cibles. Nous verrons par la suite que plusieurs voies de synthèse permettent de préparer les molécules souhaitées.

### 1.2.3. Préparation des dithiényléthènes dissymétriques

#### 1.2.3.1. Synthèse à partir des perfluorocyclopentènes monosubstitués

Les dithiényléthènes dissymétriques sont préparés par réaction d'un lithien, issu du thiophène fonctionnalisé, avec le perfluorocyclopentène monosubstitué. Dans notre recherche d'un intermédiaire commun à nos dithiényléthènes cibles, nous avons préparé un composé incorporant un aldéhyde protégé et un halogène, qui provient du perfluorocyclopentène

monosubstitué **8** et qui permet les couplages de Suzuki et Sonogashira. Les réactions ont été effectuées avec le thiophène bromé **9** et son analogue iodé. Le meilleur rendement a été obtenu en utilisant le dérivé iodé (Figure 33). Le principal problème de cette synthèse est qu'il n'est pas possible d'obtenir le dithiényléthène en quantité importante lors de l'étape au cours de laquelle le perfluorocyclopentène monosubstitué réagit avec le thiophène qui généralement est l'étape limitante. De plus, il reste encore à fonctionnaliser un des deux thiophènes ce qui fait que cette stratégie n'est pas forcément judicieuse car elle n'est pas plus rapide que la construction pas à pas de nos molécules cibles.

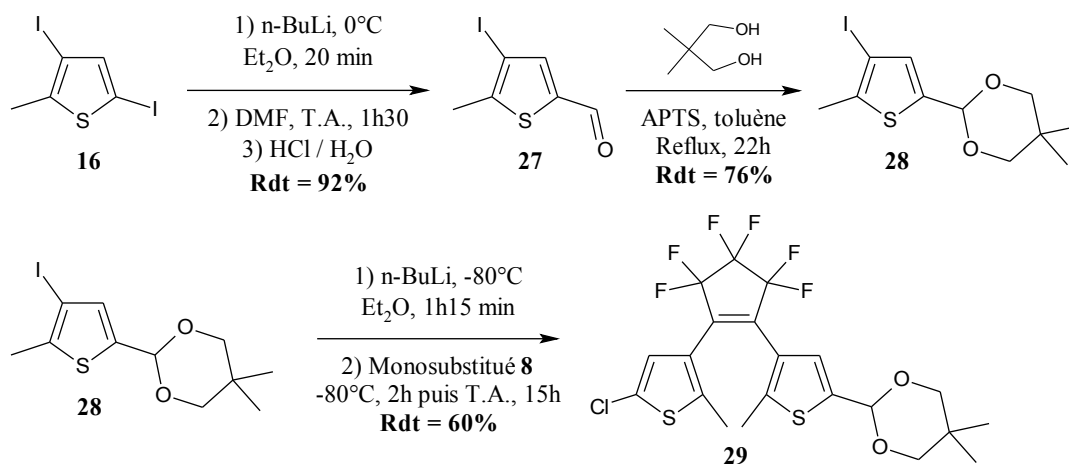


Figure 33 : Synthèse d'un dithiényléthène commun à nos molécules cibles

Le dithiényléthène **1** a été synthétisé de deux façons différentes : dans une première voie de synthèse, la formylation a été faite lors de la dernière étape et dans une deuxième voie, l'aldéhyde est protégé dès les premières étapes. Pour la déprotection de l'aldéhyde, nous avons utilisé le protocole décrit par Irie et coll.<sup>17</sup> à base d'acide trifluoroacétique (Figure 34).

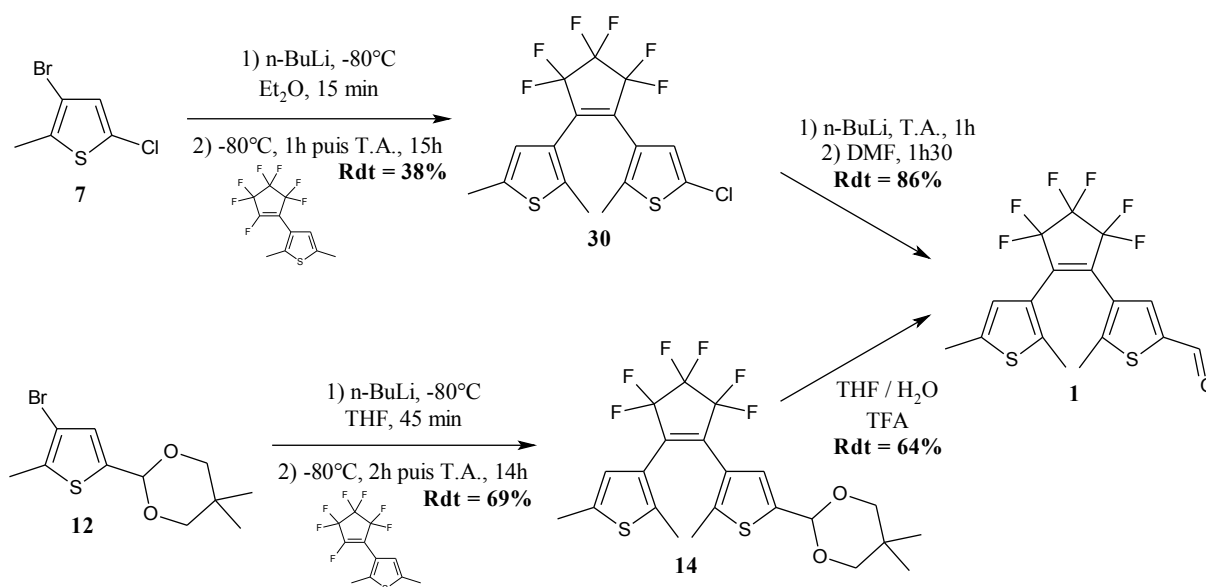


Figure 34 : Les deux voies de synthèse du dithiényléthène **1**

Le rendement global de la deuxième voie de synthèse peut encore être amélioré car l'étape de déprotection n'est pas quantitative. Une déprotection en milieu acide au reflux du méthanol devrait conduire à un meilleur rendement. Le dithiényléthène incorporant le groupement phénylacétylène a été synthétisé de deux façons différentes : dans les deux cas, la formylation au diméthylformamide est réalisée lors de la dernière étape (Figure 35). Ce choix se justifie par la présence de la triple liaison qui pourrait être attaquée lors de la déprotection de l'aldéhyde en milieu fortement acide.

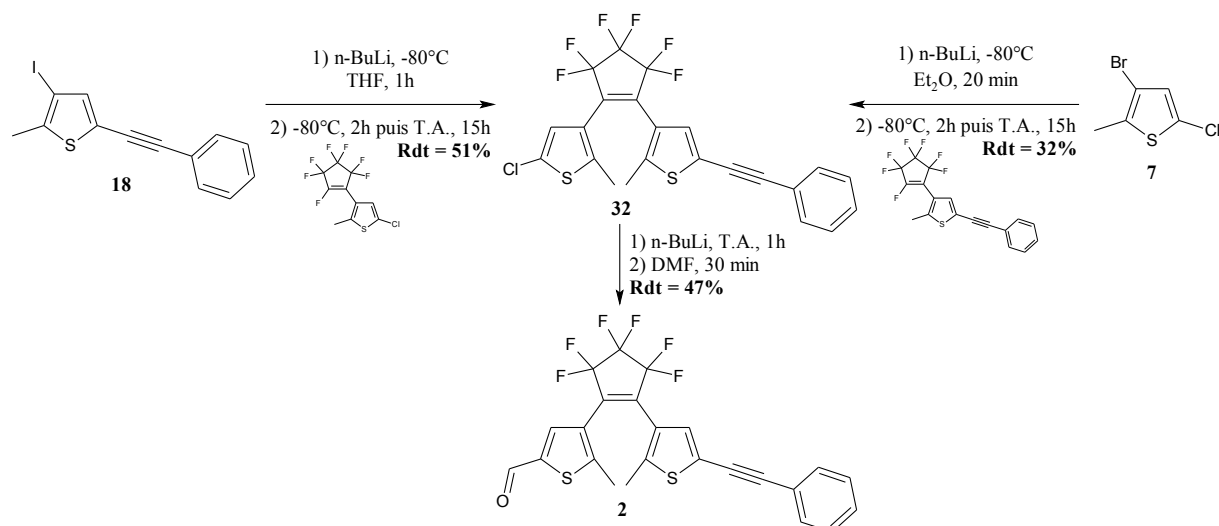


Figure 35 : Synthèse du dithiényléthène 2

À noter que pour cette molécule, le rendement de la formylation est beaucoup plus bas que ceux généralement obtenus malgré une très bonne solubilité dans le diéthy éther. Le dithiényléthène 4, porteur d'un phénylacétylène substitué, résulte de la réaction entre le perfluorocyclopentène monosubstitué chloré 8 et le thiophène 19 qui est coûteux à préparer à l'échelle du multigramme. Ainsi, il est introduit à l'avant dernière étape de la synthèse. À cause de la présence de la double liaison, la formylation aura lieu lors de la dernière étape (Figure 36).

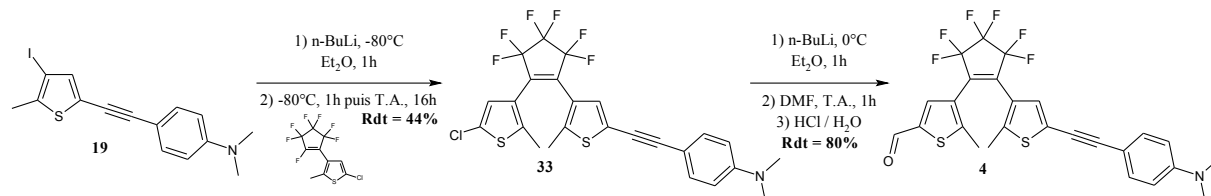


Figure 36 : Synthèse du dithiényléthène 4

Le dithiényléthène 3 est lui aussi obtenu à partir de la réaction du perfluorocyclopentène monosubstitué chloré 8 avec le thiophène 22. Le principal problème rencontré dans cette réaction est la très faible solubilité du thiophène dans le diéthy éther à basse température ce

qui conduit à des rendements très faible. L'utilisation de tétrahydrofurane permet de contourner le problème (Figure 37).

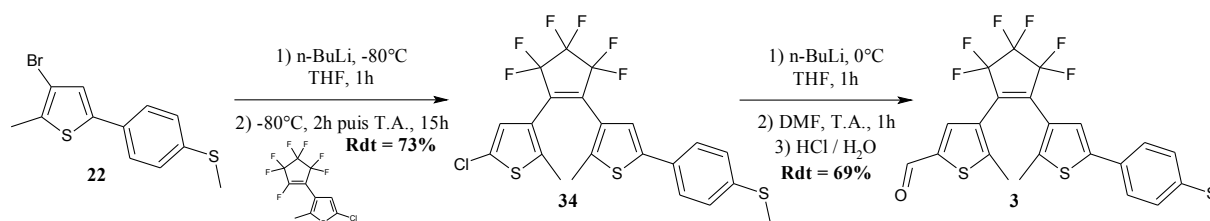


Figure 37 : Synthèse du dithiényléthène 3

La préparation du dithiényléthène porteur du groupement dérivé de l'acide barbiturique n'a pas pu être réalisée à partir du perfluorocyclopentène monosubstitué utilisé dans les synthèses des autres composés présentés ci-dessus (Figure 38). En effet, le thiophène **23** est insoluble à basse température (-80°C) dans le diéthyl éther et le tétrahydrofurane, solvants indispensables pour réaliser la lithiation du dérivé bromé.

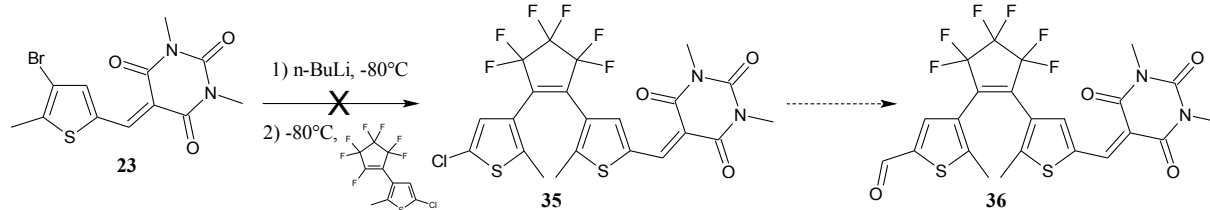


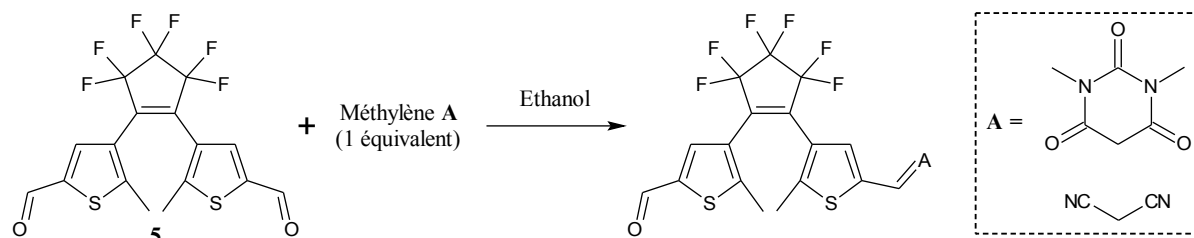
Figure 38 : Tentative de synthèse du dithiényléthène substitué par un groupement barbiturique

L'ajout d'un groupement barbiturique ou dicyanoéthylène diminue fortement la solubilité de la molécule dans la plupart des solvants. Dans ce cas, l'idéal serait de pouvoir introduire ces deux types de groupements lors de la dernière étape. Le dithiényléthène **29** (incorporant un chlore et un aldéhyde protégé) après déprotection de l'aldéhyde ne peut pas être utilisé car il nécessite une formylation dans un solvant étheré pour conduire au composé **36**. Pour remédier au problème de solubilité, nous avons tenté de préparer le dithiényléthène **36** à partir du dialdéhyde **5**.

### 1.2.3.2. Synthèse à partir du dithiényléthène dialdéhyde

Précédemment, nous avons vu qu'il était difficile de dissymétriser un dithiényléthène à partir d'un symétrique. Pour incorporer un groupement dicyanoéthylène ou un dérivé de l'acide barbiturique, nous allons mettre en œuvre une condensation de Knoevenagel en utilisant les mêmes conditions que celles mises en jeu lors de la préparation du thiophène **23**. Pour mener à bien cette synthèse, le nombre d'équivalents devra être contrôlé si on veut éviter la

formation du dithiényléthène symétrique. De plus, les réactions ont été préférentiellement effectuées dans de l'éthanol sur un mélange équimolaire de méthylène et de di-aldéhyde car le dithiényléthène est très peu soluble dans l'eau. A priori, dès qu'un méthylène (acide barbiturique ou dicyanoéthylène) réagit avec le dialdéhyde, ce dernier devrait précipiter ce qui limiterait la formation du dithiényléthène di-substitué (Figure 39).



**Figure 39** : Réaction permettant la synthèse de deux dithiényléthènes porteurs d'un groupement électroattracteur

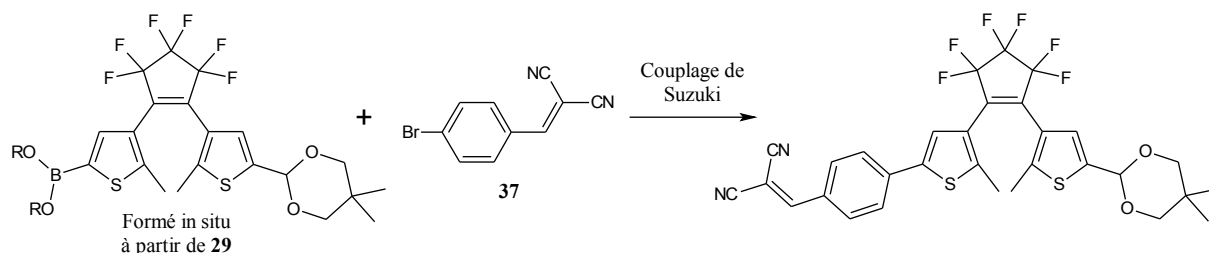
Cependant, ce n'est pas ce que nous observons expérimentalement et les dithiényléthènes symétriques sont favorisés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

Méthylène	Conditions	Produits obtenus
	Reflux, 30 minutes Addition du méthylène à chaud	
	Reflux, 15 minutes Mélange méthylène / aldéhyde avant reflux	
	Reflux, 10 minutes Addition lente du méthylène à chaud	

**Tableau 4** : Conditions expérimentales utilisées pour la condensation de Knoevenagel et produits obtenus

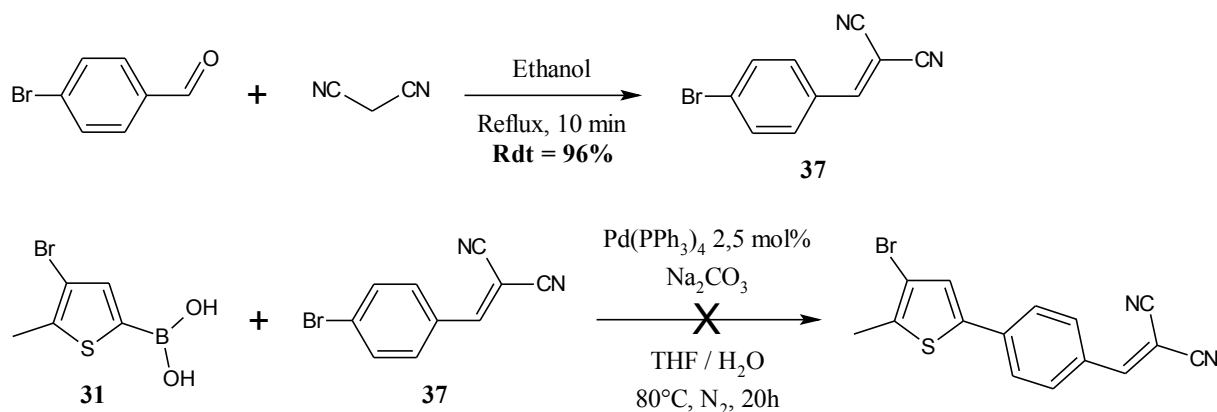
Comme dans le cas de la lithiation, il n'est pas possible de dissymétriser un dithiényléthène à partir d'un composé symétrique en effectuant une réaction de Knoevenagel. Cette condensation est très rapide puisqu'à peine une minute après l'addition du méthylène, un précipité se forme. Par conséquent, avec toutes les méthodes utilisées, il n'a pas été possible de préparer des dithiényléthènes porteurs de groupements fortement électroattracteurs à cause de leurs faibles solubilités dans un grand nombre de solvants. Ces molécules auraient été très

intéressantes à étudier, notamment pour leurs propriétés d'optique non linéaire. Une solution à ce problème de synthèse consisterait à introduire un phényle entre le thiophène du dithiényléthène et le groupement électroattracteur. Ainsi, le phényle serait couplé au photochrome via une réaction de Suzuki comme représenté sur la figure 40.



**Figure 40** : Introduction d'un groupement dicyanoéthylène via un couplage de Suzuki

L'acide boronique peut être préparé in situ à partir du dithiényléthène **29** après lithiation au butyllithium et réaction avec un borate de trialkyle. Nous avons tenté un couplage de Suzuki entre le phényle **37** et le thiophène **31** substitué par un acide boronique (Figure 41).



**Figure 41** : Tentative de couplage entre un phényle porteur d'un dicyanoéthylène et un acide boronique

Avec les conditions expérimentales utilisées, tous les réactifs étaient solubles à reflux. Cependant aucun produit issu du couplage n'a été observé et cette réaction n'a donc pas été effectuée avec le dithiényléthène **29**.

Au final, quatre dithiényléthènes porteurs d'un aldéhyde ont pu être préparés et seront utilisés dans la synthèse de nos biphotochromes. Pour cela, il nous reste à synthétiser les halogénures d'indoléninium.

## 2. Synthèse des dérivés des oxazolidines

Nous avons vu au début de ce chapitre que nos biphotochromes seront synthétisés par la condensation d'une base de Schiff ou énamine sur un aldéhyde aromatique. La base de Schiff

est formé in situ à partir d'un halogénure d'indoléninium en milieu acide ou basique. Contrairement à nos dithiényléthènes cibles, la préparation de la plupart des indoléniniums que nous allons utiliser a été décrite dans la littérature. Les molécules cibles, sous leurs formes de sels d'halogénures, sont représentées dans le tableau 5.

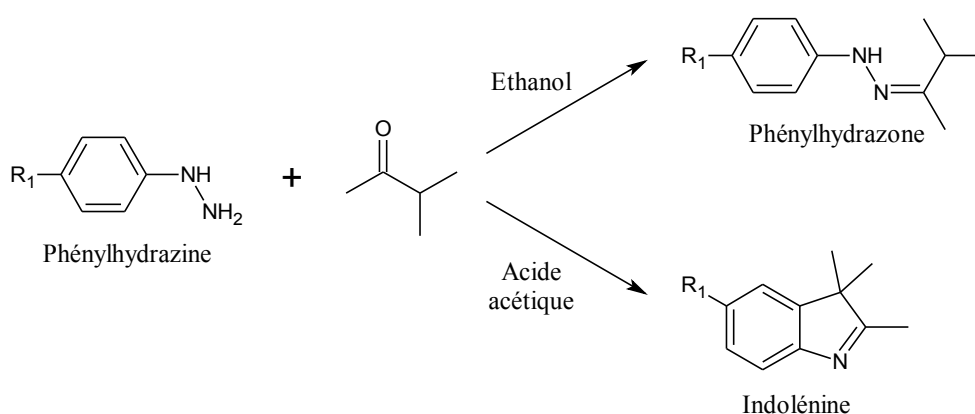
Halogénures d'indoléninium	Substituant R <sub>1</sub>
	<p>H, Br, CHO, NO<sub>2</sub></p>

**Tableau 5** : Les différentes molécules cibles envisagées

Les halogénures d'indoléninium sont issus d'une réaction de substitution nucléophile (SN<sub>2</sub>) d'une indolénine sur un halogéno-éthanol. La première étape consiste donc à préparer toute une série d'indolénines différemment substituées.

## 2.1. Le point de départ : la synthèse des indolénines

Seule l'indolénine non substituée (R<sub>1</sub> = H) est disponible commercialement. Les autres indolénines sont préparées par une méthode s'inspirant de la synthèse des indoles de Fischer<sup>36</sup>. Au cours de cette synthèse, un phénylhydrazine est mis à réagir avec une cétone en milieu acide au reflux. L'acidité du milieu est un paramètre important qui va jouer sur la nature des produits obtenus. Si la réaction est effectuée dans un solvant protique tel que l'éthanol, la formation de l'hydrazone est privilégiée. En revanche, en milieu acide l'indolénine est formée préférentiellement (Figure 42).



**Figure 42** : Préparation des indolénines à partir d'une synthèse de Fischer



Le mécanisme réactionnel de la synthèse de Fischer fait apparaître un réarrangement sigmatropique [3,3] qui transforme une éne-hydrazone en bis-iminobenzylcétone<sup>37</sup>. Si le cycle aromatique est fortement appauvri en électrons par deux substituants nitro, seule l'hydrazone est formée et aucune trace d'indolénine n'est observée. Les indolénines bromée et nitrée sont synthétisées par réaction d'un phénylhydrazine avec un excès de 3-méthyl-2-butanone (1,5 équivalents) dans de l'acide acétique au reflux (Figure 43). Pour le dérivé nitré, l'ajout d'acide sulfurique est nécessaire pour favoriser la formation de l'indolénine par rapport à l'hydrazone.

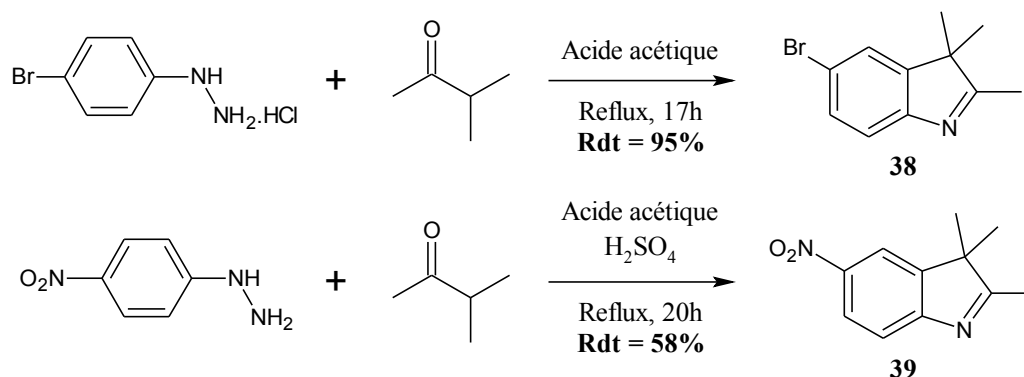


Figure 43 : Synthèse des indolénines bromée et nitrée

Les indolénines ne sont pas purifiées et elles sont utilisées en l'état pour les réactions suivantes. Le principal sous-produit de la réaction est l'hydrazone qui peut être éliminée par des lavages à l'eau. Nous pouvons remarquer que le rendement est moins bon lorsque le phényle est substitué par un groupement très électroattracteur. L'incorporation des groupements dicyanoéthylène et barbiturique est réalisé par une réaction de Knoevenagel sur un aldéhyde (Figure 44).

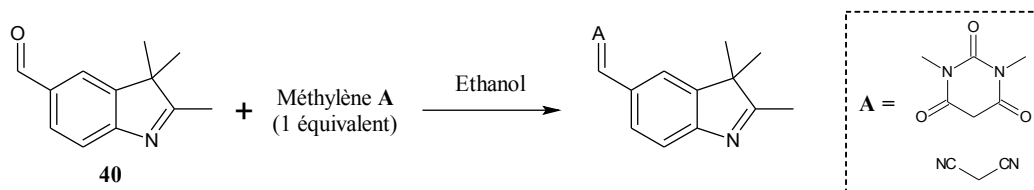
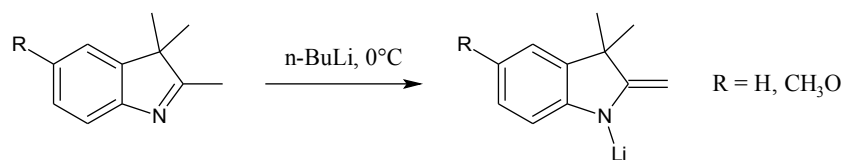


Figure 44 : Préparation des indolénines par une réaction de Knoevenagel

Deux possibilités s'offrent à nous pour synthétiser l'indolénine porteur d'un aldéhyde : la première solution consiste à utiliser la méthode mise en jeu dans la formylation des thiophènes. Le composé **38**, après lithiation au butyllithium pourrait réagir avec du diméthylformamide pour conduire à l'aldéhyde au cours d'une hydrolyse acide. Cependant cette réaction est vouée à l'échec car le méthyle de l'imine peut être déprotoné en présence d'une base forte. La structure de ces sels de triméthylindolénines a été étudiée en 1988 par Jackman et coll.<sup>38</sup> (Figure 45).



**Figure 45 :** Réaction d'une indolénine avec le butyllithium

La deuxième méthode fait appel à une formylation de Vilsmeier-Haack<sup>39</sup> dans laquelle une indolénine non substituée (R<sub>1</sub> = H) réagit avec un mélange de diméthylformamide et d'oxychlorure de phosphore. Toutes les conditions testées sont résumées dans le tableau 6.

Réactif de Vilsmeier	Solvant de la réaction
Mélange POCl <sub>3</sub> (1,15 éq) / DMF additionné lentement 0°C, 1 h 30	DMF
Mélange POCl <sub>3</sub> (1,5 éq) / DMF (1,1 éq) additionné lentement T.A., 3h	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Mélange POCl <sub>3</sub> (1,2 éq) / DMF (9 éq) additionné lentement 105°C, 2 h 30	DMF

**Tableau 6 :** Conditions utilisées pour la formylation de l'indolénine

Le réactif de Vilsmeier, qui est instable thermiquement, est préparé par addition à 0°C de l'oxychlorure de phosphore à du diméthylformamide. L'agent formylant est ensuite additionné lentement à une solution d'indolénine dissoute dans du diméthylformamide ou du dichlorométhane. Quelque soit la méthode utilisée, nous n'avons pas observé de formylation de l'indolénine. Le réactif de Vilsmeier étant un électrophile, il a pu réagir sur l'azote de l'imine empêchant ainsi toute substitution électrophile aromatique. Par conséquent, en l'absence d'aldéhyde, la condensation de Knoevenagel ne peut pas être effectuée et les indolénines substituées par un dicyanoéthylène ou un barbiturique n'ont pas pu être synthétisées.

Dans le but d'obtenir une indolénine avec un groupement fortement attracteur, nous avons choisi de remplacer le barbiturique ou le dicyanoéthylène par un tricyanoéthylène. L'incorporation de ce substituant peut se faire à partir de l'indolénine non substitué (R<sub>1</sub> = H) par réaction du tétracyanoéthylène à chaud dans du diméthylformamide (Figure 46). Comme dans le cas de la formylation de Vilsmeier, la réaction est une substitution électrophile aromatique.

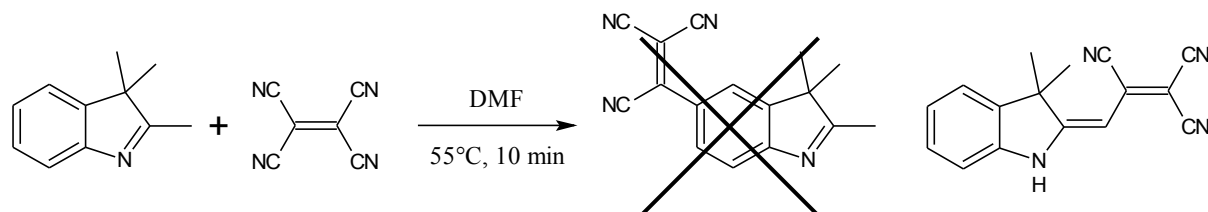


Figure 46 : Réaction du tétracyanoéthylène avec l'indolénine

Encore une fois, nous n'observons pas la formation du produit souhaité : l'indolénine, via la formation in situ d'une méthylène a réagi sur le tétracyanoéthylène, la réaction étant probablement catalysée par de l'acide cyanhydrique. Pour contourner le problème, nous avons réalisé la réaction sur une hydrazone non substituée qui est obtenue en faisant réagir le phénylhydrazine avec la 3-méthyl-2-butanone au reflux de l'éthanol (Figure 47). Une fois l'hydrazone isolée, l'indolénine sera formée par une réaction de Fischer en milieu acide.

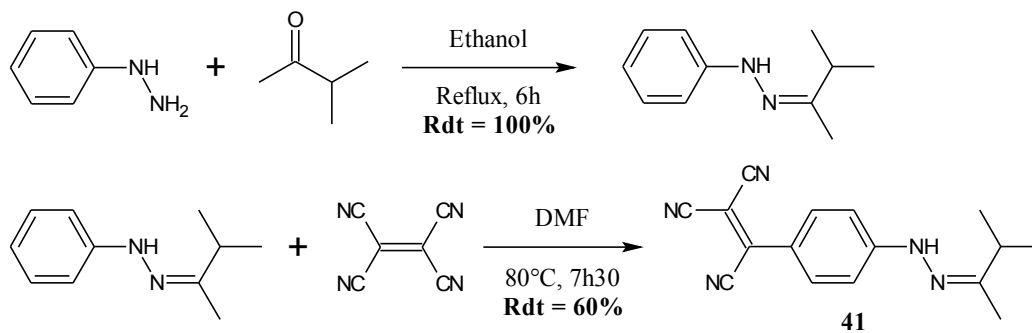


Figure 47 : Réaction du tétracyanoéthylène avec une hydrazone

L'hydrazone **41** ne peut pas être purifiée par chromatographie de silice et elle est isolée après recristallisation dans du toluène. Elle est ensuite chauffée à reflux dans de l'acide acétique en présence d'acide sulfurique (Figure 48).

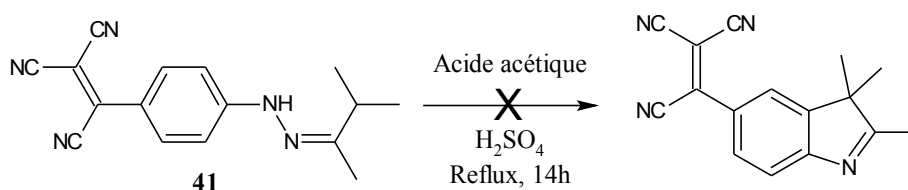


Figure 48 : Réaction de Fischer effectuée sur l'hydrazone **41**

Dans ces conditions de réaction, l'indolénine ne peut pas être obtenue. Ceci peut s'expliquer, comme dans le cas d'un composé substitué par deux groupements nitro, par le caractère fortement électroattracteur du tricyanoéthylène qui empêche le réarrangement sigmatropique [3,3] d'avoir lieu. Au final, il ne nous a pas été possible de préparer des indolénines substituées par des groupements fortement électroattracteurs tels que le di- ou tricyanoéthylène et le barbiturique, ces substituants auraient probablement apporté aux

biphotochromes de bonnes propriétés d'optique non linéaire.

## 2.2. Préparation des sels d'indoléninium

Les halogénures d'indoléninium sont préparés par une réaction de substitution nucléophile (SN2) entre une indolénine et un halogéno-éthanol. Généralement cette réaction est effectuée dans des solvants polaires tels que l'acétone, le diméthylformamide ou l'acétonitrile et ne présente aucune difficulté. Certains auteurs<sup>40</sup> ont reporté une méthode dans laquelle l'halogéno-éthanol sert à la fois de réactif et de solvant. L'halogéno-éthanol le plus couramment utilisé est le bromo-éthanol. Dans notre cas, nous avons quelque peu modifié le protocole et nous faisons la réaction dans du toluène au reflux à partir de iodo-éthanol qui est un meilleur partenaire que l'analogue bromé dans la réaction de substitution. L'avantage d'utiliser ce solvant est la précipitation de l'iodure d'indoléninium au cours de sa formation. Le sel peut ainsi être récupéré après une simple filtration suivie d'un lavage à l'acétone, et le filtrat peut être chauffé à nouveau pour obtenir un rendement maximal. Les rendements obtenus pour chaque iodure d'indoléninium sont résumés dans le tableau 7.

<b>R<sub>1</sub></b>	H ( <b>42</b> )	Br ( <b>43</b> )	NO <sub>2</sub> ( <b>44</b> )
<b>Rendement</b>	88%	77%	59%

Tableau 7 : Synthèse des iodures d'indoléninium

La synthèse des indoléniniums non substitués **42** et bromé **43** ne pose aucun problème et se fait avec des rendements corrects sur des quantités supérieures à dix grammes. En ce qui concerne le dérivé nitré **44**, sa préparation est moins aisée car il ne précipite pas totalement dans le toluène.

Disposant de nos synthons indoléniniums et dithiényléthènes, nous pouvons envisager la synthèse des biphotochromes.

### 3. Réaction de couplage des oxazolidines et des dithiényléthènes : synthèse des biphotochromes

#### 3.1. La réaction en milieu basique

Il existe plusieurs voies de synthèse qui permettent le couplage d'un halogénure d'indoléninium ou d'une oxazolidine avec un aldéhyde aromatique. Nous avons choisi la méthode mettant en jeu un iodure d'indoléninium et un aldéhyde aromatique qui réagissent en milieu basique. Cette voie de synthèse a été précédemment utilisée avec succès au laboratoire<sup>5</sup> pour le développement de la famille des styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines. L'aldéhyde et l'indoléninium sont dissous à chaud dans de l'éthanol et une base azotée est additionnée lentement (Figure 49). Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, la base permet la formation de l'énamine qui est l'espèce réactive. L'utilisation d'un solvant protique active l'aldéhyde vis à vis de l'addition de la base de Schiff.

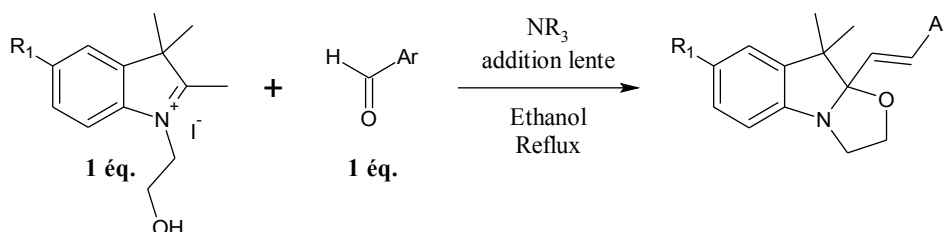


Figure 49 : Préparation des styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines en milieu basique

Le premier biphotochrome qui a été synthétisé est notre molécule référence où  $R_1 = H$  et  $R_2 = CH_3$ . Cette synthèse est réalisée avec un excès d'iodure d'indoléninium, qui est le réactif le moins coûteux des deux, et en présence de morpholine. Le résultat de cette réaction est représenté sur la figure 50.

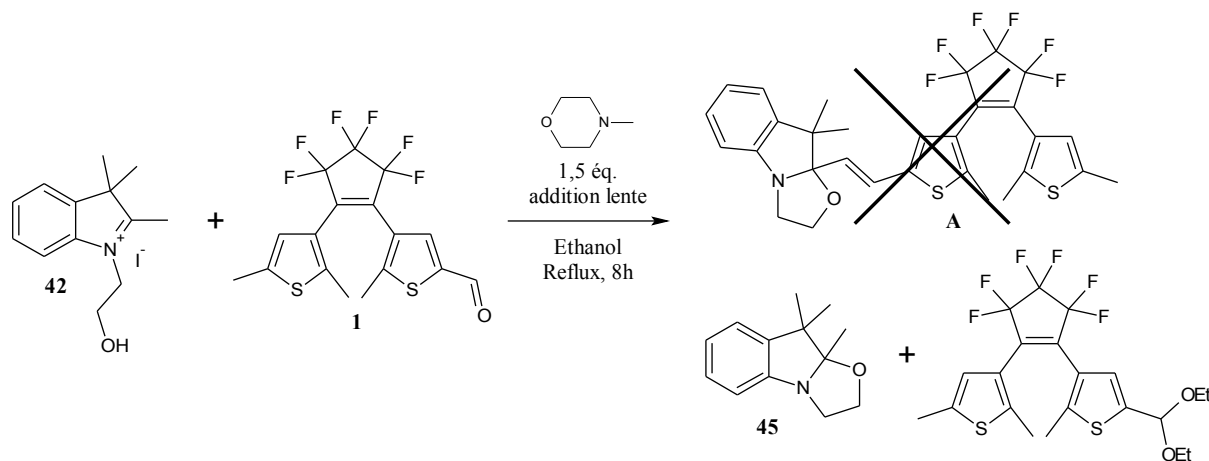


Figure 50 : Synthèse du biphotochrome référence A en condition basique

Au cours de cette réaction, aucun biphotochrome n'est formé. On observe la fermeture de l'oxazolidine et une acétalisation du diaryléthène résultant de la réaction du solvant sur l'aldéhyde catalysée par la méthylmorpholine protonée. La formation de la base de Schiff est en compétition avec la fermeture du cycle oxazolidine comme le montre la figure 51.

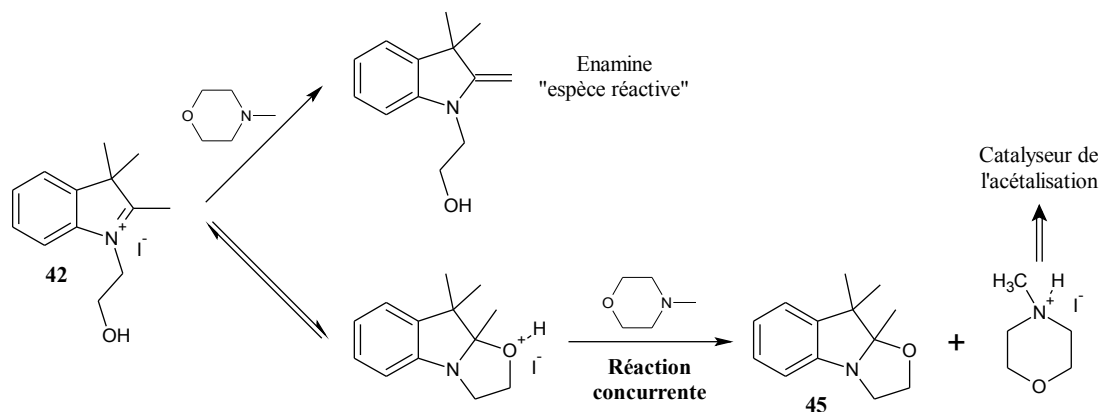


Figure 51 : Réaction secondaire entre l'indolénium et la base

Pour éviter l'acétalisation de l'aldéhyde, l'éthanol a été remplacé par de l'acétonitrile : dans ces conditions, la réaction entre l'aldéhyde et l'indolénium n'a pas lieu et le brut réactionnel est composé de l'oxazolidine 45 et du dithiényléthène 1. Ces résultats sont d'autant plus surprenants qu'un grand nombre de styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines ont été synthétisées avec cette méthode en partant d'aldéhydes aromatiques très variés. Deux hypothèses sont envisageables pour expliquer cette absence de réactivité : soit les conditions expérimentales ne sont pas optimisées, soit le dithiényléthène n'est pas assez réactif (encombrement stérique, désactivation de l'aldéhyde). Nous avons entrepris une série de réactions tests dans le but d'optimiser les conditions expérimentales en faisant varier le solvant, la température de la réaction, la stœchiométrie des réactifs et la durée d'addition de la base. L'aldéhyde aromatique utilisé pour ces tests est le 2-thiophène-carbaldéhyde qui est disponible commercialement (Figure 52).

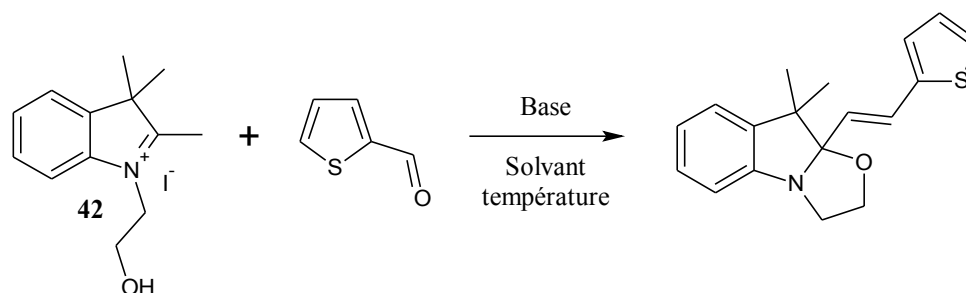
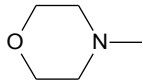
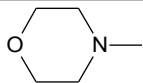


Figure 52 : Réaction test utilisée pour optimiser les conditions expérimentales

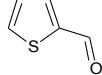
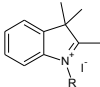
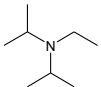
Dans un premier temps, les réactions ont été faites dans les mêmes conditions que précédemment. À la fin de la réaction, le solvant est évaporé et le résidu est repris dans du toluène. Le précipité constitué de base protonée et de l'indoléninium est filtré, le filtrat est évaporé et le rendement de la réaction est estimé par RMN du proton. Les résultats sont résumés dans le tableau 8.

Base	Solvant	Température	Rendement
	Éthanol	Reflux	0%
	Acétonitrile	Reflux	0%

**Tableau 8 :** Influence du solvant sur la réaction test

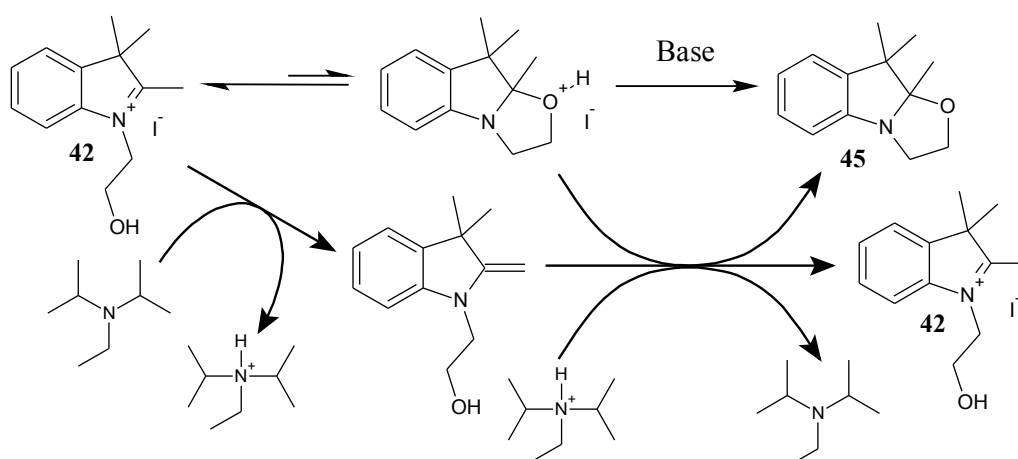
Aucun couplage n'ayant été observé avec la méthylmorpholine, nous avons utilisé de la diisopropyléthylamine et de l'acétonitrile comme solvant pour éviter la réaction d'acétalisation. De la même façon, aucun couplage n'est observé si l'indoléninium non substitué **42** est remplacé par son analogue nitré **44**. Par la suite, les réactions tests seront faites à partir de l'indoléninium **42** dont la préparation en quantité importante est plus facile que pour le nitré. Le tableau 9 résume les résultats obtenus en faisant varier la stœchiométrie des réactifs, la température de la réaction et la durée d'addition de la diisopropyléthylamine. Pour toutes ces réactions, la quantité d'aldéhyde et le volume de solvant sont identiques.

Si un mélange équimolaire des réactifs est mis à réagir à température ambiante (réaction 1), seule la formation de l'oxazolidine **45** est observée : ce résultat n'est pas surprenant car il faut fournir de l'énergie à la réaction pour franchir la barrière d'activation et former la double liaison. Si le mélange équimolaire est chauffé à reflux (réaction 2), une petite quantité de composé styrylique est formée. L'addition goutte-à-goutte de la base à un excès d'aldéhyde au reflux (réaction 6) ne favorise pas la formation du composé souhaité. Pour ce qui est de la stœchiométrie des réactifs, le meilleur rendement est obtenu avec un excès de base et d'indoléninium (réaction 3), la base étant additionnée en une seule fois. L'augmentation du nombre d'équivalents (réaction 4) entraîne une diminution du rendement : la base et l'indoléninium étant en large excès par rapport à l'aldéhyde, la réaction de fermeture de l'oxazolidine est probablement privilégiée.

Réaction				Température	Addition de la base	Rendement estimé
1	1,0	1,0	1,0	Ambiante	Rapide	0%
2	1,0	1,0	1,0	Reflux	Rapide	20%
3	1,0	1,5	1,5	Reflux	Rapide	49%
4	1,0	5,0	5,0	Reflux	Rapide	30%
5	1,0	0,9 lente	0,9	Reflux	Lente	0%
6	1,0	0,9	0,9	Reflux	Très lente	14%
7	1,5	1,0	1,0	Reflux	Rapide	32%

**Tableau 9** : Conditions expérimentales utilisées pour la réaction test. Temps de réaction : 8 heures à reflux ou 60 heures à température ambiante. Addition de la base : Rapide = la base est additionnée en une seule fois lorsque le milieu est à reflux ; (Très) lente = addition de la base goutte-à-goutte lorsque le milieu est à reflux. Le rendement est estimé par rapport au réactif en défaut.

La base de Schiff une fois formée a plus de probabilité de réagir avec l'indoléninium fermé via une réaction acido-basique, ce dernier étant présent en plus grande quantité par rapport à l'aldéhyde. La base de Schiff peut aussi réagir sur l'iodure de diisopropyléthylammonium (Figure 53).

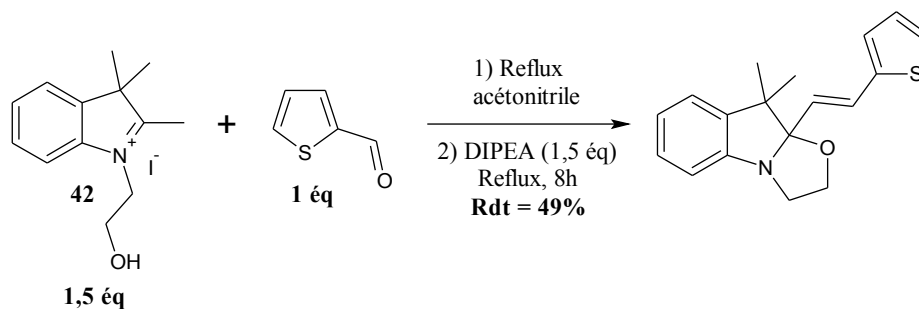


**Figure 53** : Réactions secondaires supposées de l'énamine en milieu basique

De ces réactions tests, nous pouvons extraire les conditions expérimentales qui permettent la formation du produit souhaité : la base, en excès par rapport à l'aldéhyde, doit être ajoutée en

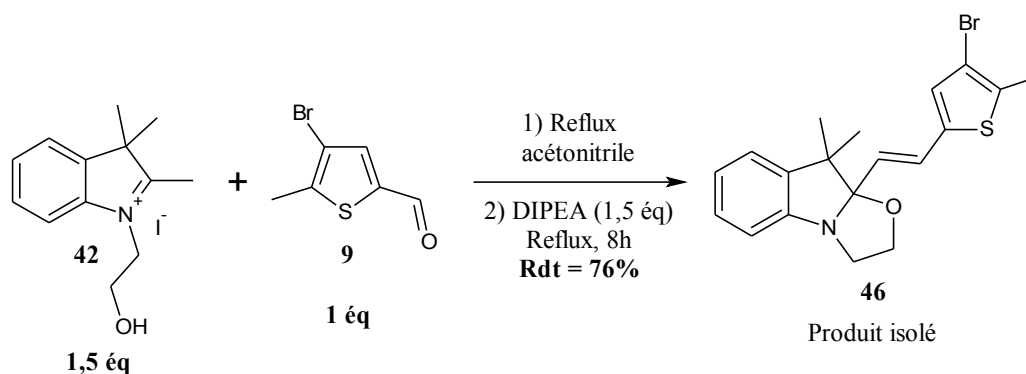


une seule fois lorsque le mélange d'aldéhyde et d'indoléninium en solution dans l'acétonitrile, est à reflux. Les conditions opératoires optimales sont résumées sur la figure 54.



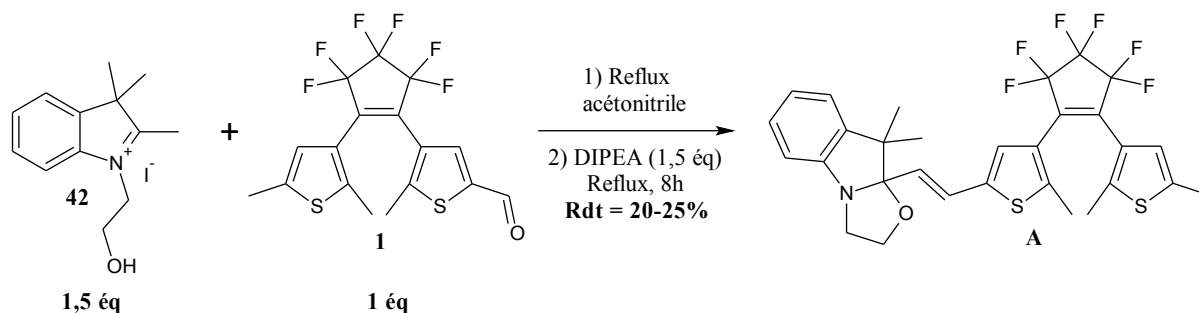
**Figure 54** : Conditions expérimentales optimisées

Pour valider cette méthode, ces conditions ont été testées sur un autre thiophène, le 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde, qui, comme le dithiényléthène, possède un méthyle et un groupement électroattracteur sur le thiophène incorporant l'aldéhyde (Figure 55).



**Figure 55** : Validation des conditions optimales sur un autre thiophène

Cette réaction est réalisée en partant de 500 mg d'aldéhyde **9** et le styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine **46** est obtenu pur avec un rendement de 76%. La concentration en aldéhyde semble importante car si la quantité de solvant est divisé par deux, le rendement diminue fortement. Les conditions expérimentales étant optimisées, elles ont été à nouveau testées sur le dithiényléthène **1** (Figure 56).



**Figure 56** : Couplage à partir du dithiényléthène en utilisant les conditions optimisées

Le rendement estimé par RMN du proton est de l'ordre de 20%. Après purification par chromatographie sur silice, il est d'environ 10%. Ces composés, par leur caractère acidochrome, sont difficiles à purifier à cause de leur grande affinité avec la phase stationnaire. L'utilisation d'alumine neutre ou basique conduit à la dégradation du produit. Dans l'ensemble, ce rendement n'est pas satisfaisant au vu du nombre d'étapes de synthèse nécessaires à la préparation des différents synthons. De tous ces résultats, nous constatons que la réaction est possible avec de simples thiophènes et des phényles mais les dithiényléthènes semblent peu réactifs vis à vis de l'énamine dans ces conditions de réaction. Par conséquent, la réaction en compétition conduisant à l'oxazolidine **45** est privilégiée. Une des solutions à ce problème consiste à protéger par un acétyle l'hydroxyle de l'iodure d'indoléninium. Ainsi, seule la base de Schiff peut se former par traitement basique pour réagir avec le dithiényléthène. Cette approche est présentée sur la figure 57.

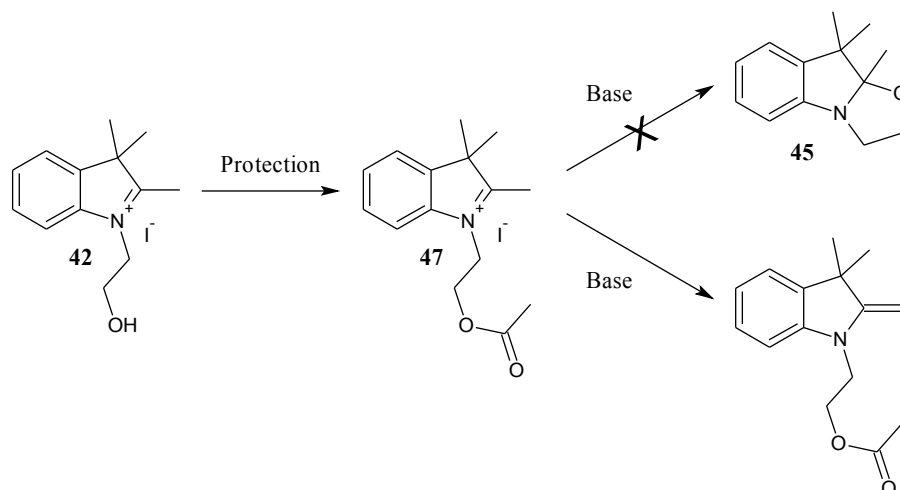


Figure 57 : Autre approche empêchant la réaction secondaire d'avoir lieu

Cette voie de synthèse nécessite la préparation d'un nouvel iodure d'indoléninium. Comme ces composés sont difficilement purifiables, la réaction doit se faire avec le meilleur rendement possible. Deux stratégies de synthèses peuvent être envisagées pour la préparation de cette molécule : soit le composé est synthétisé via l'indolénine, soit l'hydroxyle est protégé à partir de l'iodure d'indoléninium **42**. Dans le premier cas, la synthèse nécessite la protection du iodoéthanol suivie de la substitution nucléophile dans du toluène (Figure 58).

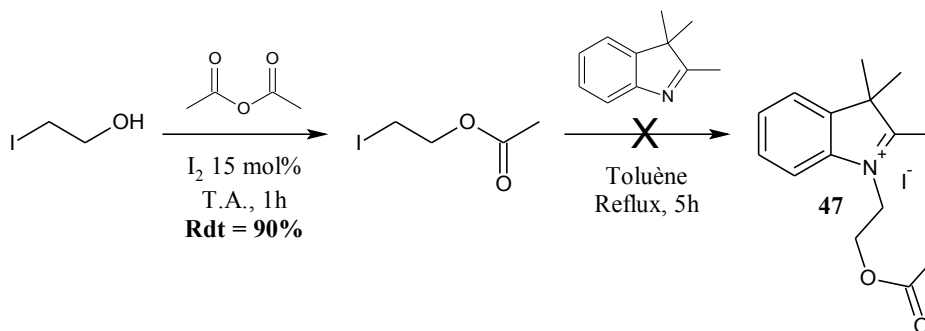


Figure 58 : Synthèse du composé **47** à partir d'une indolénine

L'acétylation est réalisée avec un très bon rendement dans de l'anhydride acétique en présence de diiode comme catalyseur<sup>41</sup>. Cependant, le composé souhaité n'a pas pu être obtenu avec cette méthode à cause de l'instabilité du iodo-éthanol protégé. Cette molécule ne peut pas être stockée car elle se dégrade dans le temps à température ambiante et à haute température. Dans la deuxième stratégie de synthèse la protection est faite directement sur l'indoléninium en présence de diiode ou de 4-diméthylaminopyridine (Figure 59).

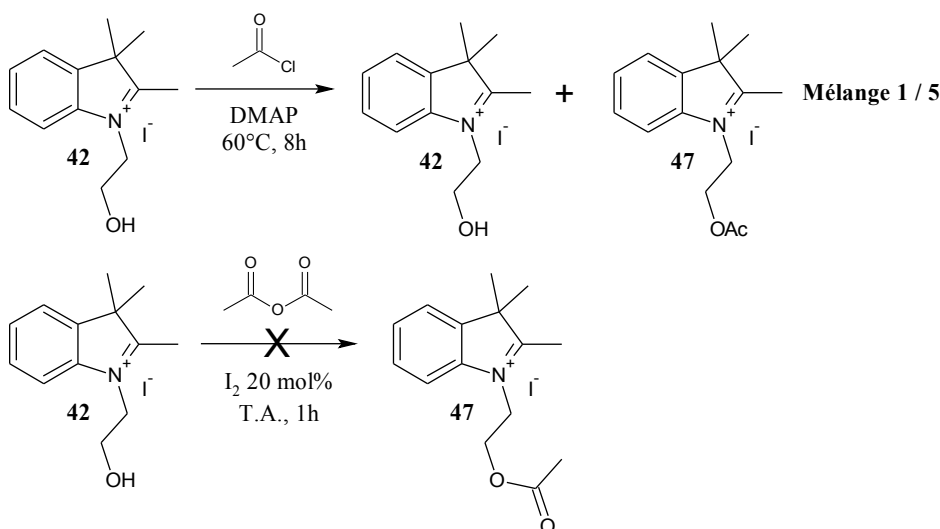


Figure 59 : Protection du composé **42** catalysée par la DMAP ou le diiode

Lorsque l'acétylation est catalysée par de la 4-diméthylaminopyridine dans du chlorure d'acétyle, un mélange de deux produits est observé en faveur de l'indoléninium protégé. Cependant, les deux sels ne peuvent pas être purifiés. Si la réaction est faite dans de l'anhydride acétique, aucune trace du composé **47** n'est observée : en effet, le sel est très peu soluble ce qui rend la réaction difficile. Pour contourner le problème de solubilité, la protection a été tentée dans un mélange acétonitrile/anhydride acétique : 1/1 et catalysée à nouveau avec du diiode. Comme précédemment aucune réactivité n'est observée malgré la solubilisation de l'indoléninium. L'iodure d'indoléninium étant difficilement soluble dans les solvants organiques, une solution serait de supprimer le solvant et de faire la réaction sur

silice. Chakraborti et Gulhane<sup>42</sup> ont reporté une méthode d'acétylation des alcools dans laquelle le catalyseur est de l'acide fluoroborique adsorbé sur silice. Nous avons testé cette méthode avec succès sur l'indolénium (Figure 60).

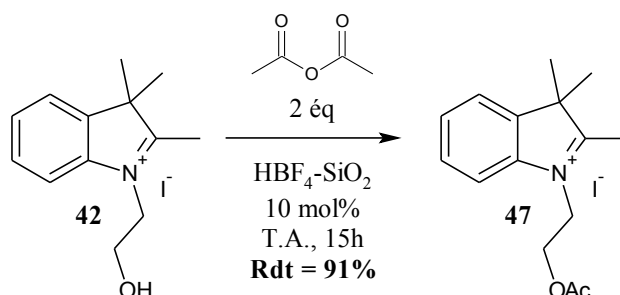


Figure 60 : Protection de l'hydroxyde par une réaction sans solvant

Un lavage à l'acétone de la silice suivi d'une évaporation du solvant donne l'acétate avec un bon rendement. L'indolénium nitré **44** n'a pas pu être protégé par cette méthode. Quant à l'analogue bromé, la protection n'est pas totale ce qui conduit à un mélange de sels difficile à séparer. Pour tester la méthode de l'acétate, nous l'avons mis à réagir avec le thiophène **9** en utilisant les conditions optimales (Figure 61).

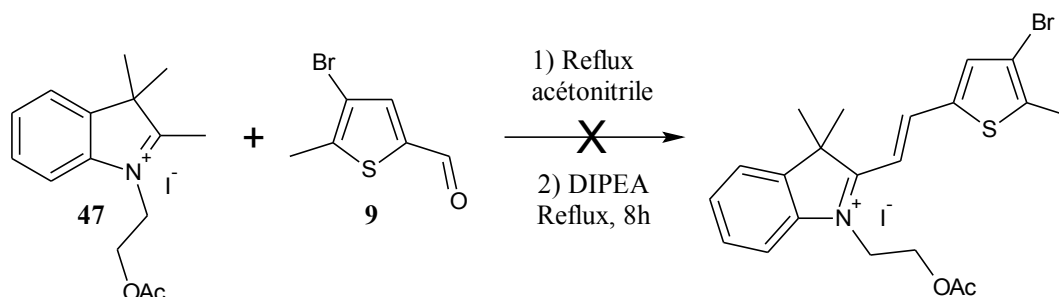


Figure 61 : Synthèse d'un styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine à partir de l'acétate **47**

Encore une fois, aucun couplage n'est observé : le brut réactionnel est constitué de l'aldéhyde **9** et d'une oxazolidine issue de la réaction de l'acétate avec la base.

Ces réactions tests ont permis de préparer un styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine bromé **46** qui apparaît comme un intermédiaire intéressant dans la synthèse des biphotochromes (Figure 62). Ce composé, après une lithiation au butyllithium, peut réagir sur un perfluorocyclopentène monosubstitué conduisant à un des biphotochromes. Cependant, cette voie de synthèse n'a pas permis d'obtenir le biphotochrome : un mélange de trois produits, constitués des deux réactifs de départ et de l'oxazolidine déshalogénée, est observé.

