



**HAL**  
open science

## Commutation de la réponse ONL quadratique dans les matériaux moléculaires.

Jean-François Lamère

► **To cite this version:**

Jean-François Lamère. Commutation de la réponse ONL quadratique dans les matériaux moléculaires.. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00136412

**HAL Id: tel-00136412**

**<https://theses.hal.science/tel-00136412>**

Submitted on 13 Mar 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**Université Paul Sabatier-Toulouse III  
Ecole doctorale de Chimie**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de  
Docteur de l'Université  
Spécialité : Chimie Moléculaire

**Par**

**Jean-François LAMERE**

**Commutation de la réponse ONL quadratique dans  
les matériaux moléculaires**

**Directeur de thèse : Dr. P. G. LACROIX**

Soutenue le 23 Octobre 2006 devant la commission d'examen :

E. CLOT	Chargé de recherche CNRS au LSDSMS de Montpellier	Rapporteur
J. DELAIRE	Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan	Rapporteur
R. CHAUVIN	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse	Président
S. FERY-FORGUES	Directrice de recherche CNRS à l'IMRCP de Toulouse	
K. CLAYS	Professeur à l'Université Catholique de Leuven	
P. G. LACROIX	Directeur de recherche CNRS au LCC de Toulouse	

Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination  
205 Route de Narbonne, 31077 TOULOUSE









**Université Paul Sabatier-Toulouse III  
Ecole doctorale de Chimie**

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du grade de  
Docteur de l'Université  
Spécialité : Chimie Moléculaire

**Par**

**Jean-François LAMERE**

**Commutation de la réponse ONL quadratique dans  
les matériaux moléculaires**

**Directeur de thèse : Dr. P. G. LACROIX**

Soutenue le 23 Octobre 2006 devant la commission d'examen :

E. CLOT	Chargé de recherche CNRS au LSDSMS de Montpellier	Rapporteur
J. DELAIRE	Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan	Rapporteur
R. CHAUVIN	Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse	Président
S. FERY-FORGUES	Directrice de recherche CNRS à l'IMRCP de Toulouse	
K. CLAYS	Professeur à l'Université Catholique de Leuven	
P. G. LACROIX	Directeur de recherche CNRS au LCC de Toulouse	

Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination  
205 Route de Narbonne, 31077 TOULOUSE



## Remerciements

Je remercie Monsieur Jean-Jacques Bonnet, Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je tiens aussi à remercier Messieurs Jean-Pierre Tuchagues, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Azzedine Bousseksou, Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir accueilli dans leur équipe.

Je remercie Messieurs Jacques Delaire, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et Eric Clot, Chargé de Recherche au CNRS, d'avoir bien voulu juger ce travail et de participer à ce jury de thèse.

Je souhaite exprimer mes remerciements au Professeur Koen Clays de l'Université Catholique de Leuven d'avoir accepté de participer à ce jury. Je le remercie aussi lui et son équipe pour m'avoir accueilli à Leuven et pour leur participation active aux mesures HRS de mes composés.

Je remercie Madame Suzanne Fery-Forgues, Directrice de Recherche au CNRS, et Monsieur Rémi Chauvin, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur Pascal G. Lacroix pour son enthousiasme au cours de ces trois années. Ses conseils et ses encouragements ont été d'une aide précieuse.

Mes remerciements à Madame Isabelle Sasaki, Chargée de Recherche au CNRS, pour ses conseils et son aide dans les problèmes de synthèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Marc Fabre et Monsieur Lakhémici Kaboub pour m'avoir accueilli à Montpellier et pour m'avoir fait partager leurs connaissances en synthèse des dérivés soufrés.

Je remercie Madame Marie-Laure Boillot, Chargée de Recherche au CNRS, pour les mesures des spectres optiques des complexes de fer(III).

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Pierre Costes, Directeur de Recherche au CNRS, pour les synthèses des complexes de nickel.

Mes remerciements à toute l'équipe du Professeur Norberto Farfán pour la synthèse des composés borés.

Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur Keitaro Nakatani de l'ENS Cachan pour les mesures EFISH.

Mes remerciements à Madame Christine Lepetit, Chargée de Recherche, pour avoir effectué les calculs DFT sur les complexes de nickel. Je la remercie aussi de m'avoir fait découvrir les calculs DFT et de ses conseils.

Tous mes remerciements à Madame Alix Sournia-Saquet, Ingénieur d'étude au CNRS, pour les mesures électrochimiques de mes composés.

Je remercie Madame Laure Vendier, Ingénieur d'étude au CNRS, pour la résolution des structures cristallographiques des complexes de ruthénium et des dérivés stilbazoles.

Mes remerciements à Madame Isabelle Malfant, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour la résolution des structures cristallographiques des tétrathiafulvalènes fonctionnalisés.

Je remercie chaleureusement les étudiants avec qui j'ai eu le plaisir de travailler sur ce sujet : Sébastien Philippe et Laurence Labat. Ils ont tous les deux travaillé à la synthèse des complexes de ruthénium.

Je tiens à remercier toutes les personnes des services (Analyse élémentaire, RMN, RX, ATD, ...) pour leurs aides.

Je remercie amicalement toutes les personnes que j'ai côtoyées au laboratoire et plus particulièrement Dominique (merci pour tout), Isabelle, Christophe, Gabor, Alix, Stéphane alias Grincheux, Thomas, Lionel, Julie, Jean-Philippe, Nicolas, Philippe et Fabrice, Philippe, Jean-François,...

Last but not least

Je remercie ma famille et mes amis pour m'avoir supporté pendant toutes ces années.



# Table des matières

<b><u>Introduction générale</u></b>	1
<b><u>Partie I : Introduction</u></b>	7
<u>I-1 Introduction sur l'ONL</u>	9
1 a) Présentation générale	9
1 b) Effets non linéaires quadratiques	11
1 c) Molécules pour l'ONL quadratique	13
<u>I-2 La commutation en ONL</u>	16
2 a) Définitions	16
2 b) Etat de l'art	16
<u>I-3 Conclusion</u>	23
<u>Références</u>	25
<b><u>Partie II : Commutation par voie chimique</u></b>	29
<u>Introduction</u>	31
<b><u>Partie II A Influence de la liaison Ru-C dans les composés de type Ru(bpy)<sub>2</sub>L<sup>n+</sup> (L = bipyridine ou phénylpyridine substituée) sur les propriétés ONL</u></b>	33
<u>II A-1 Introduction</u>	35
<u>II A-2 Calculs DFT et ZINDO</u>	36
<u>II A-3 Synthèses et caractérisations</u>	38
<u>II A-4 Données structurales</u>	39
4 a) Obtention des cristaux et résolution structurale	39
4 b) Description des structures	41
<u>II A-5 Propriétés optiques</u>	44
<u>II A-6 Etudes électrochimiques</u>	50
<u>II A-7 Propriétés optiques non linéaires</u>	51

<u>II A-8 Conclusion</u>	.....53
<b><u>Partie II B Effet de la protonation sur les propriétés ONL d'une série de complexes de nickel</u></b>	.....55
<u>II B-1 Introduction</u>	.....57
<u>II B-2 Synthèses et caractérisations</u>	.....58
<u>II B-3 Etudes structurales</u>	.....59
3 a) Résolutions structurales	.....59
3 b) Discussion	.....61
<u>II B-4 Propriétés optiques</u>	.....65
4 a) Spectres UV-Visibles	.....65
4 b) Propriétés ONL	.....67
4 c) Commutation des propriétés ONL	.....71
<u>II B-5 Conclusion</u>	.....76
<b><u>Partie II C Effet des charges partielles sur les propriétés ONL dans des empilements de dérivés de tétrathiafulvalène</u></b>	.....78
<u>II C-1 Introduction</u>	.....79
<u>II C-2 Etude ZINDO</u>	.....80
2 a) Cas où $\rho = 0$ ou 1	.....82
2 b) Cas où $0 < \rho < 1$	.....83
<u>II C-3 Etude de la faisabilité et des propriétés de systèmes TTF donneur-donneur</u>	.....87
3 a) Synthèses	.....87
3 b) Etude structurale	.....89
3 c) Etude spectroélectrochimique	.....92
3 d) Propriétés ONL	.....94
<u>II C-4 Conclusion</u>	.....96
<u>Références</u>	.....99
<b><u>Partie III : Commutation par voie physique</u></b>	.....109
<u>Introduction</u>	.....111

<b><u>Partie III A Effet de la transition de spin induite par la température</u></b>	115
<u>III A-1 Introduction</u>	117
<u>III A-2 Synthèses et caractérisations</u>	119
<u>III A-3 Etudes structurales</u>	121
3 a) Conditions d'enregistrement	121
3 b) Description des structures	123
<u>III A-4 Propriétés magnétiques</u>	126
<u>III A-5 Propriétés optiques</u>	127
<u>III A-6 Conclusion</u>	133
<b><u>Partie III B Effet de la température</u></b>	135
<u>III B-1 Introduction</u>	137
<u>III B-2 Propriétés optiques</u>	138
2 a) Synthèse et caractérisation	138
2 b) Spectres optiques en fonction de la température	138
2 c) Calculs DFT et ZINDO	140
<u>III B-3 Propriétés ONL</u>	141
<u>III B-4 Conclusion</u>	145
<b><u>Partie III C Effet d'un changement conformationnel</u></b>	147
<u>III C-1 Introduction</u>	149
<u>III C-2 Effet de la conformation sur les propriétés ONL d'un complexe</u>	151
2 a) Etude ZINDO de la dépendance angulaire de $\beta$	151
2 b) Etude expérimentale sur les composés modèles <b>3</b> et <b>4</b>	159
2 c) Comment vérifier expérimentalement l'annulation de $\beta$ ?	162
<u>III C-3 Etude de la rotation moléculaire dans un composé diorganoboré</u>	165
3 a) Synthèses et caractérisations	165
3 b) Géométries moléculaires	167
3 c) Propriétés optiques	170
3 d) Propriétés ONL	173
3 e) Commutation ONL par un champ électrique	175
<u>III C-4 Conclusion</u>	176
<u>Références</u>	177