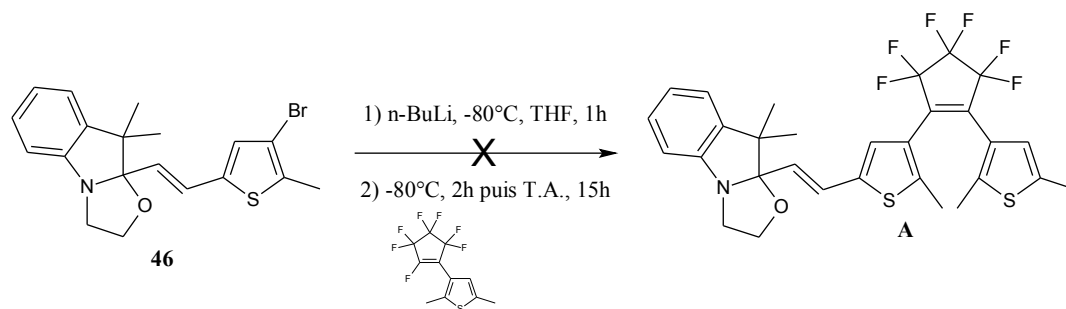


Figure 62 : Synthèse du biphotochrome A à partir de l'oxazolidine 46

Comme nous l'avons vu lors de la synthèse des dithiényléthènes, les dérivés bromés sont de moins bon partenaires vis-à-vis de la lithiation que leurs analogues iodés. Nous avons donc préparé l'équivalent iodé et refait la réaction avec le perfluorocyclopentène monosubstitué (Figure 63).

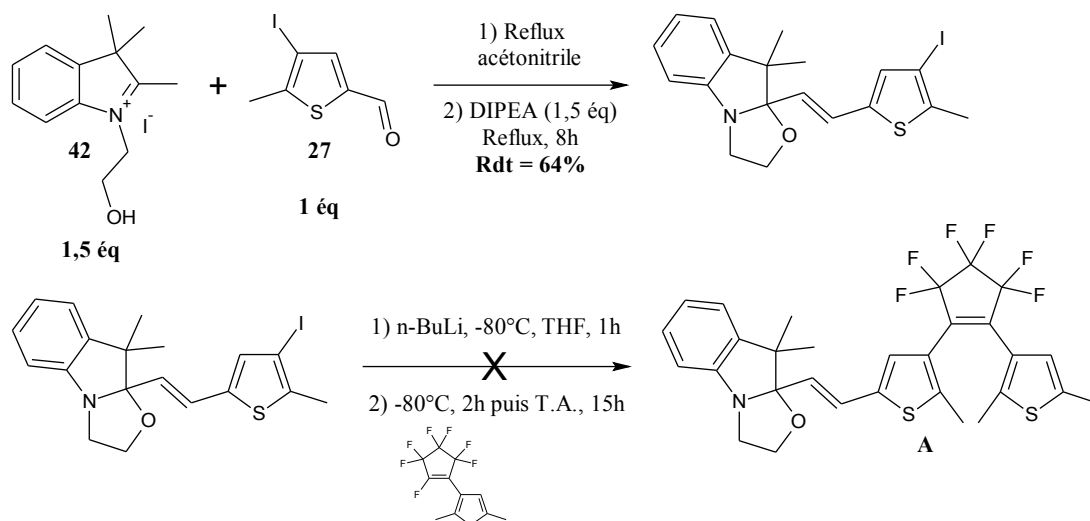


Figure 63 : Synthèse du biphotochrome A à partir de l'oxazolidine iodée

Contrairement à la réaction avec le composé bromé, on observe un mélange de deux produits qui sont le perfluorocyclopentène monosubstitué de départ et de l'oxazolidine déshalogénée. Le dérivé iodé favorise la formation du lithien mais ce dernier ne réagit pas avec le monosubstitué à cause peut-être d'une gêne stérique. Cette absence de réactivité, lors de la construction d'un dithiényléthène dissymétrique possédant des thiophènes d'encombrements différents, a déjà été observée par Irie<sup>43</sup>. La solution consisterait à préparer un perfluorocyclopentène monosubstitué par la molécule 46 et à le faire réagir avec le thiophène iodé 24. Cette voie de synthèse alternative n'a pas été testée.

### 3.2. La réaction en milieu acide

La double liaison peut être formée par la réaction en milieu acide d'un halogénure d'indoléninium avec un aldéhyde aromatique<sup>44</sup>. Concrètement, les deux réactifs sont chauffés au reflux dans de l'acide acétique puis ils sont soumis à un traitement basique. Cette méthode a permis à Bartnik et coll.<sup>4</sup> de synthétiser une vingtaine de styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines avec des rendements allant de 50 à 85%. Nous avons testé cette méthode sur les iodures d'indoléninium nitré et bromé. Sans surprise, la réaction est efficace lorsque le sel d'indoléninium est mis à réagir avec un simple thiophène (Figure 64).

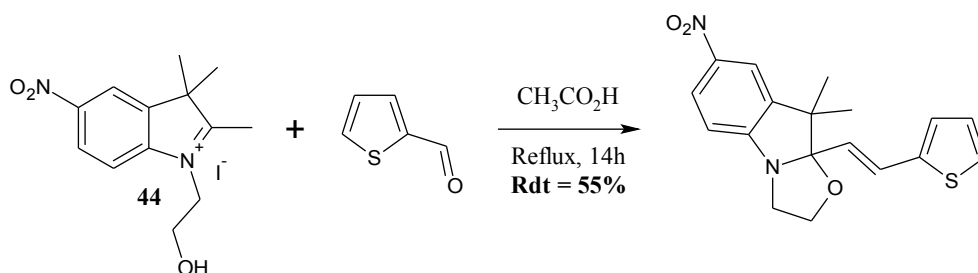


Figure 64 : Réaction de l'indoléninium nitré sur un thiophène en milieu acide

Le rendement de la réaction a été estimé par RMN du proton. En revanche, si le thiophène est remplacé par un dithiényléthène, aucun couplage entre les deux réactifs n'est observé (Figure 65).

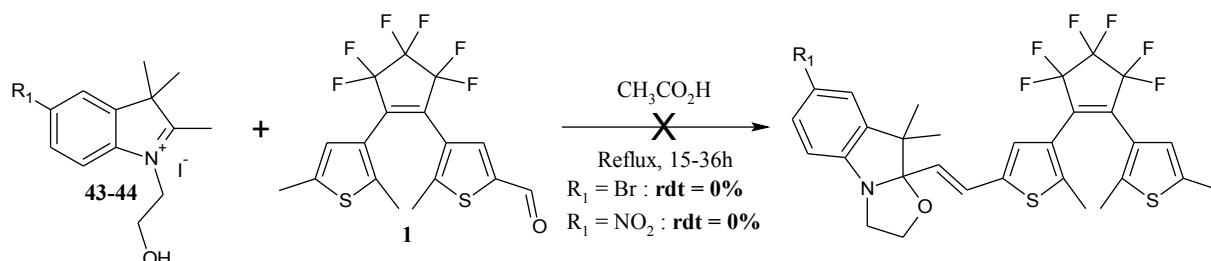


Figure 65 : Réaction en milieu acide à partir du dithiényléthène 1

Les deux réactions ont été faites avec un léger excès d'iodure d'indoléninium. Dans les deux cas, aucune trace du biphotochrome A n'est observée. Les molécules ont tendance à se dégrader dans l'acide acétique au reflux ce qui rend difficile la purification à cause de nombreux sous-produits. Si l'acide acétique est remplacé par un solvant protique en présence d'un excès d'acide para-toluènesulfonique, une petite quantité de biphotochrome est formée. Nous utilisons un solvant encombré pour éviter l'acétalisation de l'aldéhyde au cours de la réaction (Figure 66).

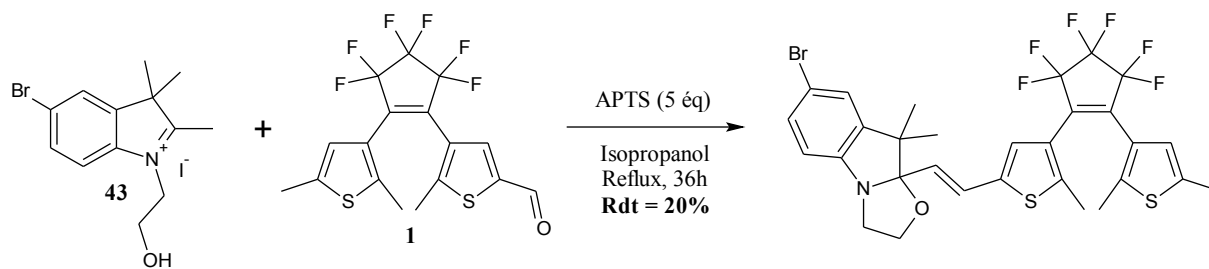


Figure 66 : Remplacement de l'acide acétique par de l'isopropanol

Dans ce cas, le biphotochrome obtenu n'est pas pur et le rendement est très faible ce qui ne permet pas d'obtenir la molécule en quantité suffisante pour les études d'optique linéaire et les caractérisations. L'utilisation d'isopropanol à la place de l'acide acétique évite la dégradation des molécules et permet d'obtenir un brut réactionnel beaucoup plus « propre ».

### 3.3. La réaction de Wittig

Une des méthodes permettant la formation d'une double liaison met en jeu la réaction de Wittig entre un aldéhyde et un ylure de phosphore. Deux possibilités s'offrent à nous : soit l'ylure de phosphore est préparé à partir de l'oxazolidine soit à partir du dithiényléthène (Figure 67).

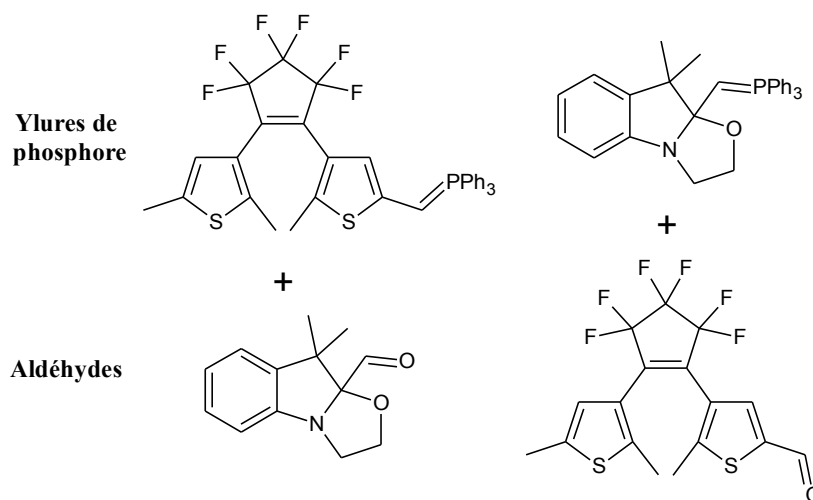
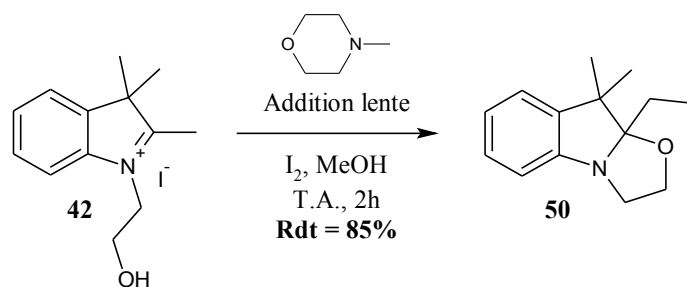


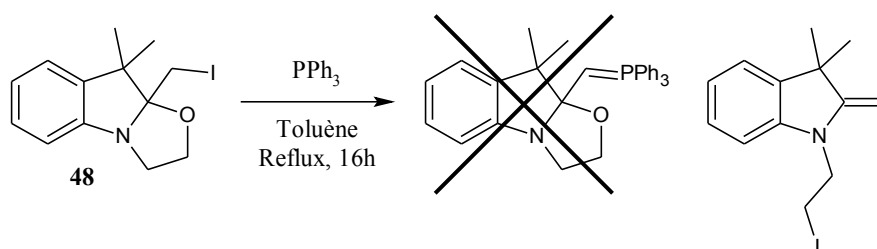
Figure 67 : Couples de réactifs envisageables pour la réaction de Wittig

Dans le premier couple de réactifs, le dithiényléthène est accessible mais il impose la préparation de nouveaux thiophènes et l'oxazolidine porteur d'un aldéhyde est très difficile à synthétiser. Dans le deuxième cas, nous disposons déjà du dithiényléthène. L'ylure de phosphore peut être préparé en deux étapes à partir de l'iodure d'indoléninium 42. La première étape consiste à faire réagir le sel sur le diiode en milieu basique selon la synthèse représentée sur la figure 68.



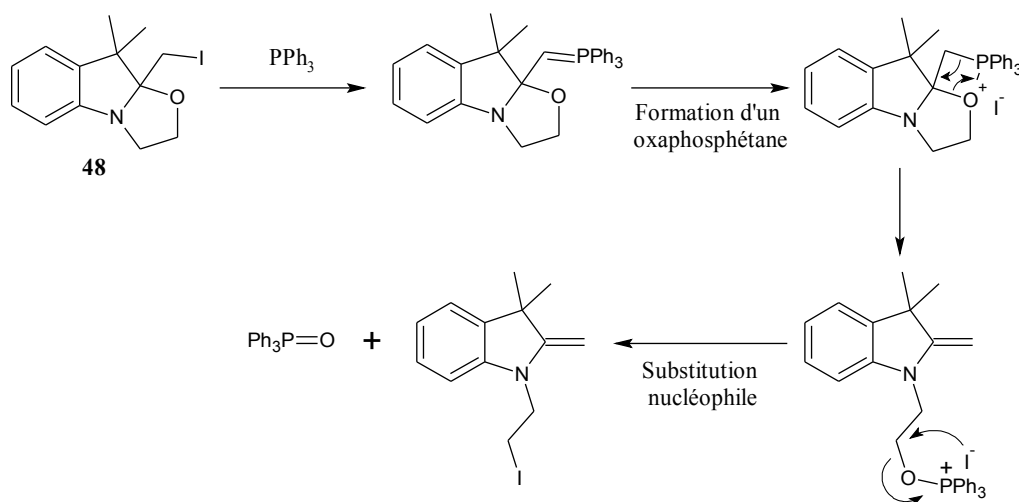
**Figure 68** : Synthèse de l'intermédiaire iodé pour la préparation de l'ylure de phosphore

Cette réaction se déroule à température ambiante et la molécule **50** peut être préparée en quantité importante mais elle ne peut pas être stockée car une dégradation est observée dans le temps. L'ylure de phosphore est préparé en faisant réagir de la triphénylphosphine avec le composé iodé au reflux du toluène (Figure 69).



**Figure 69** : Réaction de la triphénylphosphine sur l'intermédiaire iodé

Lors de cette réaction, nous avons observé la formation d'un méthylène : ce produit est probablement issu de la réaction intramoléculaire de l'ylure de phosphore sur la liaison C-O adjacente du cycle oxazolidine pour conduire à un oxaphosphétane. Après le réarrangement de l'oxaphosphétane et la substitution nucléophile de l'iode, qui est favorisé par la formation de l'oxyde de triphénylphosphine, nous obtenons le méthylène. Le mécanisme supposé de cette réaction est représenté sur la figure 70.



**Figure 70** : Mécanisme supposé de la formation du méthylène



La réaction a été tentée plusieurs fois sans jamais pouvoir former l'ylure de phosphore que ce soit dans le toluène ou dans l'acétonitrile. La formation du méthylène n'est observée que dans le toluène. Par conséquent, la réaction de Wittig ne peut pas être utilisée pour synthétiser les biphotochromes car l'ylure de phosphore, une fois formé, est impliqué dans une réaction intramoléculaire et il ne peut donc pas être isolé.

### 3.4. La réaction en milieu neutre protique

Les différentes conditions expérimentales que nous avons vues jusqu'à présent n'ont pas permis d'obtenir nos molécules cibles avec des rendements convenables. En 2001, Raymo et Giodani<sup>45</sup> ont préparé un spiropyrane avec un bon rendement en faisant réagir une oxazolidine avec un aldéhyde au reflux d'un solvant protique, qui, généralement est de l'éthanol (Figure 71).

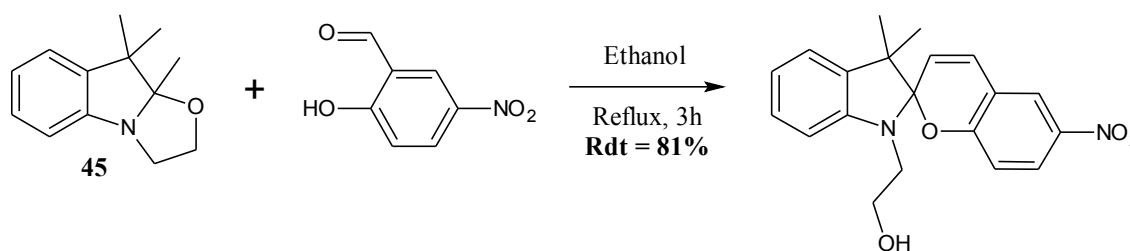


Figure 71 : Synthèse d'un spiropyrane en milieu neutre protique

Au niveau du mécanisme, l'énamine se forme après rupture de la liaison C-O du cycle oxazolidine, cette rupture étant favorisée par l'affaiblissement de la densité électronique sur l'atome d'oxygène qui s'explique par la formation de liaisons hydrogène avec le solvant (Figure 72). Dans ce cas, il n'y a pas de réaction secondaire possible et l'énamine, une fois formée, ne peut que réagir avec l'aldéhyde.

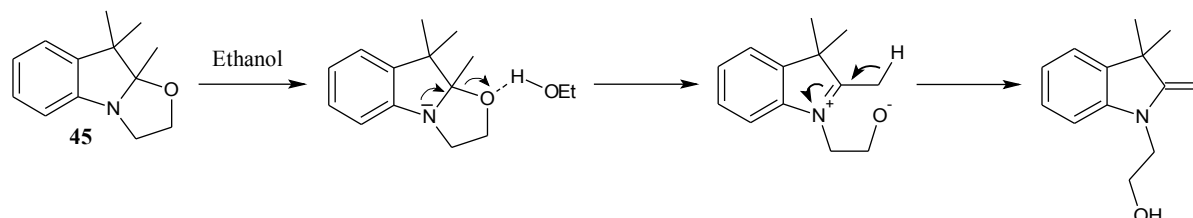


Figure 72 : Mécanisme possible de la formation de l'énamine en milieu protique

La facilité de rupture de la liaison C-O et donc la formation de l'énamine va dépendre de la nature des substituants présents sur le phényle.

### 3.4.1. Préparation des oxazolidines

Les oxazolidines sont préparées par traitement basique des iodures d'indoléninium (Figure 73). La purification de ces composés étant difficilement réalisable par chromatographie, les méthodes de synthèses mises en œuvre doivent conduire à une isolation aisée de ces molécules.

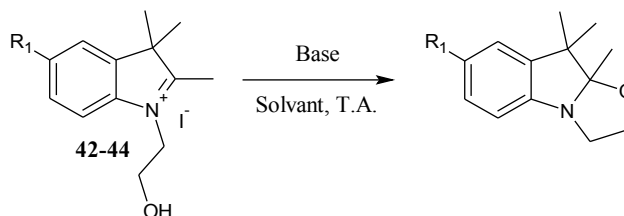


Figure 73 : Synthèse des oxazolidines

À partir des iodures d'indoléninium obtenus précédemment, nous pouvons préparer des oxazolidines substituées par un brome et un groupement nitré. La méthode de préparation la plus couramment utilisée consiste à traiter par une solution d'hydroxyde de potassium et à température ambiante le sel d'indoléninium solubilisé dans de l'eau. La réaction ne dure que quelques minutes et elle est arrêtée lorsque l'eau devient limpide. A la fin de la réaction, l'oxazolidine se retrouve sous forme d'huile insoluble avec l'eau ce qui facilite son isolation. Seules les oxazolidines non substituée et bromée peuvent être synthétisées avec ces conditions opératoires (Figure 74).

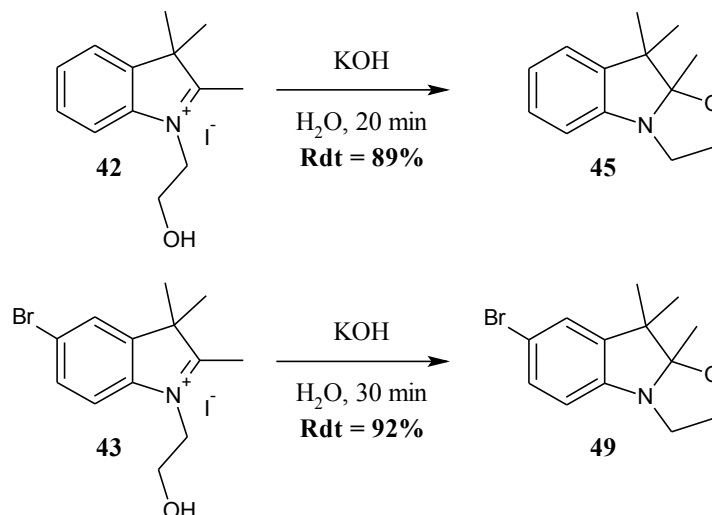


Figure 74 : Synthèse des oxazolidines hydrogénée et bromée

Le dérivé nitré ne peut pas être obtenu avec cette méthode car il est très peu soluble dans l'eau et ce solvant semble aller à l'encontre de la fermeture du cycle. Pour assurer la solubilité du sel, la réaction a été conduite dans de l'acétonitrile à chaud en présence d'une base organique

aminée. La purification des oxazolidines est assez difficile : après évaporation du solvant, la base protonée est précipitée dans des solvants éthers ce qui permet de récupérer le composé nitré seul dans la phase organique (Figure 75).

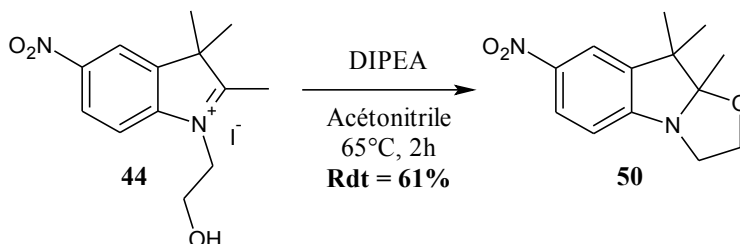


Figure 75 : Synthèse de l'oxazolidine nitrée **50**

À partir de l'oxazolidine bromée, la formation de l'oxazolidine substituée par un aldéhyde est envisageable par une formylation au diméthylformamide. Dans ce cas, le butyllithium devrait intervenir uniquement dans l'échange lithium/halogène ce qui conduirait à de bons rendements. Ainsi ce composé permettrait d'obtenir, par une réaction de Knoevenagel dans l'eau, les oxazolidines porteurs de groupements dicyanoéthylène et barbiturique (Figure 76).

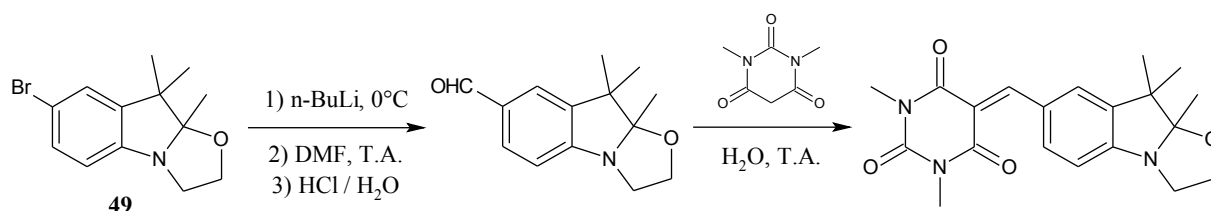


Figure 76 : Voie de synthèse possible pour la préparation d'une oxazolidine substituée par un groupement barbiturique

Cette voie de synthèse qui semble prometteuse n'a pas pu être testée. Disposant des oxazolidines, nous pouvons envisager la synthèse des biphotochromes en milieu neutre protique.

### 3.4.2. Couplage des oxazolidines et des dithiényléthènes

Comme pour les autres voies de synthèse, nous avons testé le couplage en milieu neutre protique sur le thiophène **9** (Figure 77).

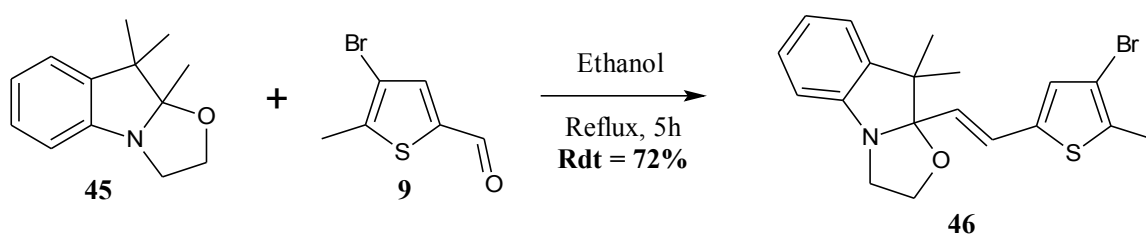


Figure 77 : Réaction de l'oxazolidine sur un thiophène en milieu neutre

Le styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine **46** est obtenu à partir d'un excès d'aldéhyde avec un bon rendement après seulement cinq heures de réaction. Les dithiényléthènes étant moins réactifs avec les énamines que les simples thiophènes, le temps de réaction sera beaucoup plus long (72 heures). Le premier essai a été effectué sur le dithiényléthène **1** avec un léger excès (1,3 équivalent) par rapport à l'oxazolidine (Figure 78).

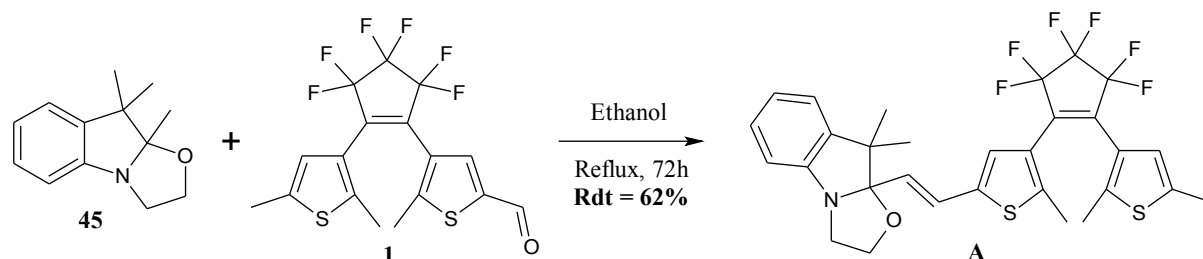


Figure 78 : Réaction de l'oxazolidine avec le dithiényléthène **1** en milieu protique

Avec cette méthode, le biphotochrome **A** a pu être synthétisé à l'échelle du gramme avec un bon rendement. L'avantage de cette voie de synthèse est qu'après 72 heures de reflux, le brut réactionnel est très « propre » et ne contient que trois produits : l'aldéhyde de départ qui était en excès, une toute petite quantité d'oxazolidine et le biphotochrome. D'après l'analyse du produit brut par RMN du proton, le rendement est supérieur à 62%. La molécule étant acidochrome, la purification par chromatographie sur silice conduit à des pertes inévitables de produit, cette purification est d'autant plus difficile que l'oxazolidine **45** a une polarité proche de celle du biphotochrome. Par la suite, la réaction a été effectuée avec les oxazolidines bromée et nitrée sur le même dithiényléthène (Figure 79).

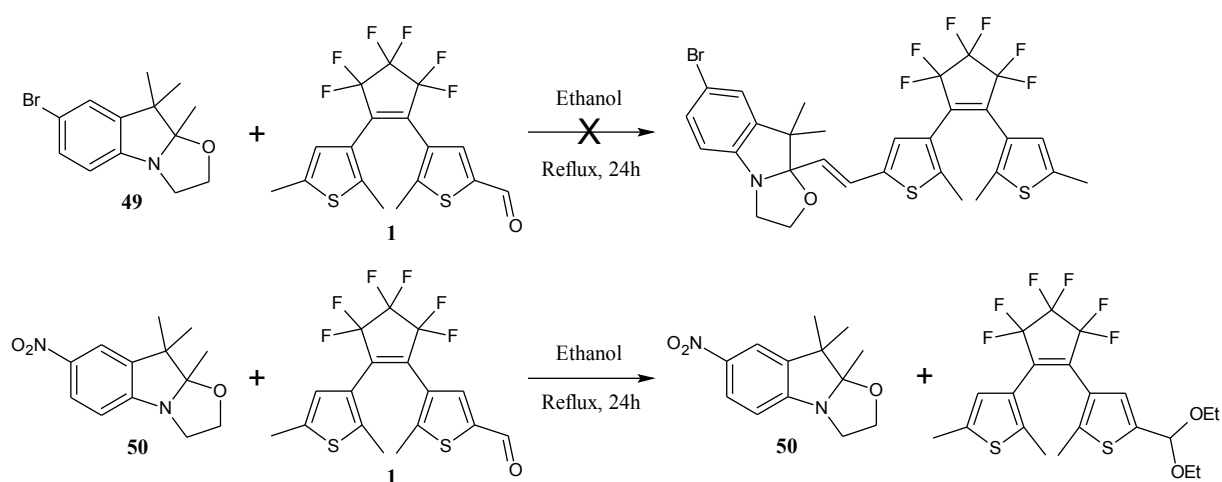


Figure 79 : Réaction à partir des oxazolidines bromée et nitrée

Lorsque les oxazolidines sont substituées par des groupements électroattracteurs, aucune formation de biphotochromes n'est observée. Dans le cas du dérivé bromé, seuls les deux réactifs sont présents à la fin de la réaction. Pour ce qui est de l'analogue nitré, on observe

l'acétalisation du dithiényléthène : la réaction a été effectuée deux fois à partir d'oxazolidines nitrées différentes (c'est-à-dire non issues de la même synthèse) et à chaque fois la réaction d'acétalisation est observée. Ce résultat est surprenant étant donné que cette réaction secondaire doit être catalysée par un acide. La seule explication possible est la présence d'une impureté acide avec l'oxazolidine qui ne peut être détectée par RMN du proton. Ces résultats tendent à montrer que la formation de l'énamine à partir d'oxazolidines porteuses de groupements électroattracteurs n'est pas favorisée. Cette hypothèse est confirmée si on tente de faire réagir l'oxazolidine bromée avec le thiophène **9** qui s'est montré plus réactif que le dithiényléthène (Figure 80).

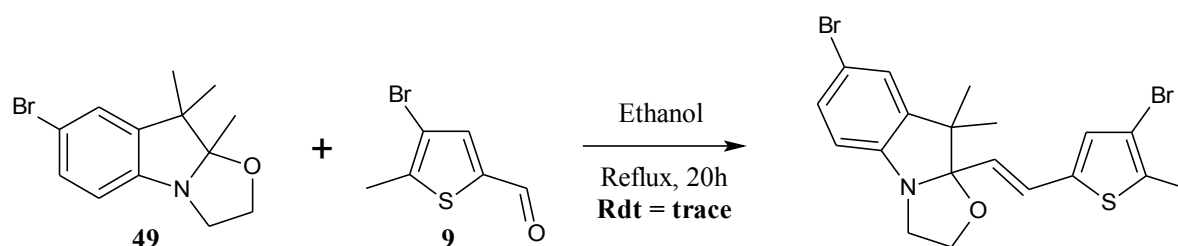


Figure 80 : Réaction de l'oxazolidine bromée avec un simple thiophène

Le styryl-indolino[2,1-b]oxazolidine est observé à l'état de trace : ceci montre bien que seule une très petite quantité d'énamine s'est formée et donc que la rupture de la liaison C-O n'est pas favorisée si des groupements électroattracteurs sont présents sur le phényle. Avec cette méthode, seuls les biphotochromes avec des oxazolidines non substituées peuvent être synthétisés. Les rendements obtenus au cours de ces synthèses sont résumés dans le tableau 10.

<b>R<sub>2</sub></b>			
<b>Rendement</b>	<b>57%</b> <b>B</b>	<b>40%</b> <b>C</b>	<b>46%</b> <b>D</b>

Tableau 10 : Rendements obtenus à partir des dithiényléthènes 1 à 4

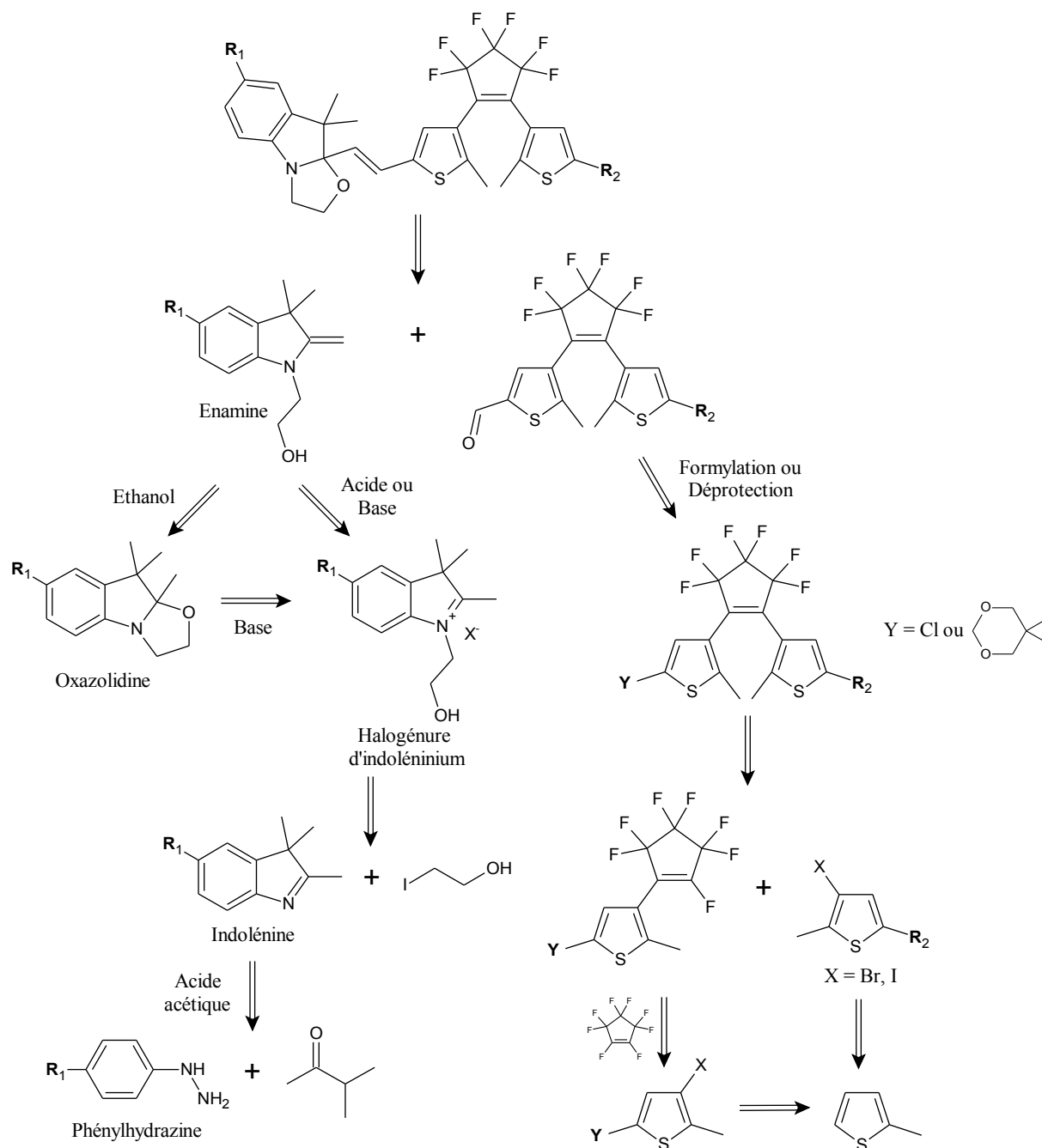
Ces quatre biphotochromes ont pu être préparés en quantités suffisantes pour les études des

propriétés d'optique linéaire et la caractérisation par RMN.

### 3.5. Bilan des méthodes de synthèses

La préparation de nos biphotochromes est réalisée via une synthèse convergente dans laquelle la double liaison est formée lors de la dernière étape. Cette méthode de synthèse est inspirée de celle généralement utilisée pour la préparation des indolino[2,1-b]oxazolidines et met en jeu une énamine ou base de Schiff qui réagit sur un aldéhyde aromatique. Dans le cas de nos biphotochromes, leur synthèse nécessite la préparation de dithiényléthènes dissymétriques porteurs d'un aldéhyde et d'un précurseur de l'énamine. L'énamine est obtenue soit à partir d'un halogénure d'indoléninium en milieu acide ou basique, soit à partir d'une oxazolidine en milieu neutre protique. Les indoléniniums et les oxazolidines sont des composés connus dont la synthèse ne présente pas de grandes difficultés : ils sont préparés à partir d'une phénylhydrazine ou d'une indolénine.

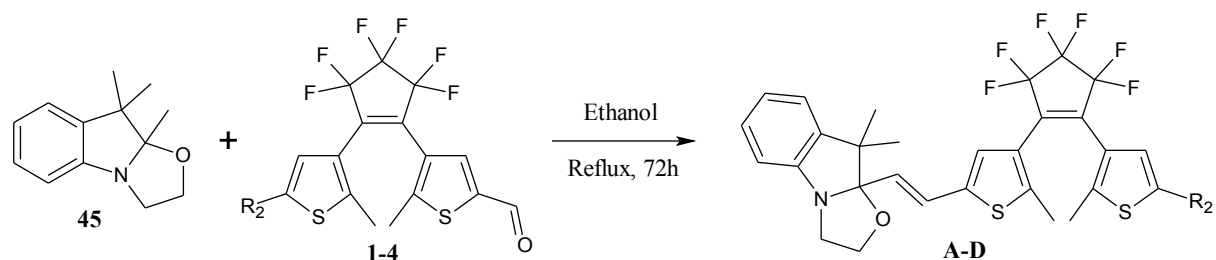
Pour ce qui est des dithiényléthènes dissymétriques, nous avons tenté de synthétiser un intermédiaire commun qui aurait permis l'accès à une grande variété de dithiényléthènes en un nombre d'étapes limité. La préparation d'un tel composé en quantité importante n'a pas été possible. Nous avons montré que la dissymétrisation des dithiényléthènes ne pouvaient pas se faire à partir d'un dithiényléthène symétrique avec de bons rendements. Par conséquent cette dissymétrisation a été faite dès les premières étapes de synthèse : pour cela un perfluorocyclopentène monosubstitué commun à tous nos dithiényléthènes a été préparé. Cet intermédiaire réagit avec un thiophène halogéné porteur du groupement  $R_2$ , puis, dans une dernière étape de formylation ou de déprotection, nous obtenons le dithiényléthène cible. La stratégie de synthèse mise en œuvre pour la préparation de nos biphotochromes est représentée sur la figure 81.



**Figure 81** : Stratégie de synthèse mise en œuvre pour la préparation des biphotochromes cibles

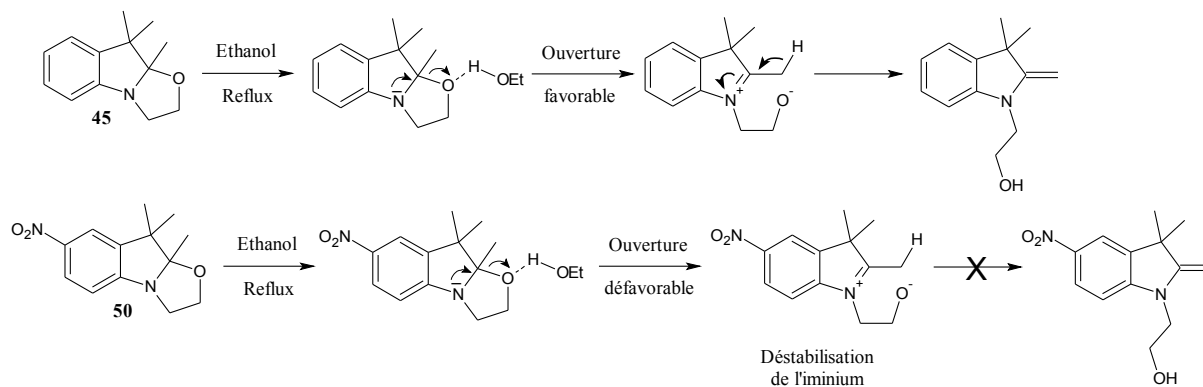
Les principales difficultés rencontrées concernent la réaction de couplage entre la partie oxazolidine et le dithiényléthène lors de la dernière étape, et plus particulièrement la formation in situ de l'énamine qui est l'espèce réactive. Le rendement de la réaction va dépendre de la facilité à former l'énamine ainsi que de la réactivité de l'aldéhyde. Quelque soient les conditions expérimentales utilisées pour former l'énamine, nous avons vu que le dithiényléthène était très peu réactif comparé à un simple aromatique tel qu'un thiophène ou un phényle. De plus, des réactions secondaires sont susceptibles d'empêcher la formation de l'énamine. Les réactions en milieu basique ou acide à partir de l'iodure d'indoléninium n'ont pas permis d'obtenir le biphotochrome et ce, quelque soit le substituant  $R_1$ . Seule la réaction

en milieu neutre protique a permis de préparer plusieurs biphotochromes uniquement si  $R_1 = H$  (Figure 83).



**Figure 83** : Réaction en milieu neutre protique utilisée avec succès pour la synthèse de biphotochromes à partir de l'oxazolidine non substituée **45**

En présence de groupements électroattracteurs sur l'oxazolidine, aucune réactivité n'est observée quelque soit l'aldéhyde utilisé ce qui tend à prouver que l'énamine ne se forme pas. Ceci peut s'expliquer par la déstabilisation de l'iminium qui se forme lors de l'ouverture du cycle oxazolidine (Figure 82).

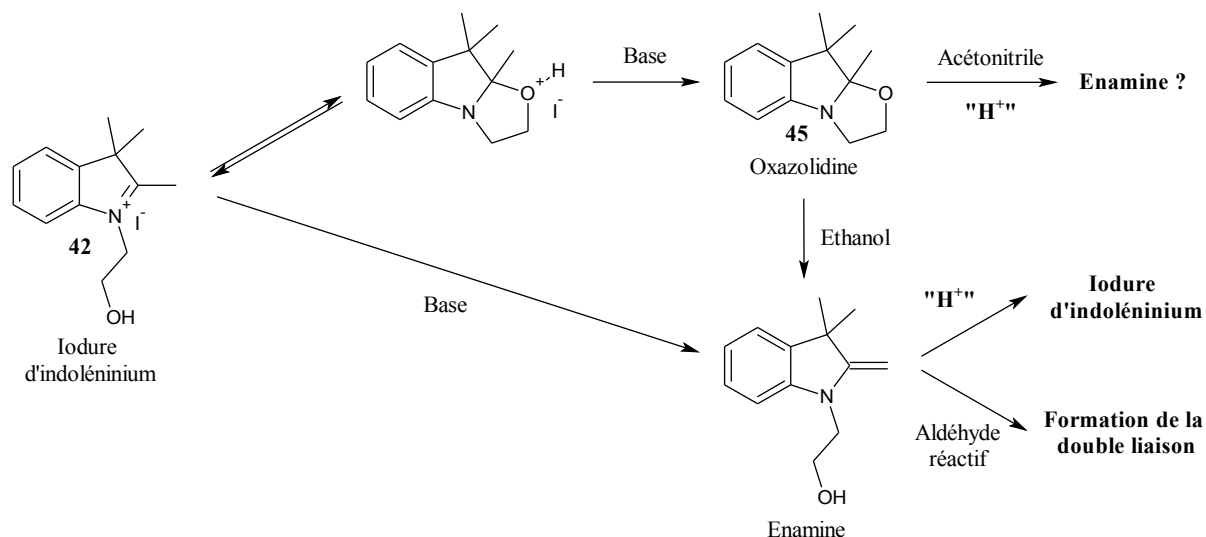


**Figure 82** : Formation de l'énamine en milieu neutre protique

Ainsi, quelque soit l'aldéhyde mis en présence de l'oxazolidine (simple thiophène, dithiényléthène, etc), aucun couplage entre les deux réactifs ne sera observé si l'oxazolidine est substituée par un groupement électroattracteur. En revanche, l'utilisation de groupements électrodonneurs devraient favoriser la réaction.

Pour ce qui est des réactions en milieu basique, tout va dépendre de la réactivité de l'aldéhyde. Dans le mécanisme que nous avons présenté dans ce chapitre, nous avons considéré que la déprotonation de l'indoléninium conduisait à l'énamine. Or, au vu des temps de réaction nécessaires à l'obtention d'un bon rendement (plusieurs heures avec un thiophène ou un phényle) et de la présence de produits secondaires qui ont autant de chance de se former que l'énamine, il est fort probable que plusieurs mécanismes permettent la formation de la base de Schiff.

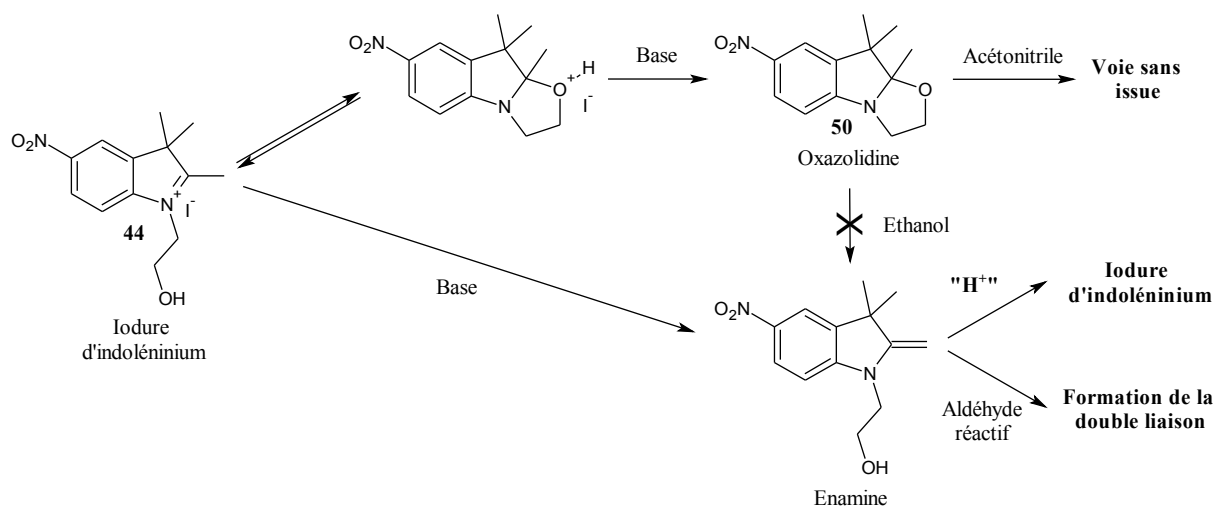




**Figure 83 :** Produits formés à partir de l'iodure d'indoléninium **42** en milieu basique

Deux cas peuvent être envisagés. Dans un premier cas idéal, l'indoléninium est déprotoné par la base pour former l'énamine qui, en présence d'un aldéhyde réactif forme la double liaison. L'énamine peut aussi être protonée pour reformer l'iodure d'indoléninium : cette voie est privilégiée si l'aldéhyde est peu ou pas réactif. Dans le deuxième cas, l'indoléninium est en équilibre avec la forme fermée qui, en milieu basique conduit à l'oxazolidine. Si la réaction se déroule dans de l'éthanol, l'ouverture de l'oxazolidine est favorisée et l'énamine peut à nouveau se former. Si la réaction se fait dans l'acétonitrile, nous pouvons imaginer que l'ouverture est moins favorable et nécessite la présence de protons.

Considérons à présent le cas où l'iodure d'indoléninium est substitué par un groupement nitré ou bromé (Figure 84).



**Figure 84 :** Produits formés à partir de l'iodure d'indoléninium **44** en milieu basique

En solution, l'équilibre entre l'indoléninium et la forme fermée est probablement déplacé vers la forme fermée qui est moins déstabilisée par le groupement nitré. Une fois l'oxazolidine

formée, sa réouverture n'est pas possible quelque soit le solvant utilisé entraînant une diminution du rendement.

Au vu de ces différents mécanismes et avec les méthodes de synthèse que nous avons utilisées, il semble très difficile voire impossible de préparer avec des bons rendements des biphotochromes dans lesquels l'oxazolidine est substituée par un groupement électroattracteur.

En conclusion de ce chapitre, les différentes méthodes de synthèse utilisées n'ont pas permis de préparer tous les biphotochromes cibles et en particulier ceux dont les oxazolidines incorporent un groupement électroattracteurs. Beaucoup de temps a été passé sur la synthèse des molécules cibles et un grand nombre de stratégies a été tenté avec un succès modéré qui a conduit à la préparation de quatre biphotochromes.

Le prochain chapitre sera consacré à l'étude des propriétés d'optique linéaire des biphotochromes et à leurs caractérisations par RMN.

## Références

1. Grubbs, R. H., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
2. a) Wittig, G. ; Schöllkopf, U., *Chemische Berichte* **1954**, *87*, 1318-1330. b) Hoffmann, R. W., *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1411-1416.
3. Hayami, Masaaki ; Torikoshi, Seiko. *Procédé de préparation de composés du genre styrilique présentant un changement de couleur par stimulation et nouveaux produits obtenus*. Brevet FR2285439. 17 septembre 1975.
4. Bartnik, R. ; Lesniak, S. ; Mloston, G. ; Zielinski, T. ; Gbicki, K., *Chemia Stosowana* **1990**, *34*, 325-342.
5. Lionel Sanguinet. *Les benzazolo-oxazolidines : nouveaux composés photochromiques dédiés aux applications ONL*. Thèse en Chimie Organique. Talence : Université Bordeaux 1, 2003, 238 p.
6. Irie, M. ; Mohri, M., *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 803-808.
7. Shorunov, S. V. ; Stoyanovich, F. M. ; Krayushkin, M. M., *Russian Chemical Bulletin* 2004, *53*, 2338-2339.
8. Irie, M., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
9. Bates, T. F. ; Clarke, M. T. ; Thomas, R. D., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5109-5112.
10. Yokoyama, Y. ; Hosoda, N. ; Osano, Y. T. ; Sasaki, C., *Chemistry Letters* **1998**, *27*, 1093-1094.
11. Soulen, R. L. ; Nakata, B. T. ; Park, J. D., *Journal of Fluorine Chemistry* **1971**, *1*, 235-241.
12. Lucas, L. N. ; van Esch, J. ; Kellogg, R. M. ; Feringa, B. L., *Chemical Communication* **1998**, 2313-2314.
13. Lucas, L. N. ; van Esch, J. ; Kellogg, R. M. ; Feringa, B. L., *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 1775-1778.
14. Fraysse, S. ; Coudret, C. ; Launay, J. P., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 1581-1590.
15. Reich, H. J. ; Whipple, W. L., *Canadian Journal Chemistry* **2005**, *83*, 1577-1587.
16. Tsivgoulis, G. M. ; Lehn, J., *Chemistry - A European Journal* **1996**, *2*, 1399-1406.
17. Osuka, A. ; Fujikane, D. ; Shinmori, H. ; Kobatake, S. ; Irie, M., *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 3913-3923.
18. Sun, J. ; Dong, Y. ; Cao, L. ; Wang, X. ; Wang, S. ; Hu, Y., *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 8932-8934.
19. Sonogashira, K. ; Tohda, Y. ; Hagihara, N., *Tetrahedron Letters* **1975**, *16*, 4467-4470.
20. Gilat, S. L. ; Kawai, S. H. ; Lehn, J., *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1993**, 1439-1442.
21. Ern, J. ; Bens, A. ; Martin, H. ; Kuldova, K. ; Trommsdorff, H. ; Kryschi, C., *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 1654-1660.
22. Butler, A. R., *Journal of Chemical Education* **1971**, *48*, 5808.
23. Radner, F., *Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53*, 3548-3553.

24. Merkushev, E. V., *Russian Chemical Reviews* **1984**, *53*, 343.
25. Chinchilla, R. ; Najera, C., *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 874-922.
26. Elangovan, A. ; Wang, Y. ; Ho, T., *Organic Letters* **2003**, *5*, 1841-1844.
27. Leadbeater, N. E. ; Tominack, B. J., *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 8653-8656.
28. Voir par exemple : a) Liang, B. ; Dai, M. ; Chen, J. ; Yang, Z., *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 391-393. b) Yi, C. ; Hua, R., *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 2535-2537. c) Urgaonkar, S. ; Verkade, J., *Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 5752-5755. d) Soheili, A. ; Albaneze-Walker, J. ; Murry, J. ; Dormer, P. ; Hughes, D., *Organic Letters* **2003**, *5*, 4191-4194. e) Jiang, J. ; Wei, Y. ; Cai, C., *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *312*, 439-443. f) Yi, C. ; Hua, R., *Catalysis Communications* **2006**, *7*, 377-379. g) Liang, Y. ; Xie, Y. ; Li, J., *Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 379-381.
29. Voir par exemple : Li, J. ; Liang, Y. ; Xie, Y., *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*, 4393-4396.
30. Santucci, L. ; Gilman, H., *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 193-196.
31. Deb, M. L. ; Bhuyan, P. J., *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 6453-6456.
32. Xu, Y. ; Dolbier, W. R., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6319-6328.
33. L'éprouvette est préalablement séchée à l'étuve puis nous la laissons revenir à température ambiante sous flux d'azote. Le volume adéquat de perfluorocyclopentène est prélevé (densité = 1,58) et un des septums (assurant l'étanchéité) du tricol refroidi à -80°C est retiré. Le perfluorocyclopentène est versé en une seule fois et le tricol est refermé.
34. Sun, F. ; Zhang, F. ; Guo, H. ; Zhou, X. ; Wang, R. ; Zhao, F., *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7615-7621.
35. Zhang X. ; Sun F. ; Yuan P. *Asymmetric diarylethene photochromic compound, and its preparing method and use*. Brevet CN1470512. 28 janvier 2004.
36. Fischer, E. ; Kuzel, H., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*, 2239-2241.
37. Humphrey, G. ; Kuethe, J., *Chemical Reviews* **2006**, *106*, 2875-2911.
38. Jackman, L. M. ; Scarmoutzos, L. M. ; Smith, B. D. ; Williard, P. G., *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 6058-6063.
39. Vilsmeier, A. ; Haack, A., *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1927**, *60*, 119-122.
40. Bartnik, R. ; Lesniak, S. ; Mloston, G. ; Zielinski, T. ; Gbicki, K., *Chemia Stosowana* **1990**, *34*, 325-342.
41. Kartha, K. P. R. ; Field, R. A., *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11753-11766.

42. Chakraborti, A. K. ; Gulhane, R., *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 3521-3525.
43. Voir par exemple : Odo, Y. ; Matsuda, K. ; Irie, M., *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 4283-4288.
44. Sackus, A. ; Amankaviciene, V. ; Martynaitis, V., *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2000**, *36*, 663-671.
45. Raymo, F. ; Giordani, S., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 4651-4652.



## **Chapitre 4 : Étude des propriétés d'optique linéaire des biphotochromes et caractérisation par RMN**

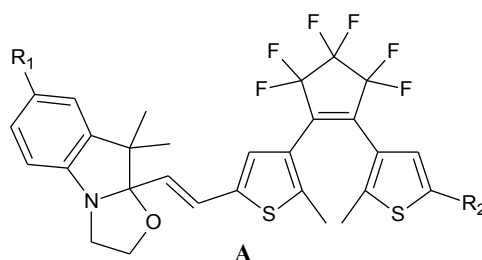




## 1. Étude du biphotochrome modèle

### 1.1. Méthodes de caractérisation

Les premières études des propriétés d'optique linéaire et de RMN ont été effectuées sur le biphotochrome modèle (Figure 1).



**Figure 1 :** Structure du biphotochrome modèle ( $R_1 = H$  et  $R_2 = CH_3$ )

Le solvant utilisé pour l'étude par spectroscopie d'absorption électronique et par RMN est l'acétonitrile qui assure la solubilisation des différents états du biphotochrome et notamment ceux qui sont les plus polaires. Ce biphotochrome constitue le composé référence de la famille : il va nous permettre de comprendre le comportement de cette nouvelle famille de molécules multi-états lorsqu'elle est soumise à différents stimuli aussi bien chimique (acidochromisme) que photochimique (photochromisme). Ces études d'optique linéaire et de RMN englobent plusieurs objectifs : nous souhaitons mettre en évidence l'existence de plusieurs états au sein d'une même molécule et étudier les conditions permettant l'interconversion sélective entre les différents états. La spectroscopie d'absorption électronique permettra d'étudier la stabilité thermique des différents états du biphotochrome et d'évaluer l'influence des substituants sur le photochromisme et les processus photochimiques mis en jeu. La RMN permettra d'étudier la stabilité photochimique du biphotochrome et de confirmer l'existence des différents états par l'analyse de leurs structures et à défaut, d'identifier les produits de dégradation. Ces études serviront dans un premier temps à valider la faisabilité d'un tel système et à partir de là, à proposer des améliorations pour le rendre encore plus efficace.

#### 1.1.1. La spectroscopie d'absorption électronique

Toutes les études par spectroscopie d'absorption électronique ont été effectuées dans des cellules en quartz de 10 mm à température ambiante et avec des solutions non dégazées. Les

irradiations dans l'ultraviolet à 254 nm et 365 nm sont réalisées avec une lampe portative utilisée pour révéler les plaques de chromatographie sur couche mince. Pour les autres longueurs d'onde, une lampe Xénon-Mercure (ultraviolet et visible) équipée d'un monochromateur et une lampe au tungstène (visible) sont utilisées. Après irradiation pendant un temps donné, la solution est homogénéisée et les spectres d'absorption UV-Visible sont enregistrés.

### 1.1.2. La spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire

Les études par RMN ont été réalisées en collaboration avec Stéphanie Delbaere et Gaston Vermeersch du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de l'Université de Lille 2. Elles ont été menées sur des concentrations connues de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> de biphotochrome en solution non dégazée dans de l'acétonitrile ou du chlorobenzène deutérés. Pour les états nécessitant une irradiation dans l'ultraviolet, des tubes en quartz ont été utilisés. L'irradiation dans l'ultraviolet à 254 nm est effectuée à l'aide d'une lampe portative d'une puissance de 12 watts utilisée pour révéler les chromatographies sur couche mince. Pour les autres longueurs d'onde, nous avons à notre disposition un système d'irradiation composé d'une lampe Xénon-Mercure d'une puissance de 1000 watts sur laquelle peuvent s'adapter des filtres interférentiels permettant de sélectionner la gamme de longueurs d'onde souhaitée pour l'étude (Figure 2).

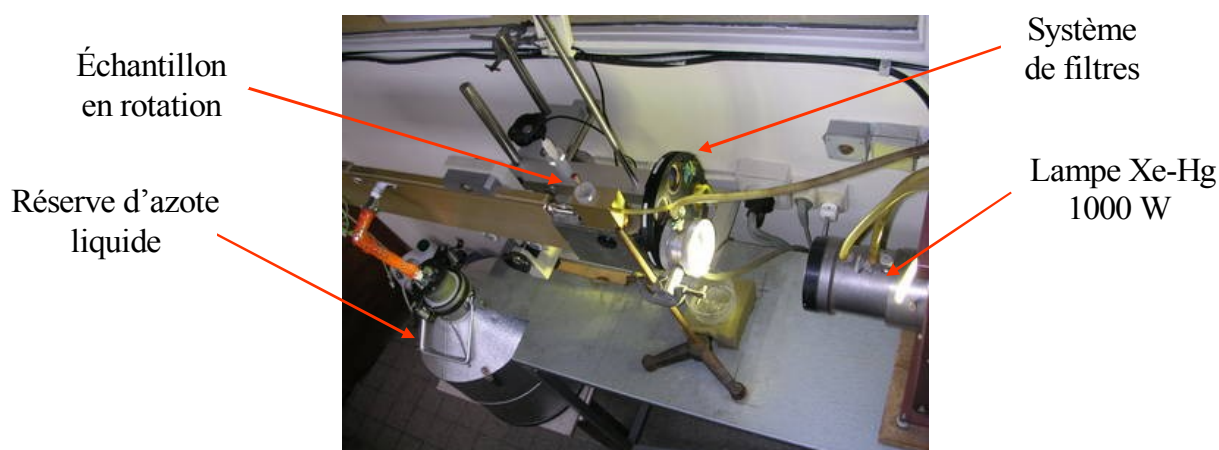


Figure 2 : Système d'irradiation utilisé pour l'étude par RMN

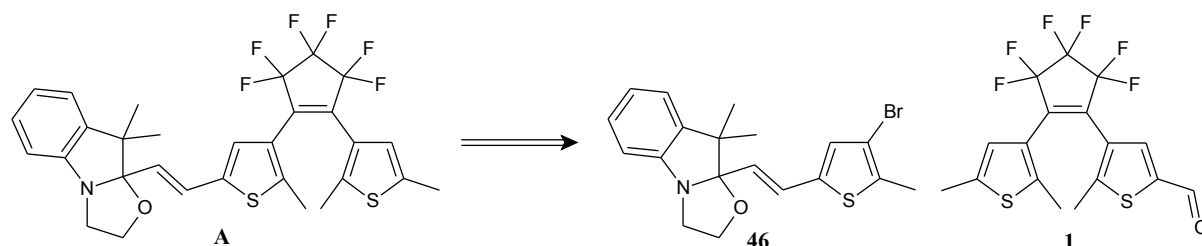
Ce banc permet l'irradiation d'un tube RMN en rotation à n'importe quelle température grâce à un système réfrigérant à base d'azote liquide. Les spectres RMN sont enregistrés juste après une irradiation dont la durée est contrôlée. L'étude par spectroscopie d'absorption électronique nous a montré que les différentes formes étaient suffisamment stables thermiquement ce qui

ne nécessite pas une irradiation directement dans la sonde du spectromètre RMN.

## 1.2. Système photo/acidomodulable : étude dans l'acétonitrile

### 1.2.1. Étude des entités photo et acidochromes

Avant d'étudier le biphotochrome, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'optique linéaire de ses constituants pris séparément à savoir l'oxazolidine bromé **46** et le dithiényléthène **1** (Figure 3).

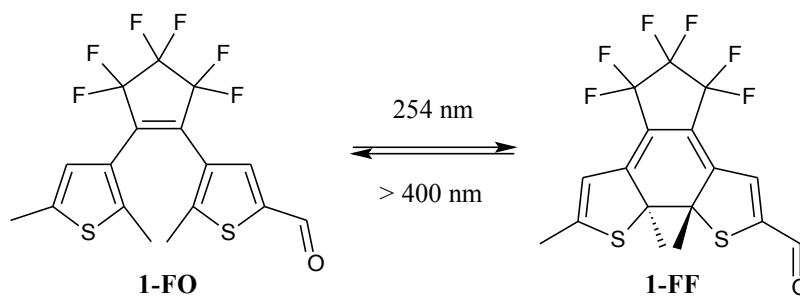


**Figure 3** : Décomposition du biphotochrome en deux entités photochromiques

Dans le biphotochrome, l'oxazolidine est substituée par un cycle perfluorocyclopentène qui est un groupement électroattracteur. Par analogie, nous avons choisi d'étudier l'oxazolidine **46** dans laquelle le brome, qui est un substituant électroattracteur, remplace le cycle perfluoré. Pour ce qui est du dithiényléthène, nous avons choisi un des intermédiaires réactionnels dans lequel l'aldéhyde, qui est un groupement électroattracteur, mime la partie oxazolidine. L'objectif est de connaître les contributions au spectre du biphotochrome de chaque entité le constituant. Ainsi, nous verrons les différences de comportement de chaque photochrome lorsqu'il est isolé ou en association avec un autre photochrome et l'interprétation des différentes bandes apparaissant sur les spectres des biphotochromes sera facilitée. Comme pour le biphotochrome, les études de ces deux entités photochromiques ont été réalisées dans de l'acétonitrile à température ambiante et à partir de solutions non dégazées.