<b><u>Conclusion générale</u></b>	189
<b><u>Partie expérimentale</u></b>	193
<b><u>I Méthodes de caractérisation</u></b>	195
I-1 Analyses élémentaires	195
I-2 Mesures thermiques ATG-ATD	195
I-3 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	195
I-4 Spectroscopie Infrarouge	195
I-5 Spectroscopie UV-Visible	196
I-6 Analyse électrochimique	196
<b><u>II Synthèses</u></b>	197
II-1 Influence de la liaison Ru-C dans les composés de type $Ru(bpy)_2L^{n+}$ (L = bipyridine ou phénylpyridine substituée) sur les propriétés ONL	197
1 a) Synthèse de 5-bromométhyl-2-phényl-pyridine	198
1 b) Synthèse de 5-bromométhyl-2,2'-bipyridine	198
1 c) Synthèse de 5-[(diéthylphosphonate) méthyl]-2-phényl-pyridine	198
1 d) Synthèse de 5-[(diéthylphosphonate) méthyl]-2,2'-bipyridine	199
1 e) Synthèse de 5-p-nitrostyryl-2-phényl-pyridine	199
1 f) Synthèse de 5-p-nitrostyryl-2,2'-bipyridine	200
1 g) Synthèse de $[Ru(bpy)_2(L^1)]^+(PF_6)^-$	201
1 h) Synthèse de $[Ru(bpy)_2(L^2)]^{2+}((PF_6)^-)_2$	202
II-2 Effet de la protonation sur les propriétés ONL d'une série de complexes de nickel	203
2 a) Synthèse de (2Z)-2-Amino-3-((1E)-[4-(diéthylamino)-2-hydroxy-phényl] méthylène) amino but-2-ènedinitrile	203
2 b) Synthèse de $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$	204
2 c) Synthèse de $[Ni(L)(iPrNH_2)]$	205
2 d) Synthèse de $[Ni(L)(Py)]$	206
2 e) Synthèse de $[Ni(L)(PPh_3)]$	207
II-3 Effet des charges partielles sur les propriétés ONL dans des empilements de dérivés de tétrathiafulvalène	207
3 a) Synthèse de TTF-Ph-NMe <sub>2</sub>	207
3 b) Synthèse de (E)-TTF-HC=CH-Ph-NMe <sub>2</sub>	210
II-4 Effet de la transition de spin	210
4 a) Synthèse de 4'-Diéthylaminostilbazole	210
4 b) Synthèse de $[Fe^{III}(salten)(DEAS)](BPh_4)$	211
4 c) Synthèse de 4'-[2-(methoxyméthyl)pyrrolidiny]-stilbazole	212
4 d) Synthèse de $[Fe^{III}(salten)(MPS)](BPh_4)$	213
II-5 Effet d'un changement conformationnel	213
5 a) Synthèse de $Cr(CO)_5(4-4'$ diméthylaminophényl	

pyridine)	.....214
5 b) Synthèse de W(CO) <sub>5</sub> (4-4' diméthylaminophényl pyridine)	.....215
5 c) Synthèse de [2-(2-hydroxy-4-diéthylamino benzylidène)amino]-5-nitroaminophénol	.....215
5 d) Synthèse de 1,4(phényl)-bis-(4'-nitrobenzo[d]-4' -diéthylaminobenzo[h]-6-aza-1,3-dioxa-2 -boracyclonon-6ène)	.....216
<b><u>Annexe I : Techniques de mesure</u></b>	.....219
<u>A I-1 Introduction</u>	.....221
<u>A I-2 L'EFISH</u>	.....221
2 a) Principe	.....221
2 b) Mise en œuvre	.....222
<u>A I-3 La diffusion hyper Rayleigh</u>	.....226
3 a) Principe	.....226
3 b) Mise en oeuvre	.....226
<u>A I-4 Méthode de Kurtz-Perry</u>	.....231
<u>Références</u>	.....235
<b><u>Annexe II : Méthodes de calcul</u></b>	.....237
<u>A II-1 Introduction</u>	.....239
<u>A II-2 Méthode ZINDO/SOS</u>	.....240
2 a) Méthode ZINDO	.....240
2 b) L'interaction de configuration	.....242
2 c) Somme sur tous les états	.....243
<u>A II-3 Méthode DFT couplée à une méthode du champ fini</u>	.....246
3 a) Principe	.....246
3 b) Méthode du champ fini	.....249
<u>A II-4 Conclusion</u>	.....250
<u>Références</u>	.....251



## Unités utilisées en ONL

En Optique Non Linéaire, le Système International est peu utilisé. En conséquence nous donnons les unités usuelles en ONL et les facteurs de conversion permettant de passer dans le Système International. Les unités esu (electrostatic units) correspondent au système CGS (permittivité du vide prise égale à 1). Les unités esu que l'on retrouve habituellement dans les publications font référence au système CGS-esu plutôt qu'à une unité spécifique de ce système.

### Moment dipolaire

L'unité généralement utilisée est le debye (D).

	debye	C.m	esu
debye	1	$3.336 \cdot 10^{-30}$	$1 \cdot 10^{-18}$
C.m	$2,998 \cdot 10^{29}$	1	$2,998 \cdot 10^{-11}$
esu	$1 \cdot 10^{18}$	$3,336 \cdot 10^{-12}$	1

### Hyperpolarisabilité quadratique ( $\beta$ )

	$\text{cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$	u.a.	$\text{C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$
$\text{cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$	1	$1,157 \cdot 10^{32}$	$3,713 \cdot 10^{-21}$
u.a.	$8,641 \cdot 10^{-33}$	1	$3,116 \cdot 10^{-52}$
$\text{C}^3 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{J}^{-2}$	$2,693 \cdot 10^{20}$	$3,209 \cdot 10^{-53}$	1

### Energies

	u.a.	J	eV	$\text{cm}^{-1}$	kcal.
u.a.	1	$4,360 \cdot 10^{-18}$	27,215	$2,195 \cdot 10^5$	627,503
J	$2,294 \cdot 10^{17}$	1	$6,242 \cdot 10^{18}$	$5,035 \cdot 10^{22}$	$1,440 \cdot 10^{20}$
eV	$3,674 \cdot 10^{-2}$	$1,602 \cdot 10^{-19}$	1	$8,065 \cdot 10^3$	96,487
$\text{cm}^{-1}$	$4,555 \cdot 10^{-6}$	$1,986 \cdot 10^{-23}$	$1,240 \cdot 10^{-4}$	1	$2,859 \cdot 10^{-3}$
kcal.	$1,594 \cdot 10^{-3}$	$6,944 \cdot 10^{-21}$	$1,036 \cdot 10^{-2}$	349,773	1



# Introduction générale



La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961. <sup>(1)</sup> Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique). <sup>(2-5)</sup> Bien que les composés ferroélectriques tels que  $\text{LiNbO}_3$  <sup>(6, 7)</sup> constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées <sup>(2-5, 8)</sup> et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité, <sup>(9, 10)</sup> ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, <sup>(11)</sup> et amener à de nouvelles applications. <sup>(11-14)</sup>

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de différentes voies permettant de commuter la réponse ONL quadratique dans des systèmes moléculaires. Le manuscrit est découpé en trois parties.

## **Partie I : Introduction**

En premier lieu, nous présentons une introduction des phénomènes ONL et plus particulièrement ceux de deuxième ordre, représentés à l'échelle moléculaire par l'hyperpolarisabilité  $\beta$ . Les effets ONL principaux sont décrits ainsi que les types de molécules étudiés. Nous présentons ensuite un état de l'art sur les différentes voies de commutation ONL qui ont été utilisées. Cette partie ne se veut pas exhaustive mais est plutôt centrée sur les voies les plus usuelles ou les plus originales.

Il est possible de classer les différentes approches en deux catégories :

- les commutations induites par voie chimique (oxydo-réduction, protonation, ...)
- les commutations induites par voie physique (irradiation, champ électrique, ...)

Nous avons décidé de séparer nos travaux suivant ces deux catégories.

## **Partie II : Commutation par voie chimique**

Dans cette partie, nous présentons les études sur les commutations par voie chimique. Pour commencer, nous comparons les propriétés ONL de deux complexes de ruthénium de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{n+}$  où L est une phénylpyridine ( $n = 1$ ) ou une bipyridine ( $n = 2$ ) présentant toutes les deux la même substitution. L'objectif de cette étude est de déterminer l'effet de cette modification chimique sur les capacités du complexe à présenter des propriétés ONL commutables. Nous abordons ensuite l'effet de la protonation sur une série de complexes de base de Schiff de nickel. Contrairement aux autres études sur l'effet de la protonation qui consistent à modifier l'amplitude de l'hyperpolarisabilité, nous présentons ici la possibilité de

commuter les propriétés par rotation de  $\beta$ . \* La dernière étude sur les commutations par voie chimique porte sur des empilements de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés. Ces systèmes pouvant présenter des charges partielles, nous étudions l'influence du degré d'oxydation fractionnaire ( $0 < \rho < 1$ ) sur l'hyperpolarisabilité.

### **Partie III : Commutation par voie physique**

Enfin, dans la dernière partie, nous présentons les études sur les commutations par voie physique. Tout d'abord une étude spectroscopique sur l'effet de la transition de spin sur les propriétés ONL est décrite. En effet, ce phénomène s'accompagne de changements géométriques importants, pouvant entraîner des modifications de propriétés optiques. L'effet de la température est ensuite présenté dans le cas de l'équilibre acide-base d'un chromophore bien connu en ONL, le (E)-4-(2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl)phénolate dont les formes acide et basique présentent des hyperpolarisabilités différentes. Pour finir nous présentons une étude de l'effet de la conformation sur les propriétés ONL dans le cas d'un complexe de chrome et dans celui d'un composé diorganoboré. La conformation de ce dernier est étudiée en fonction d'un champ électrique.

En résumé, le plan suivi sera :

#### **Partie I Introduction**

I-1 Introduction sur l'ONL

I-2 La commutation en ONL

#### **Partie II Commutation par voie chimique**

Partie II A : Influence de la liaison Ru-C dans les composés de type  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^{n+}$  (L = bipyridine ou phénylpyridine substituée) sur les propriétés ONL

Partie II B : Effet de la protonation sur les propriétés ONL d'une série de complexes de Nickel

Partie II C : Effet des charges partielles sur les propriétés ONL dans des empilements de dérivés de tétrathiafulvalène

#### **Partie III Commutation par voie physique**

Partie III A : Effet de la transition de spin induite par la température

Partie III B : Effet de la température

Partie III C : Effet d'un changement conformationnel

---

\* Les vecteurs et les tenseurs seront toujours notés en gras dans ce manuscrit.

## Références

1. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinrich, G., *Phys. Rev. Letters* **1961**, 7, 118.
2. Zyss, J.; Chemla, D. S., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Academic Press: Orlando, FL, **1987**.
3. Zyss, J., *Molecular Nonlinear Optics*. Academic Press: San Diego, CA, **1994**.
4. Nalwa, H. S.; Miyata, S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press: Boca Raton, FL, **1996**.
5. Numéro Spécial "Optical Nonlinearities in Chemistry". *Chem. Rev.* **1994**, 94, (1).
6. Harper, P.; Wherrett, B., *Nonlinear Optics*. Academic Press: New York, **1977**.
7. Saleh, B. E. A.; Teich, M. C., *Fundamentals of Photonics*. Wiley: New York, **1991**.
8. Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem.* **1991**.
9. Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353.
10. Lacroix, P. G., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3495.
11. Lehn, J.-M., *Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives*. VCH: Weinheim, **1995**.
12. Coe, B. J., *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, (9), 2464.
13. Coe, B. J., *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 383.
14. Ward, M. D., *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 121.



# Partie I

## Introduction



## I-1 Introduction sur l'ONL

### 1 a) Présentation générale

#### Approche moléculaire

La première observation expérimentale d'un phénomène optique non linéaire date des années 60, <sup>(1)</sup> c'est à dire de l'époque des premiers lasers. Ceci s'explique par la nécessité de disposer de sources électromagnétiques de très forte puissance pour pouvoir observer un tel phénomène. En effet, la polarisation induite d'une molécule soumise à un champ électromagnétique peut s'exprimer comme un développement de Taylor suivant la composante électrique du champ (Fig. 1). A l'échelle moléculaire, elle est définie par :

$$\mu_i(E) = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité (tenseur d'ordre 2 à 9 composantes)  
 $E$  est la composante électrique du champ électromagnétique  
 $\beta$  est l'hyperpolarisabilité quadratique (tenseur d'ordre 3 à 27 composantes)  
 $\gamma$  est l'hyperpolarisabilité cubique (tenseur d'ordre 4 à 81 composantes)  
 $i, j, k, l$  sont les coordonnées dans le système de référence moléculaire

Si le champ est faible, les termes non linéaires sont négligeables et l'expression peut s'écrire alors :

$$\mu_i(E) = \alpha_{ij} E_j \quad (2)$$

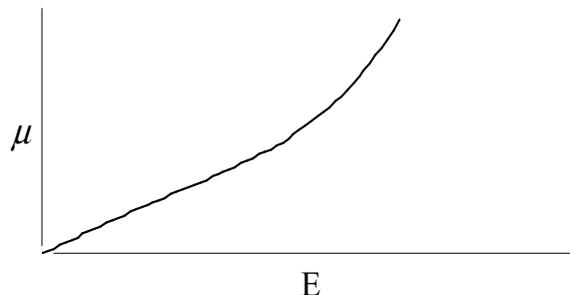


Fig. 1 : Polarisation induite en fonction de la composante électrique du champ électromagnétique

Dans ce manuscrit, seules les propriétés optiques non linéaires quadratiques, c'est-à-dire fonction de  $E^2$ , sont abordées. Elles sont représentées à l'échelle moléculaire par l'hyperpolarisabilité  $\beta$  qui s'exprime en général en  $\text{cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ , unité dérivée du système CGS.  $\beta$  est déterminée par la mesure de l'intensité d'une onde générée à la fréquence double ( $2\omega/\pi$ ) par le composé étudié soumis à une onde laser incidente de fréquence ( $\omega/\pi$ ). Il existe deux techniques de mesure : l'EFISH (génération de seconde harmonique induite par champ électrique) et l'HRS (diffusion hyper Rayleigh) (Cf. Annexe I). Conséquence importante de l'équation (1), le système doit être non centrosymétrique pour que l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  soit non nulle. En effet, un système centrosymétrique conduit nécessairement à  $\mu_i(E) = \mu_i(-E)$  ce qui implique  $\beta = -\beta$  d'où  $\beta = 0$ .

### Approche macroscopique

L'équation (1) est facilement transposable à l'échelle macroscopique, la polarisation induite s'exprime alors comme :

$$\mathbf{P}_I^{ind} = \chi_{IJ}^{(1)} E_J + \chi_{IJK}^{(2)} E_J E_K + \chi_{IJKL}^{(3)} E_J E_K E_L + \dots \quad (3)$$

où les termes  $\chi^{(i)}$  sont les susceptibilités d'ordre  $i$  et  $I, J, K, L$  sont les coordonnées dans le système du matériau.

Les relations entre les susceptibilités et leurs analogues à l'échelle microscopique sont :

$$\chi^{(1)} = NaF(\omega_1) \quad (4)$$

$$\chi^{(2)} = NbF(\omega_1)F(\omega_2)F(\omega_3) \quad (5)$$

$$\chi^{(3)} = NgF(\omega_1)F(\omega_2)F(\omega_3)F(\omega_4) \quad (6)$$

où  $N$  représente la densité en molécules  
 $a$  représente la polarisabilité à l'échelle de la maille (fonction de  $\alpha$ )  
 $b$  représente l'hyperpolarisabilité quadratique à l'échelle de la maille (fonction de  $\beta$ )  
 $g$  représente l'hyperpolarisabilité cubique à l'échelle de la maille (fonction de  $\gamma$ )

$F$  représente les facteurs de champ local qui rendent compte de la différence entre le champ appliqué et le champ perçu par la molécule. <sup>(2)</sup>

Le terme rendant compte des propriétés ONL quadratiques est alors  $\chi_{IJK}^{(2)}$ . La règle de la noncentrosymétrie s'applique aussi à l'échelle macroscopique. La susceptibilité  $\chi_{IJK}^{(2)}$  est nulle dans un matériau centrosymétrique ( $b=0$ ). La mesure des propriétés ONL quadratiques macroscopiques est basée sur le même principe que celle de  $\beta$ . Dans le cas de cristaux ou de poudres microcristallines, on exprime la réponse ONL comme une efficacité qui est le rapport entre l'intensité de l'onde à  $2\omega$  résultant de la traversée de l'échantillon étudié sur l'intensité de celle résultant de la traversée d'un échantillon de référence (par exemple de l'urée) (technique de Kurtz-Perry, cf. Annexe I).

### 1 b) Effets non linéaires quadratiques <sup>(3, 4)</sup>

La susceptibilité de second ordre est souvent représentée sous la forme  $\chi^{(2)}(-\omega_3 ; \omega_2, \omega_1)$ . Les effets de second ordre sont ainsi décrits comme des processus de mélange de fréquences. Les termes  $\omega_1$  et  $\omega_2$  représentent les pulsations des ondes incidentes et  $\omega_3$  celle de l'onde induite. D'après le principe de conservation de l'énergie, on a :

$$\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2 \quad (7)$$

Nous présentons ci-après les principaux effets non linéaires quadratiques :

#### Mélange de fréquences $\chi^{(2)}(-\omega_3 ; \omega_2, \omega_1)$

Si on considère l'interaction de deux faisceaux incidents, d'amplitudes et de fréquences différentes, avec le milieu, on peut écrire le terme de second ordre de la polarisation induite comme

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E_1 \cos(\omega_1 t) E_2 \cos(\omega_2 t) \quad (8)$$

où  $E_i \cos(\omega_i t)$  représente la composante électrique de l'onde incidente

d'où comme  $2 \cos(\omega_1 t) \cos(\omega_2 t) = \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \cos[(\omega_1 - \omega_2)t]$  on a :

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 + \omega_2)t] + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_1 E_2 \cos[(\omega_1 - \omega_2)t] \quad (9)$$

Le premier terme représente la somme de fréquences et le second la différence.

Une des applications de la génération de somme ou de différence de fréquences est la mise au point de dispositifs permettant une meilleure détection des signaux infrarouges par rapport à des détecteurs classiques dont la sensibilité est faible dans ce domaine.