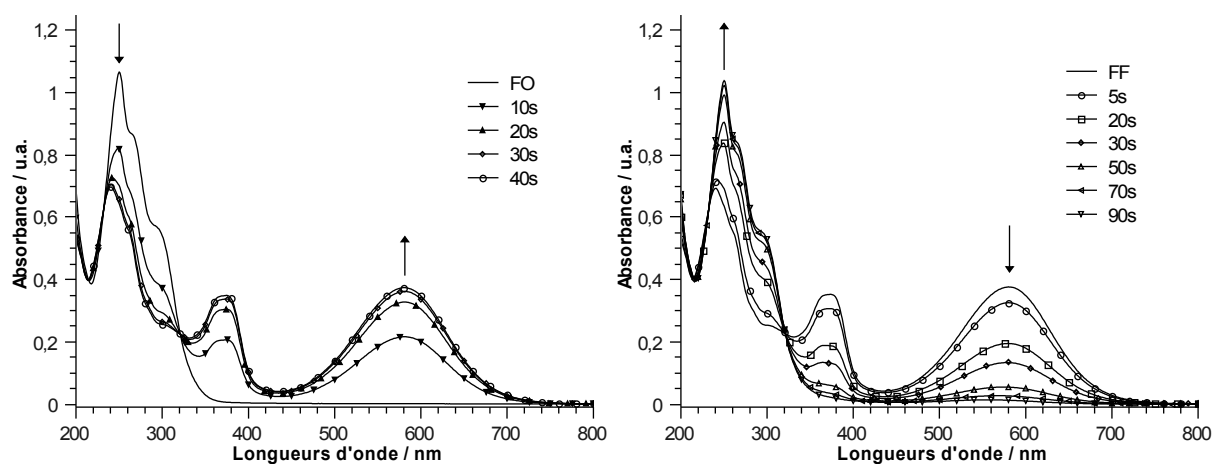
#### 1.2.1.1. Le photochromisme du dithiényléthène **1**

Sous irradiation lumineuse à 254 nm, la forme ouverte **1-FO** du dithiényléthène **1** se cyclise conduisant à la forme fermée **1-FF** qui est stable thermiquement (Figure 4) : cette réaction d'électrocyclisation s'accompagne d'une coloration en bleu-violet de la solution.



**Figure 4 :** Photochromisme du dithiénylène **1**

Les deux thiophènes de la forme **1-FO** ne sont pas conjugués et la molécule est incolore. Suite à la fermeture photoinduite du dithiénylène, la conjugaison s'étend sur l'ensemble de la molécule ce qui entraîne la coloration de la molécule dont la couleur va dépendre essentiellement de l'étendue de la conjugaison. La réaction de cycloréversion est réalisée par irradiation dans le visible et résulte en la décoloration de la solution. Le photochromisme du dithiénylène s'accompagne d'une forte modification du spectre d'absorption UV-Visible de la molécule (Figure 5).



**Figure 5 :** Évolution des spectres d'absorption UV-Visible du dithiénylène **1** ( $C = 5,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Réaction d'électrocyclisation (à gauche) et de cycloréversion (à droite)

La fermeture du cycle entraîne une diminution de la bande d'absorption à 250 nm, caractéristique de la forme **1-FO**, et l'apparition d'une bande dans l'ultraviolet à 374 nm et d'une large bande dans le visible à 580 nm. Dans la plupart des cas, ces deux bandes sont observées pour la forme fermée des dithiénylènes et leurs positions varient selon les substituants portés par les thiophènes<sup>1</sup>. Le point isobestique montre que seules deux formes sont présentes en solution et qu'aucune d'elles ne se dégrade. La fermeture du dithiénylène peut aussi être réalisée en irradiant à 313 nm. Si l'irradiation dans l'ultraviolet est prolongée, la bande d'absorption à 580 nm cesse d'augmenter et l'état photostationnaire est atteint.

### 1.2.1.2. Photo/acidochromisme de l'oxazolidine **46**

L'ouverture du cycle de l'oxazolidine **46** est réalisée par ajout de vapeur d'acide trifluoroacétique et s'accompagne d'une coloration jaune de la solution (Figure 6). La transformation de la forme fermée **46-FF** en forme ouverte protonée **46-FO** est quantitative lorsqu'elle est acido-induite<sup>2</sup>.

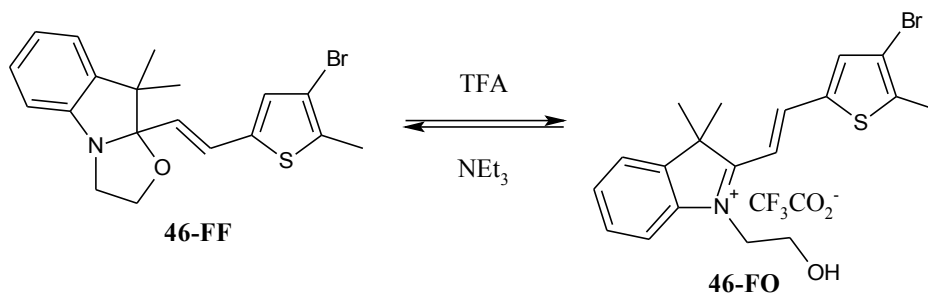


Figure 6 : Acidochromisme de l'oxazolidine **46**

Le retour à la forme fermée s'effectue également de façon quantitative par addition d'une base azotée comme la triéthylamine. Au niveau du spectre UV-Visible, nous observons la diminution des deux bandes de la forme fermée à 238 nm et 292 nm, et l'apparition d'une bande intense à 436 nm caractéristique de l'oxazolidine ouverte (Figure 7).

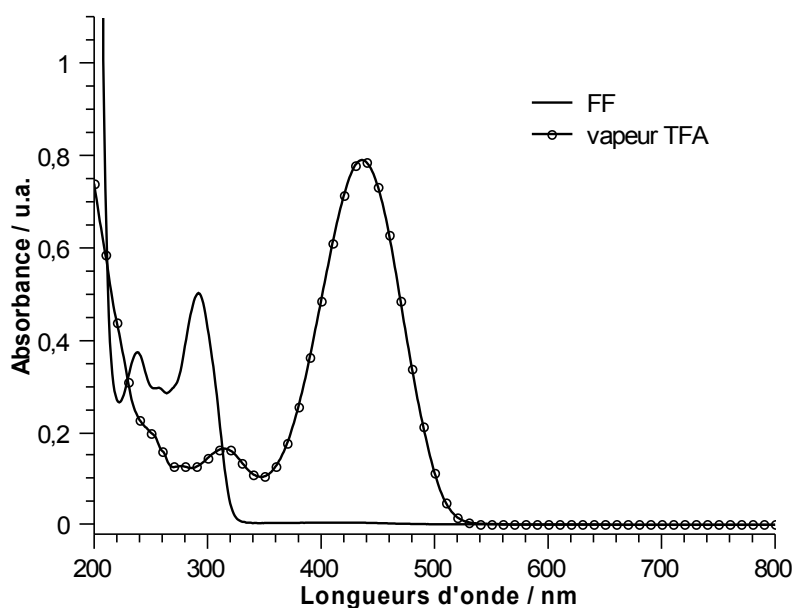


Figure 7 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible de l'oxazolidine **46** par ajout de vapeur d'acide ( $C = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Comme dans le cas du dithiényléthène, la coloration de l'oxazolidine s'explique par l'augmentation de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule lorsque le cycle est ouvert. La forme ouverte protonée de l'oxazolidine est à la fois stable thermiquement et

photochimiquement, et le retour à la forme fermée ne peut avoir lieu que par l'addition d'une base.

Nous avons vu au chapitre 2 que les oxazolidines étaient des molécules photochromes (Figure 8).

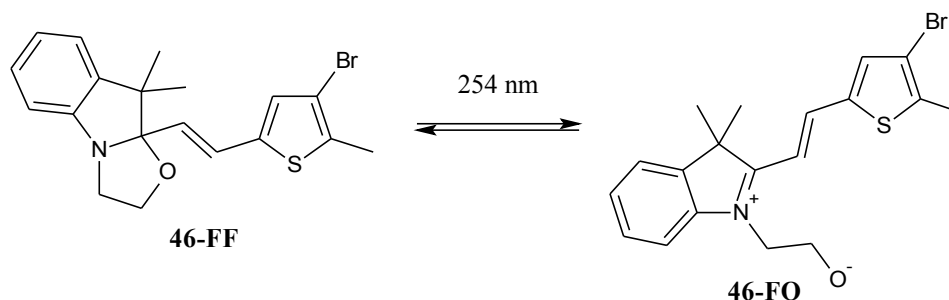


Figure 8 : Photochromisme de l'oxazolidine **46** dans l'acétonitrile

Sous irradiation à 254 nm, la forme fermée incolore de l'oxazolidine, en solution dans l'acétonitrile, donne une espèce zwitterionique de couleur jaune. L'ouverture du cycle s'accompagne de la disparition des deux bandes à 238 et 292 nm et de l'apparition d'une large bande dans le visible à 435 nm (Figure 9).

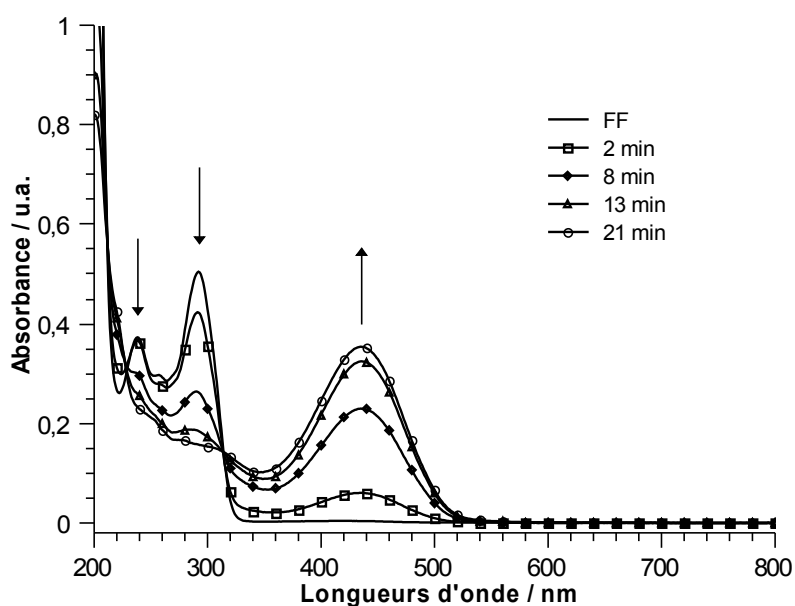


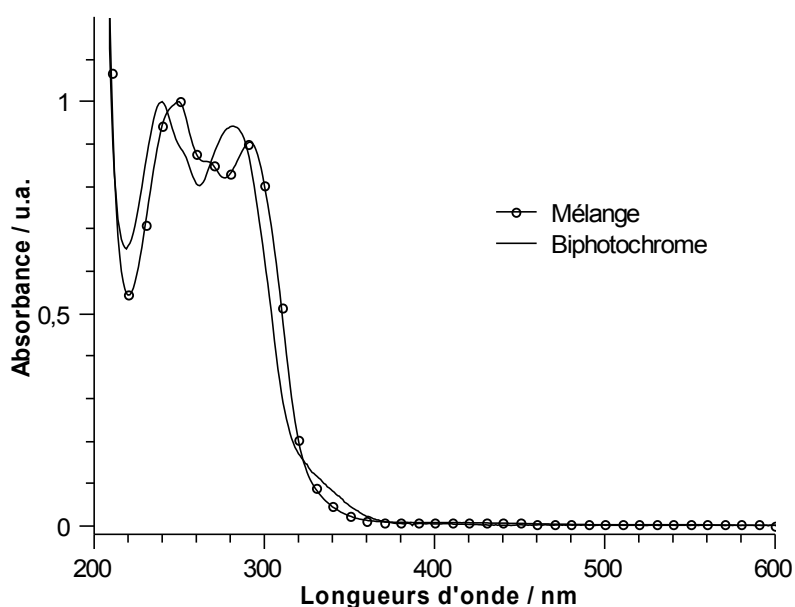
Figure 9 : Photochromisme de l'oxazolidine **46** dans l'acétonitrile sous irradiation à 254 nm ( $C=3,0 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>)

La variation spectrale est identique à celle observée lors de l'ouverture acidoinduite du cycle avec comme seule différence une absorbance moins élevée pour la forme zwitterionique, la diminution des bandes dans l'ultraviolet étant du même ordre de grandeur dans les deux cas. L'état photostationnaire est atteint en 21 minutes ce qui laisse supposer que le rendement quantique de l'ouverture de l'oxazolidine est très faible comparé à celui de la réaction d'électrocyclisation du dithiénylène pour la même longueur d'onde d'irradiation.

### 1.2.2. Étude des états du biphotochrome modèle

Nous avons fait le choix de présenter en parallèle les résultats obtenus en spectroscopie d'absorption électronique et par RMN. Ces deux techniques, qui sont complémentaires, vont nous permettre de valider l'existence des différents états du biphotochrome et d'apprécier les éventuelles dégradations de la molécule. La RMN nous procurera des informations supplémentaires sur la structure des espèces présentes en solution. Au cours de cette étude, nous allons vérifier si le choix de fusionner les deux entités photo et/ou acidostimulables est judicieux par rapport à un mélange équimolaire de ces deux espèces.

Dans sa forme initiale (état **I**), l'oxazolidine est fermée et le dithiényléthène est ouvert. La figure 10 représente la superposition du spectre d'absorption de l'état **I** du biphotochrome avec celui d'un mélange équimolaire d'oxazolidine **46** et du dithiényléthène **1**.



**Figure 10** : Spectres d'absorption après normalisation de l'état **I** du biphotochrome **A** comparé à la somme des spectres des deux entités photochromiques pris séparément

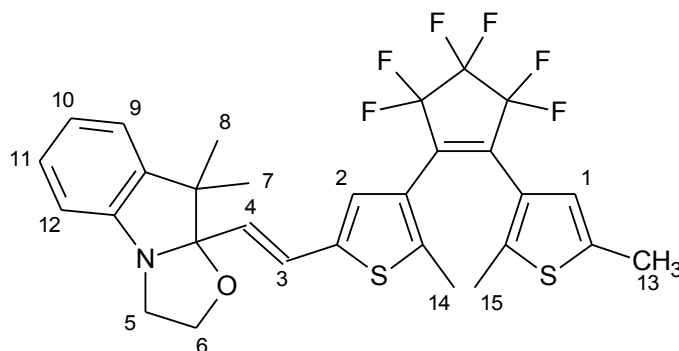
Le spectre d'absorption du mélange est obtenu par addition du spectre du dithiényléthène **1** et de celui de l'oxazolidine **46** enregistrés dans l'acétonitrile. Une correction est appliquée aux deux spectres de telle sorte que les concentrations des deux photochromes soient égales (mélange équimolaire). Le spectre « somme » est ensuite normalisé et comparé au spectre normalisé de l'état **I** du biphotochrome **A**. Dans la forme **I**, les deux parties de la molécule sont indépendantes à cause de l'absence de conjugaison entre l'oxazolidine et le dithiényléthène. L'allure du spectre va donc être proche de celui du mélange : un déplacement hypsochrome de 10 nm des bandes d'absorption du biphotochrome par rapport au mélange est observé (Tableau 1).

Longueurs d'onde d'absorption (nm)	
Biphotochrome A	Mélange
240 ; 281	250 ; 292

**Tableau 1** : Récapitulatif des longueurs d'onde d'absorption de la forme **I** du biphotochrome et du mélange

Cette différence de 10 nm peut s'expliquer par l'environnement électronique des deux photochromes qui n'est pas exactement le même que dans le biphotochrome. Le dithiényléthène **1** est substitué par un aldéhyde contrairement à la double liaison présente dans le biphotochrome. Il en est de même pour l'oxazolidine **46** substitué par un brome qui est un substituant moins électroattracteur que le cycle perfluoré du biphotochrome. Par conséquent, il est normal que les propriétés d'absorption électronique diffèrent légèrement entre les photochromes isolés et ceux incorporés au biphotochrome.

Avant d'étudier le photochromisme et l'acidochromisme des différents états du biphotochrome, nous allons nous intéresser au spectre RMN proton de la forme **I**. Pour cela, il nous faut définir les « sondes » qui vont nous permettre d'étudier les interconversions entre différents états. La zone du spectre qui va nous donner le plus d'informations est la zone aromatique située entre 6 et 8 ppm. En effet, les protons thiophéniques vont être influencés par la fermeture du dithiényléthène et leurs déplacements chimiques vont changer. De la même façon, les protons de la double liaison vont se déplacer sur le spectre en fonction de l'état ouvert ou fermé du dithiényléthène ou de l'oxazolidine. Enfin, les protons du cycle oxazolidine seront couplés différemment dans les formes ouverte et fermée de l'oxazolidine. La numérotation des protons adoptée pour l'ensemble des formes du biphotochrome est représentée sur la figure 11.

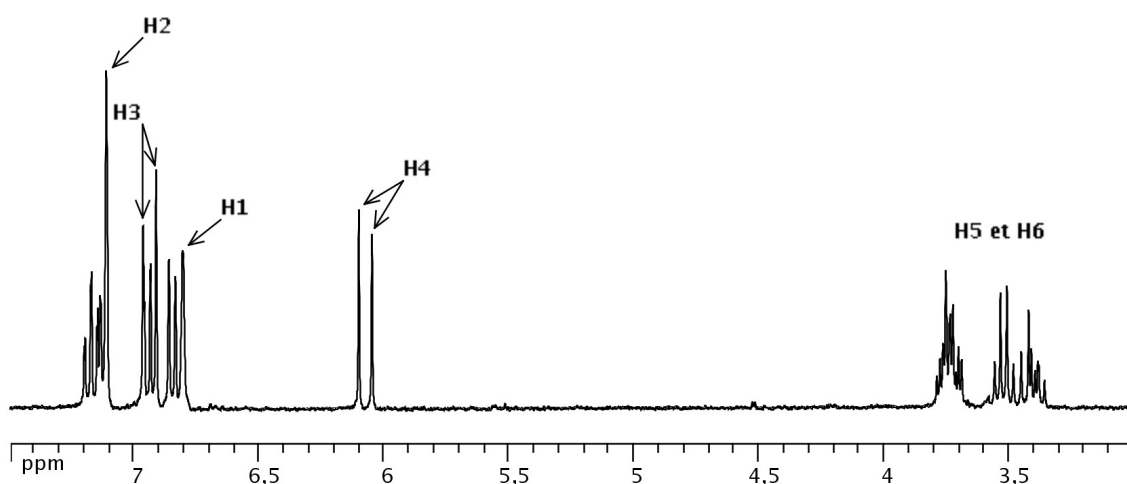


**Figure 11** : Numérotation des protons utilisée pour l'étude par RMN

Nous allons particulièrement nous intéresser aux protons 1 et 2 des thiophènes, 3 et 4 de la



double liaison et 5 et 6 du cycle de l'oxazolidine. Les déplacements chimiques de tous ces protons vont être différents selon l'état dans lequel se trouve le biphotochrome car leur environnement chimique va changer d'une forme à une autre. Les déplacements chimiques des différents méthyles du biphotochrome ne vont pas subir de grandes variations lors des interconversions et ces différences sont moins importantes que dans la région aromatique. Dans la suite de l'étude, nous nous concentrerons sur la région du spectre comprise entre 3 et 9 ppm. Le spectre RMN de l'état **I trans** obtenu à température ambiante est représenté sur la figure 12.

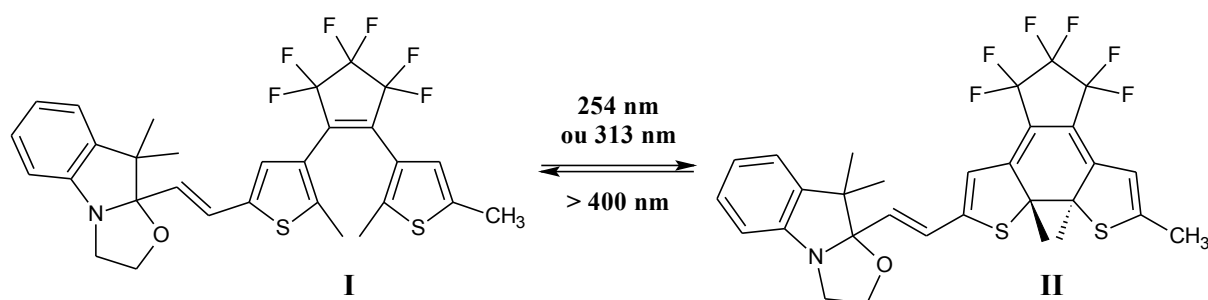


**Figure 12** : Spectre RMN dans l'acétonitrile de l'état **I trans** du biphotochrome à température ambiante ( $C = 5,27 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Lorsque le dithiényléthène est ouvert, les deux protons H1 et H2 des thiophènes sont confondus avec le massif des protons du phényle et ont un déplacement chimique de 6,81 et 7,11 ppm respectivement. Le proton H2 est déblindé par rapport au H1 à cause de l'effet attracteur de la double liaison. Ces deux protons apparaissent sous la forme d'un large singulet consécutif à un couplage très faible avec les méthyles des thiophènes. Les protons H3 et H4 de la double liaison sont couplés entre eux et apparaissent sous forme de doublets à 6,94 et 6,07 ppm respectivement avec une constante de couplage de 15,8 Hz caractéristique d'une double liaison de stéréochimie E. La constante de couplage est un paramètre important qui va nous renseigner sur la stéréochimie de la double liaison. Enfin, les protons H5 et H6 du cycle oxazolidine forme un multiplet complexe à 3,46 et 3,73 ppm. La complexité des signaux observés s'explique par la diastéréotopie des quatre protons du cycle oxazolidine qui sont couplés entre eux.

Sous irradiation à 254 ou 313 nm de l'état **I**, nous observons une coloration fuschia de la solution. Cette coloration est la conséquence de la fermeture du dithiényléthène et résulte de

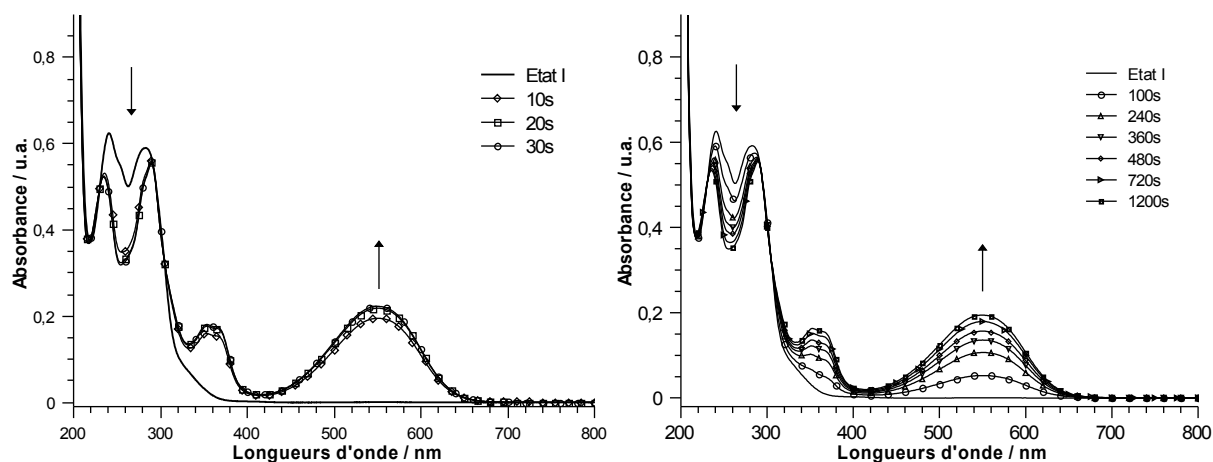
l'augmentation de la conjugaison du photochrome (Figure 13). La molécule est irradiée par petites périodes jusqu'à l'obtention de l'état photostationnaire.



**Figure 13** : Interconversion photoinduite entre les formes **I** et **II** du biphotochrome

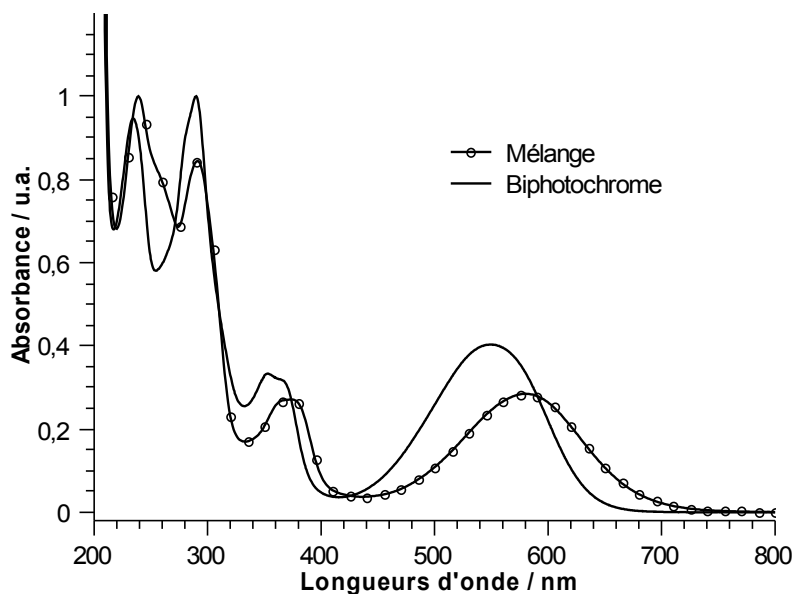
Aucune trace d'ouverture du cycle oxazolidine n'est observée quelque soit la longueur d'onde d'excitation utilisée. Dans ce biphotochrome, l'oxazolidine entre en compétition avec le dithiénylène qui va absorber préférentiellement les photons. Cette compétition est la conséquence d'une superposition des bandes d'absorption des deux photochromes, la fermeture du dithiénylène étant beaucoup plus favorable que l'ouverture de l'oxazolidine qui nécessite des temps d'irradiation très longs comparé au dithiénylène. Ce résultat n'est pas sans rappeler ceux décrits dans le chapitre 1 où nous avons présenté des biphotochromes dont les entités photochromiques entraînent en compétition.

La fermeture photoinduite du dithiénylène de la forme **I** est caractérisée par la diminution des bandes à 240 et 281 nm et l'apparition d'une petite bande à 353 nm et d'une bande large à 549 nm caractéristique de la forme fermée du dithiénylène. La réaction de cycloréversion est effectuée par irradiation dans le visible à des longueurs d'onde supérieures à 400 nm ou bien à l'aide d'un Laser hélium-néon (632,8 nm) entraînant la décoloration de la solution. Si la molécule est irradiée à 313 nm, l'évolution du spectre d'absorption est similaire à celle obtenue à 254 nm (Figure 14).



**Figure 14** : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible de l'état **I** du biphotochrome **A** sous irradiation à 254 nm (à gauche) et 313 nm (à droite)

La figure 15 montre la différence entre le spectre de la forme **II** et le spectre « somme ».



**Figure 15 :** Comparaison des spectres normalisés du mélange avec l'état **II** du biphotochrome

Par comparaison du spectre du mélange avec celui du biphotochrome, nous pouvons en déduire que l'irradiation a entraîné la fermeture du dithiényléthène. Dans le domaine de l'ultraviolet, les longueurs d'onde d'absorption sont les mêmes dans les deux cas. En revanche, un déplacement hypsochrome de 31 nm de la bande d'absorption du dithiényléthène est observé pour le biphotochrome par rapport au mélange des deux photochromes. Cette différence peut s'expliquer par une meilleure délocalisation des électrons sur l'aldéhyde du dithiényléthène **1** par rapport à la double liaison du biphotochrome **A**. Par conséquent, la conjugaison du dithiényléthène fermé avec l'oxazolidine exerce une influence sur les propriétés d'absorption électronique du biphotochrome. Les deux formes **I** et **II** sont stables thermiquement si elles sont conservées à l'abri de la lumière.

D'après les spectres UV-Visible, le pourcentage de conversion de la forme **I** vers l'état **II** a été estimé à 90% pour une irradiation à 254 nm et 78% à 313 nm. À la concentration utilisée en RMN, ce pourcentage de conversion est différent. Pour un même temps d'irradiation de 30 minutes, seulement 60% de la forme **II** est obtenue à 313 nm contre 90% à 254 nm. Cette différence peut s'expliquer par une concentration 200 fois supérieure en RMN et par une surface d'irradiation qui est supérieure dans le cas d'une cellule UV comparée à celle d'un tube RMN. Par conséquent, les conditions d'irradiation étant différentes, il n'est pas surprenant de mesurer des pourcentages de conversion différents.

Le spectre RMN de l'état **II** comparé à celui de l'état initial **I** est représenté sur la figure 16.

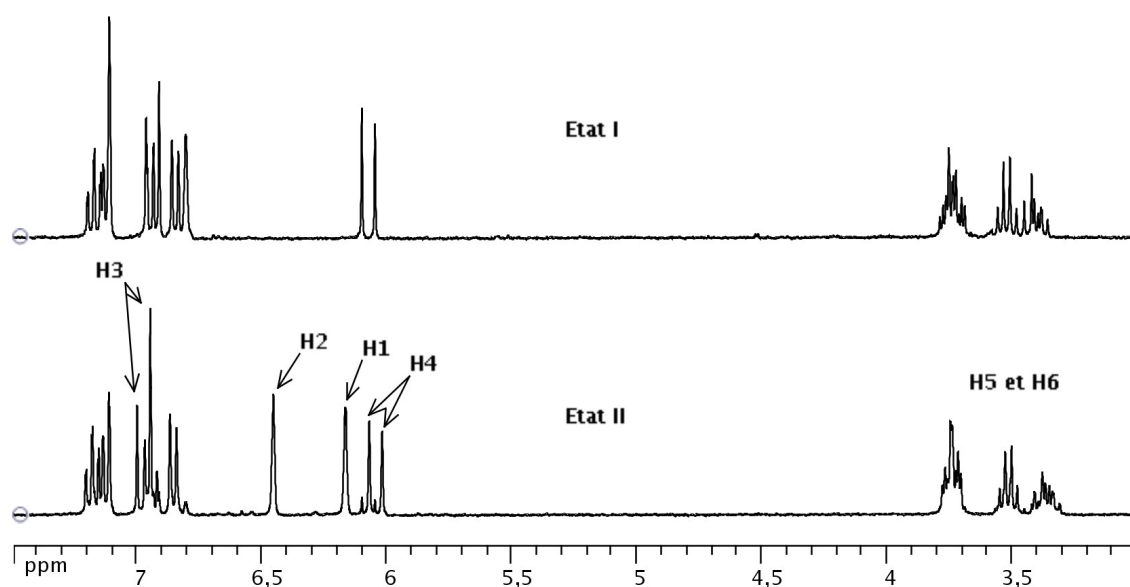
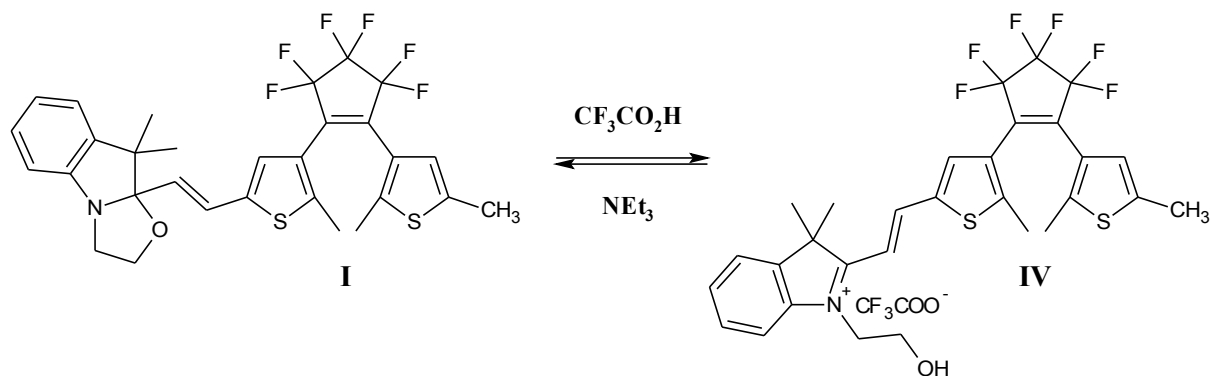


Figure 16 : Spectre RMN dans l'acétonitrile de l'état II (en bas) obtenu après irradiation à 254 nm de l'état initial I (en haut)

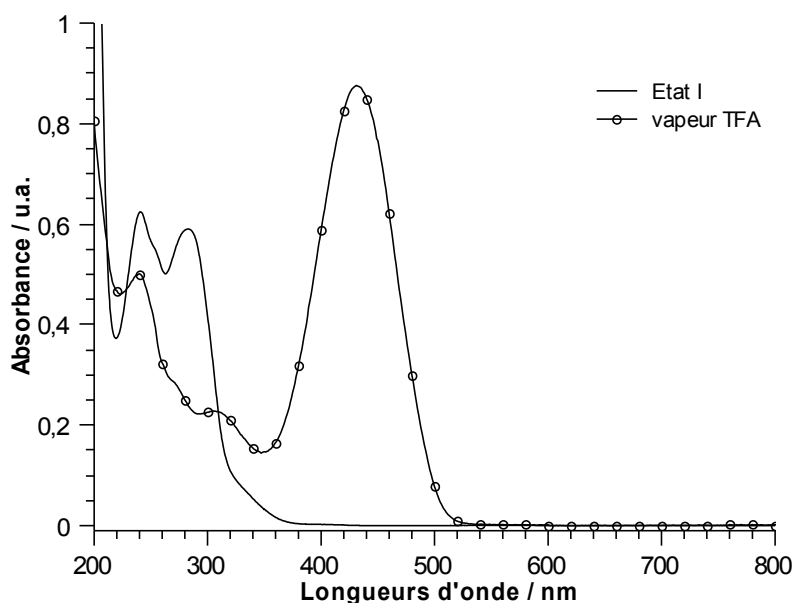
L'oxazolidine étant fermée, il n'y a pas de modification des déplacements chimiques des protons H5 et H6 lors du passage de l'état I à II et ils ne sont pas influencés par la cyclisation du dithiényléthène à cause de l'éloignement avec les thiophènes. Les protons qui vont être directement affectés sont ceux du dithiényléthène : les protons H1 (6,17 ppm) et H2 (6,46) subissent un fort blindage de 0,65 ppm qui sont la conséquence de la modification de la répartition électronique sur le dithiényléthène. Ils apparaissent sous forme d'un large singulet qui ressemble à un quadruplet et qui s'explique par un faible couplage avec les méthyles des thiophènes. Les protons de la double liaison ne sont que très peu affectés par la fermeture du dithiényléthène et ont des déplacements chimiques proches de ceux observés dans la forme I (6,05 et 6,97 ppm). Les constantes de couplages de 15,6 Hz pour H3 et 15,3 Hz pour H4 nous indiquent que la double liaison est trans.

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent l'ouverture de l'oxazolidine équivaut à changer le substituant sur le dithiényléthène. Le cycle de l'oxazolidine ne peut pas être ouvert photochimiquement dans l'acétonitrile si elle est couplée au dithiényléthène et ce, quelque soit la longueur d'onde utilisée. Nous avons montré au début de ce chapitre que le cycle de l'oxazolidine bromée **46** pouvait être ouvert en milieu acide. L'ouverture est donc réalisée par addition de vapeur d'acide trifluoroacétique à partir de l'état I du biphotochrome pour donner la forme IV de couleur jaune (Figure 17).



**Figure 17** : Acidochromisme de la forme **I** du biphotochrome **A**

La fermeture de l'oxazolidine est effectuée par ajout d'une base azotée comme la triéthylamine ou l'ammoniaque. L'interconversion entre ces deux états est quantitative. L'ouverture du cycle s'accompagne de l'apparition d'une bande intense à 431 nm caractéristique de l'oxazolidine ouverte et de la disparition de la bande à 281 nm attribuée à l'oxazolidine fermée (Figure 18). La coloration jaune et le déplacement bathochrome de la bande de l'oxazolidine est la conséquence de l'augmentation de la conjugaison qui s'étend du thiophène jusqu'à l'iminium.



**Figure 18** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **I** après ajout de vapeur d'acide

La forme protonée **IV** est stable thermiquement si elle est conservée dans l'obscurité. Le spectre de la forme **IV** est comparable à celui du mélange équimolaire du dithiényléthène **1** avec l'oxazolidine **46** notamment dans la région où absorbe l'oxazolidine (Figure 19). Pour ce qui est du dithiényléthène, nous observons le même décalage de 10 nm comme c'était le cas pour la forme **I** et la région du spectre dans l'ultraviolet n'est pas superposable.

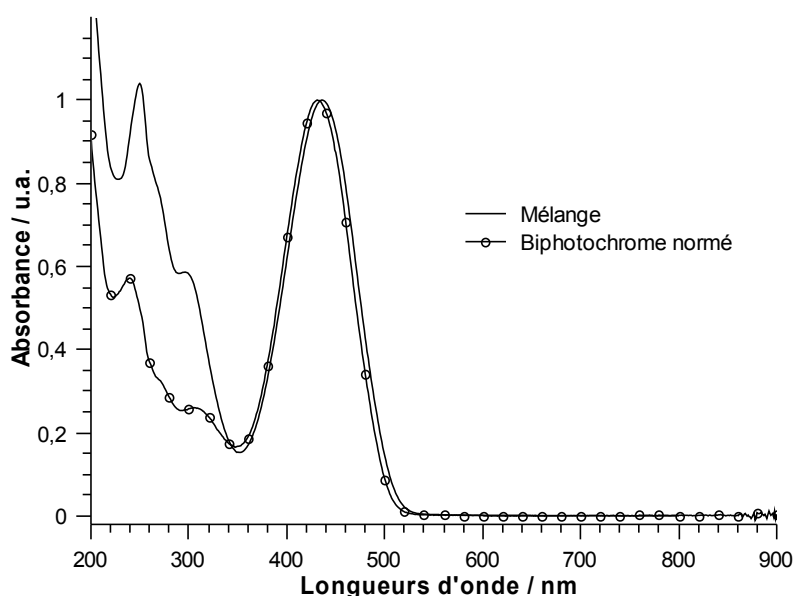


Figure 19 : Comparaison des spectres normalisés du mélange avec l'état **IV** du biphotochrome

L'ouverture du cycle de l'oxazolidine par acidification est quantitative, comme en témoigne le spectre RMN, et seule la forme **IV** est observée (Figure 20).

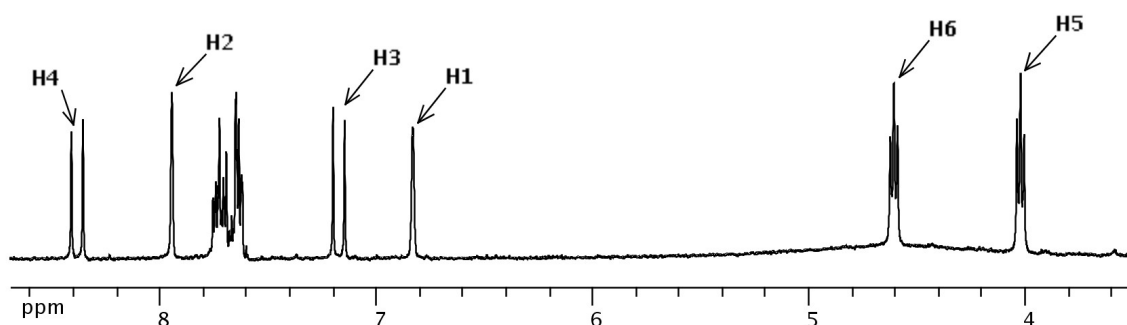


Figure 20 : Spectre RMN dans l'acétonitrile de l'état **IV** après acidification

Cette ouverture provoque un fort changement au niveau des déplacements chimiques des protons « sondes » par rapport à la forme **I**. Les protons H5 et H6 qui étaient diastérotopes dans le cycle oxazolidine de la forme **I** deviennent énantiotopes après ouverture du cycle ce qui se traduit par l'apparition de deux triplets à 4,02 et 4,61 ppm avec une constante de couplage en  $^3J$  de 5,1 Hz. Au niveau du dithiénylène, le proton H1 n'est pas affecté par l'ouverture de l'oxazolidine à cause de l'absence de conjugaison et son déplacement chimique de 6,84 ppm est voisin de celui de la forme **I**. La charge positive sur l'iminium entraîne un fort déblindage des protons de la double liaison et du thiophène directement conjugué avec l'oxazolidine. Le proton H2 apparaît donc sous forme d'un singulet à 7,95 ppm. Les protons de la double liaison H3 et H4 forment des doublets à 7,18 et 8,39 ppm respectivement avec des constantes de couplage de 15,5 Hz caractéristiques d'une double liaison trans.

L'état **III** du biphotochrome peut être obtenu de deux façons : soit par acidochromisme à partir de l'état **II**, soit par transformation photochromique de la forme **IV**. Le passage de la forme **IV** vers la forme **III** est réalisé par irradiation lumineuse à 254 nm ou 313 nm et s'accompagne d'une coloration verte de la solution (Figure 21). La réaction de cycloréversion est effectuée par irradiation avec de la lumière visible de longueurs d'onde supérieures à 500 nm.

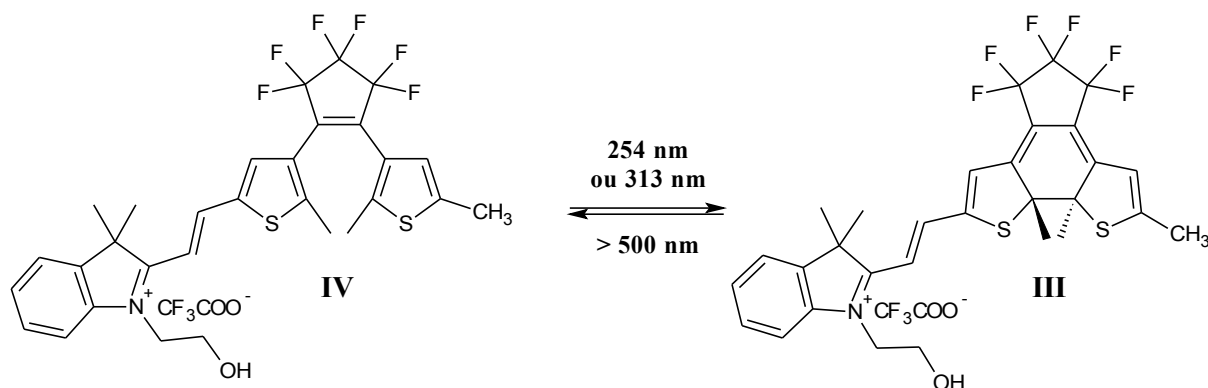


Figure 21 : Photochromisme du biphotochrome A lorsque l'oxazolidine est ouverte

Au niveau du spectre d'absorption UV-Visible, la fermeture du cycle est caractérisée par l'apparition d'une très large bande centrée à 691 nm et le déplacement hypsochrome de 14 nm de la bande de l'oxazolidine (Figure 22).

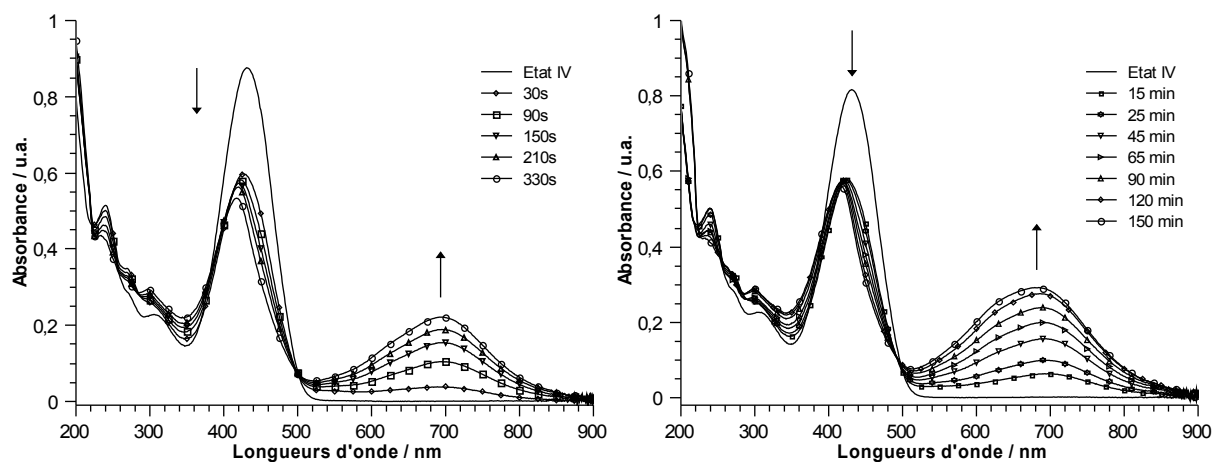
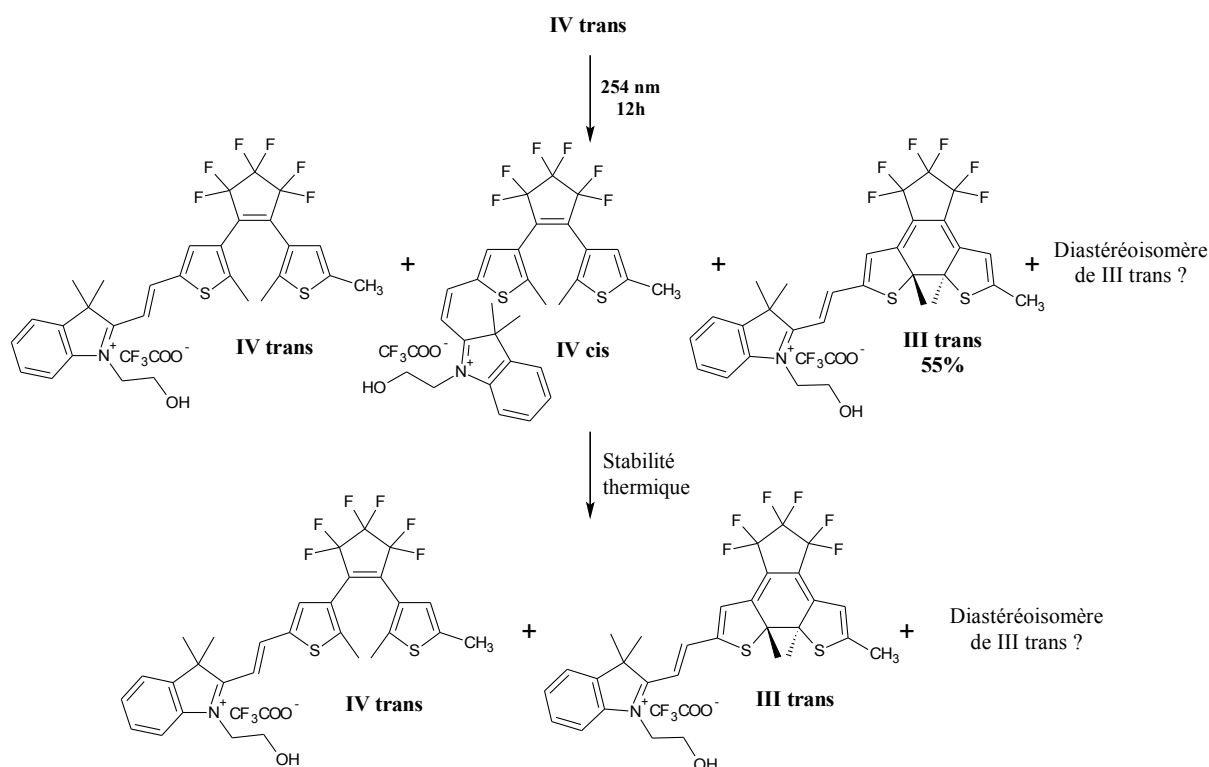


Figure 22 : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible de l'état **IV** du biphotochrome A sous irradiation à 254 nm (à gauche) et 313 nm (à droite)

Par rapport à la forme **II**, la bande d'absorption du dithiényléthène fermé de l'état **III** a subi un déplacement de 142 nm qui est la conséquence de l'étendue de la conjugaison sur l'ensemble du biphotochrome, cet état étant le plus conjugué de tous. À l'état photostationnaire, 65% de la forme **III** est présente en solution après irradiation à 254 nm contre 86% si le biphotochrome est irradié à 313 nm. Quelque soit la longueur de l'irradiation (254 ou 313

nm), nous observons en premier lieu une diminution de 20 % de la bande d'absorption de l'oxazolidine ouverte et une très faible augmentation de la bande du dithiényléthène. Ce comportement peut laisser supposer la formation d'un autre produit ou la dégradation du biphotochrome. L'analyse RMN nous montre qu'il ne s'agit en aucun cas d'un produit de dégradation. Après une irradiation de 20 minutes à 254 nm, 30% d'une espèce dont la signature RMN correspond à l'isomère cis de l'état **IV** (forme **IV cis**) apparaît au détriment de la forme **III**. Si l'irradiation est prolongée par petites périodes, pour atteindre un total de 12h, la conversion de l'état **IV trans** en **III trans** est de 55% et un nouveau composé non identifié se forme (Figure 23). Une analyse par RMN 1D et 2D montre que ce composé est constitué d'une oxazolidine ouverte et d'une double liaison de stéréochimie E ( $^3J = 15,5$  Hz). Ce composé étant en présent faible quantité, il n'a pas pu être déterminé l'état dans lequel se trouve le dithiényléthène (ouvert ou fermé) mais cette forme pourrait correspondre à un diastéréoisomère de l'état **III trans**. Au cours du temps, l'état **IV cis** disparaît thermiquement en faveur de la forme **IV trans**. Ce résultat confirme la possibilité d'une isomérisation cis/trans de la double liaison au sein de notre biphotochrome lorsque l'oxazolidine est ouverte.

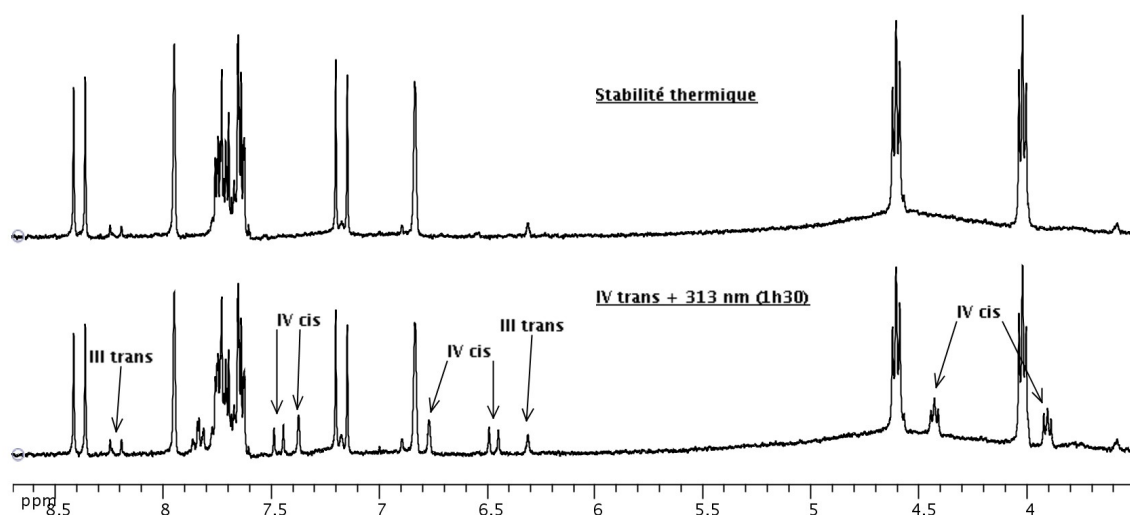


**Figure 23** : Produits observés par RMN après l'irradiation prolongée à 254 nm de la forme **IV trans**

Lorsque l'état **IV trans** est irradié à 313 nm, seule 30% de forme **III trans** est obtenue et la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène est moins efficace. L'isomérisation de la double liaison de l'état **IV trans** est également observée. La forme **IV cis** n'est pas stable



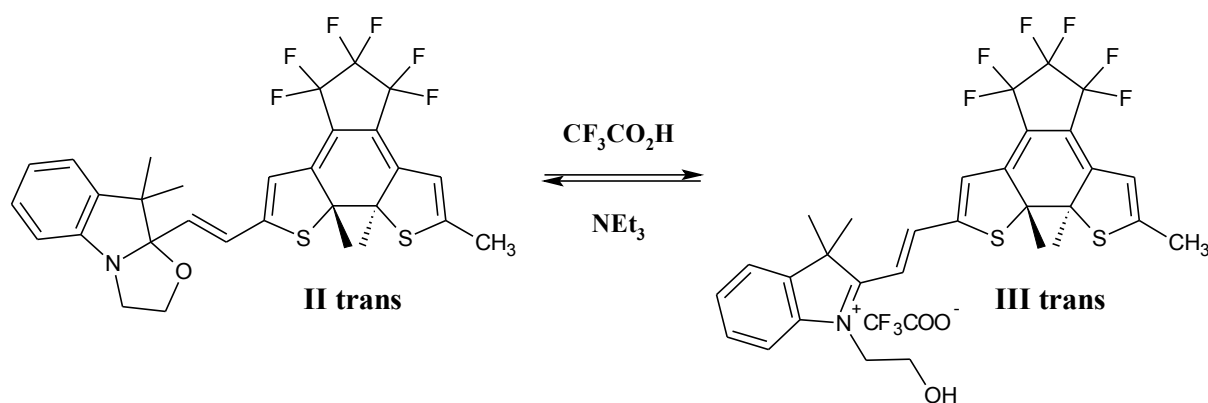
thermiquement et elle disparaît en faveur de la forme **IV trans** (Figure 24).



**Figure 24** : Spectre RMN de l'état **IV trans** après 1h30 d'irradiation à 313 nm (en bas) et stabilité thermique quelques heures après l'irradiation (en haut)

En étudiant le biphotochrome par spectroscopie d'absorption électronique, la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène, lorsque l'oxazolidine est ouverte, est plus efficace en irradiant à 313 nm qu'à 254 nm. L'étude par RMN montre le contraire : cette différence s'explique par une concentration 200 fois plus élevée par rapport à l'étude UV-Visible ( $5,27 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en RMN contre  $2,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  en UV) et par des conditions d'irradiation différentes.

La forme **III trans** est aussi accessible à partir de la forme **II trans** par ajout de vapeur d'acide, l'ouverture du cycle de l'oxazolidine étant quantitative (Figure 25). Comme c'est le cas pour l'état **I trans**, l'irradiation à 254 nm de l'état **II trans** ne permet pas d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine.

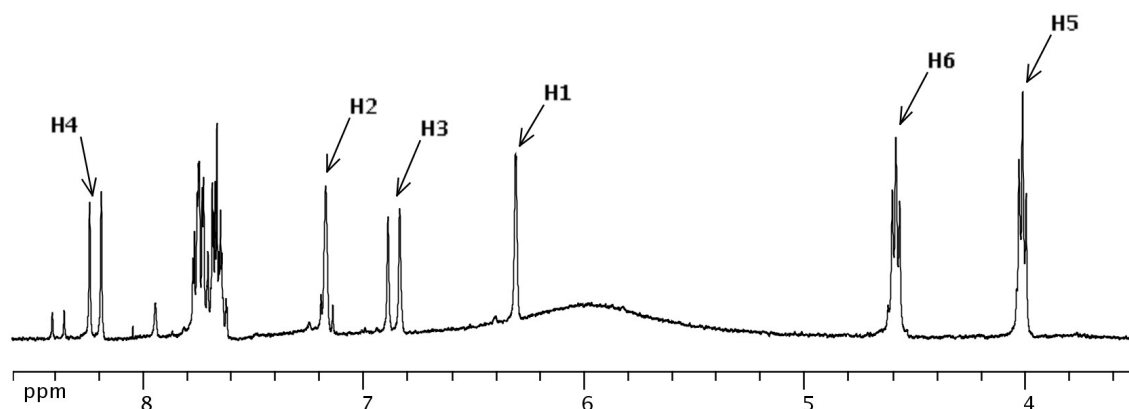


**Figure 25** : Acidochromisme de la forme **II trans** du biphotochrome A

Les variations du spectre d'absorption sont similaires à celles observées dans le cas de la fermeture photochimique du dithiényléthène de l'état **IV trans** avec comme seule différence

une absorbance supérieure pour la bande à 691 nm due à l'ouverture du cycle qui est quantitative et à l'absence d'isomérisation cis/trans lors de l'ajout d'acide, cette isomérisation étant photoinduite.

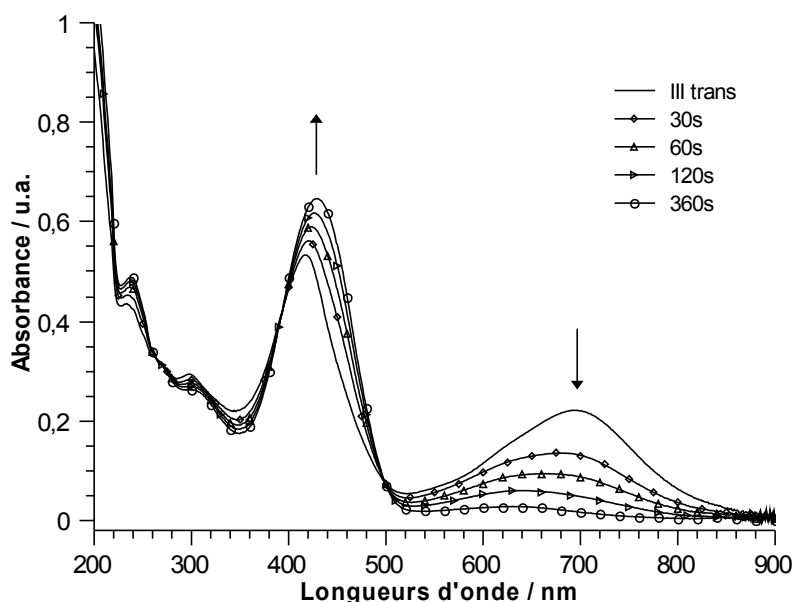
En RMN, l'ajout de vapeur d'acide trifluoroacétique à un mélange contenant 90% d'état **II trans** (issu de l'irradiation à 254 nm de **I trans**) et 10% d'état **I trans** conduit à la formation de 90% de **III trans** et 10% de **IV trans**. Le spectre RMN du mélange est représenté sur la figure 26.



**Figure 26** : Spectre RMN de l'état **III trans** obtenu après acidification de l'état **II trans**

L'ouverture du cycle de l'oxazolidine provoque un fort déblindage de tous nos protons « sondes ». Les protons énantiotopes H5 et H6 apparaissent sous forme de triplets avec une constante de couplage en  $^3J$  de 5 Hz. Les deux protons du dithiénylène forment des singlets à 6,31 ppm pour H1 et 7,17 ppm pour H2 qui est plus fortement déblindé à cause de sa proximité avec l'iminium. De la même façon, les protons de la double liaison apparaissent sous forme de doublets à 6,87 (H3) et 8,22 ppm (H4) avec une constante de couplage vicinal en  $^3J$  de 15,8 et 15,5 Hz respectivement caractéristique d'une double liaison trans.

La réouverture du dithiénylène par irradiation avec de la lumière visible ne donne pas un spectre d'absorption superposable à celui de l'état **IV trans**. En effet, l'absorbance de la bande de l'oxazolidine ouverte est inférieure de 25% à celle attendue (Figure 27).



**Figure 27** : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible de l'état **III trans** du biphotochrome **A** sous irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 565 nm

Ce résultat s'explique par la formation de l'état **IV cis** issu de l'irradiation dans le visible de la forme **IV trans** dont la double liaison s'isomérisé photochimiquement. Par conséquent, il est difficile de s'arrêter à l'état **IV trans** sans former du **IV cis** par irradiation dans le visible de la forme **III trans**.

La fermeture de l'oxazolidine des états **III trans** et **IV trans** est effectuée par l'ajout d'une base azotée tel que la triéthylamine ou l'ammoniaque. En RMN, l'utilisation de triéthylamine n'est pas forcément judicieux à cause de l'intensité de ces signaux qui cache les pics du biphotochrome. Pour s'affranchir de ce problème nous avons aussi utilisé de la soude deutérée.

Ces premiers résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-Visible et RMN ont permis de valider l'existence des quatre états trans du biphotochrome. L'étude par RMN a mis en évidence la possibilité d'une isomérisation cis/trans photoinduite de la double liaison lorsque l'oxazolidine est ouverte. Dans l'ensemble, les résultats obtenus avec ces deux techniques de caractérisation sont en accord hormis certains pourcentages de conversion qui sont différents. Cependant, une espèce n'a pas pu être identifiée lors de l'irradiation à 254 nm de la forme **IV trans**. Finalement, en faisant varier les stimuli chimiques et photochimiques, il est possible d'accéder, au sein d'une même molécule, à quatre états différents qui ont des propriétés d'optique linéaire différentes. Plusieurs cycles peuvent être réalisés dans le sens horaire ou anti-horaire. La figure 28 récapitule les conditions d'interconversions entre les quatre états du

## biphotochrome A.

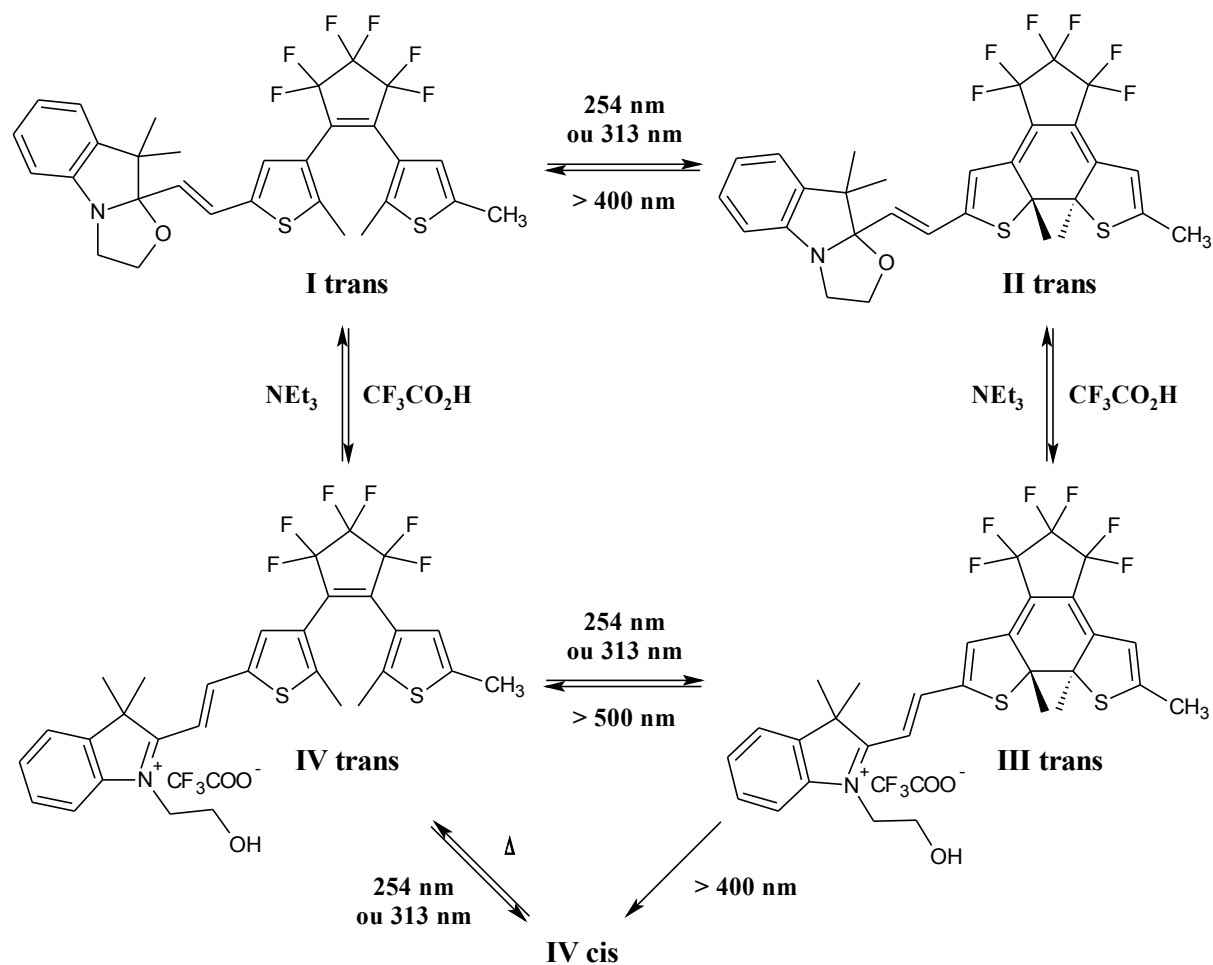


Figure 28 : Interconversions possibles entre les quatre états du biphotochrome A dans l'acétonitrile à température ambiante

Les spectres d'absorption UV-Visible et les couleurs associées aux quatre états trans sont représentés sur la figure 29.