#### Doublement de fréquence $\chi^{(2)}(-2\omega ; \omega, \omega)$ et rectification optique $\chi^{(2)}(0 ; \omega, -\omega)$

Le doublement de fréquence est un cas particulier de la somme avec les deux ondes incidentes ayant les mêmes caractéristiques. Dans ce cas, on a :

$$P^{(2)} = \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_1 \cos^2(\omega t) + \dots \quad (10)$$

Cette expression peut s'écrire aussi :

$$P^{(2)} = \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 + \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t) + \dots \quad (11)$$

Le premier terme correspond à un phénomène appelé rectification optique. Il consiste en la création d'un champ électrique statique.

Les deux autres termes correspondent à l'émission de deux ondes l'une de même fréquence que l'onde incidente et l'autre de fréquence double.

L'une des applications du doublement de fréquence est de permettre la réduction de la surface de stockage par 4. En effet, le fait de doubler la fréquence (longueur d'onde divisée par deux) limite la tache de diffraction du laser utilisé, qui a un diamètre proportionnel à la longueur d'onde.

Le doublement de fréquence lié au terme  $\chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t)$  et communément appelé « Génération de Seconde Harmonique » (GSH) est utilisé pour la détermination pratique de toutes les propriétés ONL abordées dans ce mémoire.

### Effet électro-optique linéaire (effet Pockels) $\chi^{(2)}(-\omega ; \omega, 0)$

Cet effet fait partie des phénomènes de somme de fréquences. Dans ce cas particulier, l'une des ondes est en fait un champ électrique statique. La polarisation induite s'exprime alors :

$$P = [\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E_2] E_1 \cos(\omega t) \quad (12)$$

L'indice de réfraction  $n$  étant égal alors à  $n^2 = 1 + 4\pi\chi^{(1)} + 4\pi\chi^{(2)} E_2$ , la modulation du champ statique  $E_2$  permet donc de faire varier  $n$ , c'est-à-dire de modifier la vitesse de propagation des ondes dans le matériau. Cet effet est utilisé pour la fabrication d'interrupteurs.

### 1 c) Molécules pour l'ONL quadratique

Les molécules types présentant des propriétés ONL quadratiques sont des molécules avec des électrons facilement polarisables c'est-à-dire des électrons  $\pi$ . Elles se composent généralement de groupe(s) donneur(s), de pont(s) conjugué(s) et de groupe(s) accepteur(s). En effet Davydov <sup>(5)</sup> a montré que les propriétés ONL moléculaires provenaient des interactions donneur-accepteur.

De nombreuses études ont été menées pour optimiser la conception de molécules pour l'ONL. <sup>(6-8)</sup> Il a par exemple été montré que dans la majorité des cas la double liaison C=C est un groupement plus efficace que la triple liaison C≡C pour transmettre les effets électroniques dans un pont conjugué. Les thiophènes sont aussi apparus meilleurs que leurs homologues benzéniques. <sup>(9)</sup> Marder a introduit un paramètre appelé BLA (Bond Length Alternation) qui rend compte des différences de propriétés ONL entre différentes molécules à ponts conjugués et groupes (donneurs et accepteurs) divers. <sup>(10-12)</sup> Ce paramètre représente la différence de longueurs moyennes des simples et doubles liaisons du pont conjugué. Les conclusions de l'étude de Marder sont que :

- $\beta$  a une valeur maximale pour BLA = - 0,04 Å ( $\beta > 0$ ) et + 0,04 Å ( $\beta < 0$ ).
- Augmenter la force des groupes donneurs et accepteurs peut entraîner une diminution de  $\beta$ .

Chauvin <sup>(13)</sup> a proposé d'étendre ce concept à l'étude de molécules « carbomères » qui résultent d'une expansion du facteur d'échelle des molécules mères par insertion d'unité C<sub>2</sub> entre chaque liaison.

### Molécules à caractère dipolaire

Les molécules les plus étudiées en ONL sont des molécules de type dipolaire. Un exemple est représenté en figure 2.

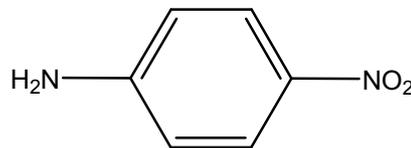


Fig. 2 : 4-nitroaniline

Pour ces molécules, Oudar et Chemla, <sup>(14, 15)</sup> en utilisant la théorie des perturbations, ont montré qu'il était possible de considérer l'hyperpolarisabilité comme un scalaire ( $\beta = \beta_{zzz}$ ). Dans la majorité des cas, on peut alors analyser le phénomène en ne considérant qu'un état excité et l'état fondamental de la molécule et écrire l'expression suivante :

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3} \times \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (13)$$

- où
- $f$  force d'oscillateur de la transition (intensité de la transition)
  - $\Delta\mu$  différence entre le moment dipolaire de l'état excité et celui de l'état fondamental.
  - $\Delta E$  énergie de la transition.
  - $\hbar\omega$  énergie du laser.
  - $m$  masse de l'électron
  - $e$  charge d'un électron

Le facteur  $\frac{3e^2\hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3}$  représente l'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  et le facteur  $\frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)}$  est un terme de dispersion qui rend compte du phénomène de résonance qui intervient quand la fréquence du laser ou sa fréquence double est proche de celle de la transition. Dans la suite du manuscrit, on désignera par  $\beta_\lambda$  l'hyperpolarisation mesurée ou calculée pour une longueur d'onde  $\lambda$  du laser.

Ce modèle à deux niveaux, en permettant de comprendre l'origine des propriétés ONL, a aidé à rationaliser la conception des molécules.

### Molécules à caractère octupolaire

Zyss <sup>(16)</sup> a montré que des molécules apolaires et noncentrosymétriques (Fig. 3) pouvaient présenter des propriétés ONL de second ordre. Ces composés présentent de nombreux avantages :

- L'absence de moment dipolaire devrait favoriser une cristallisation dans un groupe d'espace centrosymétrique.
- Il apparaît des termes extra-diagonaux de valeur élevée dans le tenseur  $\beta$  qui peuvent apporter une contribution supplémentaire à l'hyperpolarisabilité, ce qui n'est pas possible dans le cas des composés « push-pull ».
- Pour une même valeur de  $\beta$ , un composé octupolaire peut avoir une plus grande plage de transparence qu'un composé dipolaire.

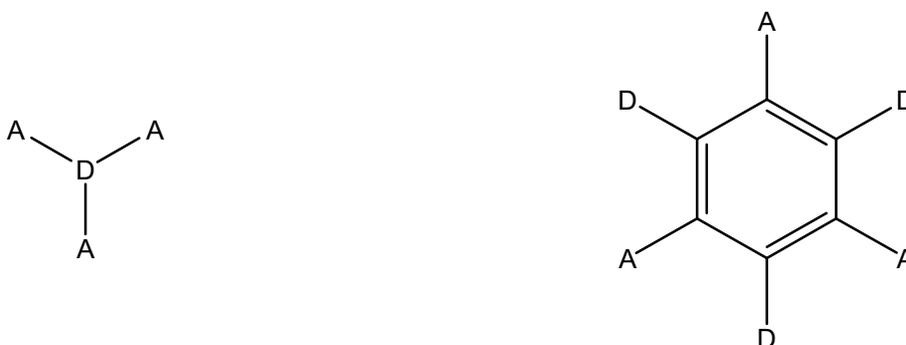


Fig. 3 : Représentation schématique de molécules à caractère octupolaire (A : accepteur, D : donneur)

## **I-2 La commutation en ONL**

### **2 a) Définitions**

Il est important de distinguer trois termes : modulation, commutation et bistabilité moléculaire.

La modulation consiste à faire passer continûment une molécule d'un état (stable ou non) possédant des propriétés à un autre état possédant des propriétés différentes de la première.

Par commutation, nous définissons le fait de passer à l'aide d'une modification chimique (protonation, oxydation, ...) ou d'un stimulus extérieur (température, champ électrique, ...) d'un état stable possédant des propriétés (état « on ») à un autre état stable ne possédant pas (ou peu) de propriétés (état « off ») ou inversement. Une commutation est d'autant plus efficace que la valeur de la propriété dans l'état « off » est proche de 0.

La bistabilité est le cas où une molécule soumise à des conditions données peut se trouver dans deux états différents, pouvant chacun présenter des propriétés différentes.

### **2 b) Etat de l'art**

Depuis plusieurs années, de nombreuses équipes s'intéressent au phénomène de commutation sur des molécules présentant une activité en ONL. <sup>(17-19)</sup> Différentes voies ont jusqu'à présent été étudiées. Le but de cette partie est de présenter les voies de commutations qui ont apporté les résultats les plus significatifs ou les plus originaux. Ces voies peuvent être séparées en deux grandes catégories :

- les commutations induites par voie chimique
- les commutations induites par voie physique

Les commutations induites par voie physique présentent un avantage par rapport à celles induites par voie chimique. Nous prenons l'exemple d'une commutation par irradiation pour expliquer quel est cet avantage. L'application d'une onde électromagnétique est en principe plus simple à mettre en œuvre qu'une réaction chimique en phase solide, état privilégié pour des applications pratiques. De plus ce type de stimulus peut traverser le matériau sur une plus grande

épaisseur contrairement à une réaction chimique qui est le plus souvent limitée au voisinage de la surface. Ces deux points font des commutations par voie physique des techniques de choix en vue de dispositifs réellement opérationnels.

### Commutation par voie chimique

#### Commutation par oxydoréduction

Une des voies de commutation les plus étudiées est l'oxydo-réduction. <sup>(20-24)</sup> Les deux résultats les plus spectaculaires en terme de commutation ont été obtenus par cette voie.