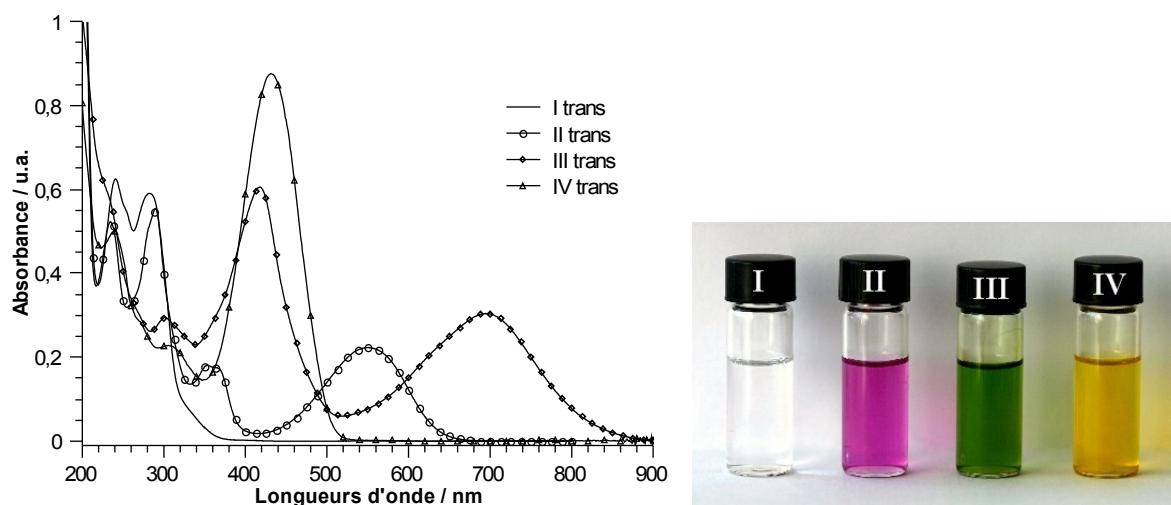


Figure 29 : Spectres d'absorption UV-Visible des quatre états trans du biphotochrome (à gauche) et couleurs associées (à droite)

Cette première étude montre l'intérêt de relier de façon covalente les deux photochromes. Dans l'ensemble, les spectres d'absorption des différents états du biphotochrome ne sont pas superposables à ceux obtenus dans le cas d'un mélange équimolaire des deux photochromes. De plus, l'oxazolidine prise séparément peut être ouverte dans l'acétonitrile sous irradiation à 254 nm ce qui n'est pas possible lorsqu'elle est associée au dithiényléthène à cause de la superposition des bandes d'absorption des deux photochromes. Les propriétés d'absorption électronique des quatre états trans du biphotochrome A sont résumées dans le tableau 2.

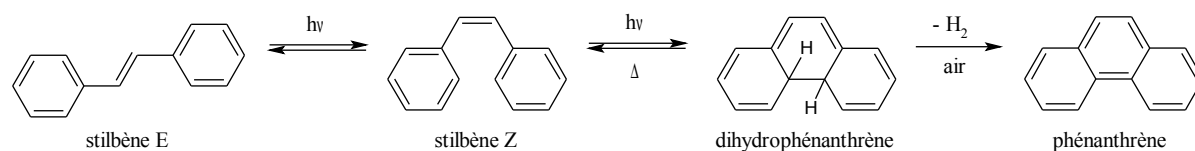
État du biphotochrome	$\lambda_{\text{max}}$ d'absorption (nm)	Coefficient d'extinction molaire ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ )
<b>I trans</b>	240	24700
	281	25900
<b>II trans</b>	549	10400
<b>III trans</b>	417	30700
	695	15400
<b>IV trans</b>	431	39900

**Tableau 2 :** Récapitulatif des propriétés d'absorption électronique dans l'acétonitrile des quatre états trans du biphotochrome A

Comme nous avons vu qu'il était possible d'isomériser photochimiquement la double liaison, nous allons étudier les conditions d'irradiations et de température permettant l'obtention des formes cis du biphotochrome.

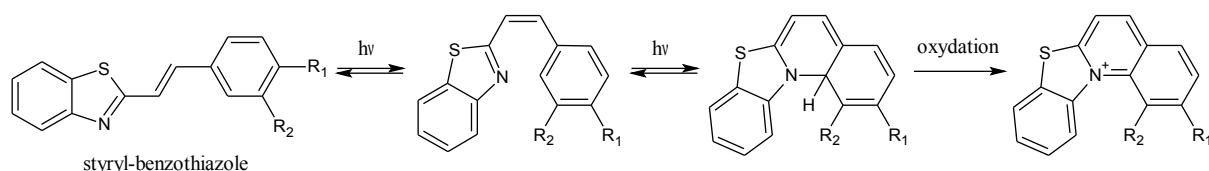
### 1.2.3. L'isomérisation de la double liaison

Lorsque l'oxazolidine est ouverte, la structure de la molécule fait apparaître un motif de type hétérostilbène. D'une façon générale, les stilbènes<sup>3</sup> mettent en jeu une isomérisation cis/trans de leur double liaison lorsqu'ils sont soumis à une irradiation lumineuse. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, en présence d'oxygène et selon les substituants qu'il porte, le stilbène peut subir une photo-oxydation irréversible conduisant à un phénanthrène (Figure 30).



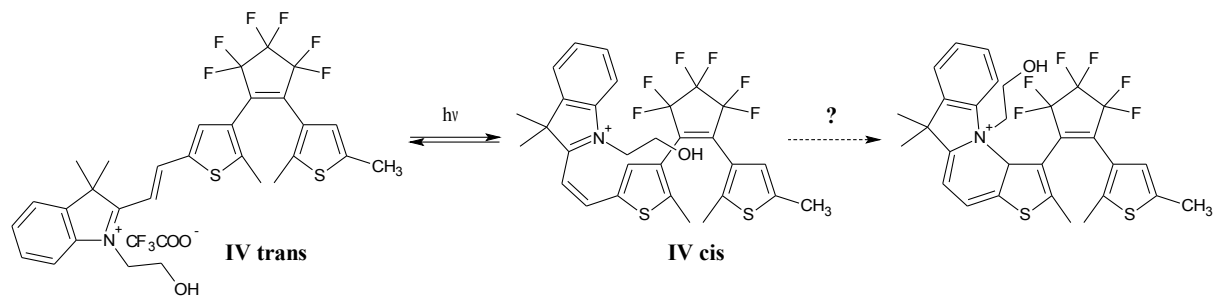
**Figure 30** : Isomérisation et photo-oxydation des stilbènes

Cette réaction d'élimination a lieu uniquement en présence d'oxygène si les positions 2 et 6 du phényle sont substituées par des hydrogènes. Si les hydrogènes sont remplacés par des méthyles aucune photo-oxydation n'est observée<sup>1</sup>. Dans nos biphotochromes, nous ne devrions pas observer de réactions d'oxydation car l'hétérostilbène ne possède pas d'hydrogènes susceptibles d'être éliminés. Comme exemple d'isomérisation des hétérostilbènes, nous pouvons citer les molécules à base de benzothiazoles développées par Fedorova et coll.<sup>4</sup> en 2008 (Figure 31).



**Figure 31** : Molécule de type hétérostilbène étudiée par Fedorova et coll.

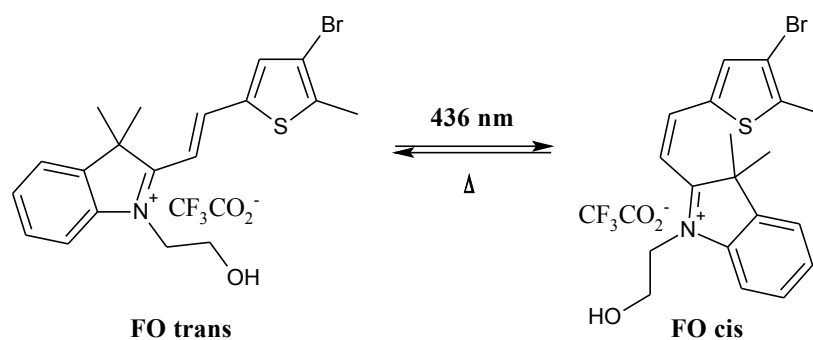
L'irradiation à 365 nm du styryl-benzothiazole conduit à l'isomérisation de la double liaison suivie d'une cyclisation et d'une oxydation si le milieu contient de l'oxygène. À partir de cet exemple nous pouvons nous demander si une réaction d'électrocyclisation, mettant en jeu un thiophène et l'ammonium, est possible au sein de nos biphotochromes lorsque l'oxazolidine est ouverte. Si la réaction a lieu, elle ne peut se faire qu'à partir de l'état **IV trans** c'est-à-dire lorsque le dithiényléthène est ouvert (Figure 32).



**Figure 32** : Réaction d'électrocyclisation envisageable à partir de l'état **IV cis**

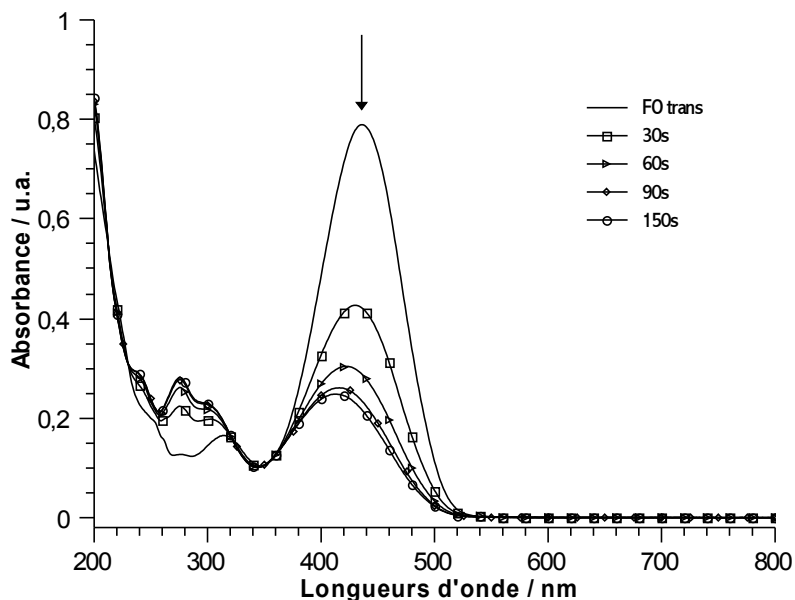
La réaction d'électrocyclisation est très improbable à cause de la forte gêne stérique entre le phényle et le cycle perfluoré. Avant d'étudier l'isomérisation de la double liaison du biphotochrome, nous allons nous intéresser à l'oxazolidine **46**. L'isomérisation n'est possible qu'à partir de la forme ouverte que nous obtenons par ajout de vapeur d'acide.

L'interconversion entre la forme trans et la forme cis est réalisée à température ambiante par irradiation à 436 nm c'est-à-dire en excitant dans la bande de l'oxazolidine (Figure 33).



**Figure 33** : Isomérisation cis/trans de la double liaison de l'oxazolidine **46** par irradiation à 436 nm

Cette isomérisation s'accompagne de la quasi décoloration de la solution jaune de départ et se caractérise, sur le spectre d'absorption UV-Visible, par une très forte diminution de la bande centrée à 436 nm et l'apparition d'une bande à 275 nm (Figure 34).



**Figure 34** : Évolution du spectre d'absorption de la forme ouverte trans de l'oxazolidine **46** sous irradiation à 436 nm et à température ambiante ( $C = 3,01 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Cette variation spectrale est en accord avec celle généralement rencontrée au cours de la photoisomérisation cis/trans des stilbènes<sup>5</sup>.

La forme **IV cis** est obtenue à température ambiante par irradiation à 436 nm de la forme **IV trans** (Figure 35).

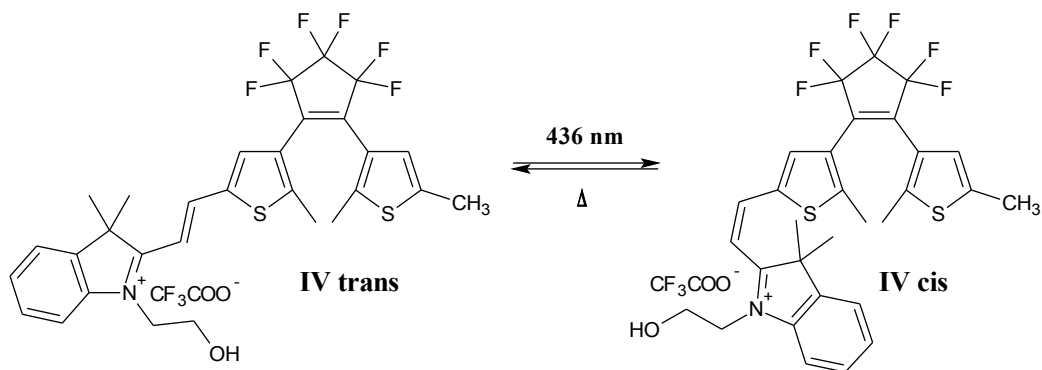


Figure 35 : Isomérisation cis/trans de la double liaison de l'état **IV trans** par irradiation à 436 nm

Comme pour l'oxazolidine **46**, l'isomérisation de la double liaison s'accompagne d'une décoloration de la solution qui devient jaune très pâle et d'une forte diminution de la bande d'absorption intense de l'oxazolidine centrée à 431 nm (Figure 36) et d'une augmentation de la bande du dithiényléthène à 240 nm.

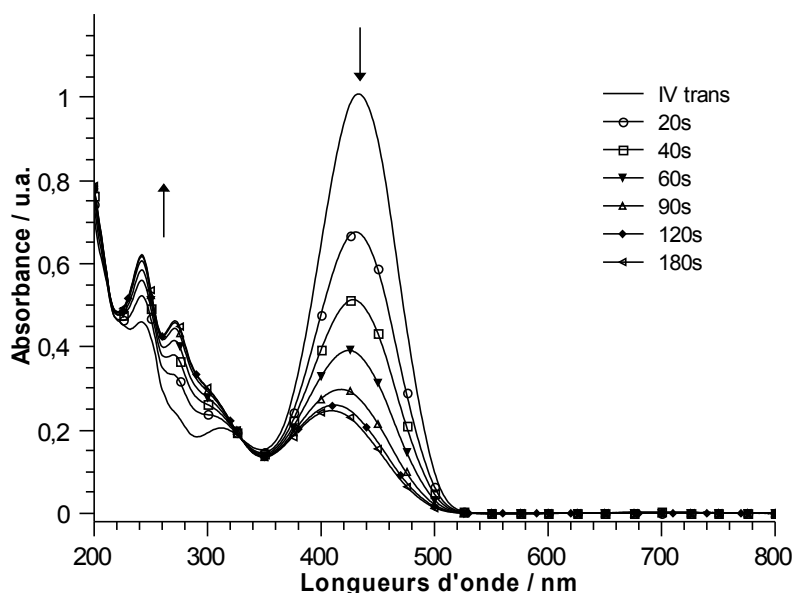
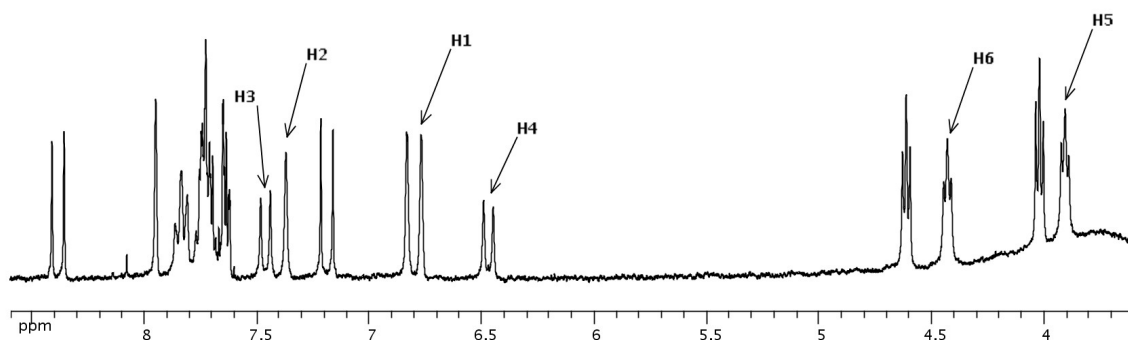


Figure 36 : Évolution du spectre d'absorption de la forme **IV trans** sous irradiation à 436 nm et à température ambiante ( $C = 2,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

La formation de la forme **IV cis**, dont le pourcentage de conversion n'a pas pu être déterminé, conduit à un déplacement hypsochrome de 23 nm de la bande d'absorption de l'oxazolidine et à l'apparition d'une bande à 269 nm.

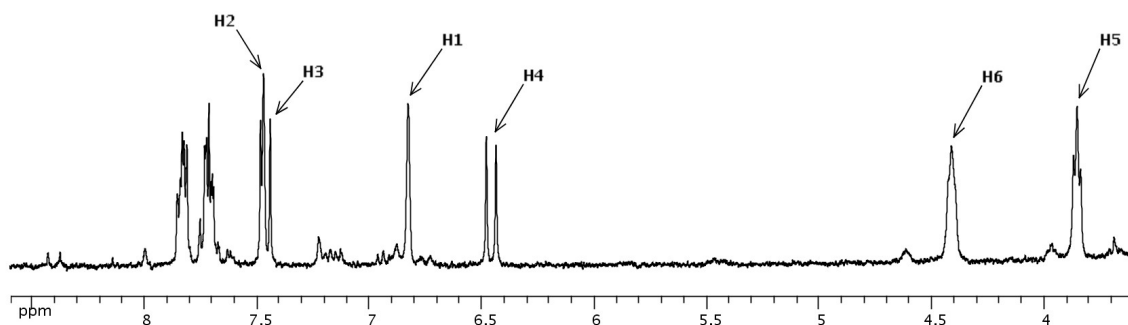
L'isomérisation de la double liaison est confirmée par l'étude RMN. Sous irradiation à des longueurs d'onde supérieures à 352 nm et à température ambiante, nous observons, après seulement deux minutes, la formation d'un mélange composé de 55% de forme **IV cis** et 45 % de **IV trans** (Figure 37). En prolongeant l'irradiation, les quantités de ces deux composés oscillent autour de 50 %, le maximum ne dépassant jamais 55%.





**Figure 37** : Spectre RMN obtenu par irradiation dans le visible ( $\lambda > 352$  nm) de l'état **IV trans** à température ambiante

Le passage à la forme **IV cis** donne les mêmes types de signaux RMN que ceux de la forme **IV trans** avec comme différence un blindage des protons. Les protons H5 et H6 apparaissent sous forme de triplets à 3,85 et 4,41 ppm avec une constante de couplage en  $^3J$  de 4,8 Hz. Les protons du dithiényléthène suivent la même tendance que ceux de l'état **IV trans** : le proton H2 est plus fortement déblindé (7,38 ppm) que le H1 (6,77 ppm) à cause de la conjugaison du thiophène avec l'iminium. Les protons qui sont plus particulièrement intéressants sont ceux de la double liaison qui forment des doublets à 6,45 ppm pour H4 et 7,47 ppm pour H3. Leurs constantes de couplage vicinal en  $^3J$  sont de 12,8 Hz ce qui correspond à la limite supérieure d'une double liaison cis. Comme nous l'avons vu précédemment, l'état **IV cis** n'est pas stable thermiquement et il disparaît progressivement en faveur de la forme **IV trans**. Pour augmenter la quantité de forme **IV cis**, il est nécessaire d'irradier la solution à basse température. Nous avons fait l'étude à 228 K c'est-à-dire à la limite du point de fusion de l'acétonitrile deutéré. Dans ces conditions, 91% de la forme **IV cis** peut être accumulée (Figure 38).



**Figure 38** : Spectre RMN obtenu par irradiation dans le visible à 228 K de la forme **IV trans**

Par rapport au spectre de la figure 37, les protons H1 et H2 du dithiényléthène sont légèrement déblindés. Ces résultats diffèrent de ceux obtenus au cours de l'étude UV-Visible où la formation de l'état **IV cis** se faisait à température ambiante avec un pourcentage de

conversion élevé. En effet, la bande d'absorption à 431 nm de l'oxazolidine diminuait d'au moins 75% lors de l'irradiation.

Lors de l'étude UV-Visible, nous n'avons pas pu observer la formation de l'état **III cis** à partir de l'état **III trans** car l'isomérisation ne semble pas favorable. Sous irradiation à 405 nm et à température ambiante d'une solution contenant 86% de l'état **III trans** et 14% de **IV trans**, nous observons la diminution progressive de la forme **III trans** en faveur de **IV trans** qui s'isomérisé pour donner du **IV cis**. Après 1h30 d'irradiation aucune trace de la forme **III cis** n'est observée à température ambiante et la solution contient un mélange de **IV trans**, **III trans** et **IV cis**, ces deux derniers étant majoritaires (Figure 39).

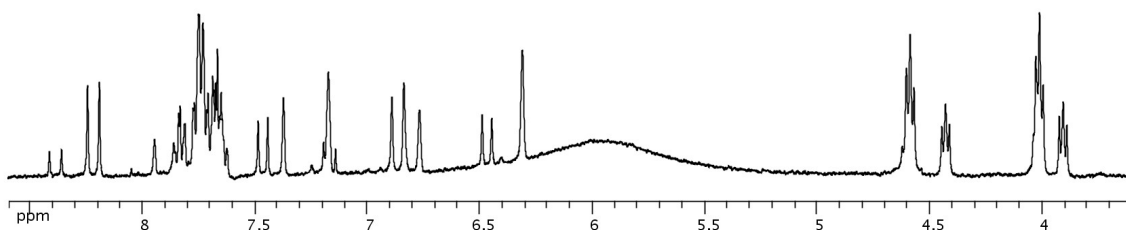


Figure 39 : Spectre RMN obtenu après irradiation à 405 nm de l'état **III trans**

Quelques heures après la fin de l'irradiation, l'état **IV cis** qui n'est pas stable thermiquement disparaît en faveur de l'état **IV trans** et la quantité de **III trans** ne change pas.

A priori, l'état **III cis** peut être obtenu par cyclisation du dithiényléthène de la forme **IV cis**. L'irradiation à 313 nm et à 228 K d'une solution contenant 90% de **IV cis** et 10% de **IV trans** conduit à un mélange de quatre produits dont les proportions sont les suivantes : 41,5% de **IV cis**, 45% de **IV trans**, 5% de **III trans** et 8,5% d'un produit non identifié **Y** dont la constante de couplage en  $^3J$  des protons de la double liaison est de 12,8 Hz (Figure 40).

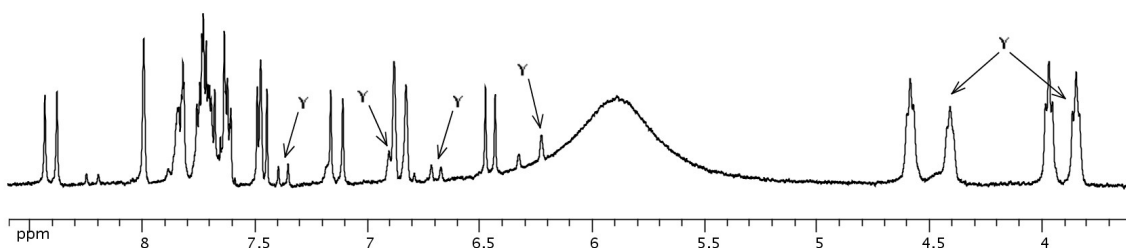
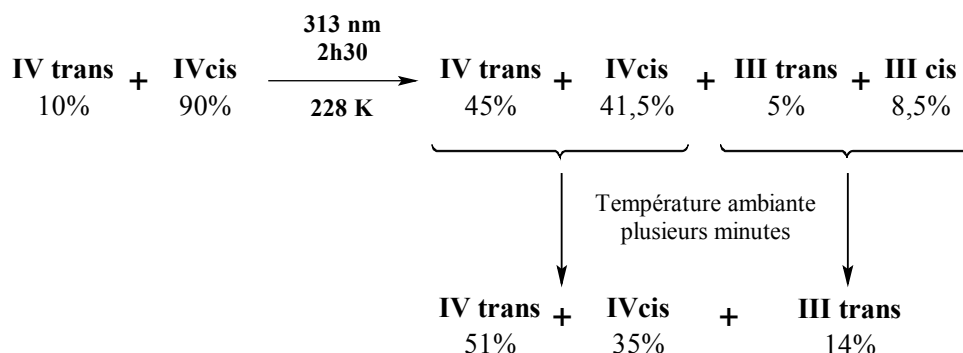


Figure 40 : Mélange obtenu à 228 K après irradiation à 313 nm de la forme **IV cis**

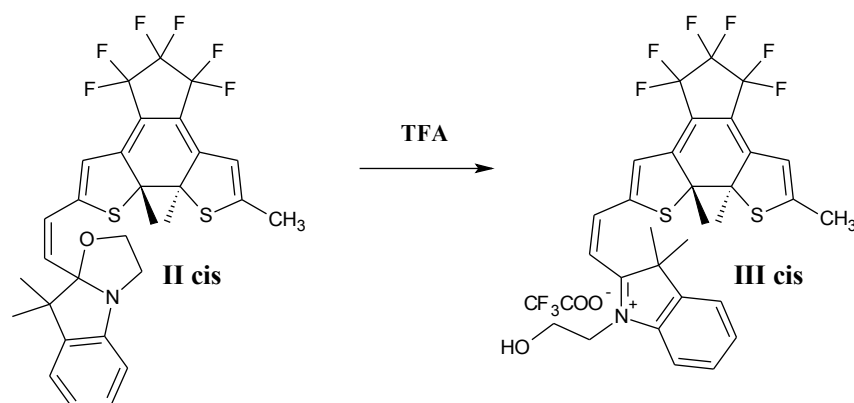
Si la solution est placée à température ambiante pendant plusieurs minutes, le mélange évolue et seul trois produits sont présents : 35% de **IV cis**, 51% de **IV trans** et 14% de **III trans**. En regardant ces résultats de plus près nous constatons qu'une petite quantité de forme **IV cis** s'est isomérisée en **IV trans** et les proportions d'état **IV** (cis et trans) sont les mêmes qu'à basse température soit environ 86%. Le produit non identifié **Y** a disparu en faveur de l'état

**III trans** ce qui laisse penser que **Y** est la forme **III cis**. Après une nuit à température ambiante la solution évolue thermiquement pour donner un mélange de **IV trans** (87%) et de **III trans** (13%). Par conséquent, l'irradiation à 313 nm et à 228 K de la forme **IV cis** permet de former une petite quantité d'état **III cis**. Tous ces résultats sont récapitulés sur la figure 41.



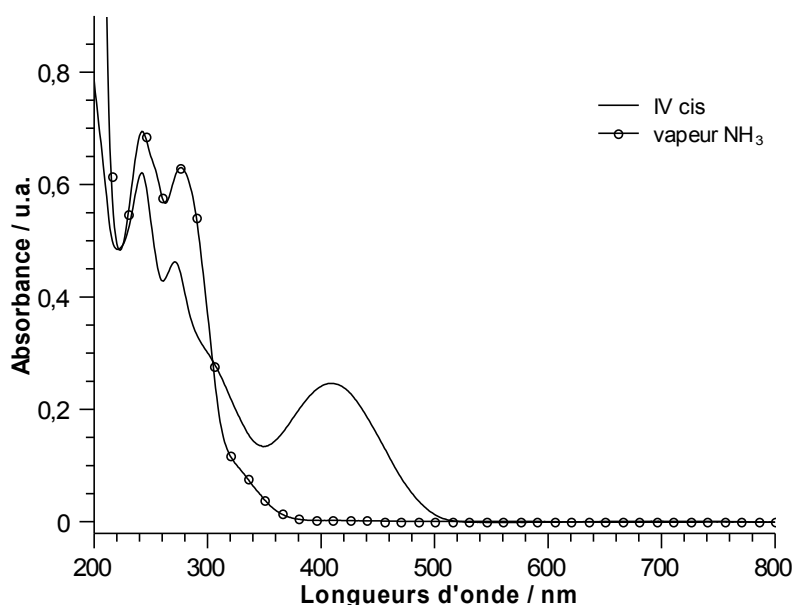
**Figure 41** : Récapitulatif des espèces obtenues après irradiation à 313 nm et à 228 K de l'état **IV cis** dans l'acétonitrile deutéré

Nous pouvons envisager d'accéder à l'état **III cis** de façon indirecte par ouverture acidoinduite de la forme **II cis** (Figure 42).



**Figure 42** : Formation acidoinduite de l'état **III cis** à partir de l'état **II cis**

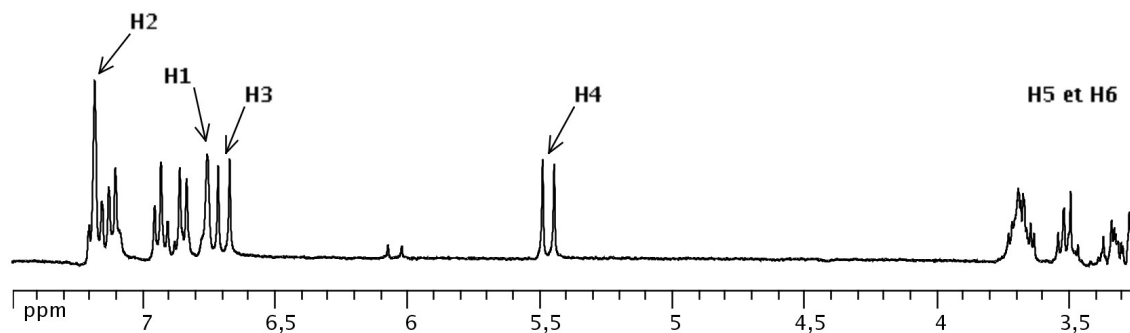
L'isomérisation photoinduite de la double liaison n'étant possible qu'à partir d'une oxazolidine ouverte, la forme **II cis** n'est pas accessible via l'état **II trans** mais par irradiation dans l'ultraviolet de **I cis**. La forme **I cis** incolore est obtenue à partir de l'état **IV cis** faiblement jaune par ajout de vapeur d'une base azotée telle que l'ammoniaque. L'interconversion entre les formes **IV trans** et **IV cis** n'étant pas quantitative, une petite quantité de forme **I trans** doit être en mélange avec la forme **I cis** (Figure 43).



**Figure 43** : Évolution du spectre d'absorption de la forme **IV cis** après ajout de vapeur d'ammoniaque à température ambiante

La fermeture de l'oxazolidine est associée à la disparition de la bande d'absorption à 408 nm et à l'augmentation des bandes caractéristiques du dithiényléthène ouvert à 240 nm et de l'oxazolidine fermée à 274 nm. En comparant le spectre d'absorption UV-Visible de l'état **I cis** par rapport à celui de la forme **I trans** et en supposant que la forme **I cis** est très majoritaire, nous observons un léger déplacement hypsochrome de 7 nm de la bande de l'oxazolidine alors que celle du dithiényléthène reste inchangée. Par conséquent, le dithiényléthène n'est pas affecté par l'isomère cis de la double liaison.

Lors de l'étude RMN, la forme **I cis** est obtenue par fermeture de l'oxazolidine avec de la triéthylamine à 228 K ou, pour éviter que les signaux de la base azotée cachent ceux du biphotochrome, de la soude deutérée (Figure 44). Dans le cas où nous utilisons de la soude, la température est fixée à 253 K pour empêcher la prise en masse de la solution.

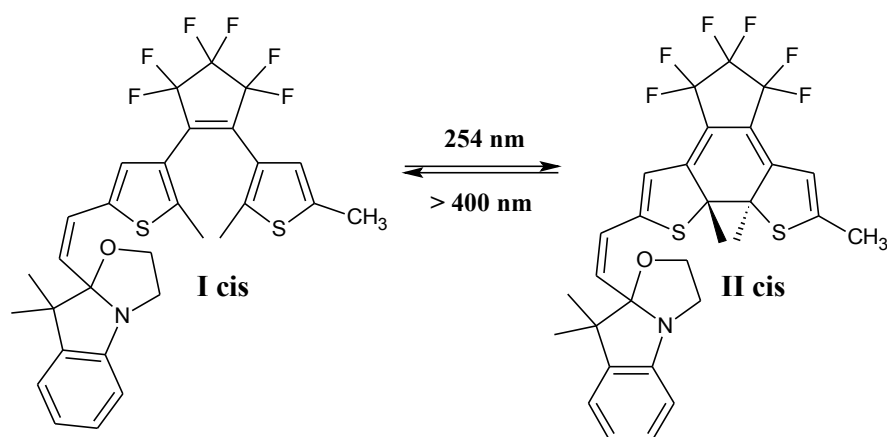


**Figure 44** : Spectre RMN obtenu à 228 K après ajout de base à l'état **IV cis**

Comparés à la forme **I trans**, les protons sondes de la forme **I cis** subissent un blindage

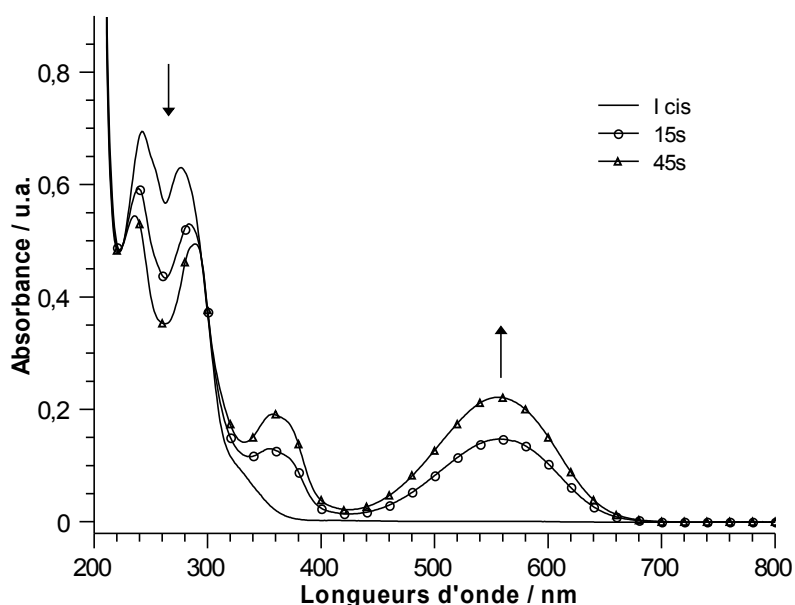
excepté pour H2. Les protons H5 et H6 ont des déplacements chimiques identiques à ceux de la forme trans. Les protons H3 et H4 de la double liaison apparaissent sous forme de doublets (6,70 et 5,47 ppm respectivement) avec une constante de couplage en  $^3J$  de 13,2 Hz qui est plus élevée que celle observée pour les autres états cis. Cette constante de couplage peut sembler élevée, bien que dans la limite supérieure de celles observées pour les doubles liaisons cis<sup>6</sup>, mais la stéréochimie Z de la double liaison a été confirmée par RMN 2D en utilisant la méthode NOESY : un couplage dipolaire entre les deux protons H3 et H4 est observé sur le spectre ce qui ne laisse aucun doute sur le caractère cis de la double liaison. Dans le cas du dithiényléthène, le proton H1 n'est pas influencé par l'oxazolidine et sort sous forme d'un singulet à 6,76 ppm. En revanche, le proton H2 subit un léger déblindage de 0,1 ppm par rapport à celui de la forme trans (7,19 ppm contre 7,11 pour **I trans**). La forme **I cis** est stable thermiquement.

Sous irradiation à 254 nm et à température ambiante de la forme incolore **I cis**, nous obtenons l'état **II cis** de couleur fuschia (Figure 45).



**Figure 45 :** Interconversion photoinduite entre les formes **I cis** et **II cis**

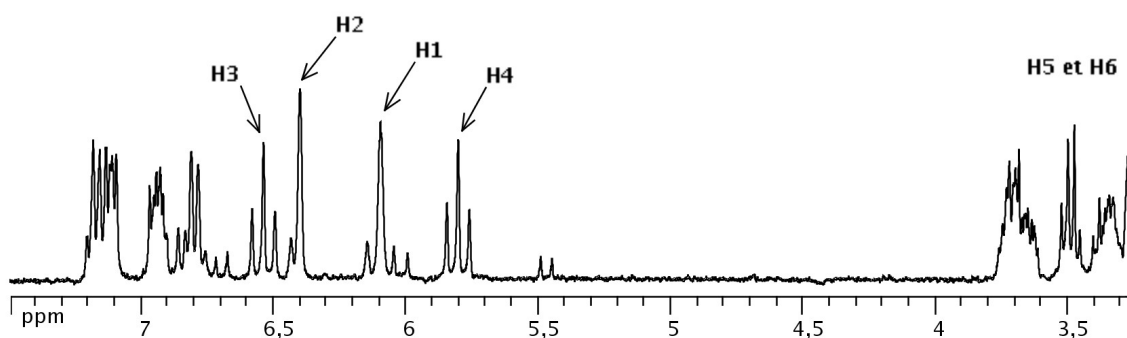
Comme c'est le cas pour le photochromisme de la forme **I trans**, la fermeture du dithiényléthène entraîne l'apparition d'une large bande d'absorption dans le visible centrée à 554 nm et d'une petite bande à 355 nm (Figure 46) qui découlent de l'augmentation de la conjugaison du dithiényléthène.



**Figure 46** : Évolution du spectre d'absorption de la forme **I cis** sous irradiation à 254 nm et à température ambiante

La variation du spectre est semblable à celle observée dans le cas de la formation de l'état **II trans** avec comme seule différence une diminution plus importante de la bande de l'oxazolidine à 287 nm. Ainsi, la forme cis de l'oxazolidine est affectée par la fermeture du dithiényléthène et par la conjugaison qui en résulte contrairement à la forme trans dans laquelle la réaction d'électrocyclisation n'a que peu d'effet sur la bande de l'oxazolidine.

L'étude RMN montre la présence de deux formes **II cis**, qui ont des déplacements chimiques très proches, après irradiation de l'état **I cis** à 254 nm et à température ambiante. Une conversion de 90% de la forme **I cis** en **II cis** est obtenue après trente minutes d'irradiation (Figure 47).

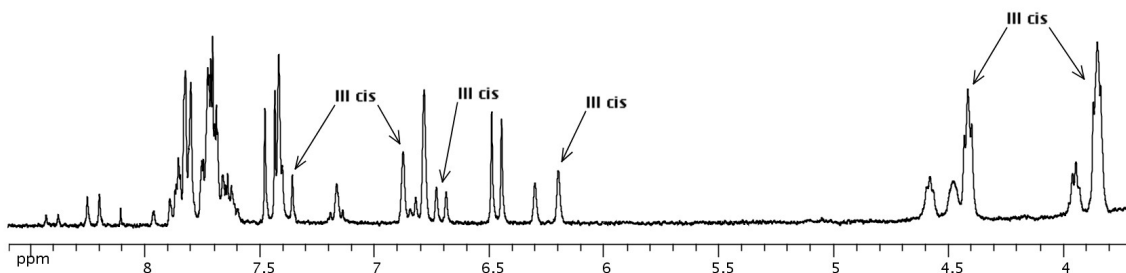


**Figure 47** : Spectre RMN obtenu à température ambiante après irradiation à 254 nm de l'état **I cis**

Une analyse par les méthodes HSQC et DEPT de la solution contenant les formes **II cis** montre que les deux triplets à 5,80 et 6,54 ppm sont en fait le résultat de la superposition de deux doublets. Le retour à la forme **I cis** peut être effectué par irradiation à 546 nm. L'état **II**

**cis** n'est pas stable thermiquement puisqu'après une nuit à température ambiante il diminue en faveur de la forme **II trans**.

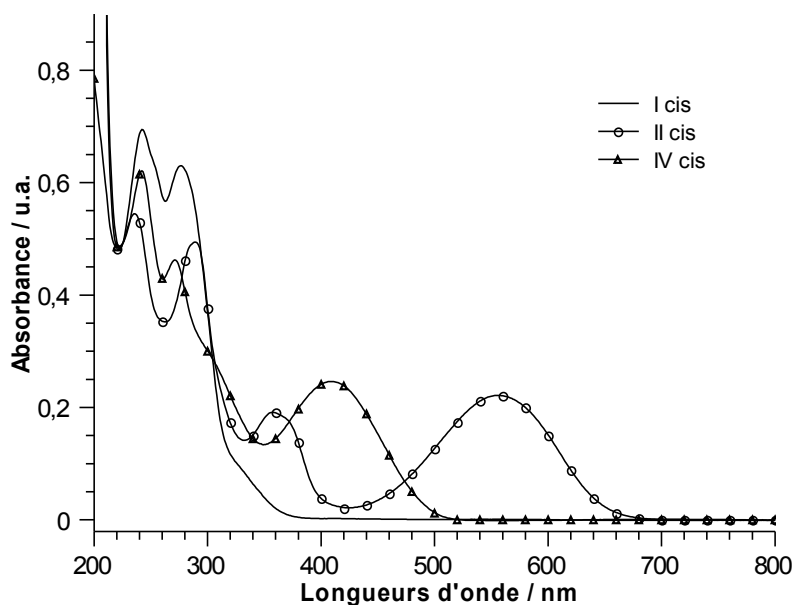
Ayant accès à l'état **II cis**, il est possible d'obtenir l'état **III cis** par ajout d'acide trifluoroacétique à 253 K. En partant d'une solution contenant 40% de **II cis**, nous obtenons un mélange composé de 20% de **III cis**, 17% de **III trans**, 58% de **IV cis** et 5% de **IV trans** (Figure 48).



**Figure 48** : Spectre obtenu à 228 K après addition d'acide trifluoroacétique à une solution contenant 40% d'état **II cis**

Si le mélange est irradié avec de la lumière visible (546 nm), la forme **III cis** disparaît en faveur de l'état **IV trans**.

La figure 49 récapitule les spectres d'absorption UV-Visible des trois formes cis du biphotochrome **A** obtenus dans l'acétonitrile à température ambiante.



**Figure 49** : Spectres d'absorption UV-Visible des trois états cis du biphotochrome **A** obtenus dans l'acétonitrile

L'ensemble des résultats obtenus par RMN et spectroscopie d'absorption électronique dans l'acétonitrile, et en particulier les conditions de température et d'irradiation des différents interconversions, est résumé sur la figure 50.

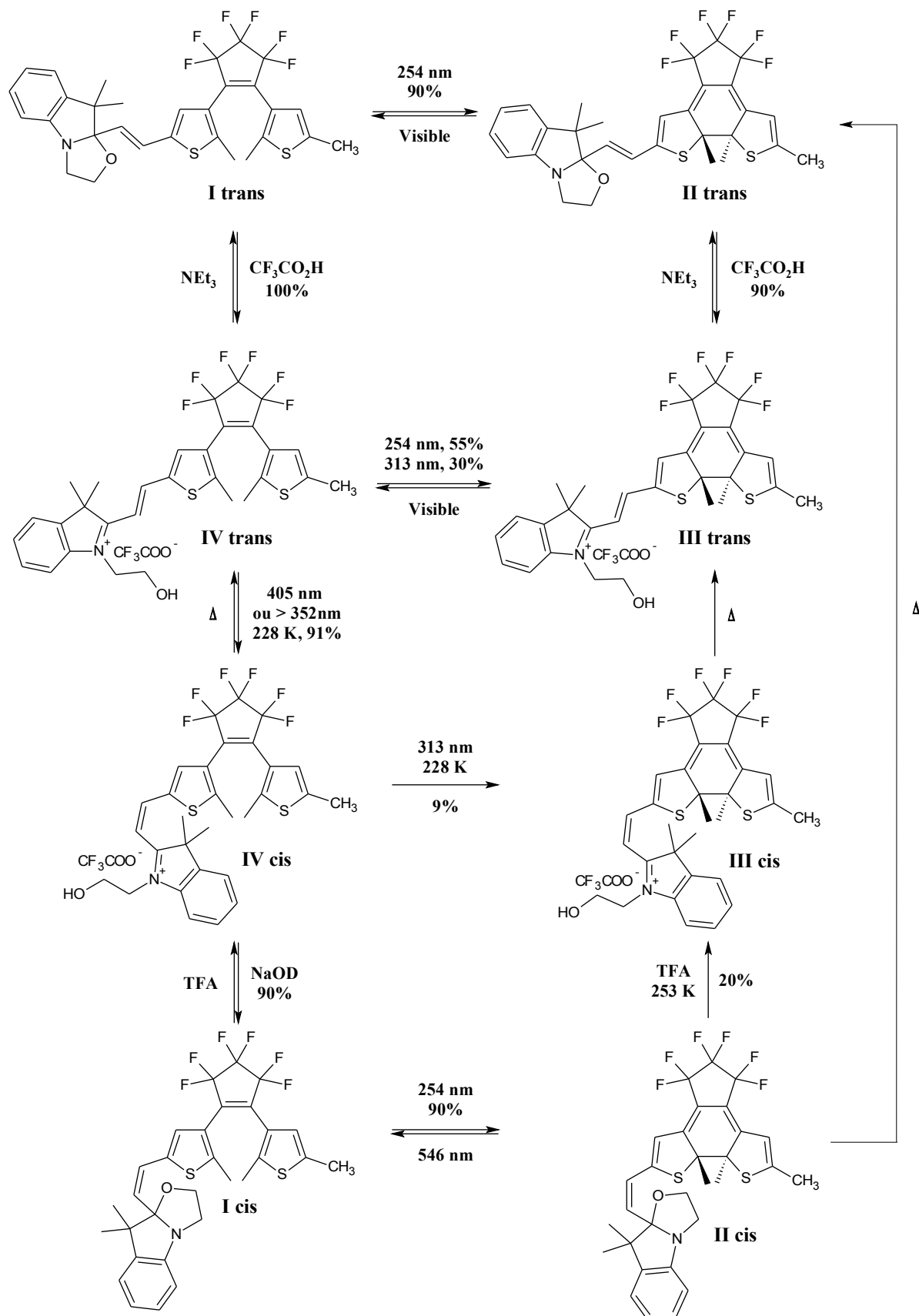


Figure 50 : Récapitulatif des interconversions mises en évidence au sein de biphotochrome A dans l'acétonitrile



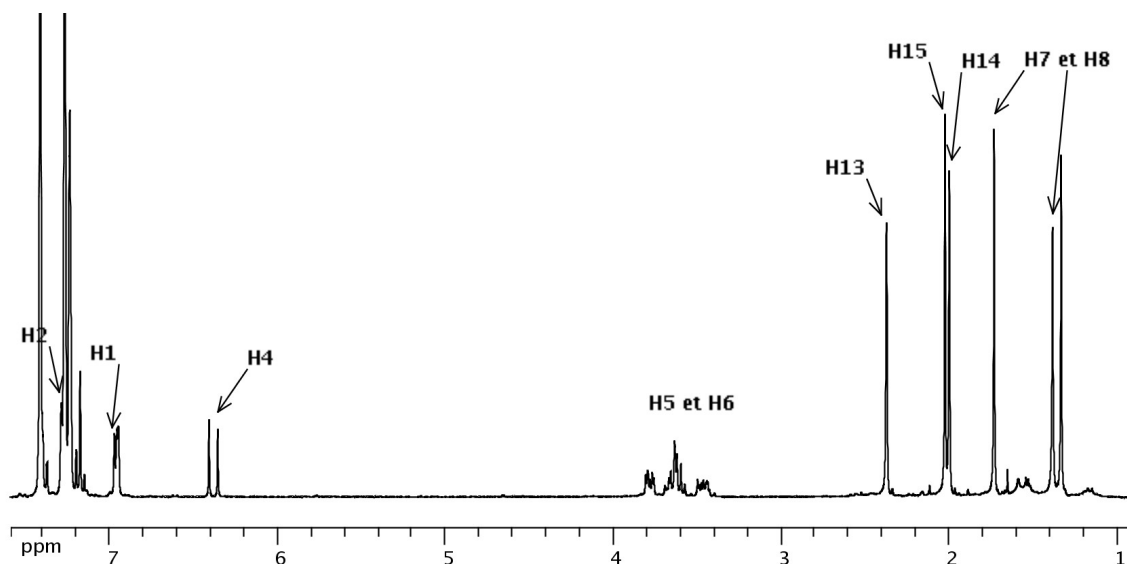
Pour résumer, les études par RMN et spectroscopie d'absorption électronique dans l'acétonitrile ont permis de confirmer l'existence des huit états au sein de notre biphotochrome modèle. Dans l'ensemble, les résultats obtenus par RMN sont en accord avec ceux de l'étude par spectroscopie d'absorption UV-Visible. Le principal avantage de la RMN est la caractérisation de toutes les espèces présentes en solution ce qui n'est pas forcément possible avec la spectroscopie d'absorption UV-Visible notamment lorsque plusieurs espèces absorbent dans la même région du spectre.

### **1.3. Système tout photon**

Nous venons de voir que dans l'acétonitrile il n'était pas possible d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine si elle est associée au dithiényléthène à cause du chevauchement des bandes d'absorption des deux entités photochromiques. Sertova et coll.<sup>7</sup> ont montré que l'ouverture de l'oxazolidine était possible en irradiant la molécule dans du chlorobenzène qui est connu pour être un photosensibilisateur<sup>8</sup>. Cependant, des réactions secondaires peuvent intervenir lors de l'irradiation du chlorobenzène avec de la lumière ultraviolette : une rupture homolytique de la liaison C-Cl peut être observée ce qui conduit à la formation de radicaux susceptibles de réagir avec d'autres molécules. Plusieurs mécanismes<sup>9</sup> ont été proposés pour expliquer la rupture de cette liaison. L'étude par spectroscopie d'absorption électronique du biphotochrome dans le chlorobenzène a été faite en solution non dégazée de concentration égale à  $2,52 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup> et à température ambiante. Pour la RMN, l'étude a été faite à température ambiante dans des solutions non dégazées de chlorobenzène deutéré avec des concentrations de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Une partie des signaux aromatiques du biphotochrome va être cachée par ceux du chlorobenzène. Par conséquent, nous allons aussi nous intéresser aux protons portés par les méthyles. Comme pour l'étude dans l'acétonitrile, nous avons choisi de présenter en parallèle les résultats obtenus en spectroscopie d'absorption électronique et ceux de la RMN.

#### **1.3.1. Étude dans le chlorobenzène**

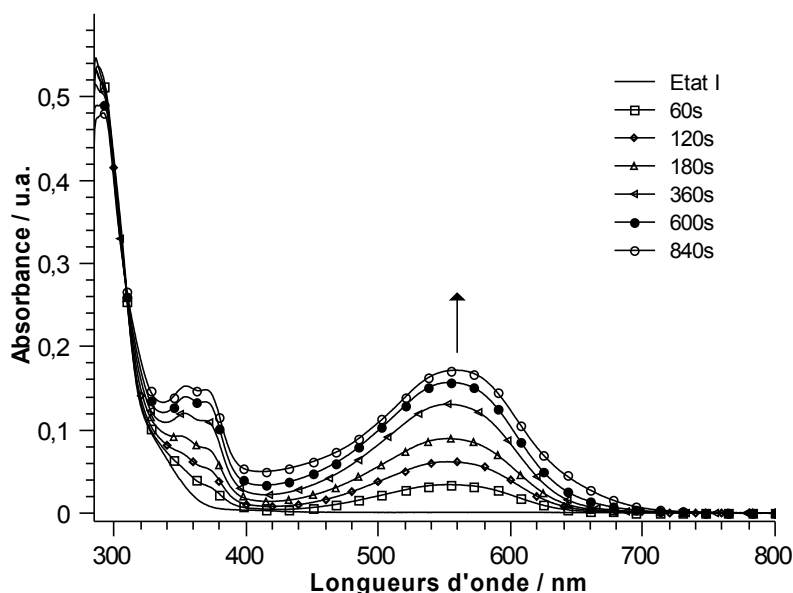
Avant d'étudier le photochromisme du dithiényléthène et de l'oxazolidine de notre biphotochrome modèle, nous allons nous intéresser au spectre RMN proton de l'état **I** (Figure 51).



**Figure 51** : Spectre RMN dans le chlorobenzène à température ambiante de l'état I

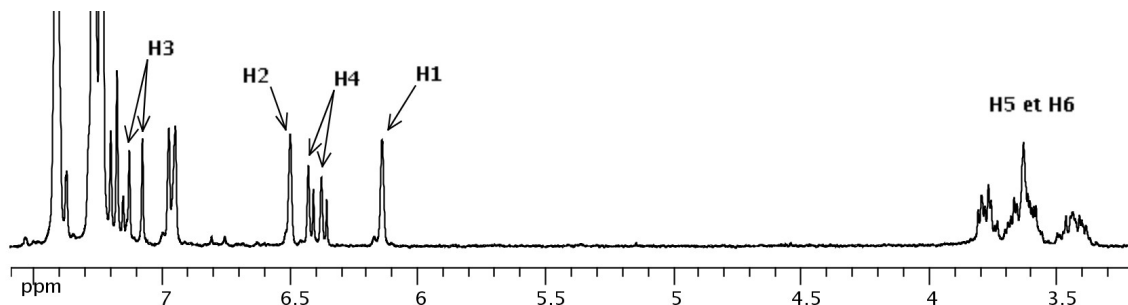
Ce spectre suit la même tendance que celui dans l'acétonitrile. Le proton H2 subit l'effet attracteur de la double liaison et il est donc déblindé (7,29 ppm) par rapport au proton H1 (6,96 ppm). Le proton H4 de la double liaison apparaît sous forme d'un doublet avec une constante de couplage en  $^3J$  de 15,6 Hz caractéristique d'une double liaison trans. Les protons H5 et H6 du cycle oxazolidine qui sont diastéréotopes apparaissent sous forme de multiplets complexes entre 3,44 et 3,81 ppm. Les méthyles internes H14 et H15 du dithiényléthène forment deux singulets à 2,00 et 2,02 ppm respectivement : leurs environnements électroniques étant très proches, les déplacements chimiques sont quasi identiques. Les protons H13 sont les plus déblindés comparé aux autres méthyles et ils sortent à 2,38 ppm.

Dans le chlorobenzène, l'irradiation à 313 nm de l'état I provoque la coloration en fuschia de la solution qui est la conséquence de la fermeture du dithiényléthène. Au niveau du spectre d'absorption UV-Visible, les variations sont similaires à celles observées dans l'acétonitrile : une bande très large caractéristique du dithiényléthène fermé apparaît à 559 nm ainsi qu'une petite bande à 355 nm (Figure 52).



**Figure 52 :** Évolution du spectre d'absorption dans le chlorobenzène de la forme **I** sous irradiation à 313 nm et à température ambiante ( $C = 2,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Le point isobestique à 309 nm suggère la présence de seulement deux espèces en solution. Ce résultat est confirmé par la RMN puisqu'après 1h30 d'irradiation à 313 nm par courtes périodes, nous observons une conversion de 70% de la forme **I trans** en faveur de l'état **II trans** (Figure 53).



**Figure 53 :** Spectre RMN obtenu après 1h30 d'irradiation de l'état **I** à 313 nm et à température ambiante ( $C = 6,58 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )

La fermeture du dithiénylène s'accompagne d'un blindage de la plupart des protons sondes résultant de la modification de la répartition électronique. Les protons portés par le dithiénylène apparaissent sous forme de singulets et subissent un déplacement de 0,8 ppm vers les champs forts : le proton H1 sort à 6,15 ppm et le H2 à 6,5 ppm. Seul le proton H3 de la double liaison est affecté par la fermeture du cycle de part leur proximité et forme un doublet à 7,10 ppm avec une constante de couplage en  $^3J$  de 15,3 Hz. Le proton H4, quant-à-lui, forme un doublet à 6,40 ppm et n'est pas influencé par le dithiénylène. Le cycle de l'oxazolidine étant éloigné du dithiénylène, aucun changement de déplacements chimiques

n'est observé. Après 24 heures à température ambiante, les signaux de la forme **II** diminuent et de nouveaux signaux apparaissent (Figure 54) : trois singulet dans la zone des méthyles (1,69, 1,965 et 1,97 ppm), des nouveaux CH<sub>2</sub> dans la zone de l'oxazolidine ainsi que deux doublets à 5,37 ppm (<sup>3</sup>J = 15,6 Hz) et 5,6 ppm (<sup>3</sup>J = 12,1 Hz).

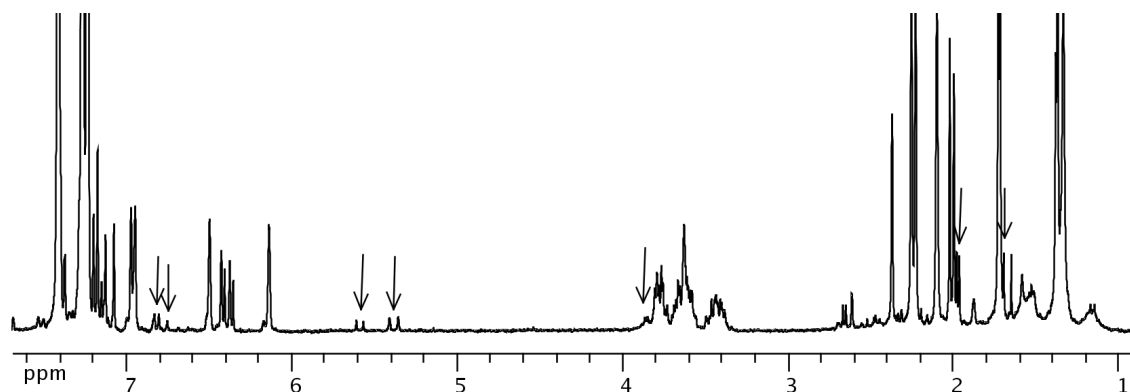


Figure 54 : Évolution thermique de l'état **II trans** dans l'obscurité à température ambiante

La présence de ces deux doublets de constantes de couplage différentes laisse à penser qu'au moins deux produits sont apparus thermiquement. Cependant, il est très difficile de les identifier et ce mélange sera appelé **X** par la suite. Par conséquent, l'état **II** du biphotochrome semble évoluer thermiquement vers le mélange **X**.

L'irradiation de l'état **I** à 254 nm provoque l'ouverture du cycle de l'oxazolidine et conduit à la formation de l'état **V** qui se caractérise par une coloration en jaune de la solution (Figure 55).

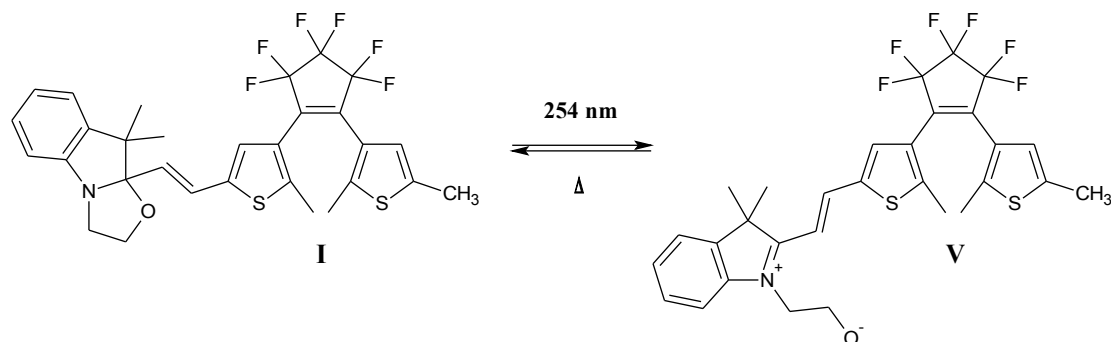
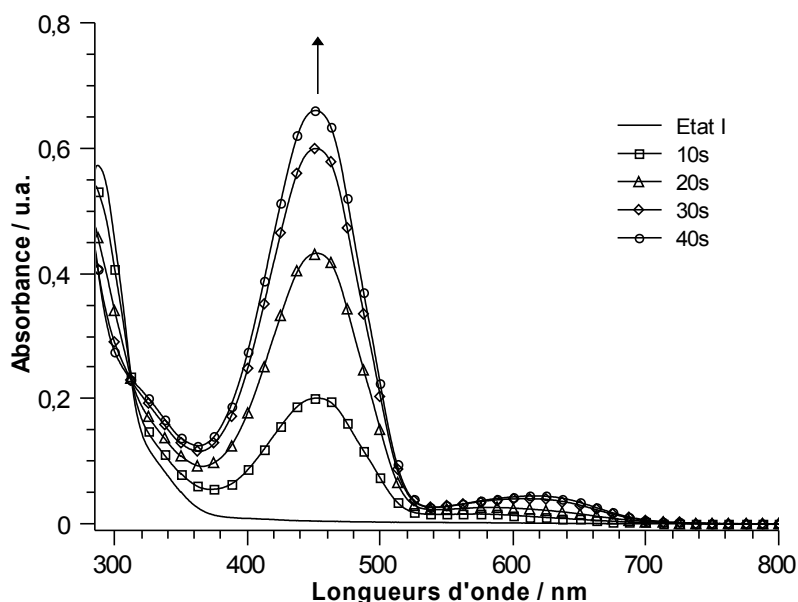


Figure 55 : Photochromisme de l'oxazolidine dans le chlorobenzène lorsque le dithiényléthène est ouvert

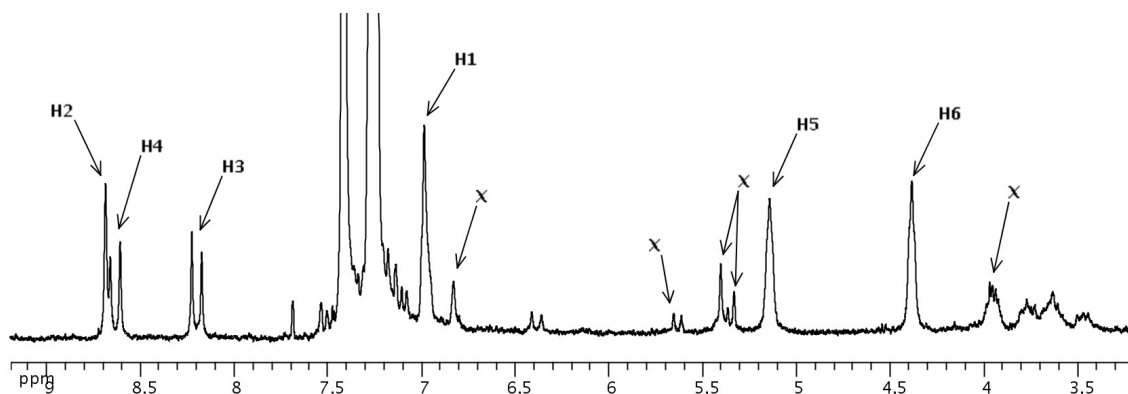
Cette ouverture s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption intense centrée à 451 nm et de la diminution de la bande dans l'ultraviolet à 287 nm (Figure 56).



**Figure 56 :** Évolution du spectre d'absorption de la forme **I** sous irradiation à 254 nm à température ambiante

L'allure du spectre est comparable à celle obtenue dans l'acétonitrile pour la forme **IV** du biphotochrome avec comme seule différence un déplacement bathochrome de 20 nm de la bande de l'oxazolidine. Dans les premières secondes d'irradiation, outre l'apparition de la bande à 451 nm, nous observons également une bande à 550 nm correspondant à la formation d'une petite quantité d'état **II**. Si l'irradiation est prolongée, cette bande à 550 nm subit un déplacement bathochrome de 67 nm. Cette bande à 617 nm disparaît thermiquement après la fin de l'irradiation.

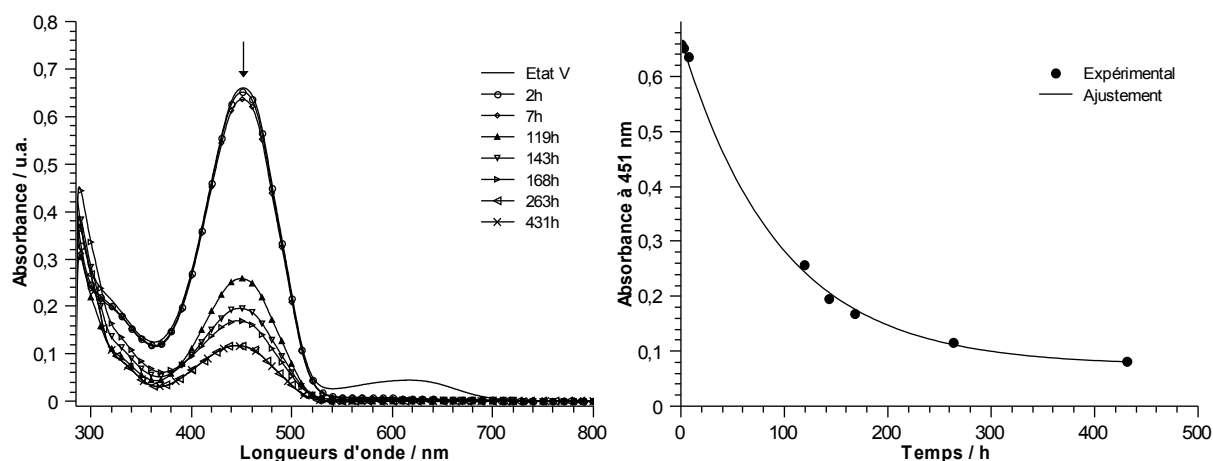
L'analyse RMN nous apporte de plus amples informations sur les produits formés. Après 3 minutes d'irradiation par petites périodes, nous observons exclusivement, la formation de l'état **II**. Si l'irradiation est prolongée pour un total de 12 heures, la forme **II** disparaît pour laisser place à l'état **V** (72%) et au mélange **X** observé précédemment (Figure 57). Ce résultat montre que l'état **II** sous irradiation prolongée conduit à la formation du mélange **X**.



**Figure 57 :** Spectre obtenu à température ambiante après 20 minutes d'irradiation à 254 nm de l'état **I trans**

L'ouverture photochimique de l'oxazolidine provoque un fort déblindage des protons « sondes ». Les protons H5 et H6 apparaissent sous forme de larges singulets à 5,14 et 4,39 ppm respectivement qui se révèlent être des triplets. L'élargissement de ces deux pics s'explique par la charge négative portée par l'oxygène. Comme dans le cas de l'étude dans l'acétonitrile, le proton H1 du dithiénylène n'est pas affecté par le photochromisme de l'oxazolidine et il apparaît sous forme d'un singulet à 6,99 ppm. Le proton H2, quant-à-lui est fortement déblindé de part la conjugaison du thiophène avec l'oxazolidine et forme un singulet à 8,69 ppm. Les protons H3 et H4 de la double liaison apparaissent sous forme de doublets à 8,20 et 8,64 ppm respectivement avec une constante de couplage en  $^3J$  de 15,6 Hz compatible avec une stéréochimie trans. Contrairement à l'état **V trans**, le mélange **X** n'est pas stable thermiquement et ses signaux diminuent progressivement au cours du temps.

Le retour à la forme fermée **I** ne peut pas être réalisée photochimiquement. La figure 58 (à gauche) montre la diminution thermique de la bande d'absorption à 451 nm de l'état **V**.



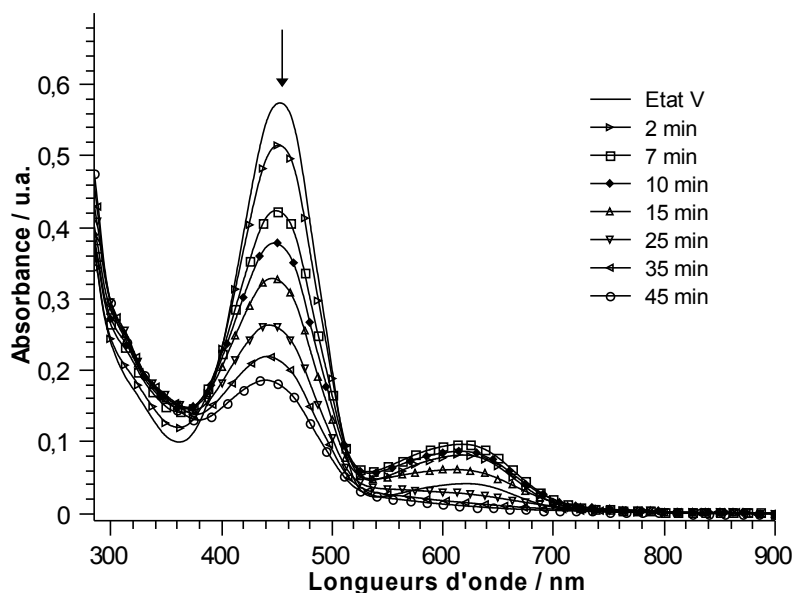
**Figure 58 :** Évolution thermique du spectre d'absorption de l'état **V** (à gauche) et variation de l'absorbance à 451 nm en fonction du temps après l'irradiation (à droite)

Ce retour thermique suit une décroissance monoexponentielle avec une constante de temps calculée de  $96 \pm 5 \text{ heure}^{-1}$  soit  $345600 \text{ seconde}^{-1}$  (Figure 58 à droite). Cet ajustement exponentiel montre que le retour vers la forme fermée a lieu sans dégradation et donc que seules deux espèces sont présentes en solution. Pour preuve, si cette solution est irradiée à 313 nm, nous obtenons un spectre similaire à celui de la forme **II** ce qui démontre que le biphotochrome n'a pas subi de dégradation notable.

À partir de l'état **V**, nous avons tenté d'isomériser la double liaison du biphotochrome. Si l'irradiation est effectuée à 436 nm, aucune isomérisation n'est observée et la bande de l'oxazolidine à 451 nm reste inchangée. Contrairement aux résultats obtenus dans

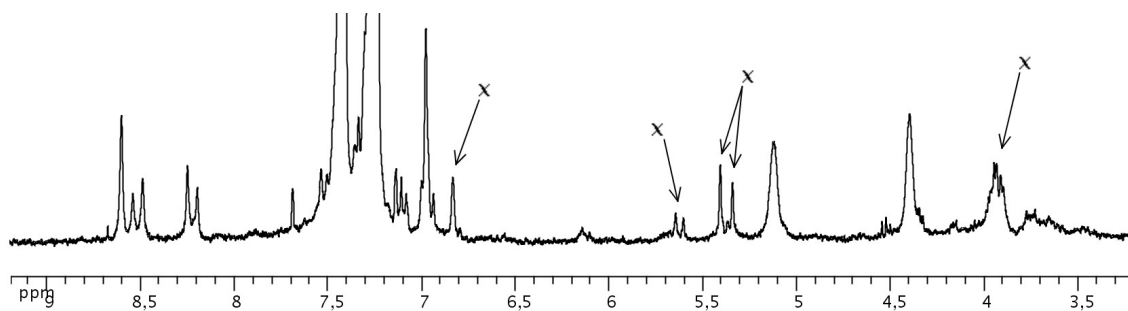
l'acétonitrile, il n'est pas possible d'isomériser la double liaison de l'hétérostilbène dans le chlorobenzène.

Lorsque la forme zwitterionique **V** est irradié à 313 nm pour tenter la fermeture du dithiényléthène (état **VI**), une diminution de la bande d'absorption de l'oxazolidine à 451 nm est observée ainsi qu'une augmentation de la bande à 617 nm où le maximum est atteint après dix minutes d'irradiation (Figure 59).



**Figure 59** : Évolution du spectre d'absorption de la forme **V** sous irradiation à 313 nm et à température ambiante

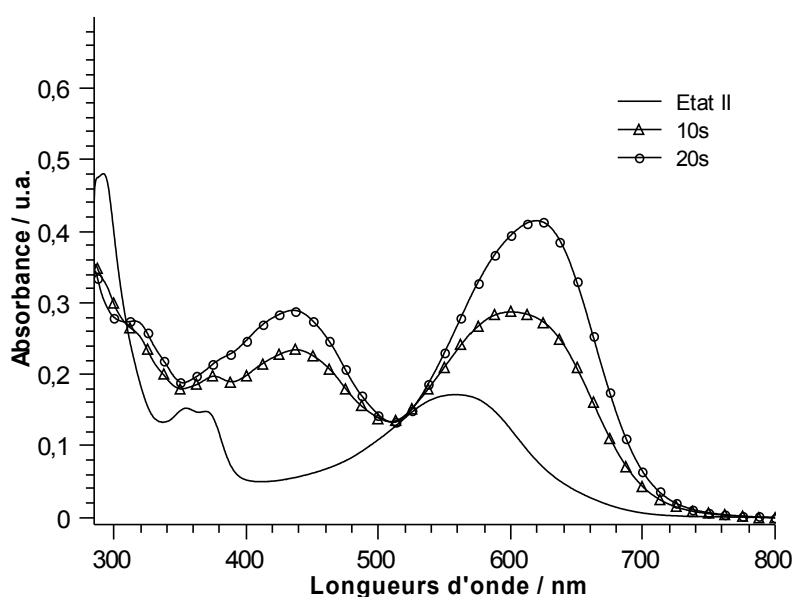
Au delà des dix minutes d'irradiation, la bande à 617 nm disparaît et celle à 451 nm diminue fortement. Les courbes ne se croisent plus au niveau du point isobestique à 396 nm ce qui suppose une dégradation de la molécule sous irradiation prolongée. Par RMN, les résultats sont légèrement différents. Si une solution contenant 72% d'état **V** est irradiée à 313 nm pendant 1h30 (par courtes périodes), nous observons l'augmentation de l'intensité des pics correspondant au mélange **X** alors que l'état **V** reste inchangé (Figure 60). Par conséquent, l'état **V** ne conduit pas à la formation du mélange **X** qui se forme donc à partir des produits minoritaires.



**Figure 60** : Spectre RMN obtenu après 1h30 d'irradiation à 313 nm de l'état **V** dans le chlorobenzène à température ambiante

Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la bande d'absorption centrée à 617 nm est la conséquence de la formation des espèces non identifiées du mélange **X**. L'irradiation avec de la lumière visible de la forme **V** n'a aucun effet sur les espèces présentes en solution et aucune isomérisation cis/trans de la double liaison n'est observée. Par conséquent, l'état **V** est stable photochimiquement et il n'est donc pas possible d'accéder à l'état **VI** par irradiation dans l'ultraviolet de la forme **V**.

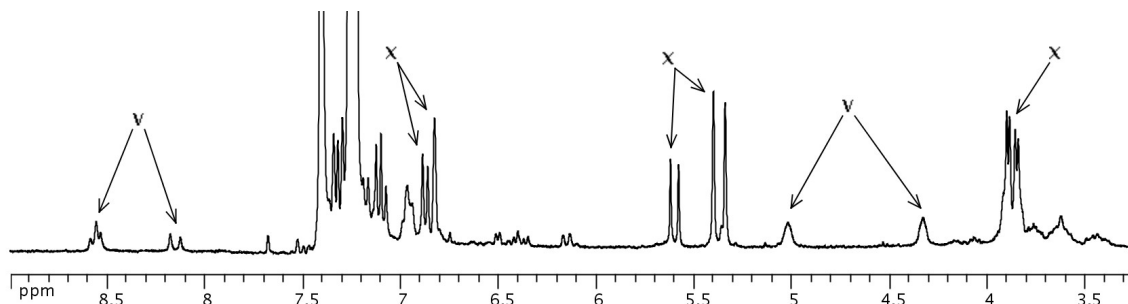
Pour obtenir l'état **VI**, nous pouvons a priori ouvrir photochimiquement le cycle de l'oxazolidine à partir de l'état **II** par irradiation avec de la lumière ultraviolette. Après 20 secondes d'irradiation à 254 nm, deux bandes d'absorption à 451 et 617 nm caractérisant le mélange **X** apparaissent (Figure 61).



**Figure 61** : Évolution du spectre d'absorption de la forme **II** sous irradiation à 254 nm et à température ambiante

Si l'irradiation est prolongée la solution devient jaune pâle et les deux bandes à 451 et 617 nm disparaissent complètement. En faisant le parallèle avec l'étude dans l'acétonitrile, nous nous attendons à un fort déplacement bathochrome de la bande du dithiényléthène lors du passage de la forme **II** à **VI**. L'étude par RMN dément la formation de l'état **VI**. Après dix minutes d'irradiation à 254 nm d'un mélange contenant 70% de forme **II** et une petite quantité de **I**, nous observons la formation de l'état **V** (10%) provenant de la forme **I**, des signaux de l'espèce **X** (80%), et la quasi disparition des états **I** et **II** (Figure 62). Aucune trace de l'état **VI** n'est observée dans la solution.





**Figure 62** : Spectre RMN obtenu après irradiation à 254 nm et à température ambiante de l'état **II**

Par conséquent, l'irradiation de la forme **II** à 254 nm conduit au mélange **X**. Une analyse du mélange par RMN 2D (COSY) montre que le doublet à 5,36 ppm ( $^3J = 18,1$  Hz) est corrélé avec le singulet à 6,84 et doublet à 5,60 ( $^3J = 12,3$  Hz) est corrélé avec le singulet à 7,34 ppm. Le tableau 3 regroupe l'ensemble de signaux RMN du mélange **X** obtenus par RMN 1D et 2D (Cosy et Noesy).

Zone du spectre	Déplacements chimiques (ppm)
<b>Méthyles (intégration)</b>	1,68 (s, 3H) ; 1,70 (s, 3H) 1,95 (s, 3H) ; 1,97 (s, 3H)
<b>Cycle oxazolidine</b>	3,87 (dd, $J = 13,3$ Hz et 4,4 Hz, 4H)
<b>Double liaison</b>	5,36 (d, $J = 18,1$ Hz, 2H) / 6,83 (d, 2H) 5,60 (d, $J = 12,3$ Hz, 1H) / 7,33 (d, 1H)

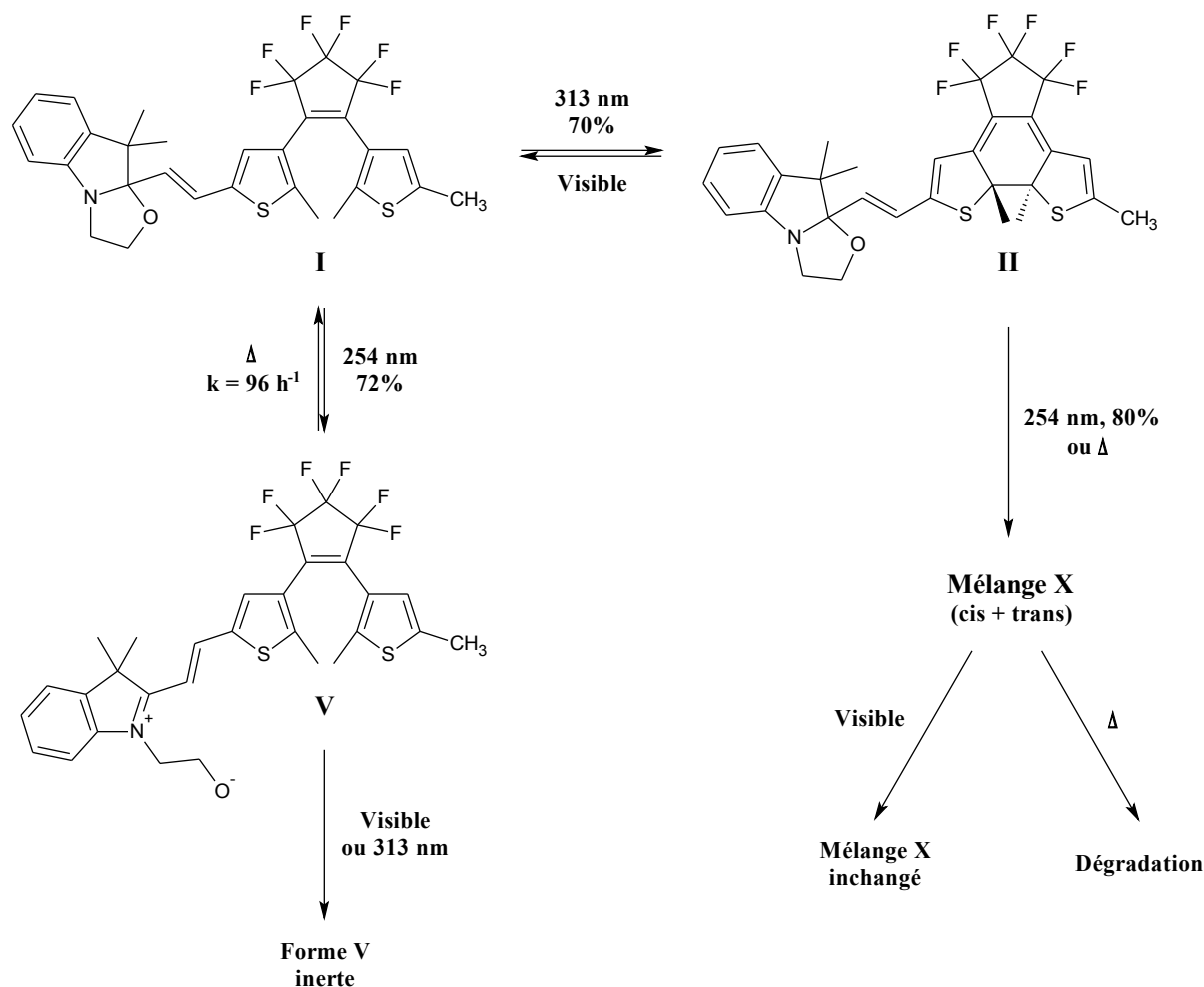
**Tableau 3** : Récapitulatif des signaux RMN correspondant au mélange **X** dans le chlorobenzène. Les intégrations sont mesurées par rapport au doublet à 5,60 ppm arbitrairement fixé à 1H.

Ces signaux ne correspondent pas à la forme **VI** à cause notamment de l'absence de triplets caractéristique d'une oxazolidine fermée.

Quatre singulets ayant une intégration égale à 3 sont observés dans la zone des méthyles. Le signal à 3,87 ppm ressemble à un doublet dédoublé avec une constante de couplage mesurée à 4,4 Hz qui correspondrait à deux protons vicinaux ( $^3J_{HH}$ ) et une constante de couplage de 13,3 Hz. Ces protons ne correspondent pas à une oxazolidine ouverte car ils ne forment pas de triplets et ils sont blindés par rapport au  $\text{CH}_2$  d'un cycle ouvert. Deux types de doubles liaisons apparaissent sur le spectre : la première double liaison, dont les protons forment des doublets à 5,36 et 6,83 ppm, a une stéréochimie E. La constante de couplage est plus élevée que celle généralement rencontrée dans le cas de nos biphotochromes. La deuxième double liaison est caractérisée par deux doublets à 5,60 et 7,33 ppm. La constante de couplage de 12,3 Hz et la

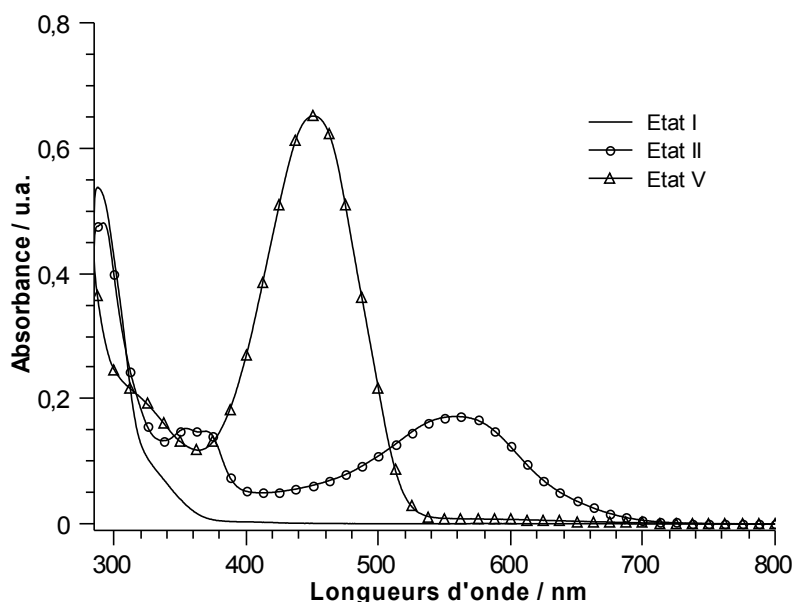
corrélation dipolaire entre les deux protons (Noesy) confirme la stéréochimie Z de la double liaison. De plus, l'analyse Noesy montre une corrélation dipolaire entre ces deux protons et ceux du signal à 3,87 ppm. À ce jour, le ou les espèces du mélange X n'ont pas pu être identifiées.

L'ensemble des résultats obtenus pour l'étude du biphotochrome modèle dans le chlorobenzène est résumé sur la figure 63.



**Figure 63** : Récapitulatif de l'étude du biphotochrome A dans le chlorobenzène à température ambiante

Les spectres d'absorption UV-Visible des trois états du biphotochrome A accessibles dans le chlorobenzène sont représentés sur la figure 64.



**Figure 64** : Spectres d'absorption UV-Visible des trois états du biphotochrome accessibles dans le chlorobenzène

Pour résumer cette étude dans le chlorobenzène, seuls deux états sont accessibles photochimiquement à partir de la forme initiale **I**. L'état **V** est stable photochimiquement et la fermeture de l'oxazolidine ne peut pas être contrôlée par la lumière. De plus, aucune isomérisation de la double liaison n'a été observée.

L'avantage du chlorobenzène est qu'il permet d'ouvrir photochimiquement et sélectivement l'oxazolidine sans provoquer la fermeture du dithiényléthène. L'état **VI** ne peut pas être obtenu à partir de **II** : nous observons l'apparition d'un mélange de produits non identifiés qui ne sont pas stables thermiquement.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la rapide dégradation du biphotochrome et en particulier de l'état **II** sous irradiation. La première suppose la formation d'oxygène singulet via une sensibilisation du chlorobenzène après irradiation à 254 nm. L'oxygène singulet est une espèce très réactive<sup>10</sup> susceptible de réagir avec le biphotochrome conduisant à sa destruction. Cette hypothèse est très peu probable à cause de la grande différence d'énergie entre l'état triplet du chlorobenzène ( $E_T = 342 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et les états singulets de l'oxygène (compris entre 92 et 155  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) ce qui ne favorise pas le transfert d'énergie de l'état triplet du photosensibilisateur vers l'oxygène. De plus, si l'irradiation de l'état **II** est réalisée à partir d'une solution dégazée avec de l'argon, une dégradation rapide est aussi observée. La deuxième hypothèse met en jeu la formation de radicaux chlorés et phényles résultant de la rupture homolytique<sup>11</sup> de la liaison carbone chlore. Cependant, ces radicaux devraient aussi se former lors de l'irradiation à 254 nm de l'état **I** et entraîner la dégradation de la forme **V**. La troisième hypothèse considère un transfert d'électrons à l'état excité entre le dithiényléthène fermé et le chlorobenzène conduisant à la formation d'un radical cation sur le dithiényléthène

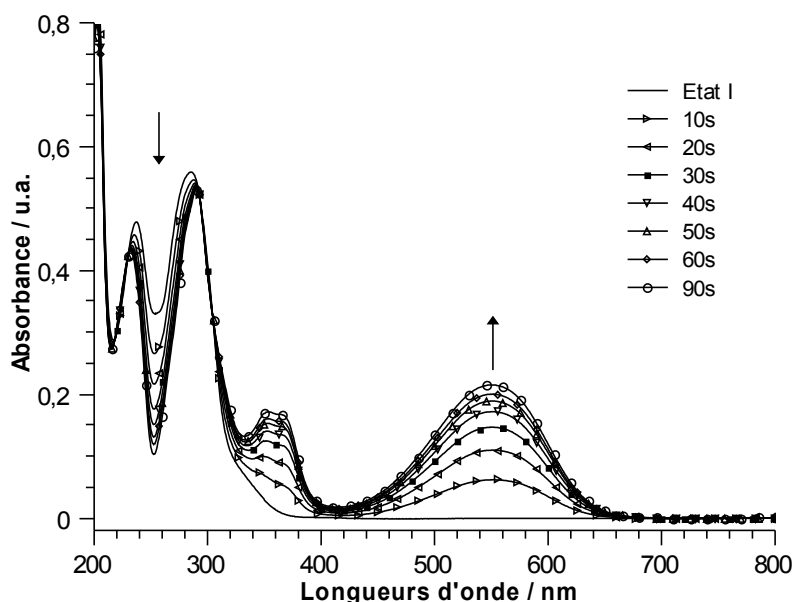
qui entraînerait sa dégradation. Ce transfert d'électrons ne serait possible qu'à partir de la forme fermée du dithiényléthène étant donné que la forme **V** ne se dégrade pas.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-Visible et RMN sont en adéquation notamment au niveau de la dégradation du biphotochrome. Par conséquent l'étude dans le chlorobenzène est difficile quelque soit la technique utilisée à cause des espèces présentes en solution qui évoluent très rapidement ce qui ne facilite pas leur identification. L'étude RMN semble confirmer la non existence de l'état **III** dans le chlorobenzène ce qui lève les doutes qui persistaient au cours de l'étude UV-Visible. À ce jour, la ou les espèces correspondant aux signaux **X** n'ont pas pu être identifiées ce qui rend difficile la compréhension du mécanisme de dégradation des différents états du biphotochrome. Ainsi, bien qu'il permette d'ouvrir photochimiquement et sélectivement l'oxazolidine, le chlorobenzène n'est pas le meilleur solvant pour l'étude de nos biphotochromes.

Par la suite, les autres biphotochromes seront étudiés uniquement dans de l'acétonitrile ce qui devrait permettre d'accéder, sans trop de dégradations, aux multiples états de nos biphotochromes.

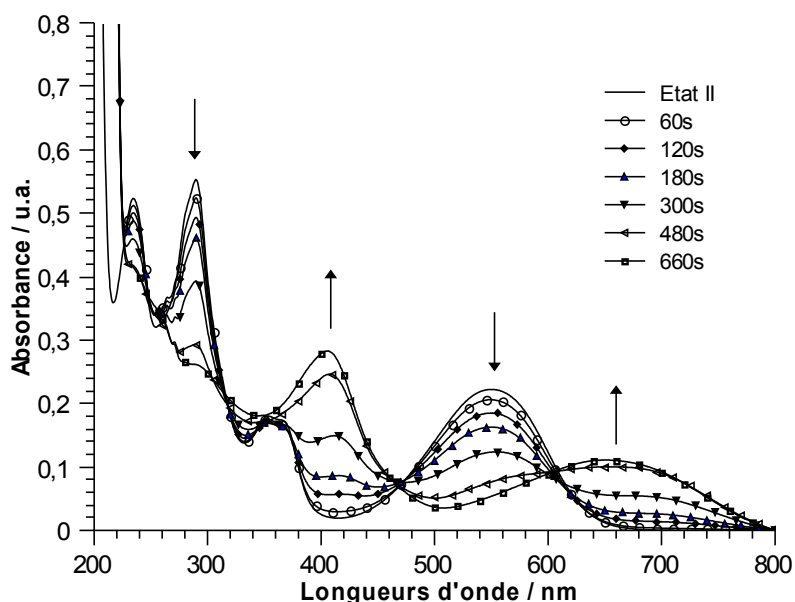
### **1.3.2. Autres solvants**

Dans le but d'ouvrir photochimiquement et sélectivement l'oxazolidine sans exciter le dithiényléthène, nous avons étudié le biphotochrome en solution dans de l'acétonitrile ( $C = 2,52 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et en présence de photosensibilisateurs. Dans un premier temps, nous avons utilisé de la benzophénone dont l'énergie de l'état triplet est de  $287 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Lors de l'irradiation à 254 nm d'une solution non dégazée de la forme **I** contenant trois équivalents de benzophénone, nous observons exclusivement la cyclisation du dithiényléthène. Cette fermeture s'accompagne de l'apparition d'une large bande d'absorption centrée à 549 nm et d'une bande à 353 nm (Figure 65).



**Figure 65** : Évolution du spectre d'absorption dans l'acétonitrile de la forme **I** sous irradiation à 254 nm et en présence de 3 équivalents de benzophénone

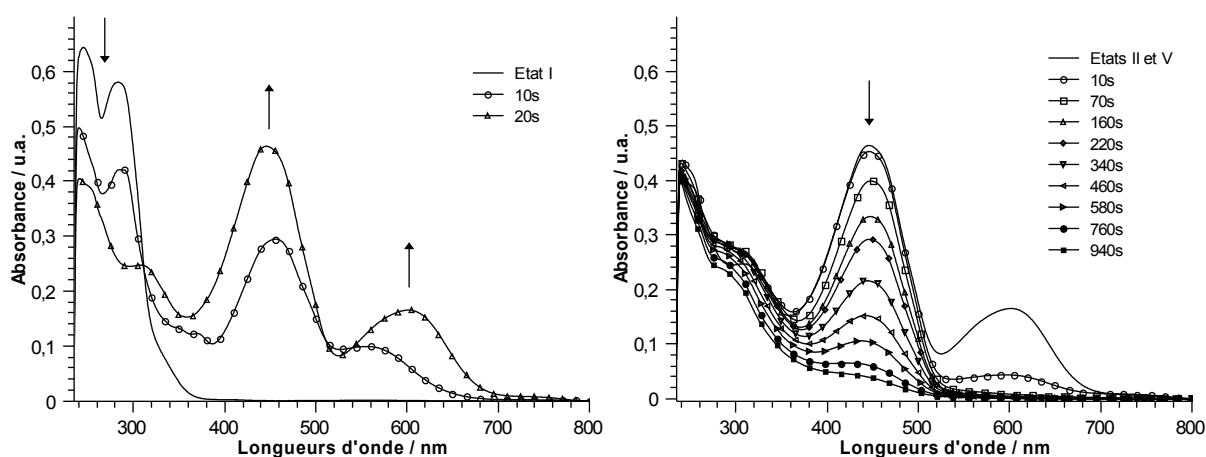
Ce résultat est comparable à celui obtenu dans l'acétonitrile : il n'est pas possible d'ouvrir sélectivement le cycle de l'oxazolidine qui entre en compétition avec la fermeture du dithiényléthène. La réouverture du dithiényléthène est assurée par une irradiation lumineuse à 540 nm. Par la suite, l'étude a été menée dans l'acétonitrile en présence de trois équivalents de chlorobenzène. Sous irradiation à 254 nm de la forme **I**, seule la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène est réalisée et aucune ouverture de l'oxazolidine n'est observée. Le spectre d'absorption obtenu est similaire à celui de l'étude dans l'acétonitrile. L'ouverture photochimique de l'oxazolidine a été tentée à partir de l'état **II** avec dix équivalents de chlorobenzène. En irradiant à 254 nm, nous observons la diminution de la bande d'absorption à 549 nm et l'apparition d'une bande à 650 nm qui peut être attribuée au dithiényléthène fermée de l'état **VI** et d'une autre bande à 406 nm correspondant à l'oxazolidine ouverte de la forme **VI** (Figure 66).



**Figure 66** : Évolution du spectre d'absorption dans l'acétonitrile de la forme **II** sous irradiation à 254 nm et en présence de 10 équivalents de chlorobenzène

Si l'irradiation est prolongée, les deux bandes attribuées à la forme **VI** diminuent indiquant la dégradation de la molécule. Par conséquent, la présence de chlorobenzène semble favoriser la dégradation de la molécule et ce, quelque soit la quantité utilisée.

Pour finir, la molécule a été étudiée en solution non dégazée dans du chloroforme. Sous irradiation à 254 nm de la forme **I**, l'apparition de bandes d'absorption à 445 nm et 602 nm est observée : ces deux bandes peuvent s'expliquer par la formation à la fois de l'état **II** et **V** du biphotochrome (Figure 67 à gauche). Si l'irradiation est prolongée (Figure 67 à droite), la bande du dithiényléthène fermé disparaît et celle de l'oxazolidine ouverte diminue fortement pour ensuite disparaître.



**Figure 67** : Évolution du spectre d'absorption dans le chloroforme de la forme **I** sous irradiation à 254 nm (à gauche) et après une irradiation prolongée (à droite)

Par conséquent il n'est pas possible de stimuler sélectivement une des deux entités

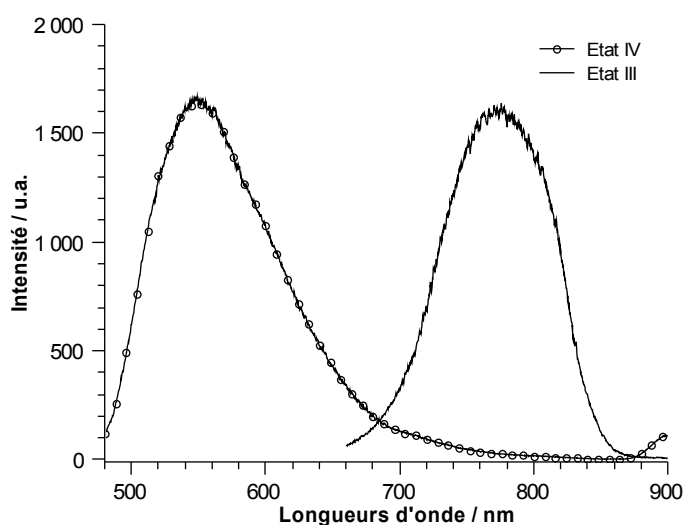
photochromiques lorsqu'on se place dans du chloroforme. De plus, comme c'est le cas en présence de chlorobenzène, nous observons une décomposition de notre biphotochrome.

Pour conclure sur le système tout photon, il n'a pas été possible de trouver des conditions d'irradiation permettant le contrôle sélectif du photochromisme du dithiényléthène et de l'oxazolidine, notamment à cause des dégradations lors d'irradiations prolongées. Ainsi, pour les autres biphotochromes, l'étude des propriétés d'optiques linéaires se fera uniquement dans de l'acétonitrile.

#### 1.4. Les propriétés d'émission du biphotochrome

La fluorescence du biphotochrome a été étudiée dans des solutions non dégazées d'acétonitrile et de chlorobenzène avec les mêmes concentrations que l'étude des propriétés d'absorption. La fluorescence des dithiényléthènes va essentiellement dépendre des substituants présents sur les thiophènes et il est souvent nécessaire de greffer des fluorophores<sup>12</sup> sur le photochrome. Dans ce cas, la fluorescence est contrôlée en jouant sur l'interconversion entre les formes ouverte et fermée. Pour ce qui est des oxazolidines, les formes ouvertes sont généralement fluorescentes<sup>7</sup>.

Dans un premier temps, nous avons étudié la fluorescence du biphotochrome dans l'acétonitrile. Que ce soit pour les formes **I** ou **II**, aucune fluorescence notable n'a été détectée. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le dithiényléthène ne fluoresce pas s'il n'est pas substitué par un fluorophore et l'oxazolidine fermée n'émet pas de lumière. Lorsque l'oxazolidine est ouverte par ajout de vapeur d'acide, les molécules fluorescent (Figure 68).

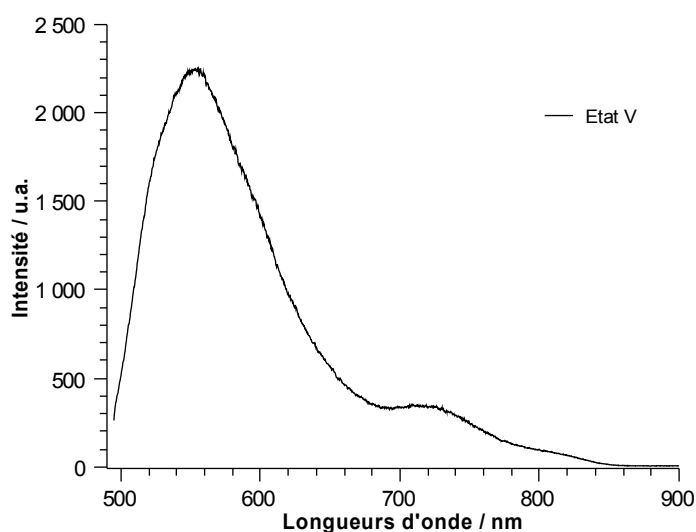


**Figure 68** : Spectres d'émission de la forme **IV** (excitation entre 420 et 460 nm) et de la forme **III** (excitation entre 620 et 650 nm) dans l'acétonitrile

L'excitation de la forme **IV trans** à des longueurs d'onde comprises entre 420 et 460 nm fait

apparaître une large bande d'émission à 550 nm. Lorsque le dithiényléthène est fermé (forme **III**), le biphotochrome émet à 775 nm pour une excitation comprise entre 620 et 650 nm. Par conséquent, la fluorescence ne s'éteint pas en fonction du changement d'état du dithiényléthène et nous observons simplement un déplacement bathochrome de 225 nm de la bande d'émission du biphotochrome.

Comme dans le cas de l'acétonitrile, les formes **I** et **II** ne fluorescent pas lorsqu'elles sont en solution dans le chlorobenzène. Après ouverture photochimique de l'oxazolidine, l'état **V** émet de la lumière à 552 nm pour des longueurs d'onde d'excitation comprise entre 440 et 470 nm (Figure 69).



**Figure 69** : Spectre d'émission de la forme **V** (excitation entre 420 et 460 nm) dans le chlorobenzène

Nous n'observons pas de différence entre l'émission de la forme protonée **IV** et celle de la forme zwitterionique **V**, les deux spectres étant superposables. La petite bande d'émission à 720 nm peut être attribuée à l'espèce minoritaire qui se forme dans le chlorobenzène lors de l'irradiation à 254 nm de la forme **I trans**.

Pour résumer l'étude des propriétés d'émission dans l'acétonitrile et le chlorobenzène, seules les formes dans lesquelles l'oxazolidine est ouverte fluorescent quelque soit l'état ouvert ou fermé du dithiényléthène. Grâce au photochromisme du dithiényléthène, il est donc possible de jouer sur la position de la bande d'émission du biphotochrome.

L'étude des propriétés d'optique linéaire a permis de montrer la faisabilité de notre biphotochrome qui est un système multi-états et d'appréhender les interconversions possibles entre les différentes formes. Dans l'ensemble, la RMN a confirmé les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption électronique qui s'avère une technique de caractérisation adaptée à nos biphotochromes dans le cas où il y a très peu de dégradations. Par la suite, les différents



états des autres biphotochromes seront mis en évidence à l'aide de la spectroscopie d'absorption UV-Visible.

## 2. Étude des autres biphotochromes

### 2.1. Avant propos

L'étude du biphotochrome modèle a permis de mieux comprendre les interconversions entre les différents états et nous a donné un aperçu des variations des spectres d'absorption associés à chacun d'eux. Dans cette partie, nous allons étudier l'influence des substituants du dithiényléthène sur les propriétés d'optique linéaire des biphotochromes en solution dans l'acétonitrile. D'une façon générale, les changements spectraux vont suivre la même tendance que ceux observés pour le biphotochrome modèle avec comme différence des déplacements hypsochromes ou bathochromes des bandes d'absorption selon le substituant  $R_2$ . Ces substituants vont aussi jouer sur la vitesse des réactions photochromiques. Les rendements quantiques n'ayant pas été mesurés, l'efficacité des réactions d'électrocyclisation sera évaluée à partir des temps d'irradiation, les conditions d'irradiation (lampes, distance cuve/lampe) étant les mêmes pour tous les biphotochromes. La figure 70 représente les trois biphotochromes qui font l'objet de cette étude.

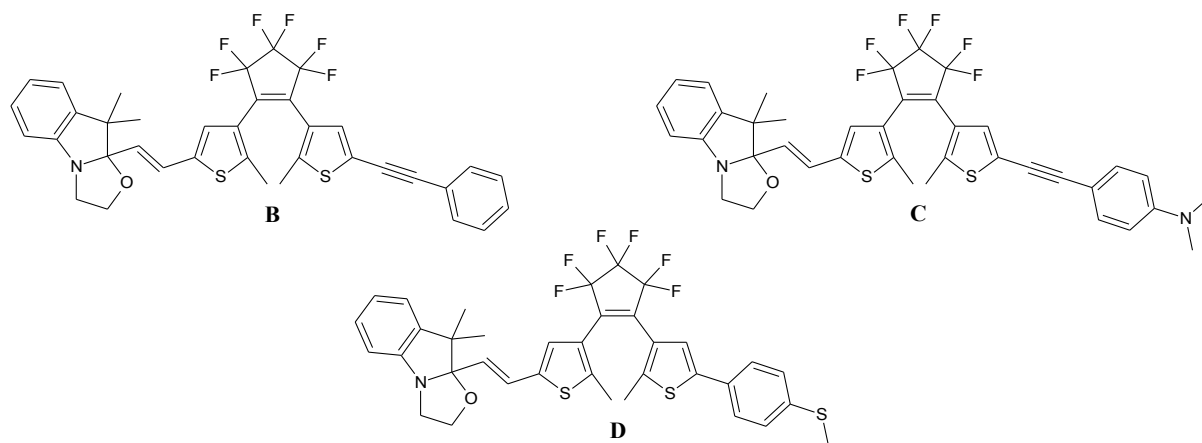


Figure 70 : Biphotochromes faisant l'objet de l'étude

Tout d'abord, nous allons nous intéresser aux propriétés d'optique linéaire des constituants du biphotochrome pris séparément. Sur ces trois biphotochromes, la partie oxazolidine est la même que le biphotochrome modèle. En revanche, les dithiényléthènes étant différents, les propriétés photochromiques devraient changer d'une molécule à l'autre. Comme nous l'avons

vu au début de ce chapitre, l'ouverture de l'oxazolidine est possible dans l'acétonitrile si elle n'est pas en association avec un dithiénylène avec lequel elle entre en compétition. Pour espérer réaliser un système multi-états tout photon dans l'acétonitrile, les bandes d'absorption de l'oxazolidine et du dithiénylène ne doivent pas être superposées.

Quel que soit le dithiénylène étudié, la réaction d'électrocyclisation est réalisée par irradiation dans l'ultraviolet de la forme ouverte incolore et conduit à une forme fermée colorée (Figure 71). Cette fermeture entraîne l'augmentation de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule qui se traduit par une coloration de la solution.

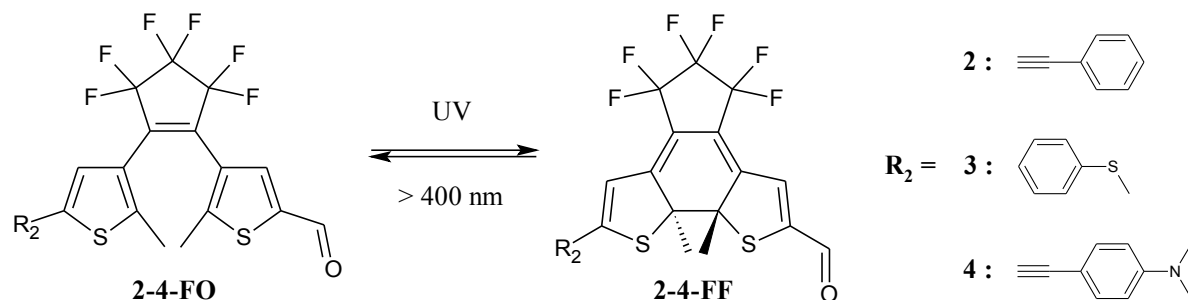


Figure 71 : Photochromisme des dithiénylènes 2-4

La réaction de cycloréversion est effectuée en irradiant avec de la lumière visible ( $\lambda > 400$  nm). Comme beaucoup de dithiénylènes porteurs d'un aldéhyde, la couleur de la forme fermée s'étend du bleu ciel au violet.

La fermeture du dithiénylène **2** est assurée par une irradiation à 254 nm et s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption à 612 nm et de la diminution des deux bandes à 267 et 303 nm (Figure 72). Le pourcentage de conversion de la forme ouverte vers la forme fermée a été estimé par RMN à 95%.

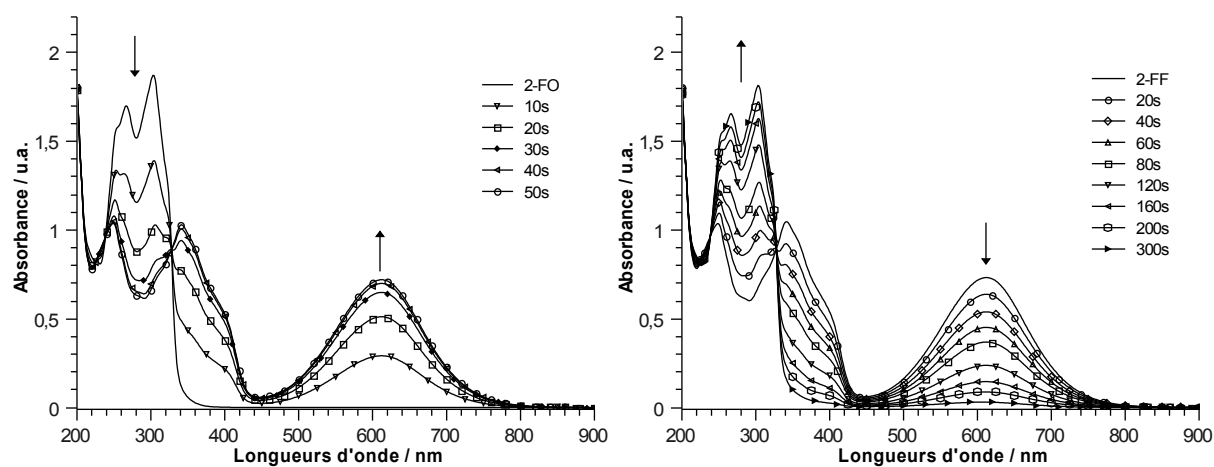
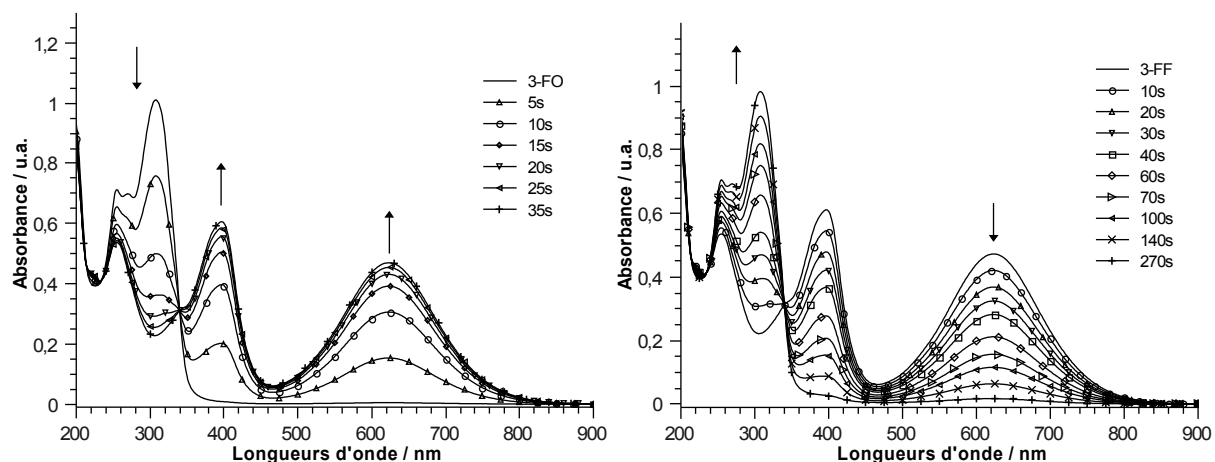


Figure 72 : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible du dithiénylène **2** ( $C = 6,04 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>).

Réaction d'électrocyclisation (à gauche) et de cycloréversion (à droite)

La réouverture du dithiénylène est totale après 5 minutes d'irradiation dans le visible.

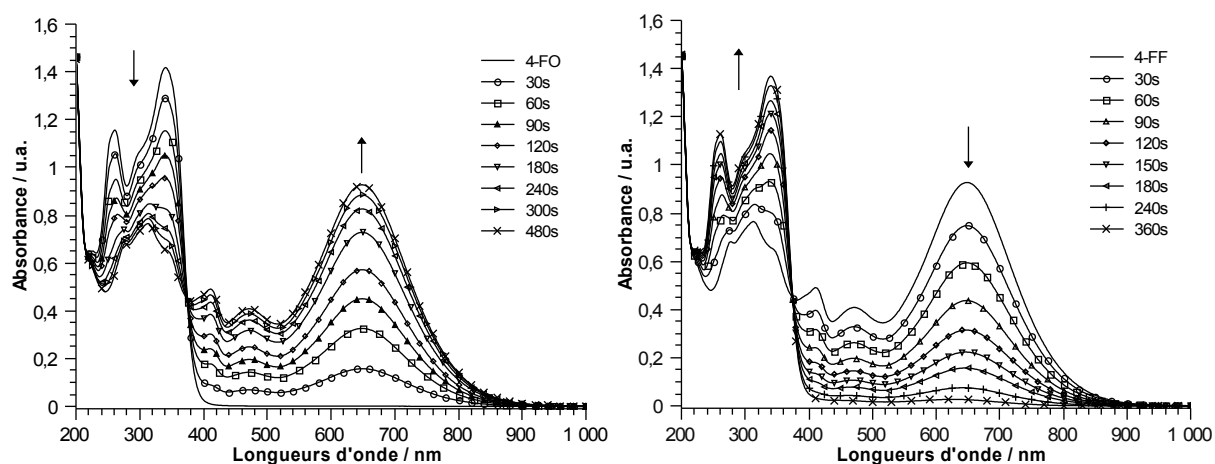
La réaction d'électrocyclisation du dithiénylène **3** est réalisée en irradiant soit à 254 nm ou 313 nm et s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption à 397 et 623 nm et de la diminution des deux bandes dans l'ultraviolet à 255 et 308 nm (Figure 73).



**Figure 73** : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible du dithiénylène **3** ( $C = 3,03 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).  
Réaction d'électrocyclisation (à gauche) et de cycloréversion (à droite)

Comme pour le dithiénylène **2**, la conversion entre la forme ouverte et fermée est supérieure à 90% et la réaction de cycloréversion est totale après 5 minutes d'irradiation dans le visible.

Enfin, la fermeture du dithiénylène **4** est réalisée par irradiation à 254 nm ou 365 nm et se caractérise par l'apparition de trois bandes dans le visible à 649, 472 et 411 nm et la diminution des deux bandes à 261 et 340 nm (Figure 74).



**Figure 74** : Évolution des spectres d'absorption UV-Visible du dithiénylène **4** ( $C = 4,08 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).  
Réaction d'électrocyclisation (à gauche) et de cycloréversion (à droite)

Le pourcentage de conversion est supérieur à 90% et la décoloration de la solution est effectuée par irradiation dans le visible.

Les résultats de l'étude du photochromisme de chaque dithiényléthène sont récapitulés dans le tableau 3.

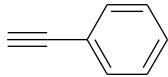
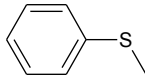
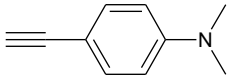
$R_2 =$						
État	FO	FF	FO	FF	FO	FF
Longueurs d'onde (nm)	267 303	341 612	255 308	397 623	261 340	411 472 649
Temps d'irradiation	50 s	300 s	35 s	270 s	480 s	300 s
Conversion	95%		> 90%		> 90%	

Tableau 3 : Récapitulatif des bandes d'absorption pour chaque forme des dithiényléthènes 2 à 4 et temps d'irradiation nécessaire à chaque interconversion

La figure 75 représente la variation des longueurs d'onde d'absorption maximales des formes ouverte et fermée des dithiényléthènes en fonction du substituant  $R_2$ .

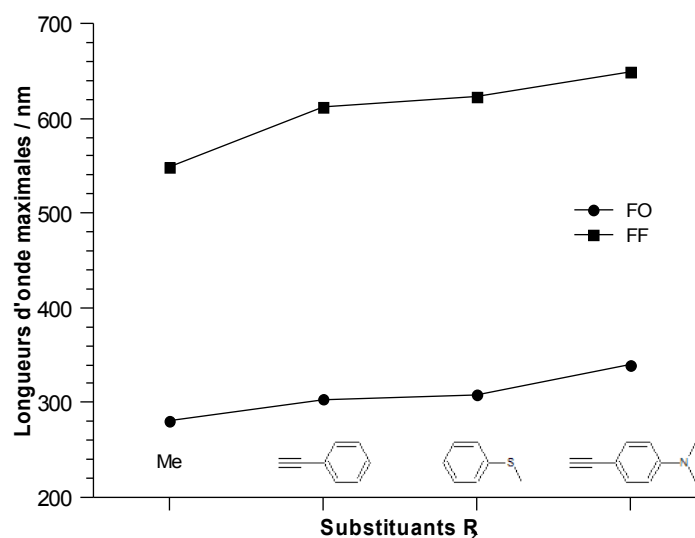


Figure 75 : Variation des longueurs d'onde maximales d'absorption en fonction du substituant  $R_2$

À partir du graphique de la figure 67, nous pouvons voir que l'augmentation de la conjugaison sur le dithiényléthène entraîne un déplacement bathochrome des bandes d'absorption dans l'ultraviolet. Ainsi entre le dithiényléthène 1 substitué par un méthyle et la molécule 4 porteuse d'un diméthylamino-phénylacétylène, un déplacement bathochrome de 59 nm est observé. Comme nous l'avons vu précédemment lors de l'étude du biphotochrome modèle, l'oxazolidine absorbe aux alentours de 290 nm. Pour espérer ouvrir photochimiquement et

sélectivement le cycle de l'oxazolidine dans l'acétonitrile, ses bandes d'absorptions ne doivent pas être superposées avec celle du dithiényléthène.

Par la suite, nous étudierons l'influence des substituants sur les propriétés d'optique linéaire des biphotochromes et nous verrons s'ils permettent une ouverture sélective de l'oxazolidine.

## 2.2. Les états trans des biphotochromes

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux formes trans des différents biphotochromes. Cependant, nous ne détaillerons pas les variations spectrales consécutives aux différentes interconversions entre les quatre états trans puisqu'elles vont suivre les mêmes tendances que le biphotochrome modèle. Nous nous contenterons de comparer dans l'ensemble les résultats et seulement certains spectres d'absorption UV-Visible seront montrés. Les études des propriétés d'absorption électronique ont été réalisées dans des solutions non dégazées d'acétonitrile et à température ambiante.

Avant d'étudier les interconversions entre les différents états des biphotochromes, nous allons nous intéresser à la forme **I trans** de chaque molécule. En effet, la sélectivité entre la fermeture du dithiényléthène et l'ouverture de l'oxazolidine va dépendre de la position des bandes d'absorption de chaque photochrome. Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, les bandes d'absorption du dithiényléthène dans le biphotochrome devraient être proches de celles du photochrome isolé. L'état **I trans** des trois biphotochromes **B**, **C** et **D** est représenté sur la figure 76.

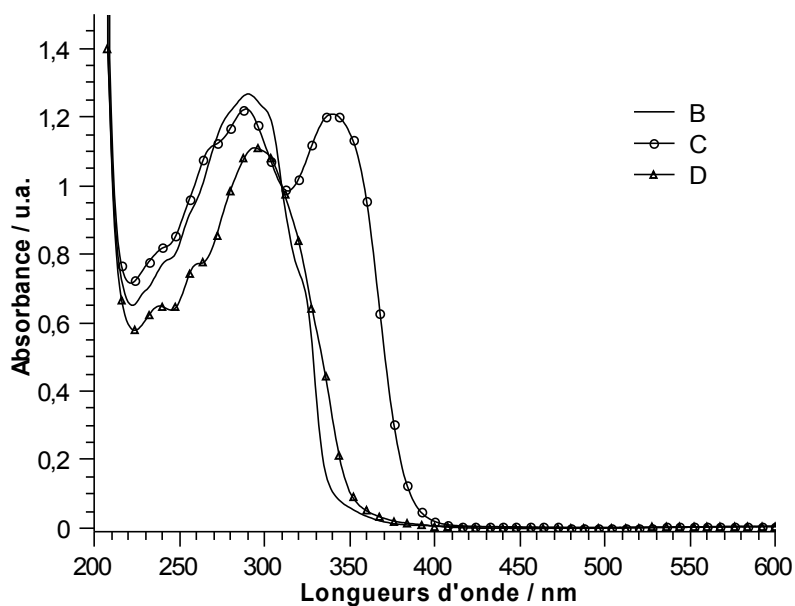
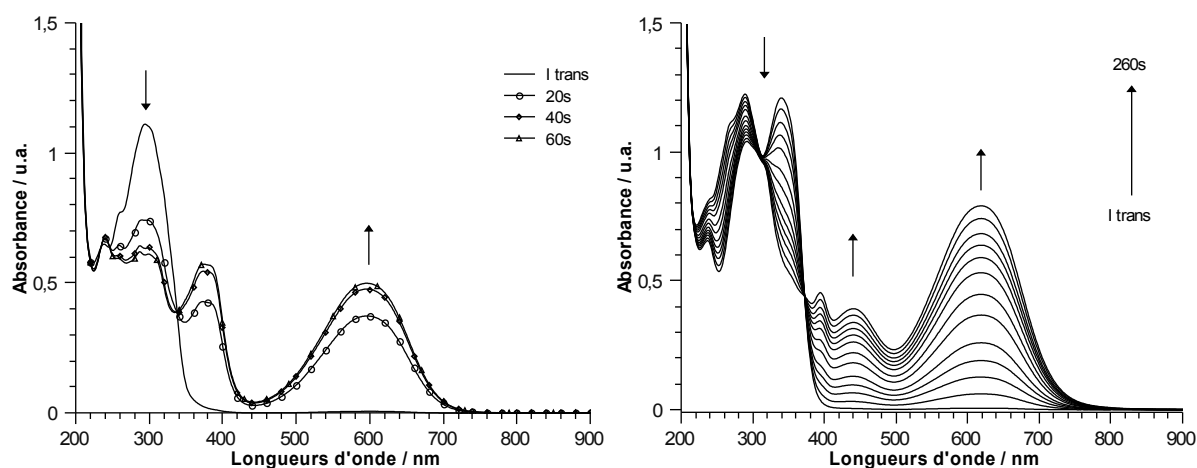


Figure 76 : Spectres d'absorption de l'état **I trans** des biphotochromes **B-D** dans l'acétonitrile à température ambiante

L'allure du spectre pour les biphotochromes **B** et **D** est très proche et les bandes d'absorption de l'oxazolidine et du dithiényléthène sont superposées. Le maximum d'absorption est à 291 nm pour **B** et 294 nm pour **D**. Par conséquent, les deux photochromes risquent d'entrer en compétition et il ne devrait pas être possible d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine à partir de l'état **I trans** de ces deux biphotochromes. Dans le composé **C**, deux bandes d'absorption apparaissent à 289 nm et 340 nm. L'oxazolidine contribue essentiellement à la bande la plus haute en énergie et le dithiényléthène à la bande centrée à 340 nm.