L'un a été obtenu par Coe avec un complexe de ruthénium(II) (Fig. 4). <sup>(20)</sup> Sous cette forme, ce complexe se présente comme un système « push-pull » classique ce qui conduit à une réponse ONL conséquente ( $\beta_{1064} = 510 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ). Après oxydation du complexe, le passage de  $\text{Ru}^{\text{II}}$  à  $\text{Ru}^{\text{III}}$  entraîne la perte du caractère donneur-accepteur et donc une diminution très nette de la réponse ONL ( $\beta_{1064} = 20 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ). L'avantage d'un tel système est la réversibilité électrochimique du couple  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  qui permet plusieurs cycles de commutation.

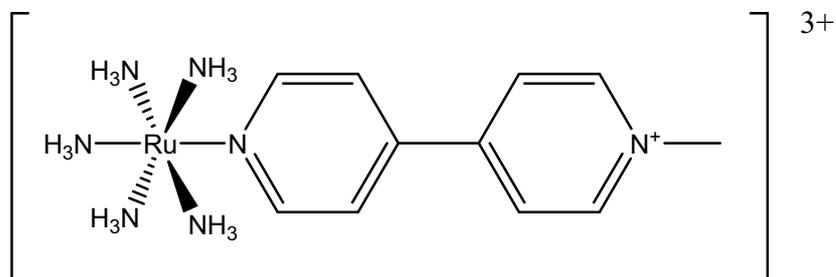


Fig. 4 : complexe de ruthénium II

L'autre exemple est celui étudié par Sporer <sup>(24)</sup> dans le cas d'un ferrocène substitué (Fig. 5).

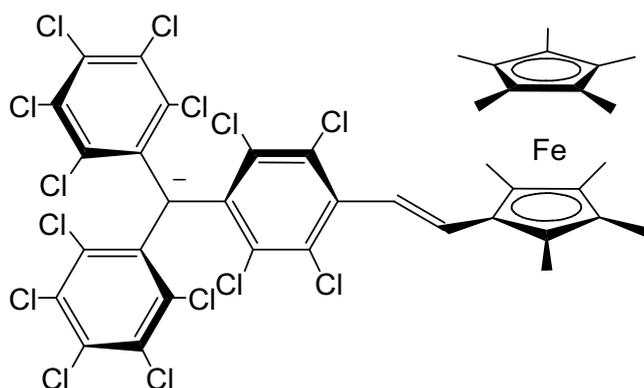


Fig. 5 : Dérivé de ferrocène

Ce composé se comporte comme un système « off » ou « on » selon son état redox :

- état initial : c'est un système donneur-donneur → état « off » ( $\beta_{800} = 30 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ )
- oxydation du carbanion en radical à  $E = -238 \text{ mV}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  : possibilité d'un transfert de charge du ferrocène vers le radical → état « on » ( $\beta_{800} = 545 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ )
- oxydation du ferrocène à  $E = 86 \text{ mV}/E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  : perte du caractère donneur du ferrocène → état « off » ( $\beta_{800} = 66 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ )

Ce composé est particulièrement intéressant car l'espèce radicalaire est d'une grande stabilité du fait de l'encombrement stérique.

### Commutation par protonation

Une autre voie également très étudiée est la protonation. <sup>(25-29)</sup> L'exaltation par protonation ou déprotonation du caractère accepteur ou donneur d'un substituant représente une manière simple de modifier ses propriétés électroniques. Nous ne présentons ici que deux exemples, l'un sur un composé octupolaire, l'autre sur un fullerène fonctionnalisé. Dans le cas du composé octupolaire (Fig. 6) <sup>(25)</sup> la protonation des groupes pyridine a pour effet d'augmenter leur caractère accepteur ce qui induit une augmentation du transfert de charge et donc de l'hyperpolarisabilité.

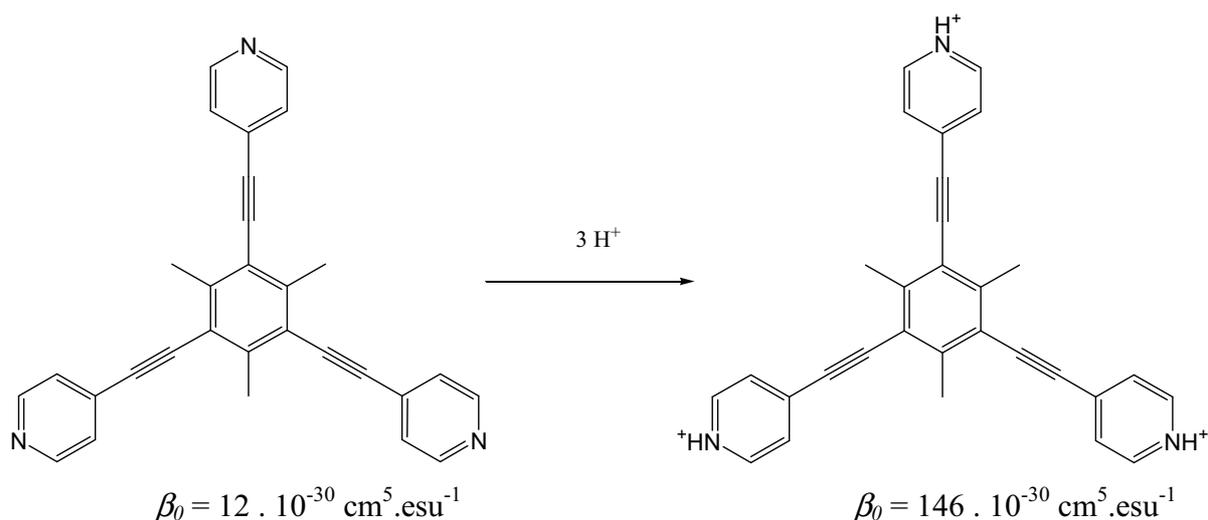


Fig. 6 : Réaction de protonation d'un composé octupolaire

Dans le cas du fullerène fonctionnalisé (Fig. 7),<sup>(26)</sup> la protonation induit l'effet inverse. En effet la protonation du groupement amino a pour conséquence de réduire son caractère donneur donc de réduire le transfert de charge et ainsi l'hyperpolarisabilité.

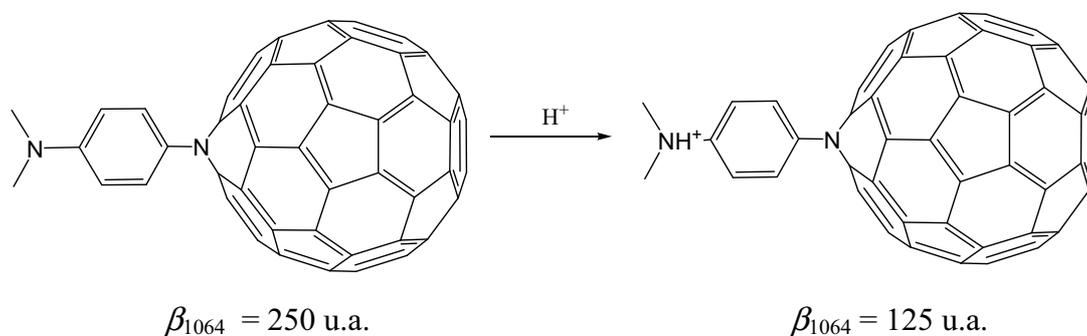


Fig. 7 : Réaction de protonation d'un dérivé de fullerène (u.a. : unités arbitraires)

### Commutation par solvation

Une voie beaucoup plus surprenante est celle étudiée par Ravi<sup>(30)</sup> qui consiste à commuter les propriétés macroscopiques par absorption/désorption de chloroforme dans le cristal d'un système quinonoïque (Fig. 8). Contrairement aux exemples précédents, ce cas ne représente pas une commutation au niveau moléculaire mais au niveau macroscopique. Aucune modification

chimique n'est opérée sur la molécule elle-même, seule la disposition des molécules change en fonction de la présence ou non de solvant. Quand le composé cristallise avec du chloroforme, la structure présente un centre d'inversion (groupe d'espace  $P2_1/n$ ), ce qui a pour conséquence d'annuler les propriétés ONL macroscopiques. Après désolvatation par chauffage, le matériau est actif en doublement de fréquence ce qui indique que la structure est devenue non centrosymétrique. L'efficacité mesurée avec un laser à 1064 nm est de 35 fois celle de l'urée. Le point important est que le matériau remis en présence de vapeurs de chloroforme redevient inactif.

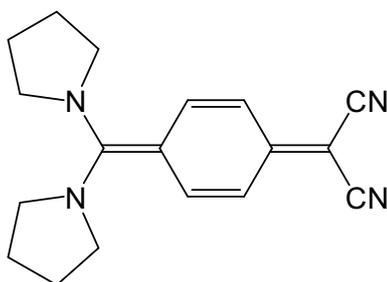


Fig. 8 : Système quinonoïde

### Commutation par voie physique

#### Commutation par transition de spin

La transition de spin correspond dans un complexe de métal de transition à un changement d'état de spin du métal par l'effet d'un stimulus extérieur (température, pression, onde électromagnétique, ...). C'est un phénomène très étudié du fait du grand nombre d'applications potentielles, <sup>(31)</sup> notamment le stockage d'informations. Pourtant, l'effet de la transition de spin sur les propriétés ONL n'a jusqu'à présent été étudié que dans le cas de complexes de fer(II). <sup>(32, 33)</sup> Il a été montré par calcul dans le cas représenté en figure 9 que la transition de spin induirait une augmentation de l'hyperpolarisabilité de 25% lors du passage Haut Spin  $\rightarrow$  Bas Spin. Cet effet s'explique par les modifications structurales qui s'opèrent lors de la transition de spin, modifications entraînant des changements dans les propriétés électroniques.

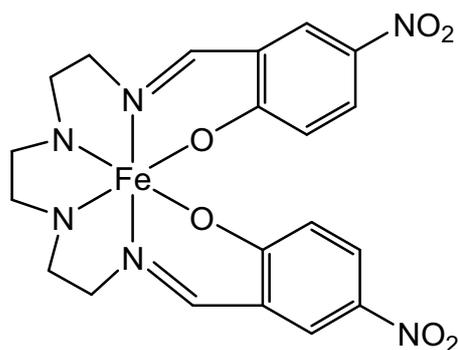


Fig. 9 : Complexe de fer(II) à transition de spin avec propriétés ONL

### Commutation photoinduite

La possibilité de commuter les propriétés ONL par irradiation peut survenir de deux manières. Le photon peut entraîner soit un transfert d'électron soit une isomérisation. Un exemple de commutation par transfert d'électron est donné dans le cas du complexe de ruthénium représenté en figure 10. <sup>(34)</sup> Ce composé a été étudié sous la forme de films de Langmuir-Blodgett ( $\beta_0 = 70 \cdot 10^{-30}$  esu). Quand on irradie ces films dans l'ultraviolet on observe une diminution de 30% de la réponse ONL due au changement d'état d'oxydation du ruthénium. Lorsque l'irradiation est interrompue, ce composé retrouve sa propriété initiale.

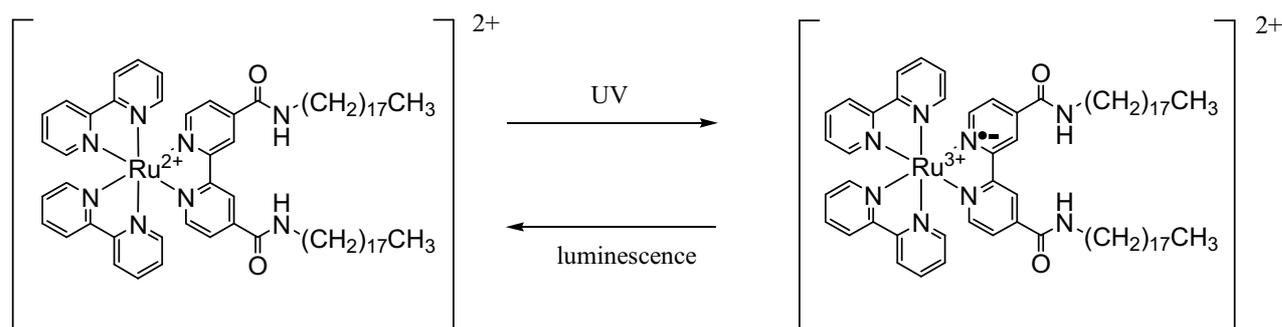


Fig. 10 : Réaction de photoexcitation d'un complexe de ruthénium

Les composés présentant des isomérisations photoinduites ont été largement étudiés dans le domaine des matériaux moléculaires. <sup>(35)</sup> Ce type de composés présente souvent des spectres électroniques très différents suivant l'isomère, ce qui peut induire de fortes modifications des

valeurs de l'hyperpolarisabilité. <sup>(19, 36)</sup> Nakatani et Delaire ont notamment observé ce type de commutation de la réponse ONL de manière réversible dans le cas d'un cristal de N-salicylidine-4-bromoaniline. <sup>(19)</sup> Une mesure effectuée à 1907 nm par la technique de Kurtz-Perry a montré que le composé dessiné en figure 11 présente une efficacité qui est égale à 3 fois celle de l'urée. Récemment Sliwa <sup>(37)</sup> a démontré qu'il était possible de diminuer de 30% cette valeur par irradiation dans l'ultraviolet. Après une irradiation dans le visible on observe un retour à la valeur initiale.

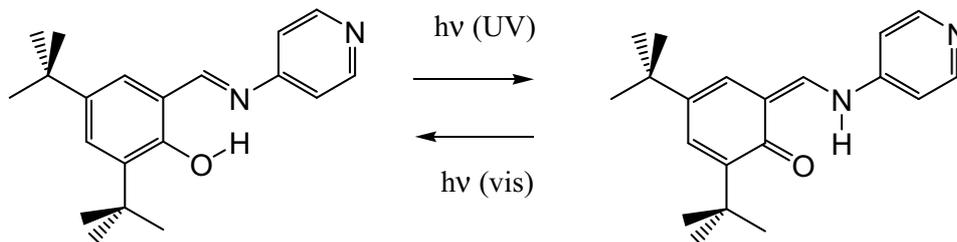


Fig. 11 : Réaction de photoisomérisation d'un composé anile

#### Commutation par champ électrique

Verbiest <sup>(38)</sup> a montré une modification importante des propriétés ONL d'hélicènes fonctionnalisés (Fig. 12) sous forme de cristaux liquides dans le dodécane dans le cas de l'application d'un champ électrique. Les mesures ont été effectuées par diffusion hyper Rayleigh avec un laser à 1064 nm. En effet, en absence de champ, les hélicènes sont organisés selon le groupe  $D_{\infty}$ . Une seule composante du tenseur est alors non nulle ( $\chi_{xyz}^{(2)}$ ) et l'intensité de l'onde de fréquence double  $I_{2\omega}$ , qui est proportionnelle à  $\beta$ , est de 750 u.a. (u.a. : unités arbitraires). Lors de l'application du champ, les hélicènes s'organisent selon le groupe  $C_{\infty}$ . Les termes  $\chi_{xxz}^{(2)}$ ,  $\chi_{zxx}^{(2)}$ ,  $\chi_{zzz}^{(2)}$  deviennent non nuls et  $I_{2\omega}$  est alors égale à 2500 u.a.

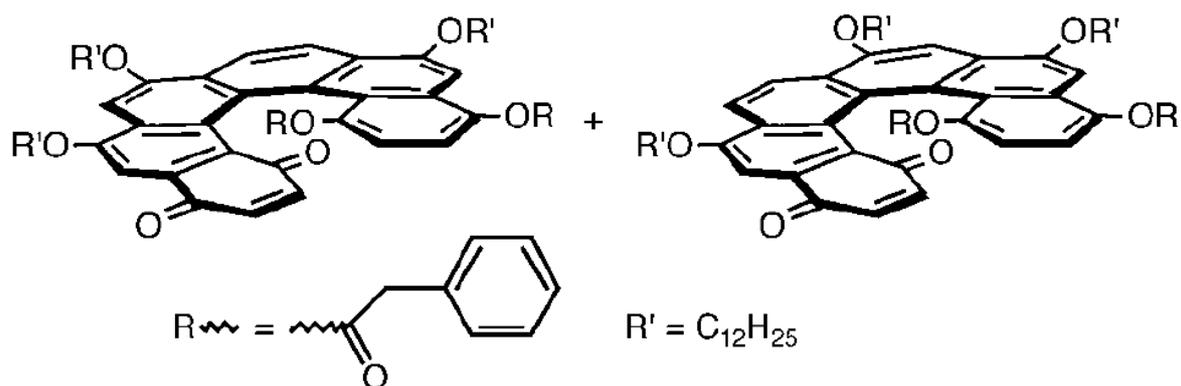


Fig. 12 : Dérivés d'hélicènes

### I-3 Conclusion

Plusieurs voies ont jusqu'à présent été explorées pour la commutation de la réponse ONL quadratique. Toutefois nous nous sommes efforcés durant ce travail de trouver de nouvelles possibilités de commutation à partir de voies parfois déjà étudiées. Par exemple, la protonation est principalement étudiée pour son influence sur l'amplitude de l'hyperpolarisabilité, nous avons réalisé une étude sur son effet vis-à-vis de l'orientation de l'hyperpolarisabilité. La perte ou le gain d'un électron d'une molécule ont été employés à de nombreuses reprises mais aucune étude ne s'était pour l'instant intéressée aux possibilités offertes par les charges partielles. Le présent travail a été guidé avant toute chose par la volonté de trouver des solutions originales.



## Références

1. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinrich, G., *Phys. Rev. Letters* **1961**, 7, 118.
2. Buckingham, A. D., *Adv. Chem. Phys.* **1967**, 12, 107.
3. Yariv, A., *Quantum Electronics*. Wiley: New York, **1975**.
4. Zernicke, F.; Midwinter, J., *Applied Nonlinear Optics*. Wiley: New York, **1973**.
5. Davydov, B. L.; Derkacheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. K.; Kreneva, L. V.; Samokhina, M. A., *JEPT Lett.* **1970**, 12, 16.
6. Huijts, R. A.; Hesselink, G. L. J., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 209.
7. Cheng, L. T.; Tam, W.; Marder, S. R.; Stiegman, A. E.; Rikken, G.; Sprangler, C. W., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643.
8. Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631.
9. Jen, A. K.; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1993, 90.
10. Marder, S. R.; Kippelen, B.; Jen, A. K. Y.; Peyghambarian, N., *Science* **1997**, 388, 845.
11. Marder, S. R.; Cheng, L. T.; Tienman, B. G.; Friedli, A. C.; Blanchard-Desce, M.; Perry, J. W. S., *J., Science* **1994**, 263, 511.
12. Marder, S. R.; Beratan, D. N.; Cheng, L. T., *Science* **1991**, 103.
13. Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R., *J. Comput. Meth. Sci. Eng.* **2004**, 4, 569.
14. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.