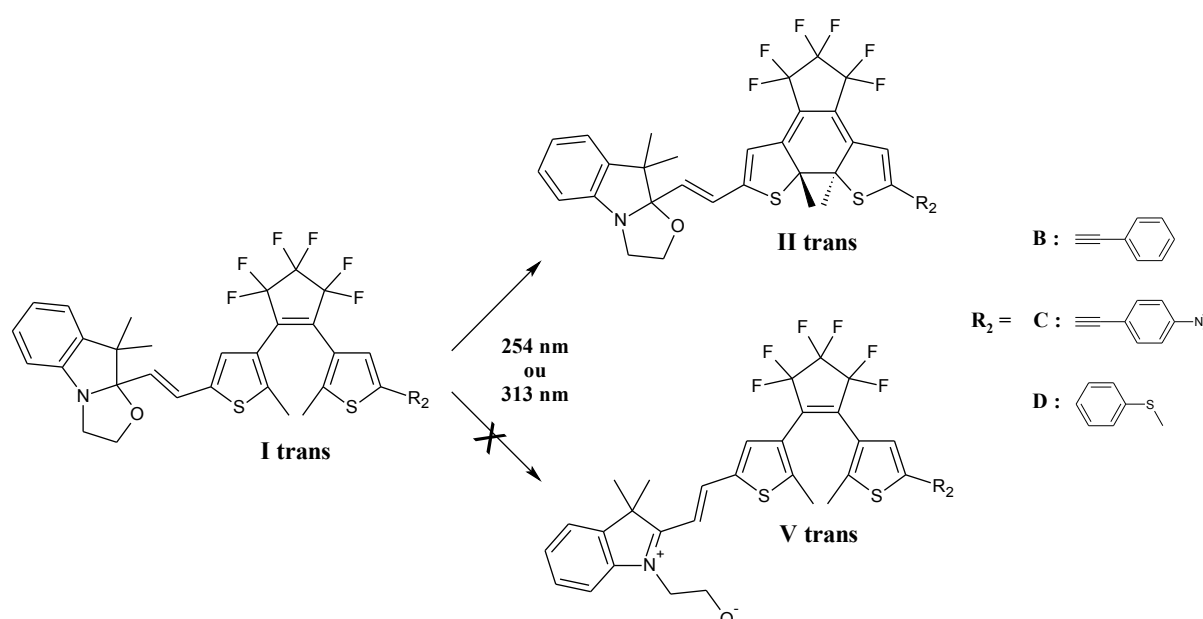
Tout d'abord, nous avons tenté l'irradiation de l'état **I trans** à 254 nm : quelque soit le biphotochrome irradié, ces conditions conduisent à la cyclisation du dithiényléthène et à la formation de l'état **II trans**, la réaction d'électrocyclisation étant plus ou moins rapide selon le substituant  $R_2$ . Les biphotochromes **B** et **D** ont un comportement similaire et la fermeture du dithiényléthène, après 45 secondes d'irradiation pour **B** et 60 secondes pour **D**, entraîne l'apparition d'une large bande dans le visible à 595 nm pour **B** et 594 nm pour **D** ainsi qu'une petite bande à 368 nm pour **B** et 374 nm pour **D**. La diminution de la bande attribuée à l'oxazolidine est plus importante dans le cas du biphotochrome **D** (Figure 77 à gauche). Pour ce qui est du biphotochrome **C**, l'état photostationnaire est atteint après 260 secondes d'irradiation et nous observons l'apparition de bandes d'absorption à 619 nm, 440 nm et 394 nm ainsi que la disparition de la bande à 340 nm attribuée au dithiényléthène (Figure 77 à droite). La bande de l'oxazolidine, quant-à-elle, diminue légèrement contrairement aux deux autres biphotochromes.



**Figure 77** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **I trans** des biphotochromes **D** (à gauche) et **C** (à droite) sous irradiation à 254 nm dans l'acétonitrile

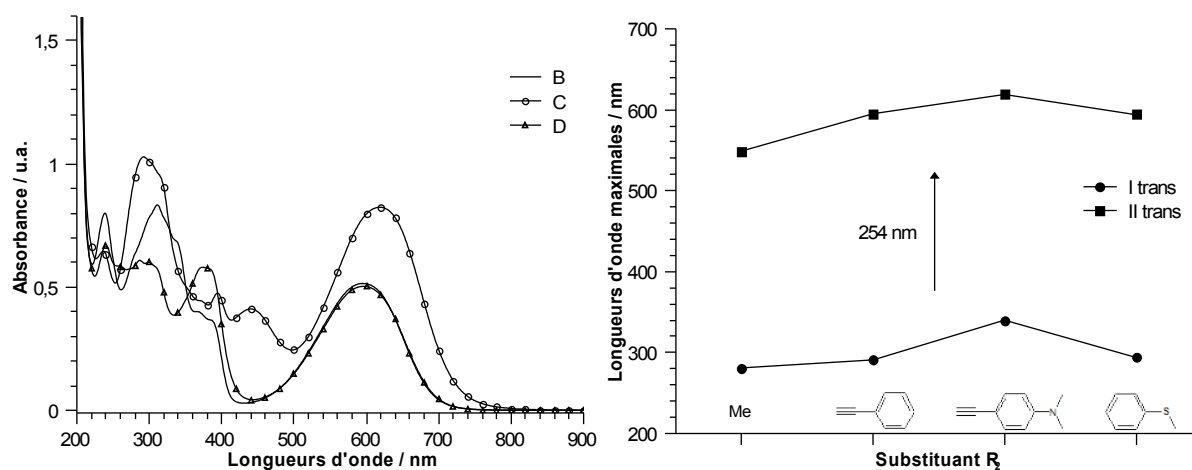
La réaction de cycloréversion est effectuée par irradiation dans le visible. Dans tous les cas, la conversion, estimée par RMN, est supérieure à 90% et l'état **II trans** est stable

thermiquement. La prolongation de l'irradiation à 254 nm ne permet pas d'ouvrir l'oxazolidine pour former l'état **VI trans**. Si l'irradiation est effectuée à 313 nm, seule la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène a lieu et aucune trace de l'oxazolidine ouverte n'est observée. Par conséquent, il semble très difficile de faire un système tout photon dans l'acétonitrile étant donné que le rendement quantique d'ouverture du cycle oxazolidine est très inférieur à celui de la fermeture du dithiényléthène à 254 nm (Figure 78). Les rendements quantiques n'ont pas été mesurés mais l'obtention de l'état photostationnaire lors de l'ouverture de l'oxazolidine nécessite 21 minutes d'irradiation à 254 nm contre une minute en moyenne pour la fermeture du dithiényléthène. Ces observations laissent supposer que les rendements quantiques sont très différents.



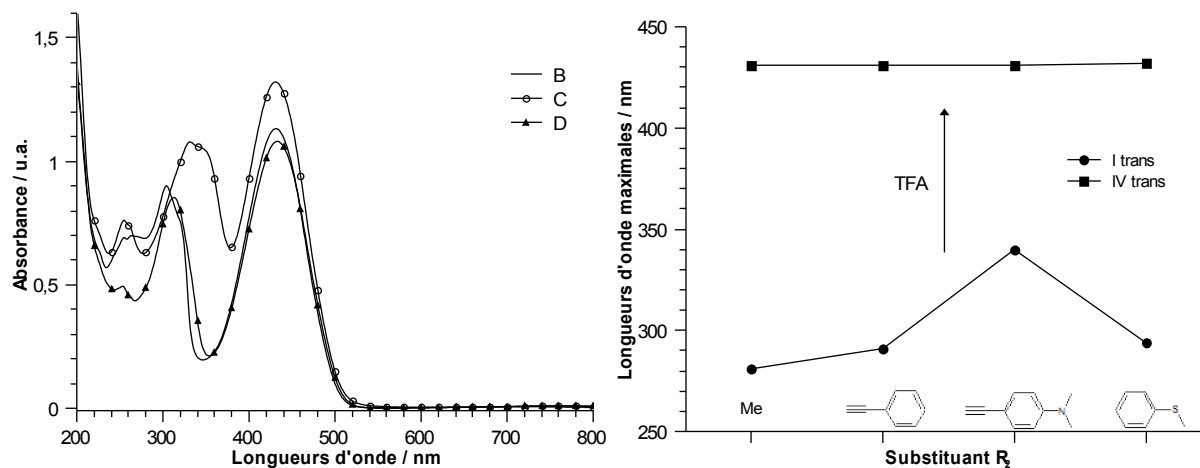
**Figure 78** : Photochromisme de l'état **I trans** des biphotochromes **B-D** après irradiation dans l'ultraviolet

Ainsi, le dithiényléthène inhibe le photochromisme de l'oxazolidine dans l'acétonitrile et ce, quelque soit la longueur d'onde utilisée pour l'irradiation. Pour remédier à cette inhibition, il serait judicieux de modifier l'oxazolidine en ajoutant des substituants donneurs ou attracteurs pour déplacer les bandes d'absorption et augmenter le rendement quantique d'ouverture du cycle. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 3, il n'a pas été possible de préparer des oxazolidines substituées par des groupements électroattracteurs. La figure 79 représente la variation des longueurs d'onde d'absorption maximales de l'état **II trans** en fonction du substituant  $R_2$ .



**Figure 79** : Spectres d'absorption de l'état **II trans** des biphotochromes **B-D** (à gauche) et variation des longueurs d'onde d'absorption maximales en fonction du substituant  $R_2$  (à droite)

L'ouverture photochimique de l'oxazolidine n'étant pas possible, nous avons étudié son acidochromisme. L'ajout de vapeur d'acide trifluoroacétique à une solution incolore de l'état **I trans** conduit à la formation quantitative de l'état **IV trans** de couleur jaune. Dans ce cas, l'oxazolidine n'est pas conjuguée avec le thiophène porteur du substituant  $R_2$  qui n'aura donc aucun effet sur la bande d'absorption de l'entité acidochrome (Figure 80 à droite). Pour les trois biphotochromes, cette ouverture entraîne l'apparition d'une bande d'absorption centrée à 431 nm et la disparition de la bande attribuée à l'oxazolidine ouverte (Figure 80 à gauche).

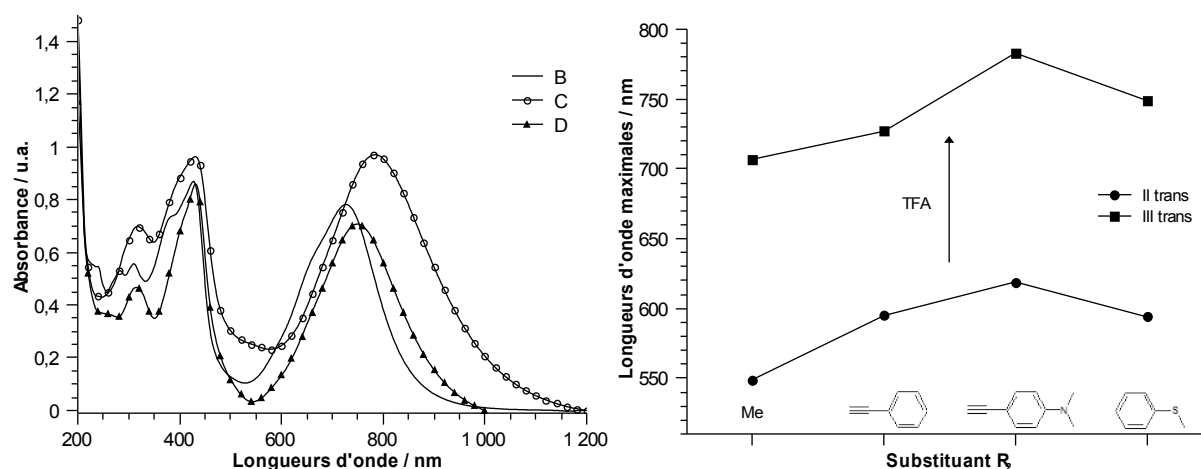


**Figure 80** : Évolution des spectres d'absorption de l'état **I trans** des biphotochromes **B-D** après ajout de vapeur d'acide (à gauche) et variation des longueurs d'onde d'absorption maximales en fonction du substituant  $R_2$  (à droite)

Le retour à l'oxazolidine fermée est assurée par un ajout de base telle que la triéthylamine, l'ammoniaque ou la soude. De la même façon, l'état **III trans** est obtenu à partir de **II trans** par ajout de vapeur d'acide. Dans ce cas, le dithiénylène est fermé et la conjugaison s'étend sur l'ensemble de la molécule : le substituant  $R_2$  devrait donc avoir un effet sur la bande de



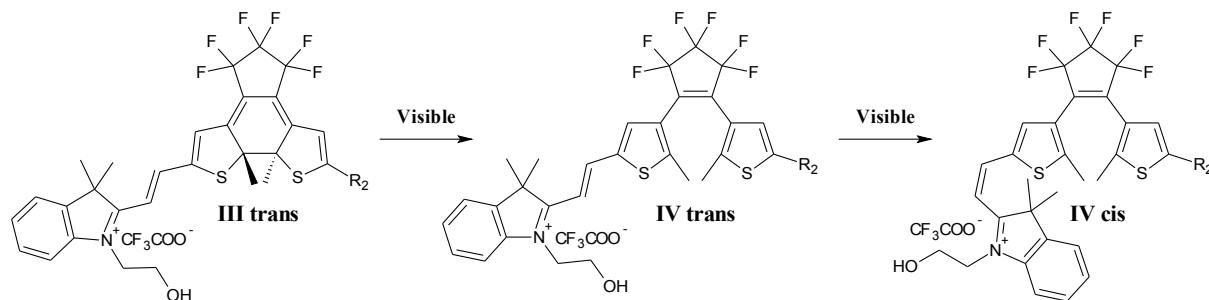
l'oxazolidine. Pour les trois biphotochromes, la bande attribuée à l'oxazolidine ouverte apparaît à 431 nm pour **C** et **D**, et 427 nm pour **B**. Par conséquent, la fermeture du dithiényléthène et la conjugaison étendue sur l'ensemble de la molécule n'a que peu d'effet sur l'oxazolidine et seule la forme de la bande change (Figure 81).



**Figure 81** : Évolution des spectres d'absorption de l'état **II trans** des biphotochromes **B-D** après ajout de vapeur d'acide (à gauche) et variation des longueurs d'onde d'absorption maximales en fonction du substituant  $R_2$  (à droite)

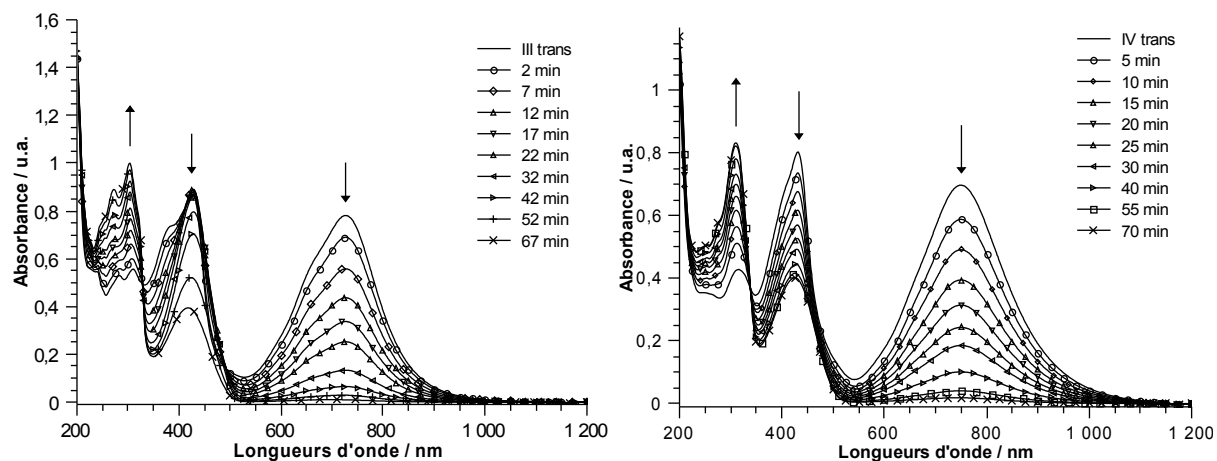
Si la bande de l'oxazolidine n'est pas influencée par le substituant  $R_2$ , celle du dithiényléthène subit un déplacement bathochrome allant de 130 nm pour le biphotochrome **B** à 165 nm pour le **C** par rapport à l'état **II trans**. Cette variation s'explique par l'extension de la conjugaison sur l'ensemble de la molécule. L'état **III trans** de ces trois composés est stable thermiquement et le retour à la forme **II trans** est réalisé par ajout d'une base.

Sous irradiation de l'état **III trans** avec de la lumière visible, nous observons la diminution de la bande d'absorption du dithiényléthène fermée et l'augmentation de la bande de la forme ouverte du photochrome. En revanche, la bande de l'oxazolidine ouverte diminue alors qu'elle devrait augmenter. Ce résultat a aussi été observé lors de l'étude du biphotochrome **A** et s'explique par la formation de l'état **IV trans** qui, sous irradiation dans le visible, s'isomérise en **IV cis** (Figure 82).



**Figure 82** : Produits obtenus après irradiation de l'état **III trans** avec de la lumière visible

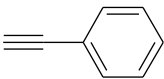
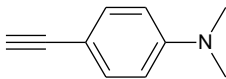
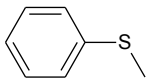
Après quelques jours à température ambiante et dans l'obscurité, nous observons l'augmentation de la bande d'absorption de l'oxazolidine ouverte et le spectre est superposable à celui de la forme **IV trans** ce qui confirme l'existence de l'état **IV cis**. La réouverture du dithiényléthène est plus longue lorsque l'oxazolidine est ouverte et nécessite 70 minutes d'irradiation pour les biphotochromes **B** et **D** (Figure 83).



**Figure 83** : Évolution des spectres d'absorption de l'état **III trans** sous irradiation dans le visible des biphotochromes **B** (à gauche) et **D** (à droite)

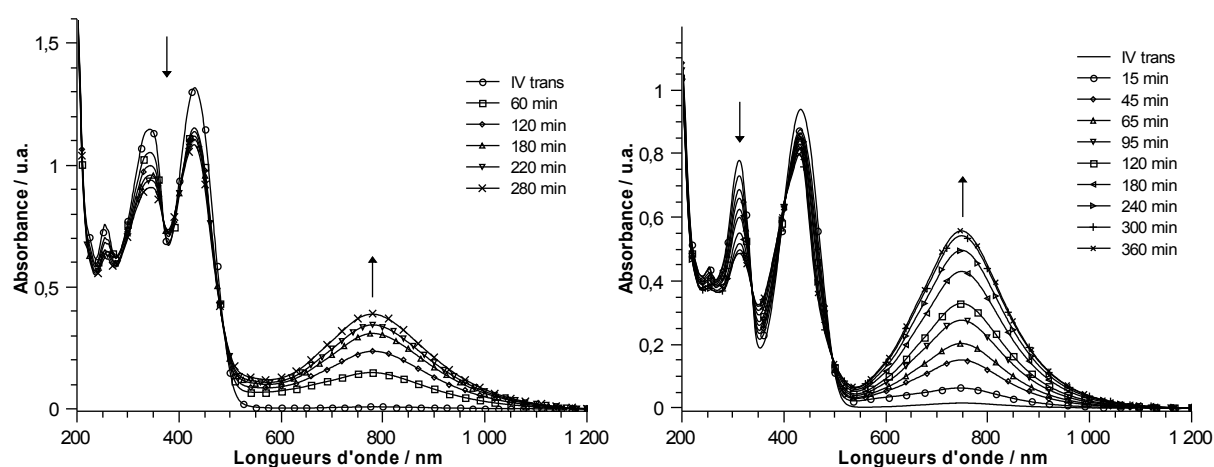
L'utilisation d'un filtre qui absorbe toutes les longueurs d'onde inférieures à 470 nm ne permet pas de s'affranchir de cette isomérisation. Par conséquent, il est difficile de former exclusivement l'état **IV trans** lors de la réaction de cycloréversion du dithiényléthène de l'état **III trans**.

L'état **III trans** est accessible photochimiquement par fermeture du dithiényléthène de l'état **IV trans** en irradiant à 313 nm. Comme dans le cas du biphotochrome modèle, la réaction d'électrocyclisation est beaucoup plus lente lorsque l'oxazolidine est ouverte. Dans ce cas, il n'y a pas de compétition entre l'oxazolidine et le dithiényléthène car l'oxazolidine, lorsqu'elle est ouverte, absorbe très peu dans la région de l'ultraviolet. Malgré tout, la fermeture du dithiényléthène nécessite un temps d'irradiation beaucoup plus long quelque soit le substituant  $R_2$  (Tableau 4), ce qui peut s'expliquer par le caractère électroattracteur de l'oxazolidine ouverte qui défavorise la réaction d'électrocyclisation.

$R_2 =$	CH <sub>3</sub>			
<b>Concentrations (mol.L<sup>-1</sup>)</b>	$2,52 \times 10^{-5}$	$2,96 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-5}$	$2,43 \times 10^{-5}$
<b>Temps d'irradiation</b>	150 minutes	60 minutes	280 minutes	360 minutes

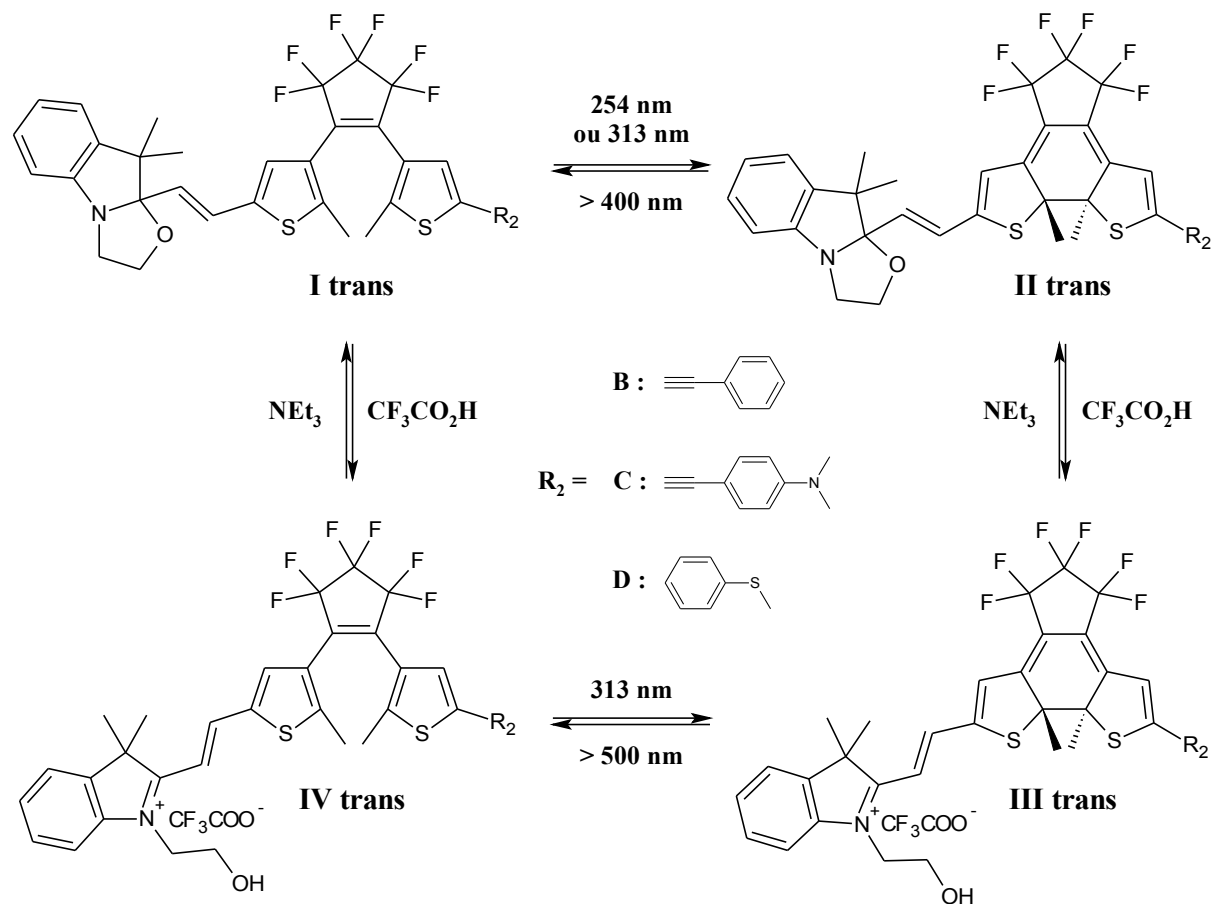
**Tableau 4 :** Temps d'irradiation à 313 nm de l'état **IV trans** des biphotochromes **A-D** nécessaire à l'obtention de l'état photostationnaire

La fermeture du dithiényléthène s'accompagne de l'apparition d'une bande large dans le visible et la diminution de la bande d'absorption du dithiényléthène ouvert dans l'ultraviolet. En comparant le spectre obtenu à l'état photostationnaire avec celui de la forme **III trans** découlant de l'ouverture acidoinduite de l'oxazolidine de l'état **II trans**, nous pouvons conclure à l'absence de la forme **IV cis** dans la solution. En effet, aucune diminution significative de la bande de l'oxazolidine ouverte n'est observée lors de l'irradiation à 313 nm (Figure 84).



**Figure 84 :** Évolution des spectres d'absorption de l'état **IV trans** sous irradiation à 313 nm des biphotochromes **C** (à gauche) et **D** (à droite)

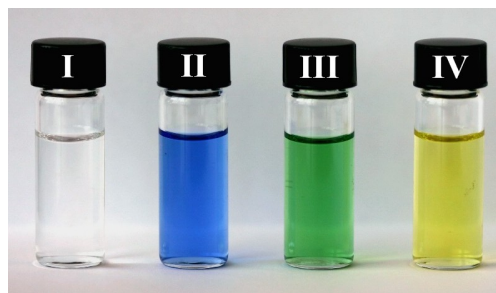
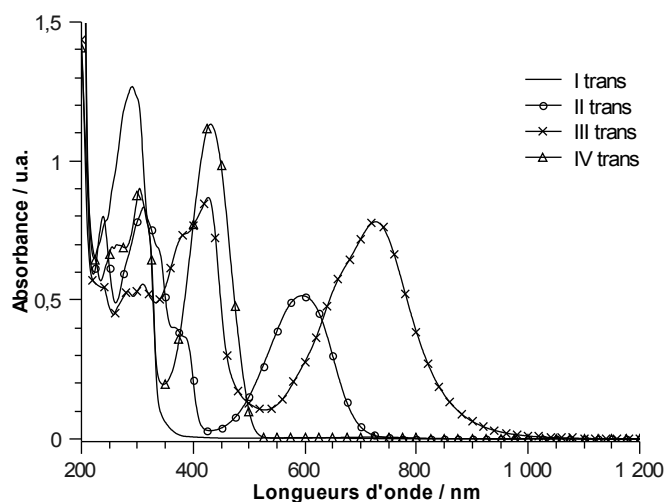
Les quatre états trans des biphotochromes **B-D** sont stables thermiquement. Comme pour le biphotochrome modèle, les quatre états ont des propriétés d'optique linéaire différentes qui se traduisent par des couleurs différentes. La figure 85 récapitule les conditions d'interconversions entre les différents états des biphotochromes.



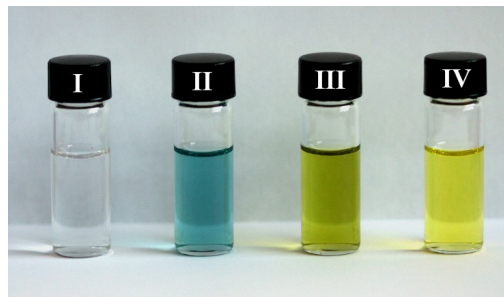
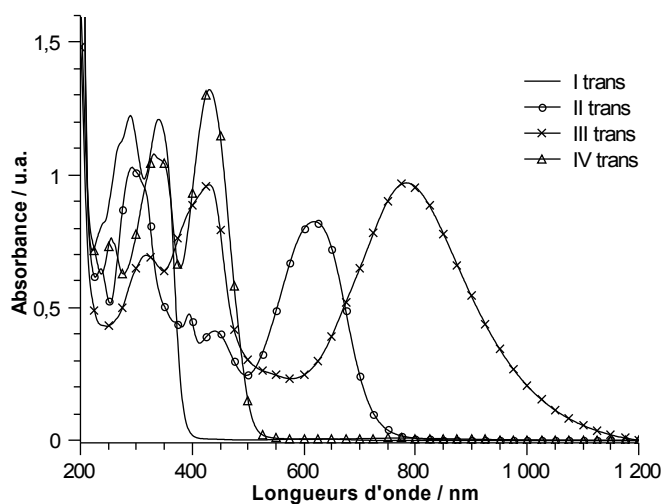
**Figure 85 :** Interconversions mises en évidence au sein de nos biphotochromes lors de l'étude UV-Visible dans l'acétonitrile à température ambiante

La figure 86 représente les spectres d'absorption UV-Visible des quatre états de chaque biphotochrome ainsi que les couleurs des solutions associées à chaque état.

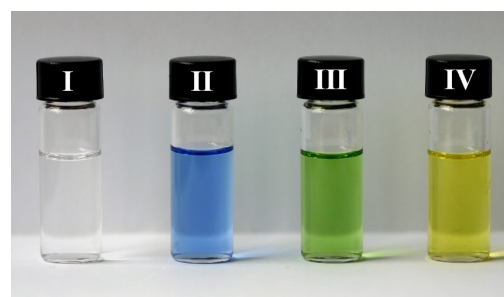
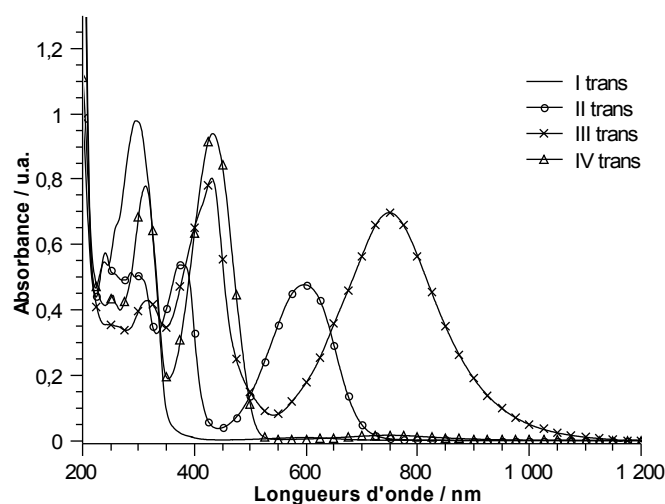
#### Biphotochrome **B** :



## Biphotochrome C :



## Biphotochrome D :



**Figure 86** : Spectres d'absorption UV-Visible des quatre états trans des biphotochromes **B-D** (à gauche) et couleurs associées (à droite)

Ces premiers résultats montrent l'influence du substituant  $R_2$  sur les propriétés d'optiques linéaires : par rapport au méthyle du biphotochrome modèle, les bandes d'absorption subissent des déplacements bathochromes. En faisant varier les substituants, nous souhaitons séparer le plus possible les régions d'absorption des deux entités photochromiques dans le but d'obtenir un système tout photon. Cependant, malgré une séparation des bandes d'absorption pour le biphotochrome **C**, il n'a pas été possible d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine dont le rendement quantique d'ouverture semble très faible. Ainsi, pour parvenir à notre objectif, il serait nécessaire d'ajouter des substituants sur le phényle de l'oxazolidine dans l'espoir de déplacer les bandes d'absorption vers les hautes énergies ou d'augmenter le rendement quantique d'ouverture du cycle. Pour ce qui est des biphotochromes **B** et **D**, l'effet du

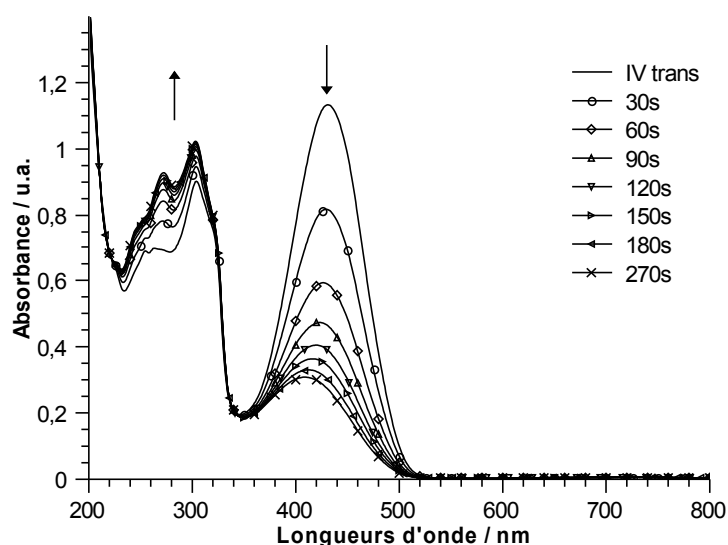
substituant  $R_2$  est similaire et les spectres d'absorption sont très proches. Au cours de l'étude UV-Visible des quatre états trans, nous n'avons pas observé de dégradations notables de nos biphotochromes.

## 2.3. L'isomérisation de la double liaison

Lors de l'étude du biphotochrome modèle, il a été possible d'isomériser photochimiquement la double liaison lorsque l'oxazolidine est ouverte. Nous allons maintenant étudier par spectroscopie d'absorption UV-Visible, l'isomérisation au sein des biphotochromes **B** et **D**. L'étude est réalisée à température ambiante sur des solutions non dégazées de mêmes concentrations que précédemment. Comme nous l'avons vu pour le biphotochrome modèle, il n'est pas possible d'isomériser la double liaison à partir de l'état **III trans**. Il en est de même pour les composés **B** et **D**. Par conséquent nous n'étudierons que l'isomérisation depuis l'état **IV trans**.

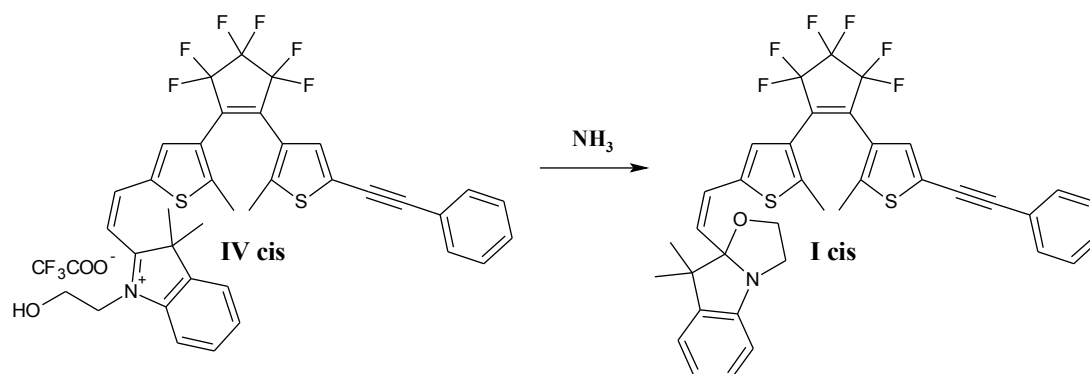
### 2.3.1. Étude du biphotochrome B

L'état **IV trans** de couleur jaune est obtenu quantitativement par ajout de vapeur d'acide à l'état **I trans**. La forme **IV cis** est obtenue par irradiation à 436 nm de la forme **IV trans** et résulte en la décoloration progressive de la solution. Cette décoloration s'accompagne de la diminution de 73% de l'intensité de la bande d'absorption de l'oxazolidine centrée à 431 nm et de l'augmentation des bandes à 272 et 303 nm (Figure 87).



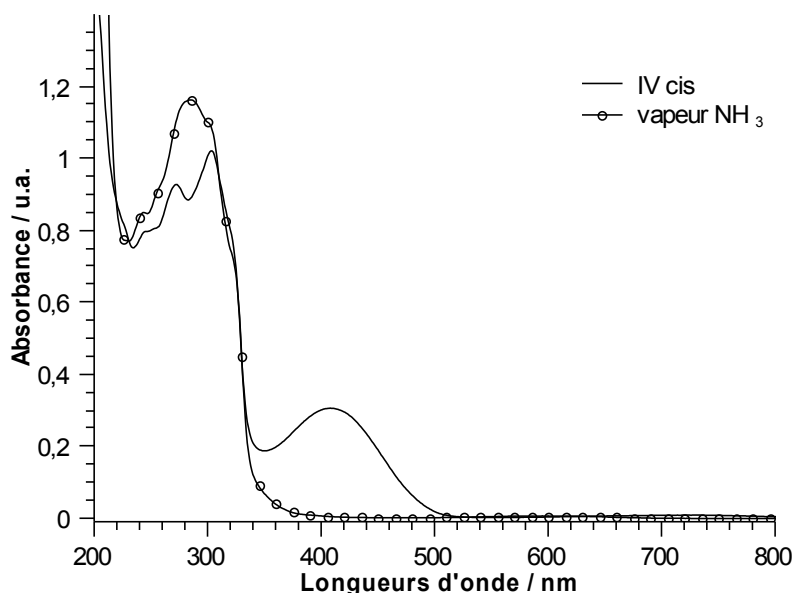
**Figure 87** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV trans** sous irradiation à 436 nm et à température ambiante

L'interconversion de la forme *trans* vers la forme *cis* entraîne un déplacement hypsochrome de 23 nm de la bande de l'oxazolidine ouverte. La bande du dithiénylène n'est pas influencée par l'isomérisation de la double liaison et aucun déplacement n'est observé. Comme attendu, l'état **IV cis** n'est pas stable thermiquement et revient lentement à l'état initial **IV trans** après plusieurs jours à température ambiante dans l'obscurité. Le spectre étant superposable à celui de l'état **IV trans**, aucune dégradation ne semble avoir eu lieu lors du retour thermique. L'état **I cis** incolore est obtenu par ajout de vapeur d'ammoniaque à l'état **IV cis** faiblement jaune (Figure 88).



**Figure 88** : Obtention de la forme **I cis** du biphotochrome **B** par ajout d'ammoniaque à l'état **IV cis**

La fermeture du cycle de l'oxazolidine s'accompagne de la disparition de la bande de l'oxazolidine ouverte à 408 nm et de l'augmentation de la bande à 285 nm attribuée à la superposition des deux entités photochromiques (Figure 89).

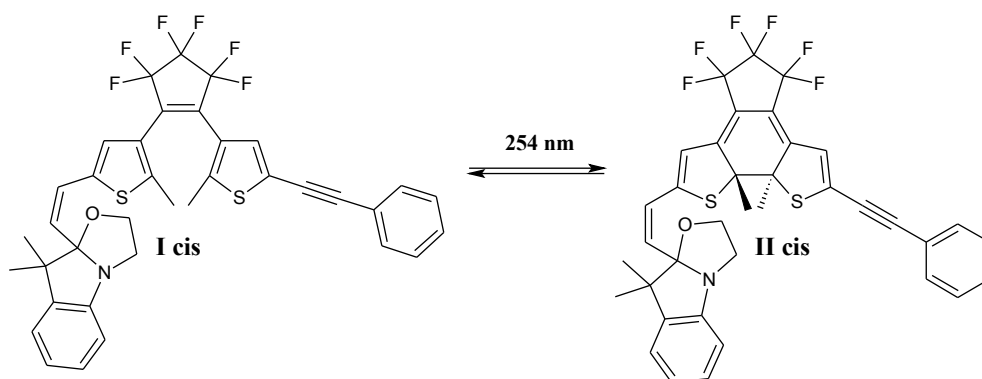


**Figure 89** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV cis** après ajout de vapeur d'ammoniaque à température ambiante

Par rapport à l'état **I trans**, nous observons un déplacement hypsochrome de 6 nm de la bande

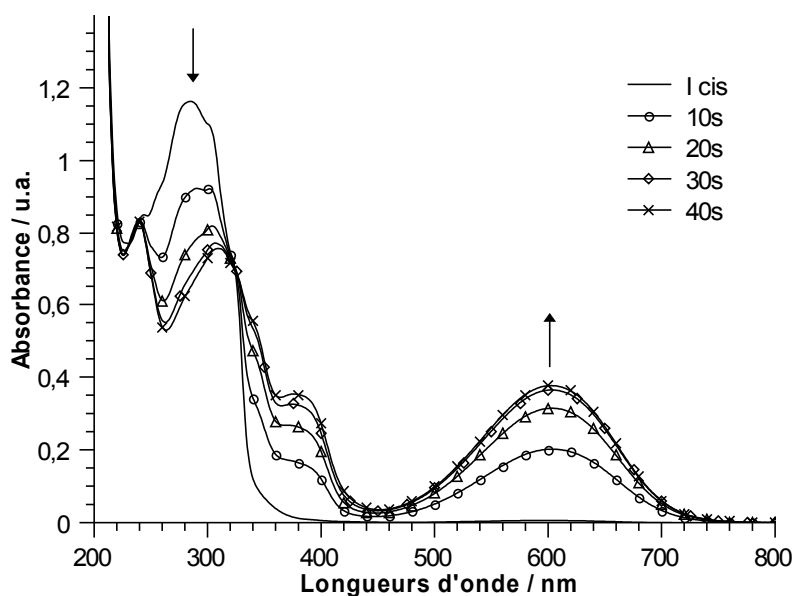
du dithiényléthène ouvert. Cependant, à partir du spectre UV-Visible, il est difficile de conclure quant à la formation de l'état **I cis** dont le spectre est quasiment superposable à celui de l'état **I trans**. Par analogie avec le biphotochrome modèle où l'état **I cis** était stable thermiquement, il y a de forte chance pour qu'il soit présent dans la solution.

Si cette solution est irradiée à 254 nm et à température ambiante, nous observons a priori la formation de l'état **II cis** de couleur bleue (Figure 90).



**Figure 90** : Photochromisme de l'état **I cis** à température ambiante dans l'acétonitrile

La fermeture du dithiényléthène est caractérisée par l'apparition de bandes d'absorption à 376 et 603 nm et de la diminution de la bande à 285 nm pour laisser apparaître deux bandes à 239 et 309 nm (Figure 91).

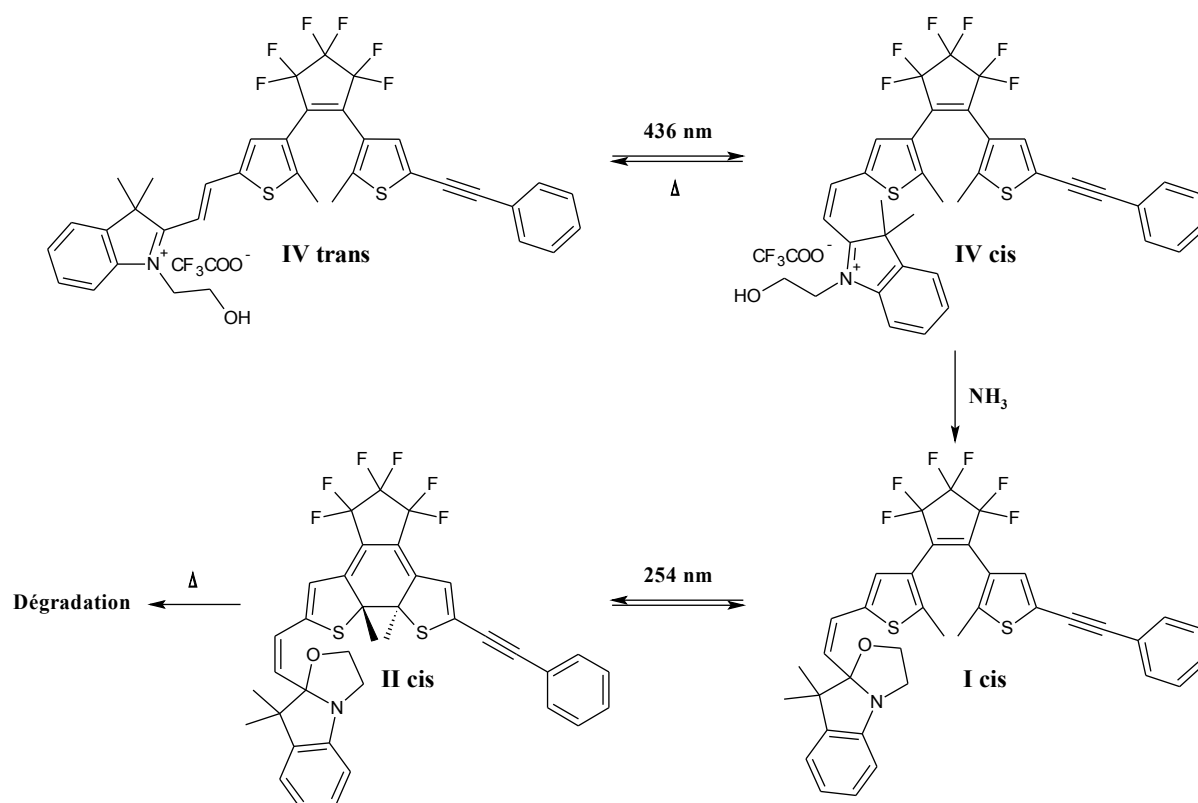


**Figure 91** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **I cis** sous irradiation à 254 nm et à température ambiante

Par rapport à l'état **II trans**, la large bande d'absorption subit un déplacement bathochrome de 10 nm. Si l'irradiation est prolongée, nous observons une diminution de la bande du dithiényléthène fermé à 603 nm qui subit un léger déplacement hypsochrome et une

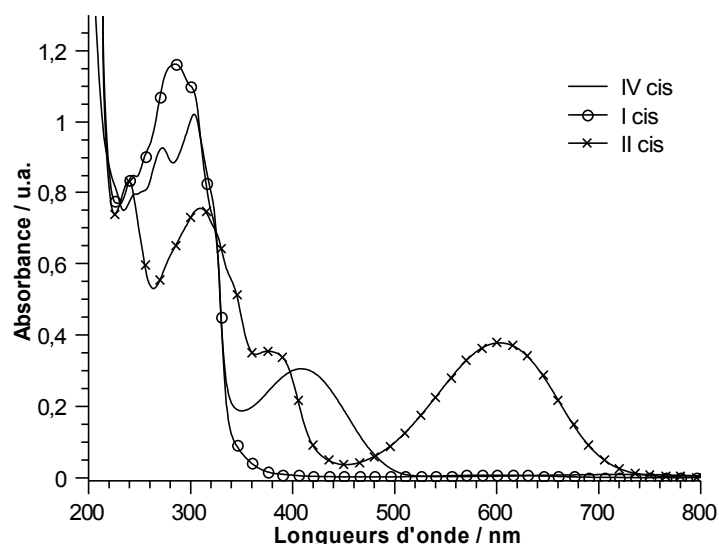


augmentation de la bande à 376 nm. À partir du spectre UV-Visible, il est difficile de conclure à la dégradation du produit : ce changement spectral peut s'expliquer par un retour vers la forme **II trans**. Après quelques jours à température ambiante et dans l'obscurité, le produit semble se dégrader au vu du spectre UV-Visible qui ne correspond à aucune des formes trans ou cis du biphotochrome. Les interconversions possibles entre les états cis du biphotochrome **B** sont résumées sur la figure 92.



**Figure 92** : Récapitulatif des états cis du biphotochrome **B** mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile à température ambiante

Les spectres d'absorption UV-Visible des trois états cis du biphotochrome **B** dans l'acétonitrile sont représentés sur la figure 93.

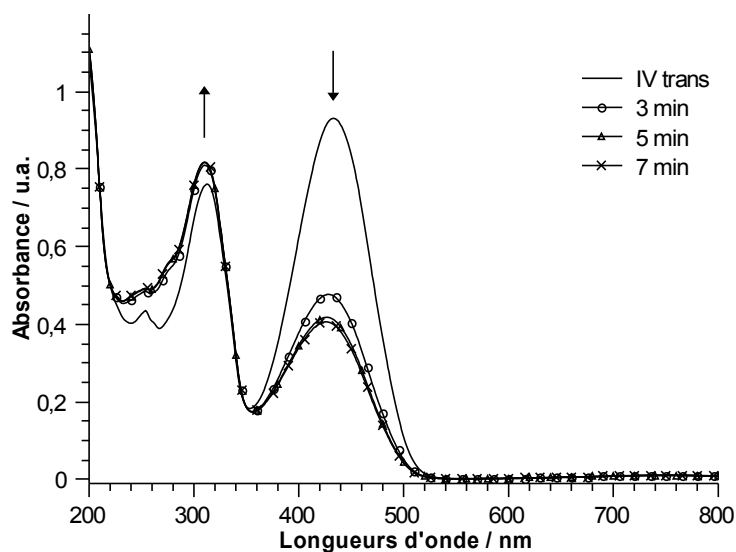


**Figure 93** : Spectres d'absorption UV-Visible des trois états cis du biphotochrome **B** dans l'acétonitrile à température ambiante

Comme dans le cas du biphotochrome modèle, nous avons montré la possibilité d'une isomérisation cis/trans de la double liaison au sein du biphotochrome **B**. Cependant, l'état **II cis** semble se dégrader thermiquement.

### 2.3.2. Étude du biphotochrome **D**

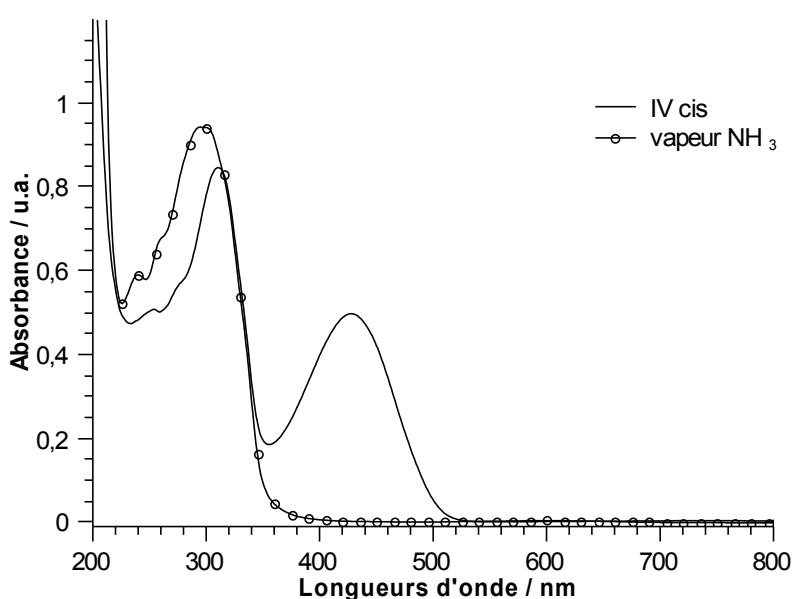
De la même façon que pour les autres biphotochromes, l'état **IV cis** est obtenu par irradiation à 436 nm de la forme **IV trans**. L'état photostationnaire est atteint en 7 minutes (Figure 94) contre 3 minutes pour le biphotochrome **A** ( $R_2$  = méthyle) et 4 minutes 30 pour **B** ( $R_2$  = phénylacétylène), les concentrations étant du même ordre de grandeur.



**Figure 94** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV trans** sous irradiation à 436 nm et à température ambiante

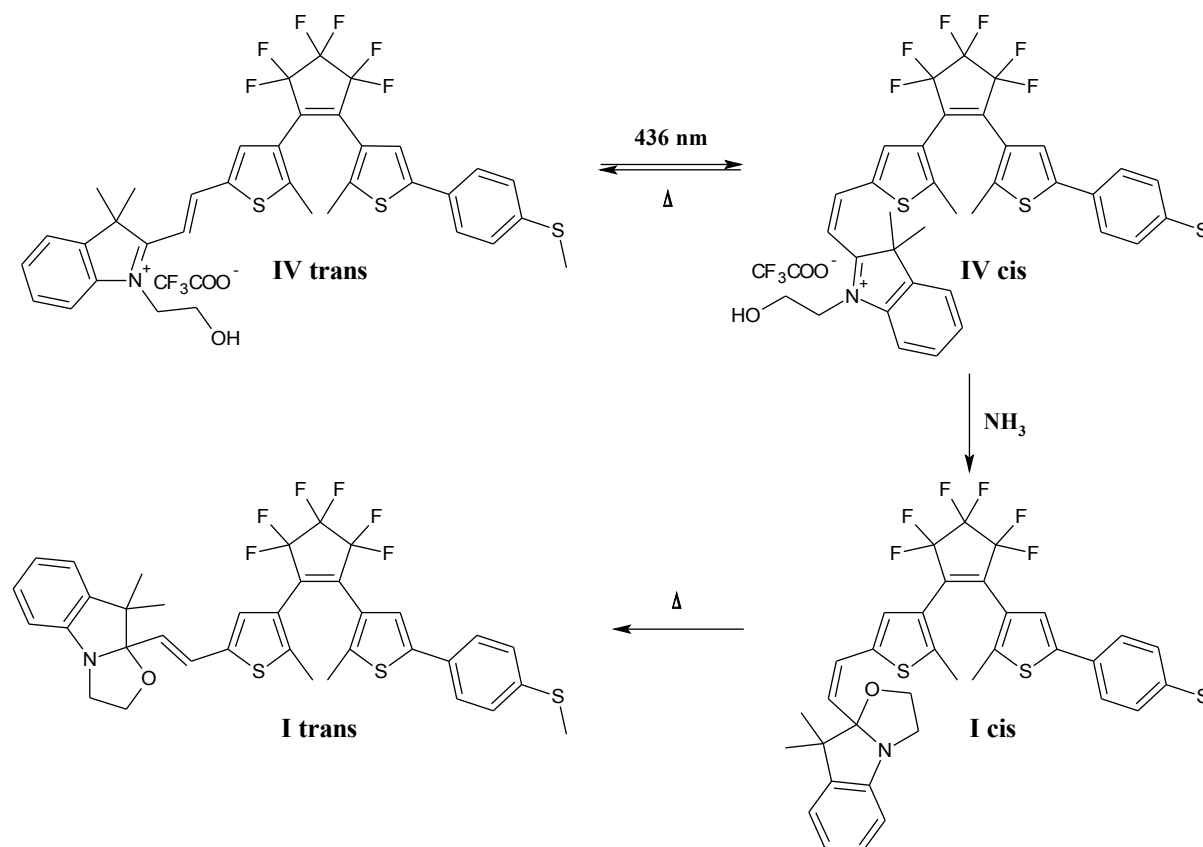
L'isomérisation de la double liaison entraîne une diminution de 57% de l'intensité de la bande d'absorption à 431 nm et une légère augmentation de la bande à 311 nm attribuée au dithiényléthène ouvert qui n'est pas influencé par cette isomérisation. La diminution de seulement 57% de la bande de l'oxazolidine et le temps d'irradiation plus long nécessaire à l'obtention de l'état photostationnaire montre que l'isomérisation cis/trans de la double liaison est moins favorable dans le cadre du biphotochrome **D** comparé aux composés **A** et **B**. L'état **IV cis** n'est pas stable thermiquement et retourne vers la forme **IV trans** cinq à six jours après l'irradiation sans aucune trace apparente de dégradation.

Par ajout de vapeur d'ammoniaque à une solution faiblement jaune contenant la forme **IV cis**, nous obtenons l'état **I cis** qui est incolore (Figure 95).



**Figure 95** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV cis** après ajout de vapeur d'ammoniaque à température ambiante

La fermeture de l'oxazolidine est caractérisée par la disparition de la bande à 426 nm et l'augmentation de la bande à 295 nm qui est le résultat de la superposition des bandes de l'oxazolidine et du dithiényléthène. Le spectre d'absorption UV-Visible est parfaitement superposable à celui de la forme **I trans**. Malgré tout, l'existence des états **IV cis** et **I cis** a été confirmée par RMN. L'état **I cis** n'est pas stable thermiquement et retourne vers la forme **I trans** en plusieurs jours. Les interconversions possibles entre les états cis du biphotochrome **D** sont résumées sur la figure 96.



**Figure 96** : Récapitulatif des états cis du biphotochrome **D** mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible dans l'acétonitrile à température ambiante

Comme pour les biphotochromes **A** et **B**, nous avons montré qu'il était possible d'isomériser la double liaison lorsque l'oxazolidine est ouverte. Cette isomérisation est réalisable quelque soit le substituant  $R_2$  qui va influencer l'efficacité et le pourcentage de conversion de la forme trans vers la forme cis. Par conséquent les composés de notre nouvelle famille de biphotochromes compte jusqu'à huit états différents accessibles par combinaison d'irradiations lumineuses et de variation du pH.

### 3. Premier essai en matrice polymère

L'étude en solution de nos biphotochromes a révélé l'existence de huit états au sein d'une même molécule. Elle nous a permis de mieux comprendre le fonctionnement de ce système multi-états sensible à la fois à la lumière et au pH de la solution. Pour valoriser nos molécules, nous avons tenté la préparation de films polymères dopés avec le biphotochrome modèle.

### 3.1. Préparation des films polymères

Pour étudier le biphotochrome en milieu rigide, nous avons choisi d'utiliser une matrice de polyméthacrylate de méthyle ou PMMA. Nous avons préparé des films de PMMA dopés en biphotochrome (10% massique) en utilisant la méthode dite de « spin-coating » qui consiste à déposer sur un support en rotation un volume donné d'une solution contenant le polymère et le composé à étudier. Cette technique permet d'obtenir des films translucides utilisables en spectroscopie d'absorption électronique. La solution à déposer est préparée en dissolvant par sonication 90 mg de PMMA d'une masse molaire moyenne de  $12000 \text{ g.mol}^{-1}$  et 10 mg de biphotochrome dans 1 mL de chloroforme. Nous avons utilisé des lames de microscope en verre d'une épaisseur de 1 millimètre comme support de film et le volume de solution déposée est de  $100 \mu\text{L}$ . Les conditions de « spin-coating » utilisées pour la préparation des films sont les suivantes : vitesse de rotation de  $2000 \text{ tr.min}^{-1}$  et accélération de  $20000 \text{ tr.min}^{-2}$ . Les films préparés avec ces conditions ont une qualité optique optimale pour la suite de l'étude. L'épaisseur n'a pas été déterminée.

### 3.2. Étude des propriétés d'optique linéaire

Les différents états du biphotochrome seront identifiés par comparaison des résultats de l'étude en solution précédemment réalisée, les variations des spectres d'absorption devraient suivre les mêmes tendances.

Sous irradiation à 254 nm de l'état I incolore, nous observons la coloration fuschia du film qui se caractérise par l'apparition de deux bandes d'absorption à 355 et 551 nm et la diminution de la bande à 274 nm (Figure 97 à gauche).

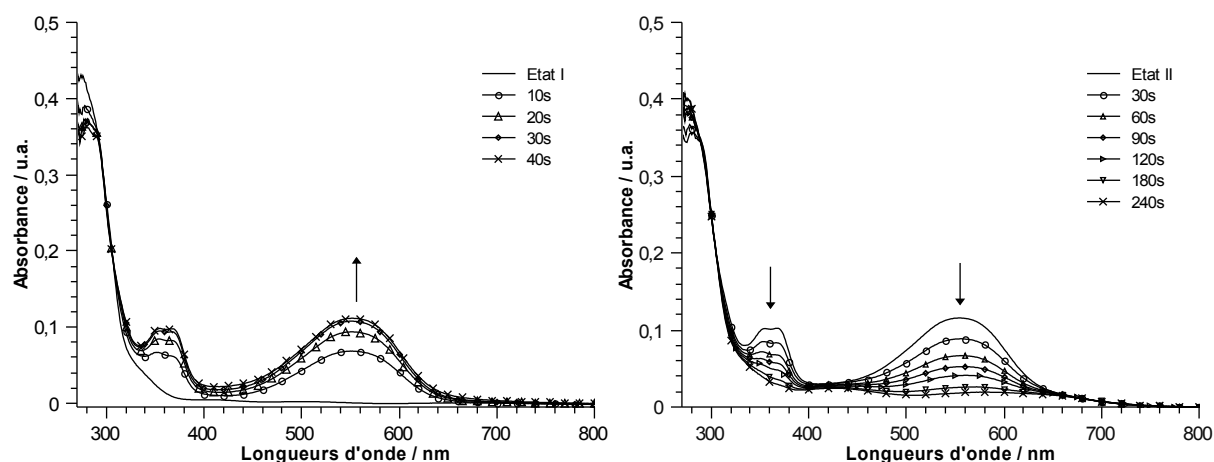
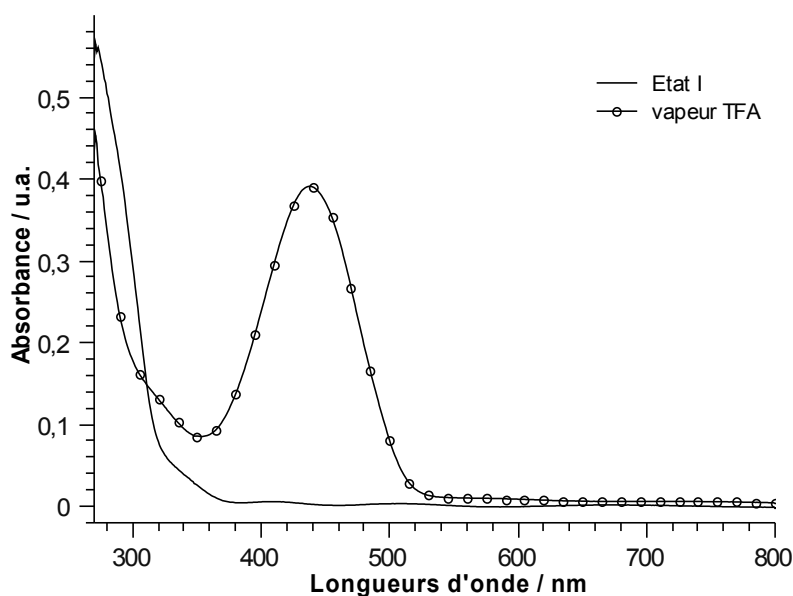


Figure 97 : Évolution des spectres d'absorption de l'état I. Réaction d'électrocyclisation (à gauche) et de cycloréversion (à droite)

Ce spectre est caractéristique du dithiényléthène fermé de la forme **II**. Par conséquent, il n'est pas possible d'ouvrir photochimiquement l'oxazolidine par irradiation avec de la lumière ultraviolette. Une irradiation à 313 nm conduit au même résultat. La réouverture du dithiényléthène qui n'est pas totale est assurée par une irradiation dans le visible (Figure 97 à droite). Elle s'accompagne de la disparition des deux bandes d'absorption du dithiényléthène fermé.

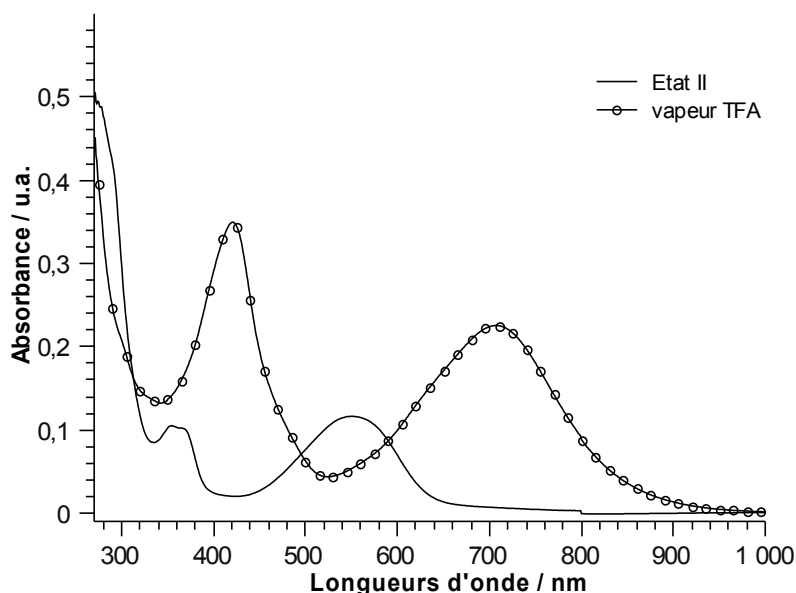
L'ouverture du cycle de l'oxazolidine n'étant pas possible photochimiquement, nous avons tenté de la réaliser par acidification. Si le film contenant l'état **I** est exposé à des vapeurs d'acide trifluoroacétique, nous observons une coloration jaune caractéristique de l'oxazolidine protonée de l'état **IV**. Cette coloration s'accompagne de l'apparition d'une large bande d'absorption centrée à 438 nm (Figure 98).



**Figure 98** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **I** après l'exposition du film à des vapeurs d'acide trifluoroacétique

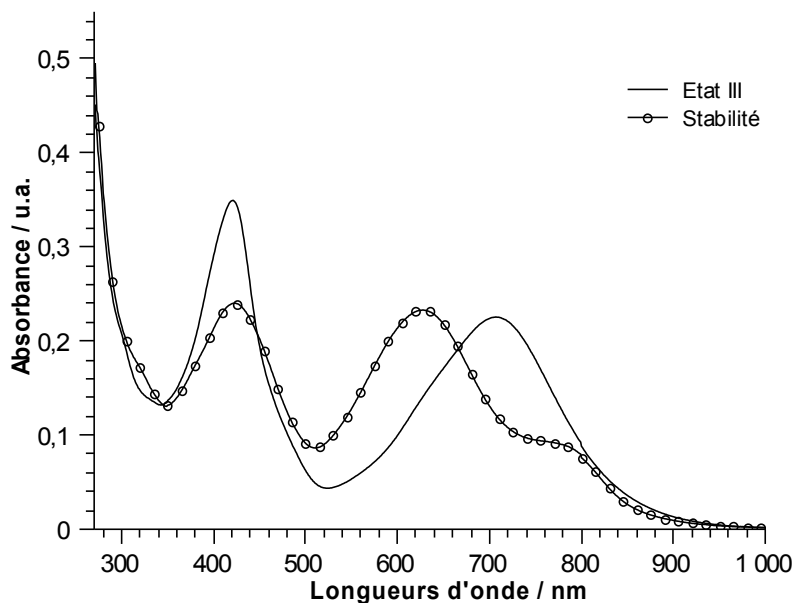
La fermeture de l'oxazolidine et le retour à la forme **I** est réalisée par une exposition du film à des vapeurs basiques. La triéthylamine n'a que très peu d'effet sur l'oxazolidine protonée contrairement à l'ammoniaque. Cependant, il est important de noter qu'une exposition trop longue aux vapeurs d'acide trifluoroacétique ou à l'ammoniaque entraîne la destruction du film polymère.

L'irradiation à 254 nm de l'état **II** ne permet pas d'ouvrir le cycle de l'oxazolidine et d'accéder à la forme zwitterionique **VI**. L'ouverture de l'oxazolidine est donc réalisée à l'aide de vapeurs d'acide et conduit à une coloration verte du film polymère. Sur le spectre d'absorption, nous observons l'apparition d'une large bande centrée à 707 nm attribuée au dithiényléthène fermé ainsi qu'une bande à 421 nm caractéristique de l'oxazolidine protonée (Figure 99).



**Figure 99** : Évolution du spectre d'absorption de l'état II après l'exposition du film à des vapeurs d'acide trifluoroacétique

Le spectre de l'état III évolue au cours du temps et quelques jours après l'exposition aux vapeurs d'acide nous observons un déplacement hypsochrome de 79 nm de la bande du dithiényléthène ainsi qu'une diminution de la bande à 421 nm (Figure 100).



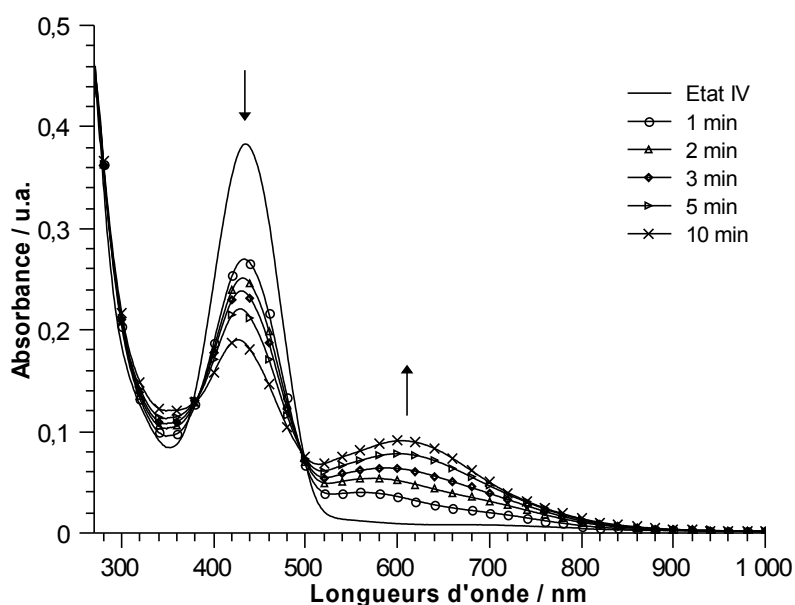
**Figure 100** : Spectre d'absorption de l'état III obtenu dix jours après l'exposition du film à des vapeurs d'acide

Cette modification spectrale peut s'expliquer par la formation d'agrégats de type H. La forme mérocyanine des spiropyranes et spirooxazines est connue pour sa tendance à l'agrégation en solution ou dans des films polymères<sup>13</sup>. Seule la forme ouverte, qui constitue une molécule dipolaire (la mérocyanine est une espèce zwitterionique), forme des agrégats qui peuvent être de deux types : si les dipôles sont arrangés de façon parallèle (tête-tête), les agrégats sont de

type J et un déplacement bathochrome par rapport aux mérocyanines isolées est observé. Inversement, si les dipôles sont arrangés de façon anti-parallèle (tête-queue), les agrégats sont de type H et un déplacement hypsochrome est observé.

Dans notre cas, l'ouverture de l'oxazolidine entraîne l'augmentation de la polarité de la molécule. De plus, l'état **III** est la forme la plus plane de tous les états à cause de la conjugaison qui s'étend sur l'ensemble de la molécule. Ces deux critères tendent à favoriser l'agrégation de la forme **III**.

Au cours de l'étude du biphotochrome en solution, nous avons vu que la forme **III** pouvait être obtenue par irradiation dans l'ultraviolet de la forme **IV**. Si le film contenant l'état **IV** est irradié à 254 nm, la bande d'absorption à 438 nm diminue et une large bande apparaît à 606 nm (Figure 101).



**Figure 101** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV** sous irradiation à 254 nm

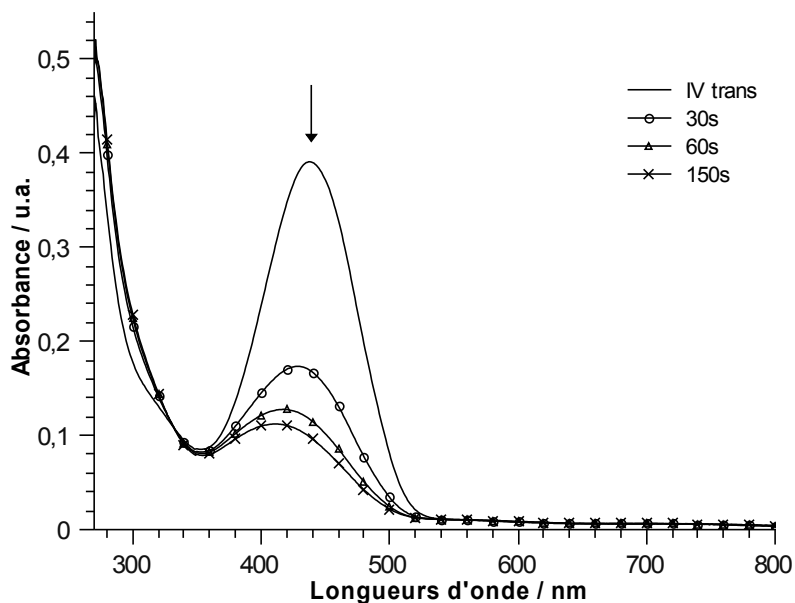
Il est difficile d'identifier le produit qui se forme : la bande qui pourrait correspondre à un dithiényléthène fermé est trop haute en énergie pour être attribuée à l'état **III**. Si l'irradiation est prolongée au delà de dix minutes, la bande à 606 nm se met à diminuer ce qui laisse penser que le produit se dégrade.

Finalement, nous avons accès aux quatre états, qui sont stables thermiquement, lorsque le biphotochrome est incorporé dans une matrice de PMMA. Il nous reste à voir si l'isomérisation de la double liaison peut avoir lieu lorsque la molécule est en milieu rigide. Pour cela, nous avons tenté d'isomériser la double liaison à partir de l'état **IV**.

L'irradiation de l'état **IV** avec de la lumière visible ( $\lambda > 400$  nm) entraîne une décoloration du film polymère. Cette décoloration s'accompagne de la diminution de la bande d'absorption à



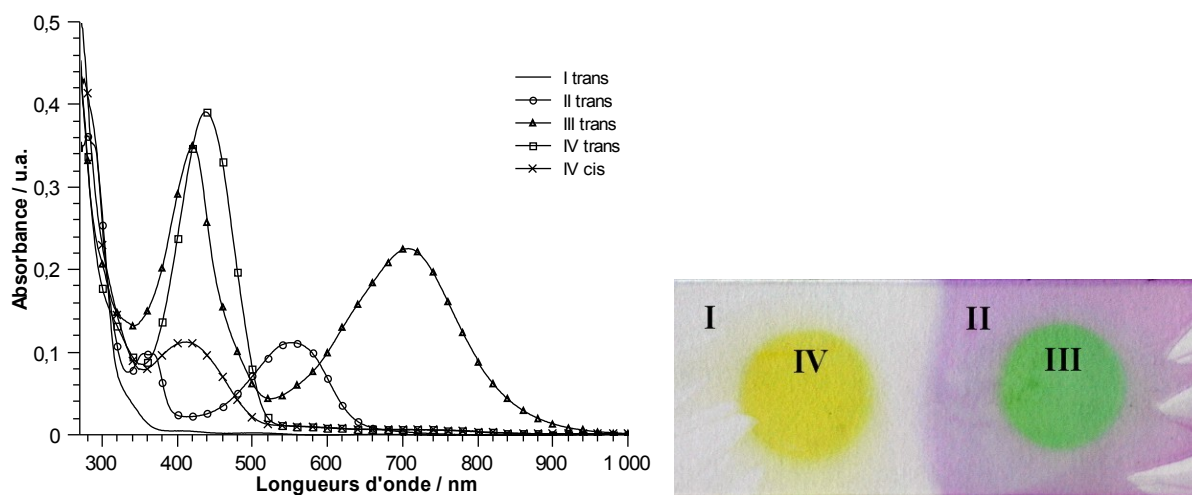
438 nm : ce comportement est en accord avec la formation de la forme **IV cis** (Figure 102).



**Figure 102** : Évolution du spectre d'absorption de l'état **IV trans** sous irradiation avec de la lumière visible à température ambiante

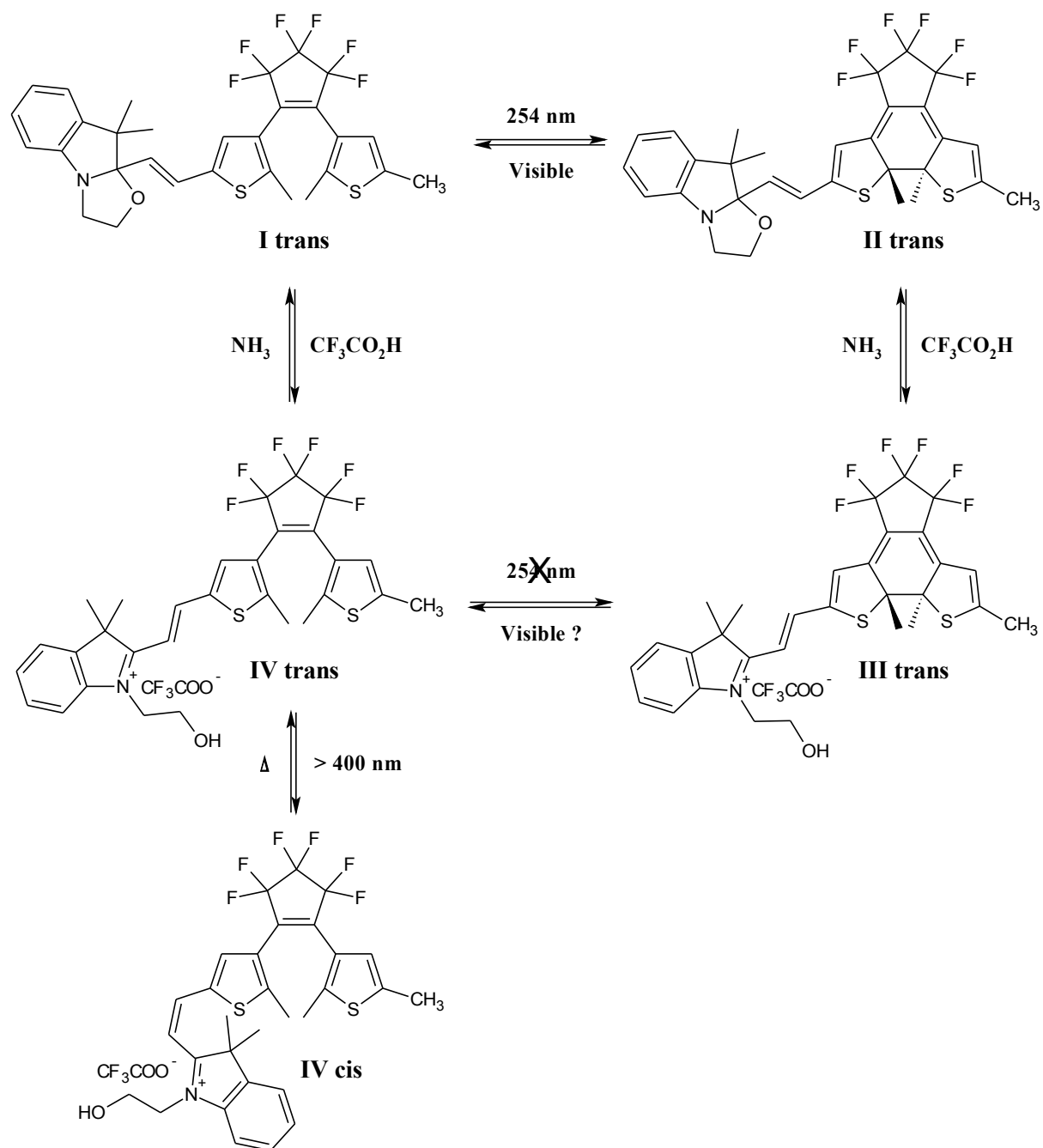
La diminution de la bande est associée à un déplacement hypsochrome de 26 nm. L'état **IV cis** n'est pas stable thermiquement et retourne à la forme **IV trans** en quelques jours : le spectre d'absorption du retour thermique est superposable à celui de la forme **IV trans**.

La figure 103 récapitule les spectres d'absorption UV-Visible des différents états du biphotochrome **A** incorporé dans du PMMA et leurs couleurs associées.



**Figure 103** : Spectres d'absorption des différents états du biphotochrome **A** dans du PMMA obtenus à température ambiante (à gauche) et couleurs associées (à droite)

Les interconversions entre les différents états qui ont été mises en évidence par spectroscopie d'absorption électronique sont représentées sur la figure 104.



**Figure 104** : Interconversions mises en évidence au sein du biphotochrome A dans un film de PMMA

Sur les cinq états étudiés dans le PMMA, les spectres d'absorption sont très proches de ceux obtenus en solution dans l'acétonitrile. La principale différence entre l'étude en solution et en milieu rigide est l'impossibilité d'obtenir l'état **III** par irradiation à 254 nm de l'état **IV**. L'utilisation d'une autre longueur d'onde telle que 313 nm permettrait peut être de réaliser cette interconversion, le PMMA absorbant à 254 nm. De plus, comme nous l'avons vu lors de l'étude en solution, l'ouverture de l'oxazolidine diminue l'efficacité de la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène qui nécessite alors des temps d'irradiation plus longs. La réouverture du dithiényléthène de l'état **III** par irradiation dans le visible n'a pas été testée :

cependant, il y a de forte chance pour qu'elle soit réalisable. Par conséquent, il est possible de faire un cycle entre les différents états de notre biphotochrome dans le sens horaire. Le tableau 4 résume les longueurs d'onde d'absorption des états du biphotochrome A dans l'acétonitrile et le PMMA.

États	$\lambda_{\max}$ d'absorption / nm	
	Acétonitrile	PMMA
<b>I trans</b>	240	274
	281	
<b>II trans</b>	353	355
	549	551
<b>III trans</b>	417	421
	691	707
<b>IV trans</b>	431	438
<b>IV cis</b>	409	412

**Tableau 4 :** Longueurs d'onde d'absorption des états du biphotochrome A dans l'acétonitrile et le PMMA

Cette étude dans le PMMA montre que le biphotochrome modèle constitue un système multi-états photo- et acidosensible lorsqu'il est incorporé dans une matrice polymère sans aucune altération de ses propriétés d'absorption électronique ce qui est indispensable pour la conception de circuits électroniques complexes à partir de systèmes moléculaires. Ainsi, nous avons montré la faisabilité d'un tel système aussi bien en solution qu'en milieu rigide dans un film polymère.

## Références

1. Irie, M., *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1685-1716.
2. Lionel Sanguinet. *Les benzazolo-oxazolidines : nouveaux composés photochromiques dédiés aux applications ONL*. Thèse en Chimie Organique. Talence : Université Bordeaux 1, 2003, 238 p.
3. Waldeck, D. H., *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 415-436.
4. Fedorova, O. A. ; Gulakova, E. N. ; Fedorov, Y. V. ; Lobazova, I. E. ; Alfimov, M. V. ; Jonusauskas, G., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *196*, 239 - 245.
5. Saltiel, J ; Sears, D. F. ; Ko, D. H., Park, K. M. *Cis-Trans Isomerization of Alkenes*. Dans : *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, Eds : Horspool W. M. ; Song, P. S., CRC Press : Boca Raton **1995**, 3-15.
6. D'une façon générale, les couplages vicinaux entre deux protons ont des constantes de couplage  $^3J_{\text{HH}}$  comprises entre 11 et 19 Hz pour les doubles liaisons trans et entre 5 et 14 Hz pour les doubles liaisons cis.
7. Sertova, N. ; Nunzi, J. ; Petkov, I. ; Deligeorgiev, T., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1998**, *112*, 187-190.
8. Montalti, M. ; Credi, A. ; Prodi, L. ; Gandolfi, M. T. *Handbook of Photochemistry*. 3rd Ed. CRC Press : Boca Raton **2006**, 650 p.
9. Voir par exemple : a) Arnold, D. R. ; Wong, P. C., *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3361-3366. b) Dunbar, R. C., *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, *91*, 2801-2804. c) Wang, G. ; Zhu, R. ; Zhang, H. ; Han, K. ; He, G. ; Lou, N., *Chemical Physics Letters* **1998**, *288*, 429-432. d) Borg, O. A. ; Karlsson, D. ; Isomäki-Kron Dahl, M. ; Davidsson, J. ; Lunell, S., *Chemical Physics Letters* **2008**, *456*, 123-126.
10. Schweitzer, C. ; Schmidt, R., *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 1685-1758.
11. a) Arnold, D. R. ; Wong, P. C., *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 3361-3366. b) Borg, O. A. ; Karlsson, D. ; Isomäki-Kron Dahl, M. ; Davidsson, J. ; Lunell, S., *Chemical Physics Letters* **2008**, *456*, 123-126.
12. Voir par exemple : Fukaminato, T. ; Sasaki, T. ; Kawai, T. ; Tamai, N. ; Irie, M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 14843-14849.
13. Eckhardt, H. ; Bose, A. ; Krongauz, V. A., *Polymer* **1987**, *28*, 1959-1964.





## **Conclusion générale**





Les matériaux actuellement utilisés pour fabriquer les composants électroniques atteignent leurs limites physiques de miniaturisation et il est donc nécessaire de trouver des équivalents de ces composants capables de fonctionner à l'échelle nanométrique. Les switches multimodulables apparaissent comme une des solutions pour résoudre ce problème de miniaturisation. Ce sont des systèmes moléculaires qui, sous l'action d'un ou de plusieurs stimuli extérieurs, donnent naissance à un ensemble d'états aux propriétés physico-chimiques différentes.

L'objectif de cette thèse était de concevoir un système multi-états, d'étudier son mode de fonctionnement et la façon dont la molécule répond à divers stimuli tant chimique que photochimique. Pour cela nous avons développé une nouvelle famille de biphotochromes constitués d'un dithiényléthène relié de façon covalente à une entité indolino[2,1-b]oxazolidine par l'intermédiaire d'un espaceur insaturé.

Les méthodes de synthèse précédemment utilisées pour la préparation des oxazolidines ne permettant pas d'obtenir les molécules cibles avec des rendements suffisants, nous avons mis au point une voie de synthèse convergente se déroulant en milieu neutre protique et qui permet le couplage d'une oxazolidine avec un ensemble de dithiényléthènes dissymétriques porteurs d'une fonction aldéhyde dont la variation des substituants est infinie. L'introduction de groupements électroattracteurs sur le motif oxazolidine de ces biphotochromes demeure un challenge afin d'obtenir de bons candidats pour des applications d'Optique Non Linéaire.

Cette thèse a été l'occasion de développer un ensemble de nouveaux synthons thiophéniques. Nous avons exploré la synthèse de dithiényléthènes dissymétriques pour lesquels la stratégie reposant sur l'obtention d'un perfluorocyclopentène monosubstitué est à préférer à la dissymétrisation d'un dithiényléthène symétrique. De plus, nous avons mis au point des séquences permettant le contrôle de la substitution des positions 2, 3 et 5 des thiophènes.

Les études par RMN et spectroscopie d'absorption UV-Visible ont permis de mettre en évidence huit états photo- et acidosensibles au sein de notre biphotochrome modèle dans l'acétonitrile. Nous avons vu que la réaction d'électrocyclisation du dithiényléthène est réalisable par irradiation dans l'ultraviolet quelque soit l'état de l'oxazolidine. De même, l'ouverture et la fermeture acido-basique de l'oxazolidine est effectuée indépendamment de

l'état du dithiényléthène. L'étude par RMN a été l'occasion de mettre en évidence la possibilité d'une isomérisation cis/trans de la double liaison par irradiation à 436 nm lorsque l'oxazolidine est ouverte, cette dernière pouvant être considérée comme une structure de type hétérostilbène. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle isomérisation est mise en évidence au sein d'une indolino[2,1-b]oxazolidine. De plus, il a été possible de réaliser des cycles dans le sens horaire et anti-horaire entre les quatre états trans stables thermiquement.

La modification des substituants du dithiényléthène provoque le déplacement bathochromique des bandes d'absorption sans toutefois permettre une ouverture photochimique de l'oxazolidine à cause de la superposition des bandes dans l'ultraviolet. En effet, le dithiényléthène des biphotochromes **B** et **D** absorbe dans la même région du spectre que l'oxazolidine. Pour le biphotochrome **C**, la différence de 50 nm entre les bandes d'absorption des deux entités photochromes s'est révélée inefficace pour espérer faire un système tout photon. En revanche, l'étude par spectroscopie d'absorption UV-Visible a montré l'intérêt de relier de façon covalente les deux entités photochromiques qui vont s'influencer mutuellement. Les propriétés d'absorption sont différentes de celles des molécules isolées et cette différence est directement visible sur les spectres UV-Visible ou sur les couleurs des solutions des états du biphotochrome. Les propriétés photochromiques vont aussi être modifiées : quelque soit le biphotochrome nous avons vu que la fermeture du dithiényléthène est moins efficace (temps d'irradiation plus long) lorsque l'oxazolidine est ouverte. Il en est de même pour l'oxazolidine dont l'ouverture photochimique est inhibée par la présence du dithiényléthène.

L'ouverture photochimique de l'oxazolidine à partir de l'état initial (**I trans**) n'est pas possible dans l'acétonitrile à cause du chevauchement des bandes d'absorption du dithiényléthène et de l'oxazolidine. Le rendement quantique de l'ouverture du cycle de l'oxazolidine est très inférieur à celui de la fermeture du dithiényléthène favorisant la réaction d'électrocyclisation lors de l'irradiation dans l'ultraviolet. Dans l'optique de réaliser un système tout photon, le biphotochrome a été étudié dans du chlorobenzène. Ce solvant favorise l'ouverture photochimique de l'oxazolidine par irradiation à 254 nm et la fermeture du dithiényléthène à 313 nm. Cependant, seuls les états **II** et **V** sont accessibles par irradiation et de nouvelles espèces, qui n'ont pas pu être identifiées, se forment thermiquement ou sous irradiation prolongée. Le chlorobenzène s'avère être un solvant inadapté pour l'étude de nos biphotochromes. Pour espérer faire un système tout photon, une des possibilités serait

d'augmenter le rendement quantique d'ouverture de l'oxazolidine et déplacer la position des bandes d'absorption par une modification des substituants à la fois portés par l'oxazolidine et le dithiényléthène.

L'incorporation du biphotochrome modèle dans une matrice polymère de PMMA a permis de montrer la faisabilité d'un système multi-états photo- et acidosensible dans un milieu rigide.

En résumé, la conception d'une nouvelle famille de biphotochromes a permis de développer le premier système moléculaire photo- et acidosensible, incorporant jusqu'à huit états aux propriétés d'absorption différentes au sein d'une même molécule, capable de fonctionner en solution et dans une matrice polymère. Ce travail de thèse constitue un premier pas vers la fabrication de circuits complexes à partir de biphotochromes. Le chemin à parcourir pour concevoir de tels circuits est encore long et il reste beaucoup d'obstacles à franchir pour permettre la communication entre ces molécules indispensable pour mimer le comportement des composants électroniques actuels.

Finalement, avec cette thèse, nous avons contribué à montrer la faisabilité d'un système multi-états au sein d'une molécule répondant à plusieurs types de stimuli.



## **Partie expérimentale**



## **1. Remarques générales**

### **1.1. Solvants et matières premières**

Les matières premières proviennent essentiellement des sociétés Acros France, Sigma-Aldrich et ABCR, et sont utilisés à réception sans purification préalable. Le n-butyllithium provient exclusivement de la société Acros France et il est utilisé sans dosage préalable. Le perfluorocyclopentène (nom commercial : Zeorora © ZFL-58) a été gracieusement donné par la société japonaise Zeon Corporation. La diisopropylamine et la triéthylamine ont été distillées sur hydroxyde de potassium (KOH 85%) sous atmosphère d'azote avant utilisation. La majorité des réactions a été effectuée sous atmosphère inerte d'azote (indication dans le texte) en utilisant une verrerie préalablement séchée à l'étuve (125°C) pendant au moins 24 heures avant son utilisation.

Les solvants utilisés pour les synthèses et les purifications proviennent des sociétés VWR et Sigma-Aldrich France et sont de qualité « synthèse ». Dans le cas de réactions en milieu anhydre, les solvants ont été distillés comme préconisé dans « Purification of Chemicals ». Le tétrahydrofurane et le diéthyl éther sont distillés sur sodium/benzophénone sous atmosphère inerte (argon ou azote). Le toluène est distillé sur sodium, l'acétonitrile et le dichlorométhane sont distillés sur hydrure de calcium. Le diméthylformamide anhydre stocké sur tamis moléculaire provient de la société Fluka. Les solvants deutérés proviennent de la société Euriso-top.

### **1.2. Méthodes de purification**

#### **1.2.1. Chromatographie sur couche mince**

Les chromatographies sur couche mince sont réalisées sur plaque de silice Merck (Silica gel 60 F<sub>254</sub>). Elles ont été utilisées pour le suivi de réactions ainsi que pour le suivi des chromatographies. Les tâches sont visualisées sous lumière ultraviolette à 254 nm pour la totalité des produits synthétisés.

### **1.2.2. Chromatographie sur colonne**

La majorité des produits a été purifiée sur colonne chromatographique de silice (silica gel 60 de Merck, granulométrie allant de 63 à 200 $\mu\text{m}$ , 230-400 mesh) ou par chromatographie flash de silice (silica gel 60 de Merck, granulométrie allant de 40 à 63  $\mu\text{m}$ ) où la basse pression est assurée par une trompe à eau. Les produits à purifier sont adsorbés sur silice (dépôt solide) ou dissous dans le mélange éluant (dépôt liquide) puis déposés sur silice. Les conditions d'éluion sont précisées dans les protocoles expérimentaux.

### **1.2.3. Distillation sous vide ou à pression réduite**

Certains produits liquides ont été purifiés par distillation sous pression réduite (pression supérieure à 5 mmHg, trompe à eau) ou sous vide (pompe à palettes, pression inférieure à 5 mmHg). Dans les deux cas, l'agitation est assurée par de la pierre ponce et la température d'ébullition est mesurée en tête de colonne. La pression dans le montage est mesurée à l'aide d'un manomètre au mercure (Vacustat, Edwards High Vacuum LTD). Une colonne de vigreux de 15 cm a été utilisée quelque soit la quantité de produit à purifier.

## **1.3. Caractérisation des molécules**

### **1.3.1. Spectrométrie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les spectres de RMN à une dimension ont été enregistrés sur des spectromètres multi-noyaux à transformée de Fourier Bruker DPX 200 ( $^1\text{H}$  : 200 MHz,  $^{19}\text{F}$  : 188,3 MHz), Avance 300 ( $^1\text{H}$  : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$  : 75,5 MHz) et AC 250 ( $^1\text{H}$  : 250 MHz,  $^{13}\text{C}$  : 62,9 MHz). Les spectres de RMN  $^{19}\text{F}$  ont été enregistrés sur le Bruker DPX 200. Les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$  et DEPT à 135° (Distorsion Enhancement by Polarization Transfert) ont été enregistrés sur les Bruker AC 250 et Avance 300. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm par rapport au triméthylsilane (TMS) en utilisant comme référence interne les pics résiduels des protons du solvant<sup>1</sup> : chloroforme-d = 7,26 ppm, acétonitrile-d<sub>3</sub> = 1,94 ppm, diméthylsulfoxyde-d<sub>6</sub> = 2,50 ppm et acétone-d<sub>6</sub> = 2,05 ppm. Pour les spectres de RMN  $^{13}\text{C}$ , les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en ppm en utilisant comme référence interne les pics résiduels des carbones du solvant : chloroforme-d = 77,16 ppm, acétonitrile-d<sub>3</sub> = 1,32 et 118,26 ppm, diméthylsulfoxyde-



$d_6 = 39,52$  ppm et acétone- $d_6 = 29,84$  et  $206,26$  ppm. Pour les molécules incorporant un cycle perfluoré (dithiényléthènes), les carbones porteurs des fluors forment des multiplets, résultant du couplage des carbones avec les fluors, qui sont difficilement visibles sur le spectre RMN notamment pour un nombre de scan inférieur à 10000. Par conséquent, ces carbones ne sont indiqués que pour certains dithiényléthènes. Les carbones quaternaires sont notés avec une lettre q (Cq).

Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire la multiplicité des signaux : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, bs = large singulet, dd (doublet dédoublé). Les constantes des couplages scalaires proton-proton notées J sont exprimées en Hertz.

### **1.3.2. Spectrométrie de masse**

Les spectres de masse haute résolution obtenus avec la méthode electrospray (ESI) ont été enregistrés sur un spectromètre Qstar de type QTof. Cependant, cette méthode n'a pas permis de caractériser l'ensemble des produits synthétisés comme les diaryléthènes de part la faible énergie de la source. Les spectres obtenus en LSIMS ont été enregistrés avec un spectromètre AutoSpec. Pour les composés indétectables en electrospray, les spectres de masse basse résolution ont été obtenus sur un appareil de chromatographie gazeuse couplé à un spectromètre de masse de type ThermoQuest Trace MS et muni d'une source d'ionisation à impact électronique.

### **1.3.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible et de fluorescence**

Les spectres d'absorption électronique ont été enregistrés sur un spectrophotomètre à double faisceaux Varian Cary 5000 dont la gamme de longueurs d'onde s'étend de 170 à 3300 nm, après correction de la ligne de base. Des cuves en quartz ayant un trajet optique de 10 mm sont utilisées pour les mesures. Les conditions d'enregistrement sont les suivantes : vitesse de scan = 600 nm/min, pas de 1 nm, température ambiante. Les pesées de moins de 3 mg sont effectuées sur une microbalance Mettler UM 3 avec une précision de 0,1  $\mu$ g.

Les spectres d'émission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de fluorescence Hitachi F-4500.

## 1.4. Système d'irradiation

Les irradiations dans le domaine ultraviolet à 254 nm et 365 nm ont été faites avec une lampe portative (type « CCM ») Bioblock Scientific VL-6.LC d'une puissance de 12 watts. Les irradiations à 313 nm et à des longueurs d'ondes données dans le domaine du visible ont été effectuées à l'aide d'une lampe moyenne pression Xénon-Mercure de 150 watts (Schoeffel instrument GmbH) couplée à un monochromateur Oriol Stratford (modèle 77250) dont les fentes d'entrée et de sortie sont ouvertes au maximum. Une lampe équipée d'une ampoule au tungstène d'une puissance de 60 watts (domaine d'émission de 450 nm à l'infrarouge) a aussi été utilisée pour les irradiations sur une large gamme de longueurs d'onde dans le domaine du visible. L'irradiation des tubes RMN a été faite à l'aide d'une lampe moyenne pression Xénon-Mercure de 1000 watts équipée de filtres interférentiels amovibles permettant de sélectionner la plage de longueurs d'onde souhaitée. Les irradiations à 313 nm sont effectuées par l'association d'un filtre 11FG09 (288-387 nm) et d'un filtre centré à 313 nm (16% de transmittance). Les irradiations dans le visible à des longueurs d'onde supérieures à 500 nm sont effectuées avec un filtre GG495. Des tubes en quartz ont été utilisés lors des irradiations dans l'ultraviolet à 254 nm et 313 nm.

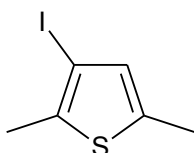
## 1.5. Spin coating

Les films de PMMA (Sigma-Aldrich, Mw = 12000) dopés en photochromes (10% massique) ont été préparés par « spin coating » sur une lame de microscope Corning en verre d'une épaisseur de 1 millimètre. Les conditions utilisées pour le dépôt sont une vitesse de rotation de 2000 tr/min et une accélération de 20000 tr/min<sup>2</sup> pendant 20 secondes. Le montage utilisé est composé d'une pompe à vide permettant de maintenir la lame sur le plateau tournant et d'un dispositif qui permet le réglage de la vitesse de rotation du plateau, de son accélération et de la durée de rotation.

## 2. Synthèses des différentes molécules

### 2.1. Synthèse des dérivés thiophéniques

#### 3-iodo-2,5-diméthylthiophène 24

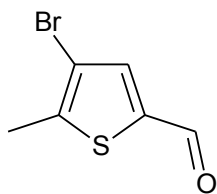


$$M = 238,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 2,5-diméthylthiophène (5,18 mL, 44,567 mmol), le diiode (4,08 g, 16,044 mmol) et l'acide iodique (1,82 g, 10,250 mmol) sont dissous dans un mélange d'acide acétique (30 mL), de chloroforme (30 mL) et d'eau permutée (5 mL). Le milieu réactionnel est agité 2h30 à reflux puis le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans du diéthyl éther (150 mL) et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  à 5% massique (3×50 mL), avec de l'eau (2×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (50 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (éther de pétrole) pour donner le thiophène sous forme d'un liquide rouge (8,64 g) avec un rendement de 81% (référence<sup>2</sup> : rdt = 83%).

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 6,62 (s, 1H, Har), 2,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 138,5 ; 136,1 ; 132,7 ; 79,5 ; 17,8 ; 15,3. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 238 ( $\text{M}^+$ , 100), 111 (M-I, 83), 77 (38), 67 (33), 59 (46), 51 (20).

#### 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde 9



$$M = 205,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

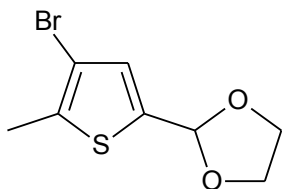
Dans un bicol muni d'une agitation et à l'abri de la lumière, le 5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (39,2 g, 0,311 mol) est dissous dans de l'acide acétique (320 mL). Le dibrome (19,2 mL, 0,373 mol) en solution dans de l'acide acétique (150 mL) est additionné sur 1 heure à l'aide d'une ampoule à addition, dans l'obscurité et à température ambiante. Le milieu réactionnel est agité vigoureusement à température ambiante pendant 16 heures. La réaction est arrêtée en versant avec précaution le contenu du bicol dans une solution aqueuse saturée en  $\text{NaHCO}_3$  (3 L) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×500 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  à 5%

massique (5×150 mL), avec de l'eau (2×150 mL), avec une solution saturée en NaCl (150 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est recristallisé dans de l'hexane pour donner le thiophène sous forme d'un solide jaune marron (43 g) avec un rendement de 67%. (référence<sup>3</sup> : rdt = 76%).

F = 56,5°C (réf : F = 57,5°C)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 9,74 (s, 1H, CHO), 7,56 (s, 1H, Har), 2,45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 181,6 ; 145,8 ; 140,1 ; 138,7 ; 111,2 ; 15,9. LRMS (EI), *m/z* (%) : 206 (M+2, 83), 205 (M+1, 100), 204 (M<sup>+</sup>, 82), 175 (M-CHO, 18), 125 (M-Br, 26), 96 (43), 69 (17).

#### 4-bromo-2-(2,5-dioxolanyl)-5-méthylthiophène 10



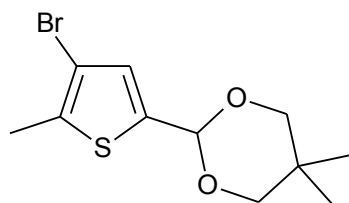
M = 249,124 g.mol<sup>-1</sup>

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un Dean-Stark, le 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (2,5 g, 12,191 mmol), l'éthylène glycol fraîchement distillé (1,03 mL, 18,286 mmol) et l'APTS monohydrate (0,23 g, 1,219 mmol) sont dissous dans du toluène (50 mL) et le milieu est agité 17 heures à reflux. Après retour à température ambiante, la réaction est arrêtée par ajout d'une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (50 mL). Le milieu est extrait au diéthyl éther (3×50 mL) et les phases organiques sont lavées avec de l'eau (3×50 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le thiophène est récupéré sous forme d'un liquide jaune orangé (2,8 g) avec un rendement de 93%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 6,95 (s, 1H, Har), 5,97 (s, 1H, CH acétal), 4,10-3,93 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 2-(4-bromo-5-méthylthiophèn-2-yl)-5,5-diméthyl-1,3-dioxane 12

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (20,0 g, 0,098 mol), le 2,2-diméthylpropane-1,3-diol (15,3 g, 0,146 mol) et l'APTS monohydrate (3,08 g, 0,015 mol) sont dissous dans du benzène (150 mL) et le milieu réactionnel est agité à reflux pendant 9 heures. Après retour à température, le milieu est dilué dans du dichlorométhane (150 mL) et la phase organique est lavée avec une



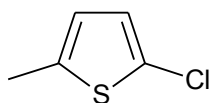
$$M = 291,20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  à 5% massique (150 mL), avec de l'eau ( $2 \times 150$  mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (150 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est recristallisé dans de l'hexane pour donner le thiophène sous forme d'un solide beige (25,3 g) avec un rendement de 89%. (référence<sup>4</sup> : rdt = 99%).

F = 72,1-72,8 °C (référence : F = 54,1-57,8°C).

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 6,94 (s, 1H, Har), 5,52 (s, 1H, CH), 3,73 (d, J = 11,0 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,60 (d, J = 10,7 Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,25 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  acétal), 0,78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  acétal). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 138,6 (CH) ; 134,9 ( $\text{CH}_3$ ) ; 128,1 (CH) ; 108,7 (C-Br) ; 97,9 (CH acétal) ; 72,2 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 30,5 ( $\text{C}_q$  acétal) ; 23,3 ( $\text{CH}_3$ ) ; 22,1 ( $\text{CH}_3$ ) ; 15,1 ( $\text{CH}_3$ ). LRMS (FAB-LSIMS),  $m/z$  : 291 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) ; HRMS (FAB-LSIMS), ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) calculée pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{BrO}_2\text{S}$  : 291,00543, trouvée : 291,00535.

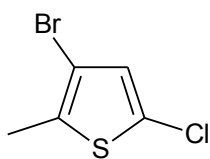
### 2-chloro-5-méthylthiophène 6



$$M = 132,611 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 2-méthylthiophène (25,0 g, 0,250 mol) et le N-chlorosuccinimide (37,79 g, 0,275 mol) sont dissous dans un mélange de benzène (100 mL) et d'acide acétique (100 mL). Le milieu réactionnel est agité 30 minutes à température ambiante sous azote puis à reflux pendant 10 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (70 mL). La phase organique est lavée avec une solution de soude (1M,  $3 \times 100$  mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (50 mL), séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Le liquide jaune marron obtenu est purifié à l'aide d'une distillation sous pression réduite (13 mbar, 40-42°C) pour donner le thiophène sous forme d'un liquide incolore (23,93g) avec un rendement de 72% (référence<sup>5</sup> : rdt = 84%).

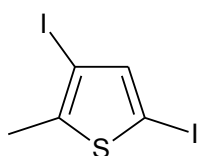
RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 6,71 (d, J = 3,7 Hz, 1H, Har), 6,55-6,53 (m, 1H, Har), 2,43 (d, J = 1,1 Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 138,6 ; 126,6 ; 125,9 ; 124,5 ; 15,6. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 134 ( $\text{M}+2$ , 55), 132 ( $\text{M}^+$ , 86), 97 ( $\text{M}-\text{Cl}$ , 100), 69 (25), 53 (33), 45 (33).

**3-bromo-5-chloro-2-méthylthiophène 7**

$$M = 211,507 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à 0°C et sous flux d'azote, le 2-chloro-5-méthylthiophène (21,0 g, 0,158 mol) est dissous dans du chloroforme (150 mL). Le dibrome (8,14 mL, 0,158 mol) en solution dans du chloroforme (40 mL) est additionné sur 80 minutes à 0°C dans l'obscurité et à l'aide d'une ampoule à addition. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est agité 2 heures à température ambiante dans l'obscurité. Le contenu du bicol est versé dans de l'eau (300 mL) et la phase aqueuse est extraite au chloroforme (3×100 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse saturée en NaHCO<sub>3</sub> (100 mL), avec de l'eau (100 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'un liquide jaune (30,72 g) avec un rendement de 92% (référence<sup>4</sup> : rdt = 93%). Le produit peut être purifié par distillation sous pression réduite (1,8 mmHg, 36°C).

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 6,73 (s, 1H, Har), 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 133,3 ; 128,5 ; 126,9 ; 107,7 ; 14,9. LRMS (EI), *m/z* (%) : 212 (M+2, 46), 210 (M<sup>+</sup>, 36), 133 (33), 131 (100), 96 (20), 69 (13), 51 (13).

**2,4-diiodo-5-méthylthiophène 16**

$$M = 349,959 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

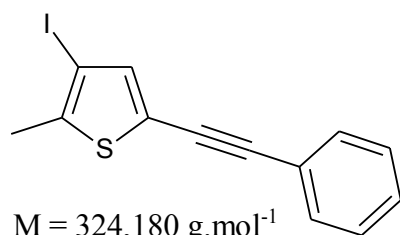
Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 2-méthylthiophène (20,0 g, 0,204 mol), le diiode (49,12 g, 0,194 mol) et l'acide iodique (16,13 g, 0,092 mol) sont dissous dans un mélange d'eau (50 mL), de chloroforme (150 mL) et d'acide acétique (150 mL). Le milieu est agité à reflux pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du chloroforme (200 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10% massique (150 mL), avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> à 5% massique (2×50 mL), avec de l'eau (50 mL) et avec une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL). La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant est évaporé. Le résidu est dissous dans du pentane puis filtré sur silice. Un mélange de deux isomères est récupéré sous forme d'un liquide orange : le 2,4-diiodo-5-méthylthiophène (60,0 g) avec un rendement de 84% et le 2,3-diiodo-5-méthylthiophène (9,0 g, rendement de 12%). Le produit est utilisé dans les étapes suivantes

sans autre purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,07 (s, 1H, Har), 2,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 145,1 ; 143,2 ; 80,4 ; 70,8 ; 18,1. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 350 ( $\text{M}^+$ ), 223 (52), 96 (76), 67 (18).

### 3-iodo-2-méthyl-5-phényléthynylthiophène 18

Méthode « classique » :



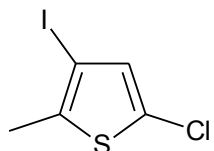
Dans un schlenk muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 2,4-diiodo-5-méthylthiophène (5,22 g, 14,916 mmol), le dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II) (0,184 g, 0,257 mmol) et l'iodure de cuivre (0,293 g, 1,543 mmol) sont dissous dans un mélange de diisopropylamine (25 mL) et de diéthyl éther fraîchement distillés (20 mL). Le mélange est dégazé par gel/dégel trois fois successivement puis agité à température ambiante sous flux d'azote. Le phénylacétylène (1,9 mL, 17,145 mmol) est additionné et le milieu est agité à température ambiante pendant 19 heures sous flux d'azote. Le solvant est évaporé et le résidu est repris dans du diéthyl éther (100 mL) puis soniqué. Le précipité beige est filtré puis lavé avec de l'éther. La phase étherée est évaporée et le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) pour donner le thiophène sous forme d'un solide blanc (4,08 g) avec un rendement de 84%.

Méthode sans cuivre :

Dans un schlenk muni d'une agitation, le 2,4-diiodo-5-méthylthiophène (8,7 g, 24,860 mmol), le phénylacétylène (2,81 mL, 26,104 mmol), le dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II) (0,698 g, 0,944 mmol) sont dissous dans de la pipéridine (7,4 mL). Le schlenk est fermé et le milieu est agité 3 heures à 70°C. Après retour à température ambiante, le milieu est dilué avec du diéthyl éther (50 mL) et de l'eau (50 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (4×50 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 2×50 mL), avec de l'eau (3×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) puis lavé au méthanol pour donner le thiophène sous forme d'un solide blanc (5,1 g) avec un rendement de 64%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,53-7,48 (m, 2H, Har), 7,38-7,34 (m, 3H, Har), 7,15 (s, 1H, Har), 2,43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 140,8 (C- $\text{CH}_3$ ) ; 139,1 (CH thiophène) ; 131,5 (CH phényl) ; 128,7 (CH phényl) ; 128,5 (CH phényl) ; 122,7 (Cq phényl) ; 122,6 (Cq thiophène) ; 93,9 (Cq) ; 81,7 (Cq) ; 80,2 (C-I) ; 18,2 ( $\text{CH}_3$ ). LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 324 ( $\text{M}^+$ ), 197 (M-I, 40), 152 (24), 145 (18), 98 (21).

### 5-chloro-3-iodo-2-méthylthiophène

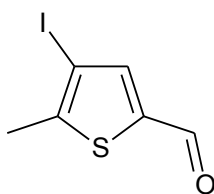


$M = 258,508 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 2-chloro-5-méthylthiophène (13,0 g, 98,031 mmol), le diiode (9,70 g, 38,232 mmol), l'acide iodique (3,46 g, 19,606 mmol) et l'acide sulfurique (1,1 mL) sont dissous dans un mélange de tétrachlorure de carbone (23 mL), d'acide acétique (62 mL) et d'eau (28 mL). Le milieu est agité à reflux pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans de l'eau (100 mL) et extrait au chloroforme (3×75 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  à 10% massique (100 mL), avec de l'eau (3×75 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (75 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié à l'aide d'une distillation sous pression réduite (20 mbar, 56-58°C) pour donner le thiophène sous forme d'un liquide orange (17,0 g) avec un rendement de 67%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 6,77 (s, 1H, Har), 2,35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 4-iodo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde 27



$M = 252,073 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

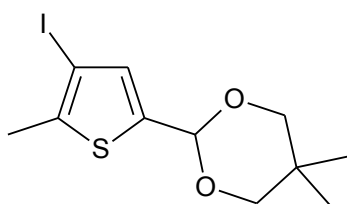
Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à 0°C et sous flux d'azote, le 2,4-diiodo-5-méthylthiophène (10,0 g, 28,575 mmol) est dissous dans du diéther fraîchement distillé (100 mL). Le  $n\text{-BuLi}$  (21,4 mL, 34,307 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 20 minutes à 0°C sous azote. Le diméthylformamide (4,4 mL, 57,178 mmol) est additionné en une seule fois et le milieu réactionnel est agité 1h30 à température ambiante sous flux d'azote. Le milieu est dilué avec du diéther (50 mL) et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (40 mL), avec de l'eau (2×40 mL), avec une



solution aqueuse saturée en NaCl (40 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant est évaporé. Le solide marron obtenu est lavé au pentane pour donner l'aldéhyde sous forme d'un solide marron-orangé (6,6 g) avec un rendement de 92%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 9,77 (s, 1H, CHO), 7,64 (s, 1H, Har), 2,49 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 181,7 ; 150,0 ; 144,1 ; 142,2 ; 82,1 ; 19,2.

### 2-(4-iodo-5-méthylthiophène-2-yl)-5,5-diméthyl-1,3-dioxane 28

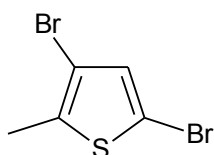


M = 338,205 g.mol<sup>-1</sup>

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un Dean-stark, le 4-iodo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (4,89 g, 19,391 mmol), le 2,2-diméthylpropane-1,3-diol (4,51 g, 44,600 mmol) et l'APTS monohydrate (0,374 g, 1,959 mmol) sont dissous dans du toluène (60 mL) et le milieu est agité 22 heures à reflux. Après retour à température ambiante, le milieu est dilué avec du dichlorométhane (150 mL) et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (2×100 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par recristallisation dans l'hexane pour donner le thiophène sous forme d'un solide crème (5,0 g) avec un rendement de 76%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,00 (s, 1H, Har), 5,52 (s, 1H, CH acétal), 3,74-3,58 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2,39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 140,1 ; 139,0 ; 132,5 ; 97,6 ; 79,5 ; 77,5 ; 30,3 ; 23,0 ; 21,9 ; 18,0.

### 3,5-dibromo-2-méthylthiophène 15



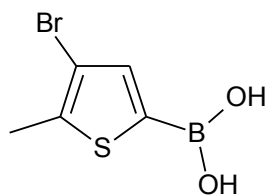
M = 255,958 g.mol<sup>-1</sup>

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à 0°C et à l'abri de la lumière, le 2-méthylthiophène (13,76 g, 0,140 mol) est dissous dans de l'acide acétique glacial (50 mL). Le dibrome (16,52 mL, 0,322 mol) en solution dans de l'acide acétique glacial (30 mL) est additionné goutte-à-goutte sur 15 minutes à 0°C. Le bain refroidissant est retiré et le milieu réactionnel est agité 17 heures à température ambiante dans l'obscurité. Le milieu est versé lentement et avec précaution dans une solution aqueuse saturée en

NaHCO<sub>3</sub> (250 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (3×150 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 10% massique (150 mL), une solution aqueuse saturée en NaHCO<sub>3</sub> (4×150 mL), de l'eau (4×150 mL), avec une solution saturée en NaCl (150 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite (5 mmHg, 46-48°C) pour donner le thiophène sous forme d'un liquide faiblement jaune (23,2 g) avec un rendement de 65%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 6,85 (s, 1H, Har), 2,33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 136,1 ; 132,0 ; 108,8 ; 108,6 ; 15,0. LRMS (EI), *m/z* (%) : 258 (M+4, 34), 256 (M+2, 66), 254 (M<sup>+</sup>, 34), 175 (M-Br, 100), 177 (97), 96 (78), 69 (19), 51 (20).

### Acide 3-bromo-2-méthyl-5-thiénylboronique 31

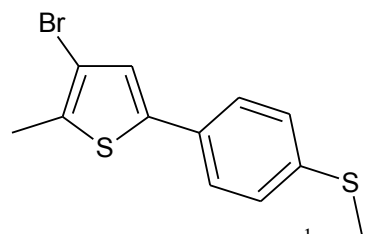


Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3,5-dibromo-2-méthylthiophène (16,0 g, 62,510 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (150 mL). Le n-BuLi (46,9 mL, 75,011 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 30 minutes à -80°C. Le tributyl borate (25,3 mL, 93,764 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 3 heures à température ambiante sous flux d'azote. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 4% massique (10 mL) et le milieu est extrait avec une solution de soude à 4% massique (2×50 mL). La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH = 5 à l'aide d'acide chlorhydrique à 37% (environ 20 mL) et le solide est filtré, lavé à neutralité avec de l'eau et séché à l'étuve (50°C) sous pression réduite pendant une nuit. Le produit est récupéré sous forme d'un solide blanc (10,7 g) avec un rendement de 78%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO) : δ (ppm) = 8,32 (s, 2H, OH), 7,50 (s, 1H, Har), 2,36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (62,9 MHz, DMSO) : δ (ppm) = 139,9 (C-CH<sub>3</sub>) ; 137,9 (CH) ; 109,7 (C-Br) ; 14,7 (CH<sub>3</sub>).

### 3-bromo-2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]thiophène 22

Dans un ballon muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant et sous flux d'azote, l'acide 3-bromo-2-méthyl-5-thiénylboronique (4,87 g, 22,050 mmol), le 4-iodothioanisole (5,51 g,



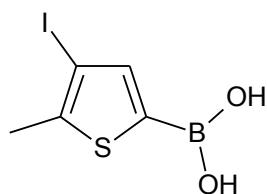
$M = 299,250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

22,050 mmol), le tetrakis(triphénylphosphine)palladium (0,637 g, 0,551 mmol) et le carbonate de sodium (8,88 g, 83,790 mmol) sont dissous dans un mélange de THF (200 mL) et d'eau (20 mL). Le milieu est agité à 80°C sous flux d'azote pendant 17 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (50 mL)

et de l'eau (50 mL). La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (2×50 mL) et les phases organiques sont lavées avec de l'eau (4×100 mL), avec une solution saturée en NaCl (50 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane/dichlorométhane : 80/20) pour donner le thiophène sous forme d'un solide blanc (4,7 g) avec un rendement de 71%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,41 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, Har), 7,23 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H, Har), 7,07 (s, 1H, Har), 2,50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 140,7 (C- $\text{CH}_3$ ) ; 138,4 (C-S) ; 133,4 ; 130,4 ; 126,9 ; 125,7 ; 125,2 ; 109,9 (C-Br) ; 15,8 (S- $\text{CH}_3$ ) ; 15,0 ( $\text{CH}_3$ ). LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 300 (M+2, 96), 298 ( $\text{M}^+$ , 100), 283 (M- $\text{CH}_3$ , 70), 285 (68), 219 (M-Br, 14), 204 (16), 203 (18), 172 (13), 171 (35), 109 (16), 108 (8).

### Acide 3-iodo-2-méthyl-5-thiénylboronique 21



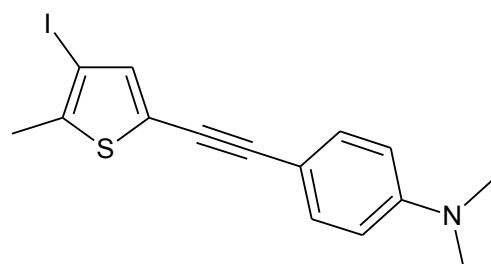
$M = 267,880 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3,5-diiodo-2-méthylthiophène (12,8 g, 36,576 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (150 mL). Le n-BuLi (25,1 mL, 40,233 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 40 minutes à -80°C sous azote. Le tributyl borate (14,8 mL, 54,863 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité à température ambiante pendant 16 heures. Le milieu réactionnel est dilué avec du diéthyl éther (150 mL) et la réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1,2 M (100 mL). La phase organique est extraite avec une solution aqueuse de soude 1M (4×50 mL) et les phases aqueuses sont acidifiées jusqu'à  $\text{pH} = 1$  par addition progressive d'acide chlorhydrique à 37% (environ 20 mL). Le précipité pâteux est filtré, lavé à neutralité avec de l'eau et séché sous vide à température ambiante. Le produit est récupéré sous forme d'un solide marron clair (9,0 g)

avec un rendement de 92%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz, DMSO) :  $\delta$  (ppm) = 8,28 (bs, 2H, OH), 7,55 (s, 1H, Har), 2,37 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-[(4-iodo-5-méthylthiophén-2-yl)éthynyl]-N,N-diméthylaniline 19



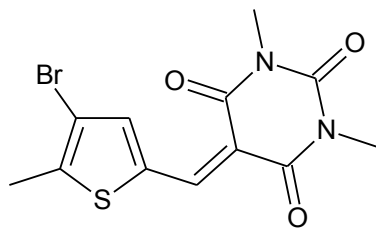
$$M = 367,248 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un schlenk muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 2,4-diiodo-5-méthylthiophène (6,10 g, 17,431 mmol), le dichlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II) (0,211 g, 0,301 mmol) et l'iodure de cuivre (0,344 g, 1,804 mmol) sont dissous dans un mélange de diéthyl éther (25 mL) et de diisopropylamine (30 mL) fraîchement distillés. Le mélange est dégazé par gel/dégel deux fois successivement puis agité à température ambiante sous azote. Le 4-éthynyl-N,N-diméthylaniline (2,91 g, 20,041 mmol) est additionné et le milieu est agité 20 heures à température ambiante sous azote. Le solvant est évaporé et le résidu est repris dans du diéthyl éther (100 mL) puis soniqué. Le précipité marron est filtré et rincé au diéthyl éther. Le filtrat est lavé avec une solution aqueuse acidulée (HCl, pH = 4-5, 100 mL), avec de l'eau (2×100 mL), séché sur  $\text{MgSO}_4$ , filtré et le solvant est évaporé. Le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (éther de pétrole/dichlorométhane : 1/1) pour donner le thiophène sous forme d'un solide jaune (4,94 g) avec un rendement de 77%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,38 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Har), 7,08 (s, 1H, Har), 6,65 (d,  $J = 8,8$  Hz, 2H, Har), 2,99 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 150,3 ; 139,6 ; 137,8 (CH) ; 132,7 (CH) ; 123,7 ; 111,8 (CH) ; 109,2 ; 95,3 ; 80,0 ; 79,6 ; 40,2 ( $\text{CH}_3$ ) ; 18,2 ( $\text{CH}_3$ ). LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 367 ( $\text{M}^+$ , 100), 240 (M-I, 6), 196 (25), 120 (25). HRMS (ESI), ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NSI}$  : 367,9964, trouvée : 367,9965.

#### 5-[(4-bromo-5-méthylthiophén-2-yl)méthylidène]-1,3-diméthylpyrimidine-2,4,6(1H,3H,5H)-trione 23

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (0,50 g, 2,438 mmol) est dissous dans un mélange d'éthanol

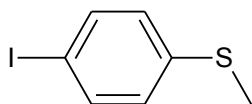


$$M = 343,196 \text{ g.mol}^{-1}$$

un rendement de 96%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 8,49 (s, 1H, CH), 7,69 (s, 1H, Har), 3,39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,52 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4-iodothioanisole 20



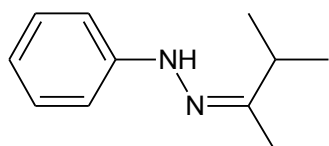
$$M = 250,10 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 1,4-diiodobenzène (19,62 g, 59,50 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (500 mL). Le n-BuLi (39 mL, 62,40 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 10 minutes et la solution est agitée 20 minutes à  $-80^\circ\text{C}$ . Le soufre (2,10 g, 65,40 mmol) est ajouté et le milieu est agité pendant 10 minutes jusqu'à disparition du précipité. L'iodure de méthyle (7,40 mL, 118,90 mmol) est additionné en une seule fois, le bain refroidissant est retiré et le milieu réactionnel est agité 17 heures à température ambiante sous flux d'azote. Le milieu est lavé avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium à 10% massique (300 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther ( $2 \times 100$  mL). Les phases organiques sont lavées avec de l'eau ( $3 \times 150$  mL), avec une solution saturée en NaCl (150 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'un solide légèrement jaune (13,1 g) avec un rendement de 88%. Le produit est utilisé dans les étapes suivantes sans autre purification.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,56 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Har), 6,96 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Har), 2,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 138,6 ; 137,6 ; 128,2 ; 89,3 ; 15,7. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 250 ( $\text{M}^+$ , 100), 235 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ , 55), 123 ( $\text{M}-\text{I}$ , 22), 108 (58), 77 (24), 45 (35).

## 2.2. Synthèse des indolino[2,1-b]oxazolidines

### 3-méthyl-2-butanone phénylhydrazone



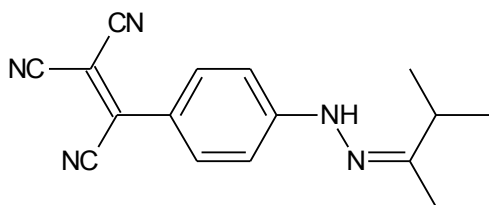
$$M = 176,258 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, la phénylhydrazine (10,0 g, 92,473 mmol) et la 3-méthyl-2-butanone (10,89 mL, 101,72 mmol) sont dissous dans de l'éthanol absolu (50 mL). Le milieu est agité 6 heures à reflux sous azote.

Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est séché sous vide poussé à température ambiante. L'hydrazone est récupéré sous forme d'un liquide marron orangé (16,3 g) avec un rendement de 100%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,31-7,25 (m, 2H, Har), 7,12-7,08 (m, 2H, Har), 6,89-6,85 (m, 1H, Har), 2,66-2,55 (m, 1H, CH), 1,84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 2-{4-[2-(3-méthylbutan-2-ylidène)hydrazinyl]phényl}éthène-1,1,2-tricarbonitrile 41

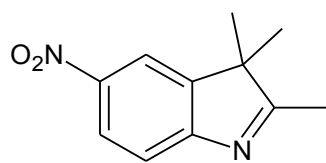


$$M = 277,324 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dans un schlenk muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 3-méthyl-2-butanone phénylhydrazone (7,68 g, 43,572 mmol) et le tétracyanoéthylène (5,88 g, 45,751 mmol) sont dissous dans du diméthylformamide anhydre (70 mL). Le milieu est

agité 8h30 à 70°C sous azote. Après retour à température ambiante, le produit est précipité par ajout d'eau (100 mL) et le solide est filtré, lavé avec de l'eau et séché une nuit à 80°C sous pression réduite. L'hydrazone est récupéré sous forme d'un solide violet foncé (7,27 g) avec un rendement de 60%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 8,08 (d, J = 9,1 Hz, 2H, Har), 7,98 (s, 1H, NH), 7,15 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Har), 2,67-2,56 (m, 1H, CH), 1,93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

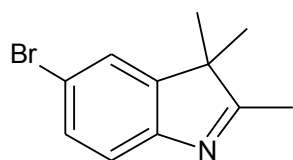
**5-nitro-2,3,3-triméthylindolénine 39**

$$M = 204,226 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant et sous flux d'azote, le 4-nitrophénylhydrazine contenant 30% d'eau (14,7 g, 0,067 mol), le 3-méthyl-2-butanone (10,8 mL, 0,101 mol) et l'acide sulfurique (5,4 mL, 0,101 mol) sont dissous dans de l'acide acétique (150 mL). Le milieu est agité à reflux pendant 20 h sous azote. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (200 mL) et de l'eau (50 mL). Le milieu est lavé avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaHCO}_3$  (2×75 mL), avec de l'eau (75 mL) et avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (75 mL). Les phases organiques sont séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (dichlorométhane/méthanol : 100/1) pour donner l'indolénine sous forme d'un solide marron orangé (8,0 g) avec un rendement de 58%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ (ppm) = 8,23 (dd,  $^3\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 2,3 \text{ Hz}$ , 1H, Har), 8,14 (d,  $\text{J} = 2,3 \text{ Hz}$ , 1H, Har), 7,59 (d,  $\text{J} = 8,5 \text{ Hz}$ , 1H, Har), 2,34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  gem).

LRMS (FAB-LSIMS),  $m/z$  : 227 (M+Na).