15. Oudar, J. L.; Chemla, D. S., *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
16. Zyss, J., *Nonlinear Opt.* **1991**, *1*, 3.
17. Coe, B. J., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, (9), 2464.
18. Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2831.
19. Nakatani, K.; Delaire, J. A., *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2682.
20. Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, (3), 366.
21. Malaun, M.; Kowallick, R.; McDonagh, A. M.; Marcaccio, M.; Paul, R. L.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Bildstein, B.; Fiorini, C.; Nunzi, J.-M.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3025.
22. Malaun, M.; Reeves, Z. R.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A., *Chem. Commun.* **2001**, 49.
23. Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; McDonagh, A. M.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 408.
24. Sporer, C.; Ratera, I.; Ruiz-Molina, D.; Zhao, Y.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Jaitner, P.; Clays, K.; Persoons, A.; Rovira, C.; Veciana, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5266.
25. Asselberghs, I.; Zhao, Y.; Clays, K.; Persoons, A.; Comito, A.; Rubin, Y., *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 279.
26. Asselberghs, I.; Hennrich, G.; Clays, K., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6271.
27. Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Daran, J. C., *New J. Chem.* **2001**, *25*, 451.
28. Evans, C. C.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Nicoud, J.-F., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 847.

29. Pan, F.; Wong, M. S.; Gramlich, V.; Bosshard, C.; Günther, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6315.
30. Ravi, M.; Rao, N.; Cohen, S.; Agranat, I.; Radhakrishnan, T. P., *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, (11), 1853.
31. Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Seredyuk, M.; Gütllich, P., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661.
32. Averseng, F.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Tuchagues, J.-P., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2225.
33. Létard, J.-F.; Montant, S.; Guionneau, P.; Martin, P.; Le Calvez, A.; Freysz, E.; Chasseau, D.; Lapouyade, R.; Kahn, O., *Chem. Commun.* **1997**, 745.
34. Sakaguchi, H.; Gomez-Jahn, L. A.; Prichard, M.; Penner, T. L.; Whitten, D. G.; Nagamura, T., *J. Phys. Chem* **1993**, *97*, 1474.
35. Numéro Spécial "Photochromism : Memories and Switches". *Chem. Rev.* **2000**.
36. Majumdar, D.; Lee, H. M.; Kim, J.; Kim, K. S.; Mhin, B. J., *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, (13), 5866.
37. Sliwa, M.; Létard, S.; Malfant, I.; Nierlich, M.; Lacroix, P. G.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Yu, P.; Nakatani, K., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4727.
38. Verbiest, T.; Sioncke, S.; Persoons, A.; Vyklický, L.; Katz, T. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, (20), 3882.



## Partie II

# Commutation par voie chimique



## Introduction

En ouverture de cette partie consacrée aux commutations induites par voie chimique, nous présentons une étude portant sur la comparaison des propriétés ONL de deux complexes de ruthénium (Fig. 1). L'intérêt des composés organométalliques et inorganiques en ONL vient de leurs capacités électroniques particulières en terme de transfert de charge.<sup>(1-4)</sup> En effet, leurs spectres optiques présentent souvent des transitions intenses dans le visible mettant en jeu des transferts de charge du métal vers le ligand ou inversement. Les complexes de ruthénium font partie des composés inorganiques les plus étudiés en ONL<sup>(3, 5-7)</sup> du fait de leur grande stabilité et de la réversibilité du couple redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$  qui permet d'envisager des systèmes avec des propriétés commutables par oxydo-réduction<sup>(8)</sup> ou irradiation.<sup>(9)</sup>

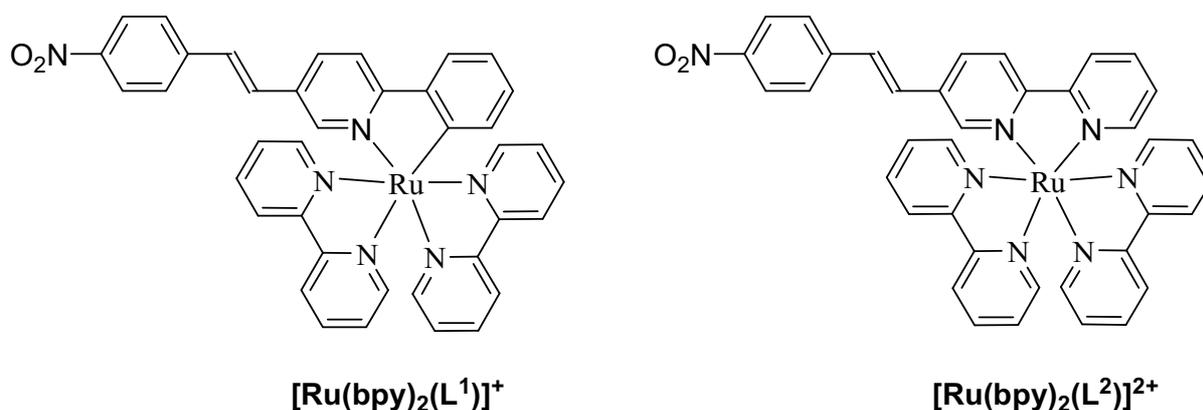


Fig. 1 : Complexes de ruthénium étudiés

L'effet de la protonation sur les propriétés ONL d'une série de complexes de nickel (Fig. 2) est ensuite présenté. Contrairement aux autres cas de commutation par protonation<sup>(10, 11)</sup> qui sont basés sur une variation de l'amplitude de l'hyperpolarisabilité, il est discuté ici de la possibilité de commuter la propriété par rotation de la partie vectorielle de  $\beta$ .

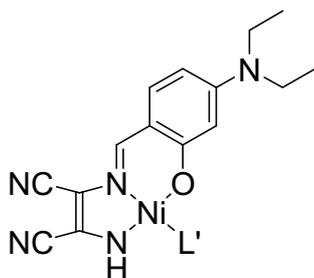


Fig. 2 : Complexes de nickel

Enfin, la possibilité d'obtenir une forte exaltation de l'hyperpolarisabilité dans le cas d'empilement de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés (TTF), composés bien connus dans le domaine des conducteurs moléculaires, <sup>(12-16)</sup> est discutée. Ces dernières années, plusieurs groupes ont synthétisé des dérivés de TTF de type « Push-Pull » pour le doublement de fréquence. <sup>(17, 18)</sup> Contrairement à ces travaux, nos études ont porté sur des systèmes donneur-donneur et, à l'aide de calcul ZINDO, sur l'effet de l'oxydation partielle d'empilement de tels systèmes sur les propriétés ONL. Nous avons alors décidé de synthétiser les composés représentés en figure 3 pour vérifier la faisabilité de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des substituants donneurs.

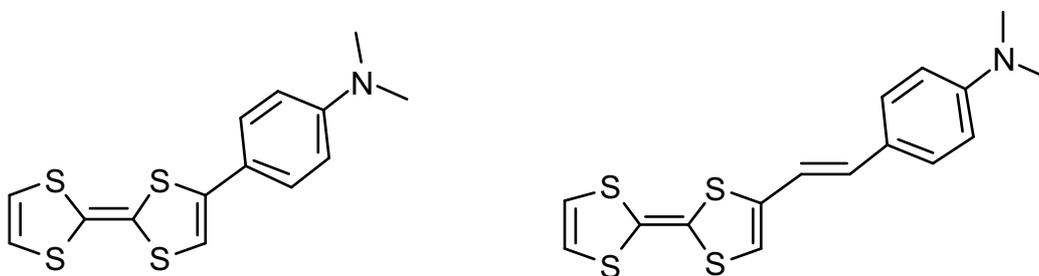


Fig. 3 : Tétrathiafulvalènes fonctionnalisés synthétisés

## Partie II A

Influence de la liaison Ru-C dans les  
composés de type  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^{n+}$  ( $\text{L} =$   
bipyridine ou phénylpyridine substituée)  
sur les propriétés ONL



## II A-1 Introduction

Les complexes de ruthénium, où le métal intervient en tant que donneur, se sont avérés des molécules particulièrement intéressantes dans le domaine de la commutation ONL.<sup>(8, 9)</sup> D'autre part, il a été montré récemment que dans les complexes de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{phenpy})]^+$ <sup>(19)</sup> le ruthénium et le carbone sont en forte interaction. Le fragment Ru-C est riche en électron et permet d'obtenir des potentiels d'oxydation pour le ruthénium plus accessibles que dans le cas d'un fragment Ru-N.<sup>(19-23)</sup> Il nous a semblé intéressant de comparer les propriétés ONL de complexes avec une phénylpyridine ou une bipyridine fonctionnalisée par un groupement accepteur (nitrophényl)-éthényle afin de favoriser un transfert de charge métal  $\rightarrow$  ligand. Dans le cas du complexe avec phénylpyridine, la liaison Ru-C devrait augmenter les possibilités de transfert de charge entre le ruthénium(II) et le groupement nitro donc la valeur de l'hyperpolarisabilité. Nous avons tout d'abord réalisé des calculs DFT suivis de calculs ZINDO pour déterminer parmi les quatre complexes représentés en figure 1 lesquels présentaient l'effet le plus marqué pour démontrer l'intérêt des liaisons Ru-C dans les complexes pour l'ONL. Nous avons alors réalisé la synthèse de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6)^-$ , étudié leurs propriétés ONL ainsi que leur aptitude à la commutation ONL par effet redox.