**5-bromo-2,3,3-triméthylindolénine 38**

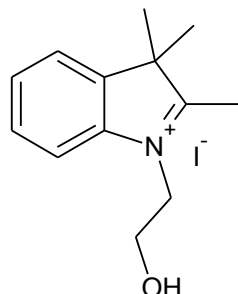
$$M = 238,124 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant et sous flux d'azote, l'hydrochlorure de 1-(4-bromophényl)hydrazine (7,55 g, 33,796 mmol), le 3-méthyl-2-butanone (5,44 mL, 50,694 mol) sont dissous dans de l'acide acétique (80 mL). Le milieu est agité à reflux pendant 17 heures sous flux d'azote. Après retour à température ambiante, le milieu est soniqué et le précipité beige ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) est filtré. Le filtrat est évaporé et l'huile orange est dissoute dans du dichlorométhane (200 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaHCO}_3$  (2×75 mL), avec de l'eau (2×75 mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (75 mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'une huile jaune marron (7,61 g) avec un rendement de 95%. Le produit est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,34 (m, 3H, Har), 2,20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,22 (s, 6H,

CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 188,4 ; 152,7 ; 147,8 ; 130,6 ; 124,8 ; 121,2 ; 118,8 ; 54,1 ; 22,9 ; 15,4. (FAB-LSIMS), *m/z* : 238 (M+H<sup>+</sup>).

### Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium 42



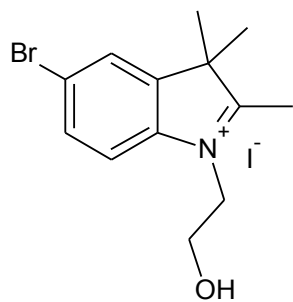
$M = 331,193 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 2,3,3-triméthylindolénine (7,62 g, 48,843 mmol) et le 2-iodoéthanol (5,71 mL, 73,265 mmol) sont dissous dans du toluène (40 mL) et le milieu est agité 7 heures à reflux. Après retour à température ambiante, le précipité noir est filtré puis lavé avec du diéthyl éther et de l'acétone refroidie. Le produit est récupéré sous forme d'un solide rosé (14,17 g) avec un rendement de 88%.

$F = 167^{\circ}\text{C}$ .

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 7,97 (m, 1H, Har), 7,87 (m, 1H, Har), 7,63 (m, 2H, Har), 5,00 (bs, 1H, OH), 4,61 (t, 2H,  $J = 5,0 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), 3,88 (t, 2H,  $J = 5,0 \text{ Hz}$ , CH<sub>2</sub>OH), 2,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 197,7 ; 141,8 ; 141,1 ; 129,3 ; 128,8 ; 123,5 ; 115,6 ; 57,8 ; 50,3 ; 22,0 ; 14,6. LRMS (FAB-LSIMS), *m/z* : 204 (M<sup>+</sup>).

### Iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-bromo-2,3,3-triméthylindoléninium 43

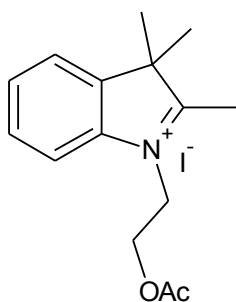


$M = 410,089 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 5-bromo-2,3,3-triméthylindolénine (6,90 g, 28,977 mmol) et le 2-iodoéthanol (3,39 mL, 43,465 mmol) sont dissous dans du toluène (45 mL) et le milieu est agité à reflux pendant 15 heures. Après retour à température ambiante, le précipité est filtré puis lavé avec du diéthyl éther et de l'acétone refroidie. Le produit est récupéré sous forme d'un solide crème (9,13 g) avec un rendement de 77%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ (ppm) = 8,20 (m, 1H, Har), 7,94 (d,  $J = 8,7 \text{ Hz}$ , 1H, Har), 7,84 (m, 1H, Har), 5,45 (bs, 1H, OH), 4,59 (t,  $J = 5,0 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 3,85 (t,  $J = 5,0 \text{ Hz}$ , 2H, CH<sub>2</sub>), 2,82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,57 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ (ppm) = 198,2 ; 144,0 ; 140,5 ; 131,7 ; 126,8 ; 122,7 ; 117,6 ; 57,7 ; 54,5 ; 50,5 ; 21,8 ; 14,7. LRMS (FAB-LSIMS), *m/z* : 283 (M+H<sup>+</sup>).



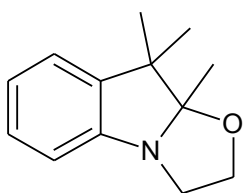
**Iodure de N-(2-acétyl)éthyl-2,3,3-triméthylindoléninium 47**

$$M = 373,129 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation, l'iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (0,5 g, 1,510 mmol) et l'anhydride acétique (0,285 mL, 3,019 mmol) sont mélangés au  $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$  (0,5 mmol/g, 0,302 g, 0,151 mmol). Le milieu est agité 15 heures à température ambiante et de l'acétone est ajoutée (25 mL). Le solide est filtré, lavé avec de l'acétone et le filtrat est évaporé. Le produit est séché sous vide pour donner l'indoléninium sous forme d'un solide

marron (0,51 g) avec un rendement de 91%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,88-7,48 (m, 1H, Har), 7,56-7,54 (m, 3H, Har), 5,14 (t,  $J = 5,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,67 (t,  $J = 5,2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,85 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,62 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

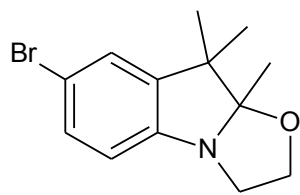
**9,9,10-triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine 45**

$$M = 203,280 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation, l'iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (1,5 g, 4,529 mmol) est dissous dans de l'eau (30 mL) sous agitation. L'hydroxyde de potassium (0,406 g, 7,247 mmol) en solution dans de l'eau (20 mL) est ajouté et le milieu est agité 20 minutes à température ambiante. La phase aqueuse est

extraite au diéthyl éther (3×30 mL) et les phases organiques sont lavées avec de l'eau (3×20 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'une huile jaune (0,83 g) avec un rendement de 89%.

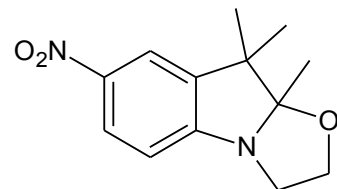
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,19-7,08 (m, 2H, Har), 6,98-6,92 (m, 1H, Har), 6,78 (d, 1H,  $J = 6,6$  Hz, Har), 3,90-3,49 (m, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1,47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,21 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta = 150,6 ; 140,0 ; 127,5 ; 122,4 ; 121,7 ; 112,0 ; 109,0 ; 63,0 ; 50,1 ; 47,0 ; 28,1 ; 20,8 ; 17,6$ . LRMS (FAB-LSIMS),  $m/z$  : 204 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

**7-bromo-9,9,10-triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine 49**

$$M = 282,176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation, l'iodure 1-(2-hydroxyéthyl)-5-bromo-2,3,3-triméthylindoléninium (5,0 g, 12,192 mmol) est dissous dans de l'eau (150 mL) sous agitation. L'hydroxyde de potassium (1,16 g, 20,727 mmol) en solution dans de l'eau (50 mL) est ajouté et le milieu est agité 30 minutes à température ambiante. La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×75 mL) et les phases organiques sont lavées avec de l'eau (2×40 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (40 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'un solide jaune (3,17 g) avec un rendement de 92%.

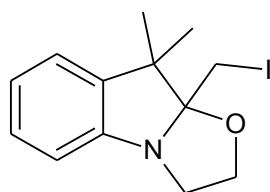
RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,25-7,21 (m, 1H, Har), 7,16-7,15 (m, 1H, Har), 6,62 (d, J = 8,3 Hz, 1H, Har), 3,85-3,48 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 1,40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**7-nitro-9,9,10-triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine 50**

$$M = 248,278 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Dans un bicol muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, l'iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-5-nitro-2,3,3-triméthylindoléninium (0,25 g, 0,655 mmol) est dissous dans de l'acétonitrile. Le milieu est agité à 65°C et la diisopropyléthylamine (0,24 mL, 1,329 mmol) est additionnée. La solution résultante est agitée 2 heures à 65°C. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est repris dans du toluène puis soniqué. Le solide est filtré et le filtrat est évaporé. L'huile obtenue est dissoute dans du dichlorométhane (50 mL) et la phase organique est lavée avec de l'eau (2×15 mL), séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée et le solvant est évaporé. L'oxazolidine est récupérée sous forme d'une huile jaune marron (0,10 g) avec un rendement de 61%.

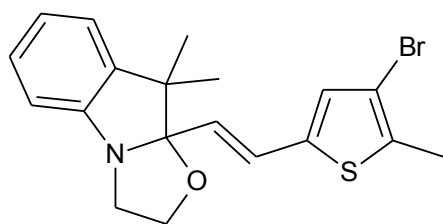
RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 8,09 (dd, <sup>3</sup>J = 8,7 Hz, <sup>4</sup>J = 2,3 Hz, 1H, Har), 7,93 (d, J = 2,3 Hz, 1H, Har), 6,74 (d, J = 8,7 Hz, 1H, Har), 3,92-3,57 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

**10-iodométhyl-9,9-diméthylindolino[2,1-b]oxazolidine 48**

$M = 329,177 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un ballon muni d'une agitation et sous flux d'azote, l'iodure de 1-(2-hydroxyéthyl)-2,3,3-triméthylindoléninium (2,52 g, 7,609 mmol) et le diiode (2,32 g, 9,131 mmol) sont dissous dans du méthanol (100 mL). Le milieu est agité à température ambiante et la N-méthylmorpholine (0,84 mL, 7,609 mmol) en solution dans du méthanol (10 mL) est additionnée goutte-à-goutte sur 1h30 à l'aide d'une ampoule à addition. La solution résultante est agitée 2 heures à température sous azote. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du dichlorométhane (200 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaHCO}_3$  (2×150 mL), avec une solution aqueuse à 10% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (250 mL), avec de l'eau (2×150 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et le solvant est évaporé. Le résidu est repris dans un mélange de pentane et d'éther puis soniqué. Le précipité est filtré et le filtrat est évaporé. Le produit est récupéré sous forme d'une huile jaune marron (2,14 g) avec un rendement de 85%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 3,71-3,59 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3,54-3,44 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 1,62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**9,9-diméthyl-10-[(2-méthyl-3-bromo-2-thiényl)-2-éthényl]indolino[2,1-b]oxazolidine 46**

$M = 390,337 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

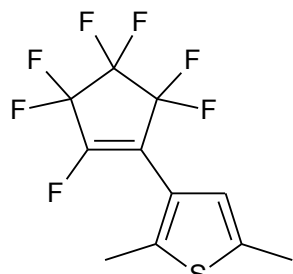
Dans un tricol muni d'une agitation, surmonté d'un réfrigérant et sous flux d'azote, le 4-bromo-5-méthylthiophène-2-carbaldéhyde (0,50 g, 2,438 mmol) et l'iodure d'indoléninium (1,211 g, 3,657 mmol) sont dissous dans de l'acétonitrile (75 mL). Le milieu est agité à reflux et la diisopropyléthylamine (0,643 mL, 3,657 mmol) est ajoutée en une seule fois. La solution résultante est agitée 8 heures à reflux sous flux d'azote. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu est repris dans du toluène (15 mL) puis agité. Le solide en suspension est filtré et le filtrat est évaporé. Le résidu est lavé à l'hexane puis au méthanol pour donner l'oxazolidine sous forme d'un solide beige (0,72 g) avec un rendement de 76%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,12 (m, 1H, Har), 6,95 (m, 1H, Har), 6,78 (m, 2H,

Har), 6,88 (d,  $J = 15,4$  Hz, 1H, CH), 6,82 (s, 1H, Har), 6,05 (d,  $J = 15,9$  Hz, 1H, CH), 3,40-3,79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2,38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,14 (s, 3H CH<sub>3</sub>).

## 2.3. Synthèse des dithiényléthènes

### (2,5-diméthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 25



$M = 304,227 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

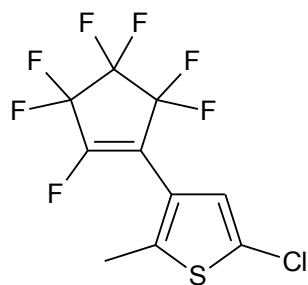
Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 3-iodo-2,5-diméthylthiophène (4,2 g, 17,640 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (60 mL). Le n-BuLi (14,3 mL, 22,933 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote. Le perfluorocyclopentène (7,1 mL, 52,920 mmol) est ajouté et le milieu est agité à cette température pendant 3 heures.

La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 100 mL) et le milieu est extrait au diéthyl éther (2×40 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% de NaHCO<sub>3</sub> (40 mL), avec de l'eau (2×40 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (éther de pétrole) pour donner un liquide jaune pâle (4,3 g) avec un rendement de 79%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = 6,76 (m, 1H, Har), 2,45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,41 (d,  $J = 3,4$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = 152,6 (m, CF) ; 148,5 (m, CF<sub>2</sub>) ; 141,8 (s, Cq) ; 138,2 (s, Cq) ; 124,6 (s, CH) ; 119,7 (m, Cq) ; 115,5 (m, CF<sub>2</sub>) ; 111,5 (m, CF<sub>2</sub>) ; 107,5 (m, Cq) ; 14,7 (s, CH<sub>3</sub>) ; 14,2 (s, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>19</sup>F (188,3 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = -108,7 (d,  $J = 12$  Hz, 2F), -118,2 (m, 2F), -128,6 (m, 1F), -130,3 (s, 2F).

### (5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 8

Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 3-bromo-5-chloro-2-méthylthiophène (8,0 g, 37,823 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (120 mL). Le n-BuLi (30,7 mL, 49,170 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée pendant 15 minutes. Le perfluorocyclopentène (15,0 mL, 111,77 mmol) est ajouté et le milieu est agité à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote pendant 4 heures. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide

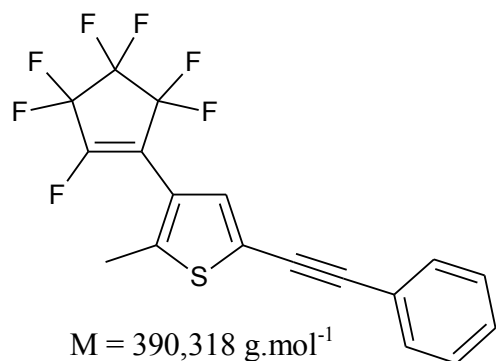


$M = 324,646 \text{ g.mol}^{-1}$

chlorhydrique (1% v/v, 150 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (4×40 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% de  $\text{NaHCO}_3$  (50 mL), avec de l'eau (2×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (50 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) pour donner un liquide jaune (10,0 g) avec un rendement de 81%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 6,92 (bs, 1H, Har), 2,40 (d,  $J = 3,4 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 153,5 (m, CF) ; 149,5 (m,  $\text{CF}_2$ ) ; 142,5 (s) ; 128,5 (s) ; 125,7 (s) ; 119,2 (s) ; 118,4 (m), 114,3 (m,  $\text{CF}_2$ ) ; 110,8 (m,  $\text{CF}_2$ ) ; 107,1 (m) ; 14,6 (s,  $\text{CH}_3$ ).  
 LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 326 (M+2, 47), 324 ( $\text{M}^+$ , 100), 305 (14), 289 (97), 269 (19), 219 (23), 189 (21), 170 (13), 145 (13), 131 (22), 69 (21), 45 (16).

### (2-méthyl-5-phényléthynyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 26



$M = 390,318 \text{ g.mol}^{-1}$

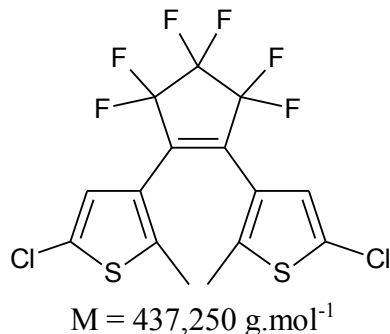
Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 3-iodo-2-méthyl-5-phényléthynylthiophène (4,82 g, 14,871 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (120 mL). Le  $n\text{-BuLi}$  (10,7 mL, 17,102 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote. Le perfluorocyclopentène (5 mL, 37,178

mmol) est ajouté et le milieu est agité à cette température pendant 2 heures. La réaction est arrêtée par en addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 70 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×40 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% de  $\text{NaHCO}_3$  (70 mL), avec de l'eau (2×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (50 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) pour donner un solide jaune (4,6 g) avec un rendement de 80%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,54-7,50 (m, 2H, Har), 7,38-7,36 (m, 3H, Har), 7,26 (bs, 1H, Har), 2,47 (d,  $J = 3,0 \text{ Hz}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ).  
 RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 145,1 ;

131,6 ; 131,3 ; 128,9 ; 128,6 ; 122,5 ; 122,2 ; 119,8 ; 94,2 ; 81,3 ; 77,4 ; 14,8. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 391 (M+1, 24), 390 (M<sup>+</sup>, 100), 389 (29).

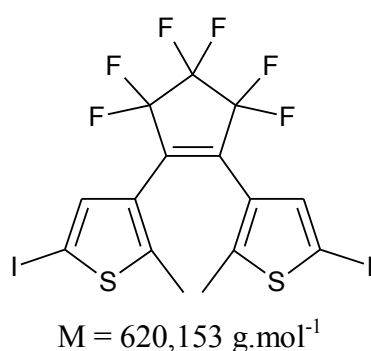
### 1,2-bis(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène



Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3-bromo-5-chloro-2-méthylthiophène (13,79 g, 65,214 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (140 mL). Le n-BuLi (42,8 mL, 68,475 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 10 minutes et la solution résultante est agitée 15 minutes à -80°C sous azote. Le perfluorocyclopentène (4,4 mL, 32,607 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 4 h à -80°C. Du diéthyl éther (100 mL) est ajouté et la réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse à 1% d'acide chlorhydrique (200 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (3×70 mL) et les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (75 mL), avec de l'eau (2×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (70 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit obtenu est lavé avec un peu de méthanol pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide blanc (7,0 g) avec un rendement de 49%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 6,89 (s, 2H, Har), 1,89 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 140,7 ; 128,2 ; 125,6 ; 124,2 ; 91,7 ; 14,5. LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 438 (M+2, 74), 436 (M<sup>+</sup>, 100), 403 (23), 401 (53), 386 (75), 366 (60), 343 (26), 332 (44), 78 (18), 61 (28), 59 (30), 45 (19).

### 1,2-bis(5-iodo-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène



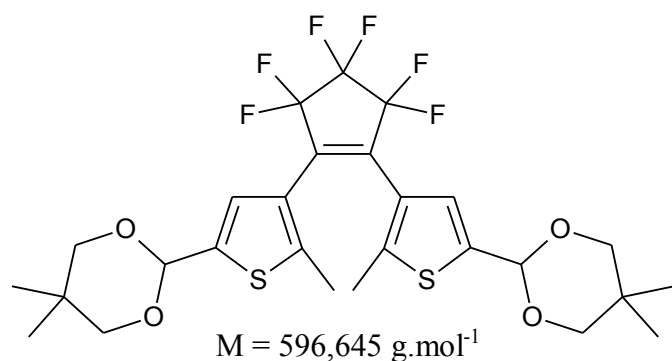
Dans un tricol muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 1,2-bis(5-chloro-2-méthylthiényl)perfluorocyclopentène (2,91 g, 6,655 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (150 mL). Le n-BuLi (10,4 mL, 16,638 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à température ambiante sous azote. Le diiode (5,08 g, 19,966 mmol) est additionné et le

milieu est agité 2 heures à température ambiante. Du diéthyl éther (100 mL) est ajouté et la phase organique est lavée avec une solution aqueuse à 10% massique de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (100 mL), avec de l'eau ( $2 \times 50$  mL), séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide rosé (3,6 g) avec un rendement de 87%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,19 (s, 2H, Har), 1,89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 147,8 ; 136,1 ; 126,7 ; 70,9 ; 14,5.

### 1,2-bis(5,5-diméthyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène

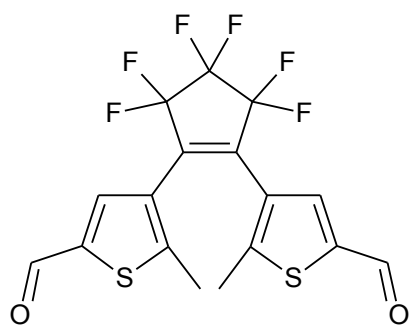
13



Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 2-(4-bromo-5-méthylthiophène-2-yl)-5,5-diméthyl-1,3-dioxane (7,85 g, 26,948 mmol) est dissous dans du THF fraîchement distillé (200 mL). Le n-BuLi (19,4 mL, 30,990 mmol, 1,6M en

solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 45 minutes à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote. Le perfluorocyclopentène (1,81 mL, 13,474 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 2 heures à  $-80^\circ\text{C}$  puis 2 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans du diéthyl éther (200 mL). La phase organique est lavée avec une solution aqueuse à 1% en volume d'acide chlorhydrique (100 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther ( $3 \times 70$  mL) et les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de  $\text{NaHCO}_3$  (100 mL), avec de l'eau ( $3 \times 100$  mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (100 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane/dichlorométhane : 1/1) suivie d'une recristallisation dans du méthanol pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide blanc (4,5 g) avec un rendement de 56%.

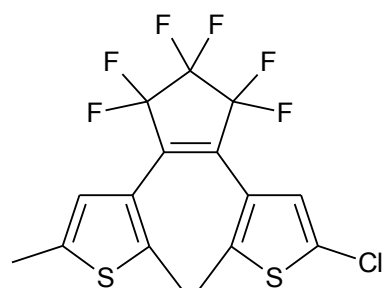
RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,08 (s, 2H, Har), 5,46 (s, 2H, CH), 3,75-3,58 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,84 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,25 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0,78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**1,2-bis(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 5**

$$M = 424,381 \text{ g.mol}^{-1}$$

Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 1,2-bis(5,5-diméthyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (2,7 g, 4,525 mmol) est dissous dans du méthanol (100 mL) et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (30% v/v, 300 mL). Le milieu est agité 14 heures à reflux. Après retour à température ambiante, le méthanol est évaporé et le solide en suspension dans la phase aqueuse est filtré, lavé à neutralité avec de l'eau puis séché sous vide pendant une nuit. Le diaryléthène est récupéré sous forme d'un solide blanc (1,82 g) avec un rendement de 95%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 9,84 (s, 2H, CHO), 7,74 (s, 2H, Har), 2,01 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2,5-diméthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 30**

$$M = 416,832 \text{ g.mol}^{-1}$$

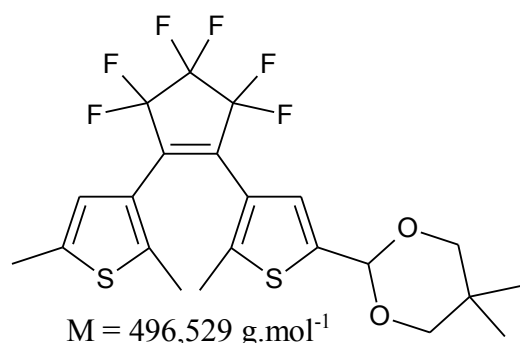
Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 3-bromo-5-chloro-2-méthylthiophène (2,55 g, 12,047 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (50 mL). Le n-BuLi (9,8 mL, 15,661 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 3 minutes et la solution résultante est agitée à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote pendant 15 minutes. Le (2,5-diméthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (4,03 g, 13,251 mmol) en solution dans du diéthyl éther anhydre (5 mL) est additionné sur 3 minutes et le milieu est agité 1 heure à  $-80^\circ\text{C}$ . Le bain refroidissant est retiré et le milieu est agité 15 heures à température ambiante sous azote. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans un mélange de dichlorométhane (100 mL) et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 100 mL). La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (2×40 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% de  $\text{NaHCO}_3$  (40 mL), avec de l'eau (2×40 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Une purification sur chromatographie flash de silice (éther de pétrole) suivie d'un lavage au pentane du solide orangé obtenu donne le diaryléthène sous forme d'un solide blanc (1,92 g)



avec un rendement de 38%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 6,90 (s, 1H, Har), 6,70 (s, 1H, Har), 2,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 140,3 ; 139,8 ; 138,0 ; 127,5 ; 125,7 ; 124,5 ; 124,2 ; 116,0 ; 15,1 ; 14,2. LRMS (EI), *m/z* : 418 (M+2, 27), 416 (M<sup>+</sup>, 63), 403 (36), 401 (86), 381 (100), 366 (63), 352 (32), 348 (26), 333 (20), 59 (58).

**1-(2,5-diméthyl-3-thiényl)-2-(5-(5,5-diméthyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-(méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 14**



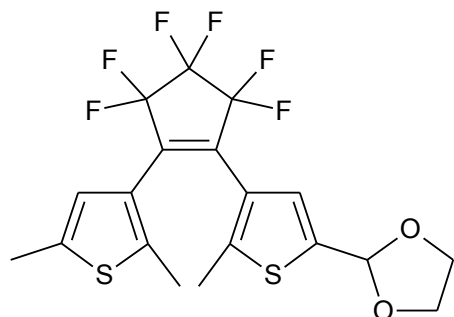
Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 2-(4-bromo-5-méthylthiophène-2-yl)-5,5-diméthyl-1,3-dioxane (4,51 g, 15,488 mmol) est dissous dans du THF fraîchement distillé (90 mL). Le n-BuLi (11,62 mL, 18,585 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et le milieu est agité à -80°C sous azote pendant 45 minutes. La solution résultante est additionnée goutte-à-goutte sur 10 minutes à une solution de (2,5-diméthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (4,72 g, 15,488 mmol) dissous dans du THF anhydre (50 mL). Le milieu est agité 2 heures à -80°C sous azote puis 14 heures à température ambiante. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,5% v/v, 200 mL) et le milieu est extrait au diéthyl éther (4×75 mL). Les phases organiques sont neutralisées avec de l'eau (6×100 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (heptane puis dichlorométhane/heptane : 1/1) pour donner un solide légèrement orange (5,28 g) avec un rendement de 69%.

F = 102-103°C

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,10 (s, 1H, Har), 6,70 (s, 1H, Har), 5,56 (s, 1H, CH acétal), 3,76-3,72 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 3,63-3,60 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-O), 2,41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,86 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub> acétal), 0,79 (s, 3H, CH<sub>3</sub> acétal). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 142,4 ; 139,9 ; 139,5 ; 137,9 ; 125,1 ; 124,7 ; 124,6 ; 124,4 ; 116,3 ; 98,0 ; 77,6 ; 30,3 ; 23,1 ; 21,9 ; 15,2 ; 14,5. LRMS (FAB-LSIMS), *m/z* : 496 (M<sup>+</sup>) ; HRMS

(FAB-LSIMS), ( $M^+$ ) calculée pour  $C_{22}H_{22}O_2F_6S_2$  : 496,0965, trouvée : 496,0985.

### 1-(2,5-diméthyl-3-thiényle)-2-(5-(5,5-diméthyl-1,3-dioxolane-2-yl)-2-(méthyl-3-thiényle)perfluorocyclopentène 11



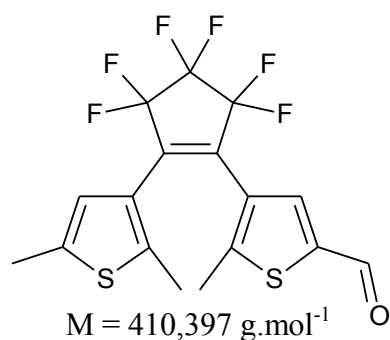
$M = 454,450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à  $-80^\circ\text{C}$  et sous flux d'azote, le 4-bromo-2-(2,5-dioxolanyl)-5-méthylthiophène (1,59 g, 6,410 mmol) est dissous dans du tétrahydrofurane fraîchement distillé (50 mL). Le *n*-BuLi (4,81 mL, 7,692 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 45 minutes à  $-80^\circ\text{C}$  sous azote. Le (2,5-diméthyl-3-thiényle)perfluorocyclopentène (1,95 g, 6,410 mmol) dissout dans du tétrahydrofurane (10 mL) est ajouté sur 5 minutes et le milieu est agité 1 heure à  $-80^\circ\text{C}$  puis 16 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est versé dans de l'eau acidulée (100 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (4×50 mL). Les phases organiques sont lavées avec de l'eau (3×75 mL), séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie de silice (dichlorométhane/hexane : 1/1) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide beige (0,91 g) avec un rendement de 31%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,12 (s, 1H, Har), 6,71 (s, 1H, Har), 6,00 (s, 1H, CH), 4,14-3,97 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2,41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

### 1-(2,5-diméthyl-3-thiényle)-2-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényle)perfluorocyclopentène 1

Méthode A :



$M = 410,397 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Dans un bicol muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényle)-2-(2,5-diméthyl-3-thiényle)perfluorocyclopentène (1,72 g, 4,119 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (50 mL). Le *n*-BuLi (3,86 mL, 6,178 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 2 minutes et la solution résultante est agitée à température ambiante sous azote pendant 1 heure.

Le diméthylformamide (0,95 mL, 12,357 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité pendant 1h30. Le milieu réactionnel est dilué avec du diéthyl éther (50 mL) puis versé dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (50 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×30 mL) et les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse saturée en NaHCO<sub>3</sub> (50 mL), avec de l'eau (50 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (éther de pétrole pour éluer le réactif puis la polarité est augmentée avec du dichlorométhane) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide jaune (1,46 g) avec un rendement de 86%.

#### Méthode B :

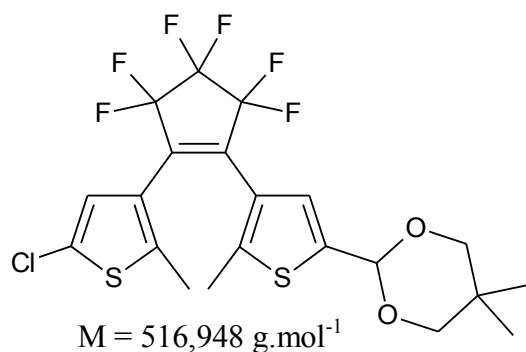
Dans un ballon muni d'une agitation, le 1-(2,5-diméthyl-3-thiényl)-2-(5-(5,5-diméthyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-(méthyl-3-thiényl))perfluorocyclopentène (1,9 g, 3,827 mmol) est dissous dans un mélange de THF (300 mL) et d'eau (75 mL). L'acide trifluoroacétique (35 mL) est ajouté et le milieu est agité à température ambiante pendant 24 h. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse saturée en NaHCO<sub>3</sub> (350 mL) et le milieu est extrait au diéthyl éther (3×100 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% de NaHCO<sub>3</sub> (150 mL), avec de l'eau (3×150 mL), séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le résidu est lavé avec du méthanol refroidi puis recristallisé dans de l'hexane pour donner le produit sous forme d'un solide faiblement jaune (1,0 g) avec un rendement de 64%.

F = 117-118°C

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 9,84 (s, 1H, CHO), 7,74 (s, 1H, Har), 6,70 (s, 1H, Har), 2,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,00 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 182,2 ; 151,9 ; 141,8 ; 140,0 ; 138,6 ; 136,5 ; 126,9 ; 124,5 ; 124,1 ; 15,5 ; 15,2 ; 14,4. LRMS (FAB-LSIMS), *m/z* : 409 (M-H<sup>+</sup>) ; HRMS (FAB-LSIMS), (M-H<sup>+</sup>) calculée pour C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>OF<sub>6</sub>S<sub>2</sub> : 409,0156, trouvée : 409,0146.

#### **1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(5-(5,5-diméthyl-1,3-dioxacyclohex-2-yl)-2-(méthyl-3-thiényl))perfluorocyclopentène 29**

Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à -70°C et sous flux d'azote, le 2-(4-iodo-5-méthylthiophèn-2-yl)-5,5-diméthyl-1,3-dioxane (4,10 g, 12,123 mmol) est dissous dans du

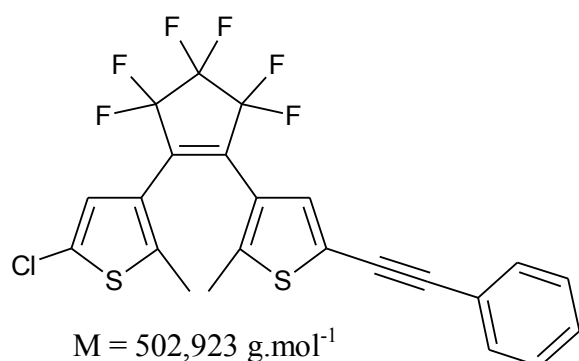


diéthyl éther fraîchement distillé (70 mL). Le n-BuLi (8,47 mL, 13,553 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 3 minutes et le milieu est agité 1 heure à -70°C sous azote. La solution résultante est additionnée sur 5 minutes au (5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (4,0 g, 12,321 mmol) dissous dans du diéthyl éther

distillé (60 mL) et refroidi à -70°C. Le milieu est agité 2 heures à -70°C puis 15 heures à température ambiante. Le milieu réactionnel est dilué avec du diéthyl éther (70 mL) et la réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse à 10% massique de NH<sub>4</sub>Cl (150 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×70 mL) et les phases organiques sont lavées avec de l'eau (3×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane puis pentane/dichlorométhane : 1/1 pour éluer le diaryléthène) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide orangé (4,32 g) avec un rendement de 60%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,08 (s, 1H, Har), 6,89 (s, 1H, Har), 5,55 (s, 1H, CH), 3,76-3,59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,79 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-phényléthyne-3-thiényl)perfluorocyclopentène 32



Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3-bromo-5-chloro-2-méthylthiophène (2,13 g, 10,046 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (80 mL). Le n-BuLi (8,16 mL, 13,059 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la

solution résultante est agitée à -80°C sous azote pendant 20 minutes. Le (2-méthyl-5-phényléthyne-3-thiényl)perfluorocyclopentène (3,92 g, 10,046 mmol) en solution dans du diéthyl éther anhydre (20 mL) est ajouté lentement sur 5 minutes et le milieu est agité 2 heures à -80°C puis à température ambiante pendant 15 heures. La réaction est arrêtée par

addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 70 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (3×50 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (70 mL), avec de l'eau (2×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (70 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane) puis lavé au méthanol pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide blanc (1,61 g) avec un rendement de 32%.

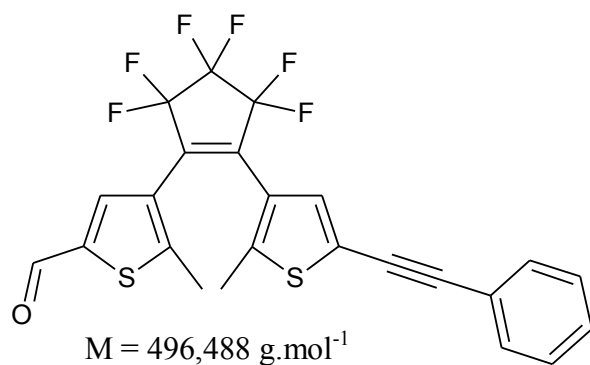
#### Autre méthode :

Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3-iodo-2-méthyl-5-phényléthynylthiophène (4,29 g, 13,245 mmol) est dissous dans du tétrahydrofurane fraîchement distillé (130 mL). Le n-BuLi (10,0 mL, 15,894 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 5 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à -80°C sous azote. Le (5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (3,35 g, 10,331 mmol) dissous dans du tétrahydrofurane (15 mL) est ajouté et le milieu réactionnel est agité 2 heures à -80°C puis 15 heures à température ambiante sous flux d'azote. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 100 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×50 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (50 mL), avec de l'eau (2×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (70 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (éther de pétrole) puis lavé au méthanol pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide blanc (2,7 g) avec un rendement de 51%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 7,53-7,50 (m, 2H, Har), 7,38-7,34 (m, 3H, Har), 7,25 (s, 1H, Har), 6,91 (s, 1H, Har), 1,95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 143,4 ; 140,7 ; 131,6 ; 131,4 ; 128,9 ; 128,6 ; 128,1 ; 125,7 ; 124,9 ; 124,3 ; 122,5 ; 122,1 ; 119,4 (CF<sub>2</sub>) ; 116,0 (CF<sub>2</sub>) ; 94,2 ; 81,5 ; 14,6. LRMS (EI), *m/z* (%) : 504 (M+2, 44), 502 (M<sup>+</sup>, 100), 467 (M-Cl, 42), 452 (41), 419 (20), 243 (25), 226 (68), 145 (60), 121 (24), 59 (20).

#### **1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-phényléthynyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène 2**

Dans un bicol muni d'une agitation et sous flux d'azote, le 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-

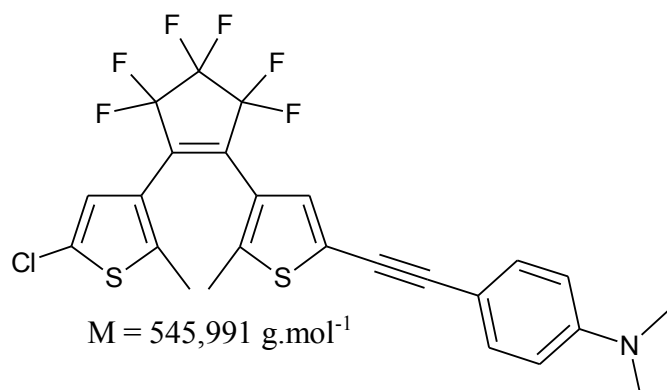


(2-méthyl-5-phényléthynyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (2,0 g, 3,967 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (100 mL). Le n-BuLi (3,22 mL, 5,157 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 2 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à

température ambiante sous azote. Le diméthylformamide anhydre (0,92 mL, 11,900 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 30 minutes à température ambiante. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (50 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (3×50 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (70 mL), avec de l'eau (3×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (70 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane pour éluer le réactif puis dichlorométhane) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide jaune (0,93 g) avec un rendement de 47%.

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 9,85 (s, 1H, CHO), 7,75 (s, 1H, Har), 7,52-7,48 (m, 2H, Har), 7,38-7,34 (m, 3H, Har), 7,24 (s, 1H, Har), 2,06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,91 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  
 RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 182,2 (CH) ; 152,0 (Cq) ; 143,3 (Cq) ; 142,0 (Cq) ; 136,2 (CH) ; 131,6 (CH) ; 131,1 (CH) ; 129,0 (CH) ; 128,6 (CH) ; 126,4 (Cq) ; 124,6 (Cq) ; 122,5 (Cq) ; 122,4 (Cq) ; 94,4 (Cq) ; 81,3 (Cq) ; 15,7 (CH<sub>3</sub>) ; 14,6 (CH<sub>3</sub>). LRMS (EI), *m/z* (%) : 496 (M<sup>+</sup>, 100), 481 (37), 452 (12), 419 (15), 226 (36), 145 (45), 121 (17), 59 (17).

### 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-{4-éthényl-N,N-diméthylaniline}-3-thiényl)perfluorocyclopentène 33

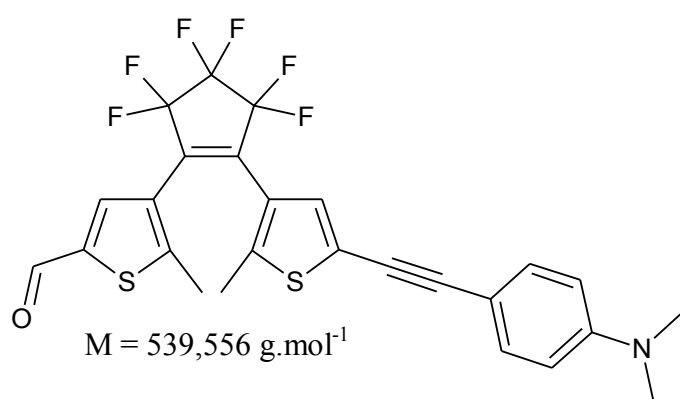


Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 4-[(4-iodo-5-méthylthiophén-2-yl)éthynyl]-N,N-diméthylaniline (3,60 g, 9,803 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (150 mL). Le n-BuLi (7,4 mL, 11,763 mmol, 1,6M en solution

dans l'hexane) est additionné sur 2 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à  $-80^{\circ}\text{C}$  sous azote. Le (5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (2,88 g, 8,874 mmol) en solution dans du diéthyl éther anhydre (5 mL) est ajouté et le milieu est agité 1 heure à  $-80^{\circ}\text{C}$  puis 16 heures à température ambiante sous azote. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 100 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéthyl éther ( $2 \times 70$  mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de  $\text{NaHCO}_3$  (100 mL), avec de l'eau ( $2 \times 100$  mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (100 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié sur colonne chromatographie de silice (éther de pétrole/dichlorométhane : 70/30) et le solide obtenu est recristallisé dans du méthanol pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide vert pâle (2,12 g) avec un rendement de 44%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,38 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Har), 7,17 (s, 1H, Har), 6,92 (s, 1H, Har), 6,65 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2H, Har), 3,00 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (75,5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 150,5 ; 142,3 ; 140,7 ; 132,8 (CH) ; 130,1 (CH) ; 128,0 ; 125,7 (CH) ; 124,7 ; 124,3 ; 123,2 ; 111,9 (CH) ; 108,9 ; 95,6 ; 79,5 ; 40,2 ( $\text{CH}_3$ ) ; 14,6 ( $\text{CH}_3$ ). LRMS (EI),  $m/z$  (%) : 547 ( $\text{M}+2$ , 45), 545 ( $\text{M}^+$ , 100), 265 (13), 247 (34), 188 (28). HRMS (ESI), ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) calculée pour  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{NF}_6\text{S}_2\text{Cl}$  : 546,0546, trouvée : 546,0554.

#### 1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-{4-éthényl-N,N-diméthylaniline}-3-thiényl)perfluorocyclopentène 4



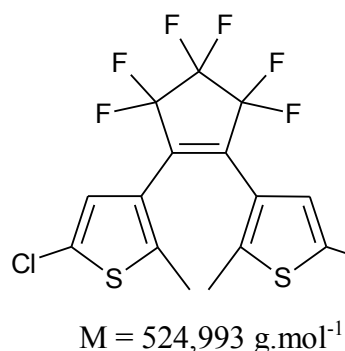
Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à  $0^{\circ}\text{C}$  et sous flux d'azote, le 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-{4-éthényl-N,N-diméthylaniline}-3-thiényl)perfluorocyclopentène (1,70 g, 3,109 mmol) est dissous dans du diéthyl éther fraîchement distillé (70 mL). Le n-BuLi

(2,53 mL, 4,042 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 2 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à  $0^{\circ}\text{C}$  sous azote. Le diméthylformamide (0,61 mL, 7,773 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 1 heure à température ambiante sous azote. Le milieu réactionnel est dilué avec du diéthyl éther (50 mL) et la réaction est

arrêtée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (50 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×50 mL) et les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> à 5% massique (70 mL), avec de l'eau (3×50 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (50 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (éther de pétrole/dichlorométhane : 1/1) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide vert (1,35 g) avec un rendement de 80%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 9,84 (s, 1H, CHO), 7,75 (s, 1H, Har), 7,37 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Har), 7,16 (s, 1H, Har), 6,64 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Har), 3,00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,89 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ (ppm) = 182,2 (CHO) ; 152,0 ; 150,5 ; 142,2 ; 141,9 ; 136,3 (CH) ; 132,8 (CH) ; 129,9 (CH) ; 126,5 ; 124,4 ; 123,6 ; 111,8 (CH) ; 108,8 ; 95,9 ; 79,3 ; 40,2 (CH<sub>3</sub>) ; 15,6 (CH<sub>3</sub>) ; 14,5 (CH<sub>3</sub>). LRMS (EI), *m/z* (%) : 539 (M<sup>+</sup>, 100), 262 (6), 248 (30), 240 (10), 188 (21), 172 (7), 59 (4). HRMS (ESI), (M+H<sup>+</sup>) calculée pour C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>NOF<sub>6</sub>S<sub>2</sub> : 539,0806, trouvée : 539,0812.

### 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]-3-thiényl)perfluorocyclopentène 34



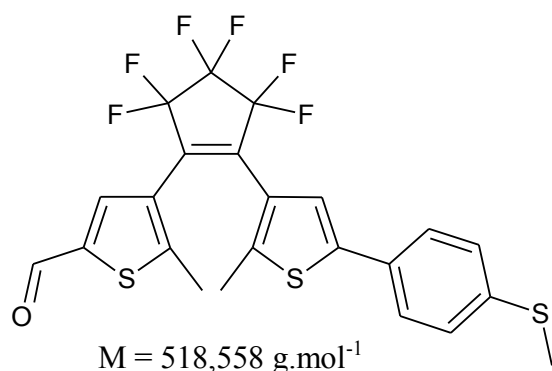
Dans un tricol muni d'une agitation, refroidi à -80°C et sous flux d'azote, le 3-bromo-2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]thiophène (4,47 g, 14,924 mmol) est dissous dans du tétrahydrofurane fraîchement distillé (300 mL). Le n-BuLi (10,3 mL, 16,416 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 3 minutes et la solution résultante est agitée 1 heure à -80°C sous azote. Le (5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)perfluorocyclopentène (5,12 g, 15,773 mmol) dissout dans du tétrahydrofurane (15 mL) est ajouté et le milieu est agité 2 heures à -80°C. Le bain refroidissant est retiré et le milieu est agité 15 heures à température ambiante sous azote. Le solvant est évaporé et le résidu est dissous dans un mélange de diéthyl éther (200 mL) et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1% v/v, 100 mL). La phase aqueuse est extraite au diéthyl éther (2×70 mL) et les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse à 5% massique de NaHCO<sub>3</sub> (70 mL), avec de l'eau (2×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en NaCl (70 mL), séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées



et le solvant est évaporé. Le produit est purifié sur chromatographie flash de silice (pentane/dichlorométhane : 80/20) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide légèrement violet (5,7 g) avec un rendement de 73%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,46 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Har), 7,26 (d,  $J = 8,4$  Hz, 2H, Har), 7,22 (s, 1H, Har), 6,95 (s, 1H, Har), 2,51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,97 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,88 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

**1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]-3-thiényl)perfluorocyclopentène 3**



Dans un bicol muni d'une agitation, refroidi à 0°C et sous flux d'azote, le 1-(5-chloro-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]-3-thiényl)perfluorocyclopentène (3,88 g, 7,391 mmol) est dissous dans du diéther fraîchement distillé (200 mL). Le n-BuLi (5,54 mL, 8,869 mmol, 1,6M en solution dans l'hexane) est additionné sur 2 minutes et la

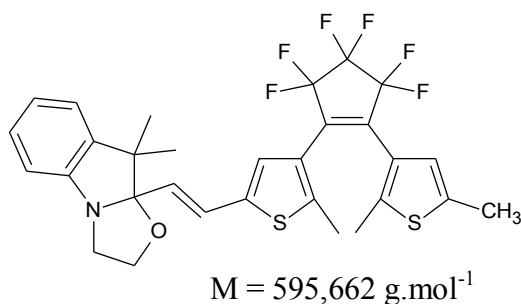
solution résultante est agitée 1 heure à 0°C sous flux d'azote. Le diméthylformamide (1,43 mL, 18,476 mmol) est ajouté en une seule fois et le milieu est agité 1 heure à température ambiante. La réaction est arrêtée par addition d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M (50 mL) et la phase aqueuse est extraite au diéther (50 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  à 5% massique (70 mL), avec de l'eau (3×70 mL), avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$  (70 mL), séchées sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrées et le solvant est évaporé. Le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane/dichlorométhane : 30/70 pour éluer le diaryléthène chloré puis 100% dichlorométhane) pour donner le diaryléthène sous forme d'un solide légèrement vert (2,63 g) avec un rendement de 69%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 9,85 (s, 1H, CHO), 7,78 (s, 1H, Har), 7,44 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, Har), 7,24 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, Har), 7,20 (s, 1H, Har), 2,50 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ). RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 182,2 (CHO) ; 152,0 ; 142,6 ; 141,9 (CH) ; 141,1 ; 139,0 ; 137,7 (m) ; 136,4 (CH) ; 134,7 (m,  $\text{CF}_2$ ) ; 129,8 ; 128,9

(CH) ; 126,8 (CH) ; 126,6 ; 126,0 (CH) ; 125,3 ; 116,1 (m, CF<sub>2</sub>) ; 111,1 (m) ; 15,7 (CH<sub>3</sub>) ; 15,6 (CH<sub>3</sub>) ; 14,6 (CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI), (M+H<sup>+</sup>) calculée pour C<sub>23</sub>H<sub>17</sub>OF<sub>6</sub>S<sub>3</sub> : 519,0340, trouvée : 519,0359.

## 2.4. Synthèse des biphotochromes

### (E)-10-(2-(4-(2-(2,5-diméthylthiophén-3-yl)perfluorocyclopent-1-ényl)-5-méthylthiophén-2-yl)vinyl)-9,9-diméthylindolino[2,1-b]oxazolidine A



Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 1-(2,5-diméthyl-3-thiényl)-2-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-

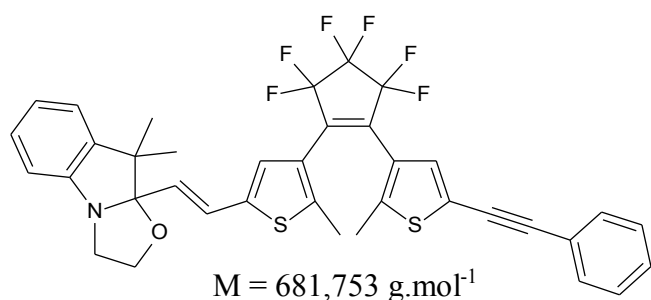
thiényl)perfluorocyclopentène (1,30 g, 3,167 mmol) et le 9,9,10-triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine (0,495 g, 2,436 mmol) sont dissous

dans de l'éthanol absolu (20 mL). Le milieu est agité à reflux sous flux d'azote pendant 72 heures. Après retour à température, le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie flash de silice (pentane/dichlorométhane : 50/50 pour éluer le diaryléthène puis la polarité est augmenté progressivement jusqu'à 100% dichlorométhane) pour donner le biphotochrome sous forme d'un solide jaune (0,9 g) avec un rendement de 62%.

RMN <sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = 7,21-7,14 (m, 1H, Har), 7,09-7,06 (m, 1H, Har), 6,98-6,91 (m, 1H, Har), 6,95 (s, 1H, Har), 6,89 (d, 1H, J = 15,7 Hz, Héthylène), 6,80 (d, 1H, J = 7,9 Hz, Har), 6,72 (s, 1H, Har), 6,02 (d, 1H, J = 15,8 Hz, Héthylène), 3,82-3,40 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2,42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,87 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (75,5 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = 150,5 ; 141,3 ; 139,8 ; 139,6 ; 137,9 ; 127,8 ; 126,7 ; 126,2 ; 125,6 ; 125,0 ; 124,8 ; 124,7 ; 122,5 ; 122,0 ; 112,2 ; 109,6 ; 63,8 ; 50,3 ; 48,3 ; 28,5 ; 20,5 ; 15,3 ; 14,7 ; 14,5. HRMS (FAB-LSIMS), (M+H<sup>+</sup>) calculée pour C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>NOF<sub>6</sub>S<sub>2</sub> : 596,15165, trouvée : 596,15223.

### (E)-10-(2-(4-(2-(2-méthyl-5-phényléthynyl-3-thiényl)perfluorocyclopent-1-ényl)-5-méthylthiophén-2-yl)vinyl)-9,9-diméthylindolino[2,1-b]oxazolidine B



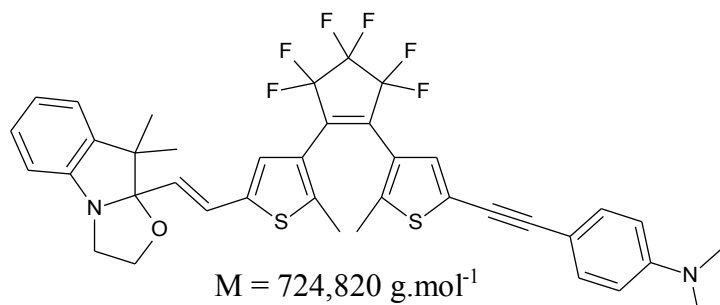
Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-phényléthynyl)-3-thiénylperfluorocyclopentène (0,51 g, 1,023 mmol) et le 9,9,10-

triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine (0,30 g, 1,476 mmol) sont dissous dans de l'éthanol absolu (15 mL). Le milieu est agité à reflux sous flux azote pendant 72 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié sur chromatographie flash de silice (dichlorométhane/pentane : 50/50 puis 70/30) pour donner le biphotochrome sous forme d'un solide bleu (0,40 g) avec un rendement de 57%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,53-7,49 (m, 2H, Har), 7,37-7,34 (m, 3H, Har), 7,27 (s, 1H, Har), 7,21-7,14 (m, 1H, Har), 7,10-7,07 (m, 1H, Har), 6,98-6,93 (m, 1H, Har), 6,96 (s, 1H, Har), 6,90 (d,  $J = 15,8 \text{ Hz}$ , 1H, Héthylène), 6,82-6,79 (m, 1H, Har), 6,04 (d,  $J = 15,7 \text{ Hz}$ , 1H, Héthylène), 3,83-3,41 (m, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 1,96 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 150,4 (Cq) ; 143,4 (Cq) ; 141,6 (Cq) ; 140,0 (Cq) ; 139,7 (Cq) ; 131,6 (CH) ; 128,9 (CH) ; 128,6 (CH) ; 127,8 (CH) ; 127,0 (CH) ; 125,9 (CH) ; 125,1 (m,  $\text{CF}_2$ ) ; 124,9 (CH) ; 122,6 (Cq) ; 122,5 (CH) ; 122,0 (CH) ; 121,8 (Cq) ; 112,2 (CH) ; 109,6 (Cq) ; 94,0 (Cq) ; 81,7 (Cq) ; 63,8 ( $\text{CH}_2$ ) ; 50,3 ( $\text{CH}_2$ ) ; 48,3 (Cq) ; 28,5 ( $\text{CH}_3$ ) ; 20,5 ( $\text{CH}_3$ ) ; 14,9 ( $\text{CH}_3$ ) ; 14,7 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS (ESI), ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) calculée pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{NOF}_6\text{S}_2$  : 682,1667, trouvée : 682,1679.

**(E)-10-(2-(4-(2-(2-méthyl-5-[4-éthényl-N,N-diméthylaniline]-3-thiényl)perfluorocyclopent-1-ényl)-5-méthylthiophén-2-yl)vinyl)-9,9-diméthylindolino[2,1-b]oxazolidine C**



Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-{4-éthényl-N,N-diméthylaniline}-3-thiényl)perfluorocyclopentène

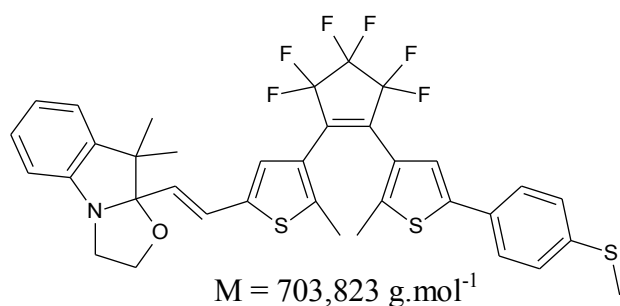
(0,85 g, 1,575 mmol) et le 9,9,10-triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine (0,486 g, 2,391 mmol)

sont dissous dans de l'éthanol absolu (25 mL). Le milieu est agité à reflux sous flux d'azote pendant 96 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (100% dichlorométhane pour éluer le diaryléthène puis dichlorométhane/méthanol : 100/1) pour donner le biphotochrome sous forme d'un solide vert (0,45 g) avec un rendement de 40%.

RMN  $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,38 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H, Har), 7,21-7,14 (m, 2H, Har), 7,10-7,07 (m, 1H, Har), 6,98-6,92 (m, 2H, Har), 6,90 (d,  $J = 15,8$  Hz, 1H, Héthylène), 6,82-6,78 (m, 1H, Har), 6,65 (d,  $J = 8,9$  Hz, 2H, Har), 6,03 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H, Héthylène), 3,41-3,83 (m, 4H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ ), 3,00 (s, 6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 1,94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (62,9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 150,5 (Cq) ; 142,3 (Cq) ; 141,8 (Cq) ; 139,9 (Cq) ; 139,8 (Cq) ; 132,8 (CH) ; 130,4 (CH) ; 127,8 (CH) ; 126,8 (CH) ; 126,0 (CH) ; 125,2 (Cq) ; 125,0 (Cq) ; 122,9 (Cq) ; 122,5 (CH) ; 121,9 (CH) ; 112,2 (CH) ; 111,9 (CH) ; 109,6 (Cq) ; 109,0 (Cq) ; 95,4 (Cq) ; 79,6 (Cq) ; 63,8 ( $\text{CH}_2$ ) ; 50,3 ( $\text{CH}_2$ ) ; 48,3 (Cq) ; 40,3 ( $\text{CH}_3$ ) ; 28,5 ( $\text{CH}_3$ ) ; 20,5 ( $\text{CH}_3$ ) ; 14,9 ( $\text{CH}_3$ ) ; 14,7 ( $\text{CH}_3$ ). HRMS (ESI), ( $\text{M}+\text{H}^+$ ) calculée pour  $\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$  : 725,2089, trouvée : 725,2094.

**(E)-10-(2-(4-(2-(2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]-3-thiényl)perfluorocyclopent-1-ényl)-5-méthylthiophén-2-yl)vinyl)-9,9-diméthylindolino[2,1-b]oxazolidine D**



Dans un ballon muni d'une agitation et surmonté d'un réfrigérant, le 1-(5-carbaldéhyde-2-méthyl-3-thiényl)-2-(2-méthyl-5-[4-(méthylsulfanyl)phényl]-3-thiényl)perfluorocyclopentène (1,15 g, 2,218 mmol) et le 9,9,10-

triméthylindolino[2,1-b]oxazolidine (0,52 g, 2,558 mmol) sont dissous dans de l'éthanol absolu (25 mL). Le milieu est agité à reflux sous flux d'azote pendant 72 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le produit est purifié sur colonne chromatographique de silice (100% dichlorométhane) pour donner le biphotochrome sous forme d'un solide bleu (0,72 g) avec un rendement de 46%.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 7,46 (d,  $J = 8,3$  Hz, 2H, Har), 7,26 (d,  $J = 8,4$  Hz,

2H, Har), 7,22 (s, 1H, Har), 7,20-7,15 (m, 1H, Har), 7,09-7,07 (m, 1H, Har), 6,98 (s, 1H, Har), 6,98-6,93 (m, 1H, Har), 6,91 (d,  $J = 15,6$  Hz, 1H, Héthylène), 6,81-6,79 (m, 1H, Har), 6,04 (d,  $J = 15,7$  Hz, 1H, Héthylène), 3,82-3,41 (m, 4H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O), 2,51 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,93 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (62,9 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  (ppm) = 150,4 (Cq) ; 141,9 (Cq) ; 141,4 (Cq) ; 141,0 (Cq) ; 139,8 (Cq) ; 139,7 (Cq) ; 138,7 (Cq) ; 130,3 (Cq) ; 127,8 (CH) ; 127,0 (CH) ; 126,8 (CH) ; 126,1 (CH) ; 125,4 (Cq) ; 124,9 (CH) ; 122,5 (CH) ; 122,1 (CH) ; 121,9 (CH) ; 112,2 (CH) ; 109,6 (Cq) ; 63,8 (CH<sub>2</sub>) ; 50,3 (CH<sub>2</sub>) ; 48,2 (Cq) ; 28,5 (CH<sub>3</sub>) ; 20,5 (CH<sub>3</sub>) ; 15,9 (CH<sub>3</sub>) ; 14,9 (CH<sub>3</sub>) ; 14,8 (CH<sub>3</sub>). HRMS (ESI), (M+H<sup>+</sup>) calculée pour C<sub>36</sub>H<sub>32</sub>NOF<sub>6</sub>S<sub>3</sub> : 704,1544, trouvée : 704,1569.

## Références

1. Gottlieb, H. E. ; Kotlyar, V. ; Nudelman, A., *Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.
2. Zhang X. ; Sun F. ; Yuan P. Asymmetric diarylethene photochromic compound, and its preparing method and use. Brevet CN1470512. 28 janvier 2004.
3. Ern, J. ; Bens, A. ; Martin, H. ; Kuldova, K. ; Trommsdorff, H. ; Kryschi, C., *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 1654-1660.
4. Osuka, A. ; Fujikane, D. ; Shinmori, H. ; Kobatake, S. ; Irie, M., *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, *66*, 3913-3923.
5. Lucas, L. N. ; de Jong, J. J. D. ; van Esch, J. H. ; Kellogg, R. M. ; Feringa, B. L., *European Journal of Organic Chemistry* **2003**, 155-166.



## CONCEPTION, SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE NOUVEAUX SWITCHES MULTIMODULABLES

### Résumé :

Les switches multimodulables sont des systèmes qui, sous l'action d'un ou de plusieurs stimuli extérieurs, donnent naissance à un ensemble d'états aux propriétés physico-chimiques différentes. Au cours de cette thèse, plusieurs voies de synthèse permettant l'obtention d'une nouvelle famille de biphotochromes organiques constitués d'un dithiényléthène relié à une indolino[2,1-b]oxazolidine ont été mises au point. Les dithiényléthènes préparés présentent d'excellentes performances photochromiques et s'interconvertissent de façon réversible entre deux états stables thermiquement. Les 10-styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines sont des molécules acidochromiques et doublement photochromiques par ouverture du cycle oxazolidine ou isomérisation de la double liaison. Ce système moléculaire compte jusqu'à huit états multicolores aux propriétés physico-chimiques différentes, accessibles par irradiations lumineuses et variation de l'acidité. Les propriétés ont été étudiées en solution et en matrice polymère, tous les états des biphotochromes étant caractérisés par spectroscopie d'absorption électronique et RMN. Cette thèse a été l'occasion de développer le premier système multimodulable incorporant huit états différents au sein d'une même molécule.

*Mots-clés : Biphotochromes, acidochromisme, photochromisme, système multi-état, dithiényléthènes, isomérisation cis/trans, interrupteurs moléculaires*

## DESIGN, SYNTHESIS AND STUDY OF NEW MULTI-ADDRESSABLE SWITCHES

### Abstract:

Multi-addressable switches are systems that give rise to a set of states with different physical-chemical properties upon the effect at least one external stimulus. During this thesis, several synthetic routes to a new family of organic biphotochromes composed of a dithienylethene linked to an indolino[2,1-b]oxazolidine have been developed. Synthesized dithienylethenes exhibit excellent photochromic properties and can be reversibly photoswitched between two thermally stable states. 10-styryl-indolino[2,1-b]oxazolidines are acidochromic molecules and photochromic by opening of the oxazolidine ring or cis/trans isomerization of the double bond. This molecular system exhibits up to eight multicoloured states with different physical-chemical properties, interchangeable by different sequences of light irradiation and pH variation steps. Properties were studied in solution and in a polymer matrix and all biphotochromes states have been characterised by electronic absorption spectroscopy and NMR. Additionally, the first multi-addressable system incorporating eight different states within the same molecule is described.

*Keywords: Biphotochromes, acidochromism, photochromism, multi-state system, dithienylethenes, cis/trans isomerization, molecular switches*