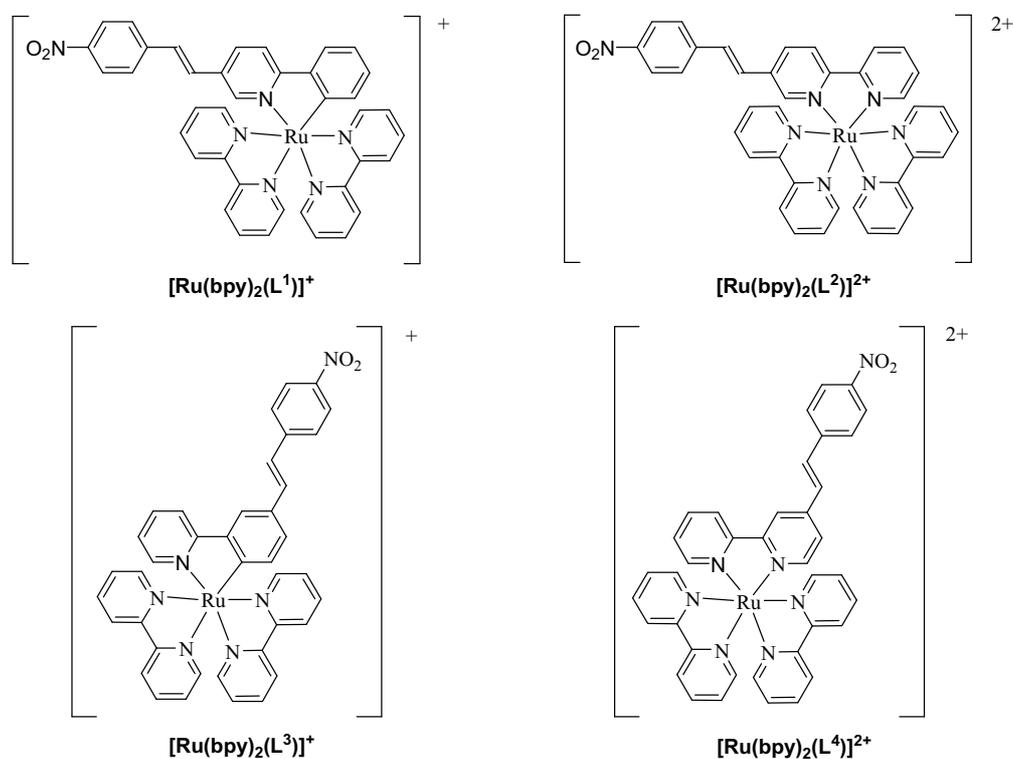


Fig. 1 : Complexes de ruthénium étudiés

## II A-2 Calculs DFT et ZINDO

Les géométries en phase gazeuse à 0 K des complexes ont été calculées par DFT en utilisant Gaussian 03. <sup>(24)</sup> B3LYP/6-31G\* <sup>(25, 26)</sup> a été utilisé pour les atomes de C, H, N, O et LANL2DZ/LANL2DZ pour l'atome de Ru. La géométrie de départ de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$  et de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^4)]^{2+}$  a été construite à partir des structures cristallographiques de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$  <sup>(27)</sup> et de la 4-hydroxy-4'-nitrobiphényle. <sup>(28)</sup> La structure cristallographique du (2-(5-méthylphényl)(5-méthylpyridine)bis(2,2'-bipyridine)ruthénium <sup>(19)</sup> a servi de point de départ pour les calculs de géométrie de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$  et de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^3)]^+$ . Sur les géométries en phase gazeuse, la méthode ZINDO a été utilisée pour le calcul des transitions électroniques et de l'hyperpolarisabilité. Les calculs ont été effectués avec l'hamiltonien INDO/1 inclus dans la version ZINDO de la suite de logiciels MSI. L'interaction de configuration monoexcitée (MECI) a été utilisée pour décrire les états excités. Les 100 transitions de plus basse énergie ont été calculées en considérant les 10 orbitales occupées les plus hautes et les 10 orbitales vacantes les plus basses. Les résultats des calculs d'hyperpolarisabilité sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Hyperpolarisabilités calculées par ZINDO des complexes de ruthénium

$$(\beta_{total} \neq \beta_{2L} \pm \beta_{3L} \text{ si } \beta_{2L} \text{ et } \beta_{3L} \text{ ne sont pas colinéaires})$$

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^3)]^+$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^4)]^{2+}$
$\beta_{total}$	35,9	21,6	7,1	18,9
$\beta_{2L}$	64,0	46,7	41,1	33,2
$\beta_{3L}$	29,9	25,6	46,4	22,4

Dans le cadre de la théorie de perturbations « somme sur tous les états » (SOS), <sup>(29)</sup> l'hyperpolarisabilité peut être exprimée comme la somme de deux termes ( $\beta = \beta_{2L} + \beta_{3L}$ , cf. Annexe II). Le terme  $\beta_{2L}$  représente les composantes de l'hyperpolarisabilité faisant intervenir l'état fondamental et un état excité, le terme  $\beta_{3L}$  les composantes faisant intervenir l'état fondamental et deux états excités. On constate que dans le cas des complexes avec un ligand

fonctionnalisé en *para*,  $\beta_{3L}$  est de même ordre que  $\beta_{2L}$ . L'expression de  $\beta_{3L}$  étant très complexe, <sup>(29)</sup> il n'est pas possible de la rationaliser en terme de transferts de charge simples. Par ailleurs, les termes  $\beta_{2L}$  de ces composés *para* contiennent des contributions provenant de nombreuses transitions (tableau 2 et 3). De plus, celles-ci correspondent à des transferts de charge ayant des orientations diverses.

Tableau 2 : Variation du moment dipolaire  $\Delta\mu$  (D), contribution au terme à 2 niveaux ( $\%\beta_{2L}$ ), et angle ( $^\circ$ ) entre  $\Delta\mu$  et  $\beta$  pour les principales transitions impliquées dans le terme  $\beta_{2L}$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^3)]^+$

	$\Delta\mu$	$\%\beta_{2L}$	angle entre $\Delta\mu$ et $\beta$
1 $\rightarrow$ 2	13,3	6,2	141,8 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 7	9,1	5,3	78,8 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 11	9,6	5,8	139,3 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 12	9,6	14,7	44,5 $^\circ$

Tableau 3 : Variation du moment dipolaire  $\Delta\mu$  (D), contribution au terme à 2 niveaux ( $\%\beta_{2L}$ ), et angle ( $^\circ$ ) entre  $\Delta\mu$  et  $\beta$  pour les principales transitions impliquées dans le terme  $\beta_{2L}$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^4)]^{2+}$

	$\Delta\mu$	$\%\beta_{2L}$	angle entre $\Delta\mu$ et $\beta$
1 $\rightarrow$ 2	2,4	6,6	48,2 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 11	6,0	14,3	54,1 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 31	25,4	8,0	16,8 $^\circ$
1 $\rightarrow$ 32	6,3	5,4	29,9 $^\circ$

On ne peut donc conclure de manière simple sur l'origine de la réponse ONL des complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^3)]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^4)]^{2+}$ , en terme de transfert de charge.

Les résultats obtenus dans le cas des complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$  semblent prometteurs en ce sens qu'ils suggèrent l'intérêt du fragment Ru-C dans l'élaboration de molécules à  $\beta$  élevé (tableau 1). Nous avons donc décidé de synthétiser ces composés. La discussion sur leurs propriétés ONL calculées sera présentée en regard des résultats expérimentaux dans les parties suivantes.

## II A-3 Synthèses et caractérisations

Les ligands 5-(*p*-nitrostyryl)-2-phenylpyridine (HL<sup>1</sup>) et 5-(*p*-nitrostyryl)-2,2'-bipyridine (L<sup>2</sup>) qui présentent un substituant électro-attracteur NO<sub>2</sub> ont été synthétisés par condensation du phosphonate **3a-b** dérivé de la bipyridine ou de la phénylpyridine avec le *p*-nitrobenzaldéhyde. Cette méthode (Fig. 2) a été choisie car la synthèse de la 5-bromométhyl-2,2'-bipyridine **2b** à partir de **1b** <sup>(30)</sup> a déjà été décrite <sup>(31)</sup> et a été étendue ici à la 5-méthyl-2-phenylpyridine **1a**. La première étape met en jeu la conversion du groupe méthyle en groupe bromométhyle en utilisant le N-bromosuccinimide (NBS) et l'azoisobutyronitrile (AIBN) avec des rendements en **2a** et **2b** respectivement de 27 et 68 %. Les dérivés bromométhyle **2a-b** sont alors convertis en dérivés phosphonates par réaction avec du triéthylphosphite. Les rendements en **3a** et **3b** sont respectivement de 87 et 76 %. L'étape finale est une réaction de Wadsworth-Emmons des composés **3a-b** <sup>(32)</sup> avec le 4-nitrobenzaldéhyde conduisant aux dérivés styryl HL<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> avec des rendements respectifs de 37 et 29%. La RMN <sup>1</sup>H avec une constante de couplage J<sub>CH=CH</sub> ≈ 16 Hz montre que la conformation du composé formé est celle de l'isomère *trans*.

La synthèse des deux complexes n'a pas été réalisée de la même manière. Le complexe trisbipyridine a été obtenu par la méthode usuelle, <sup>(33)</sup> en chauffant un équivalent de [Ru(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> avec un équivalent du ligand L<sup>2</sup> dans l'éthanol. Dans le cas du complexe C, N - cyclométallé, nous avons utilisé une méthode précédemment utilisée par Sasaki, <sup>(19)</sup> qui consiste à faire réagir un équivalent de [Ru(bpy)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> avec cinq équivalents de phénylpyridine HL<sup>1</sup> en présence de triflate d'argent. Les complexes ont été caractérisés par RMN, analyse élémentaire et spectrométrie de masse. Dans le cas du complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(L<sup>1</sup>)]<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup>, les signaux du spectre RMN <sup>1</sup>H ont pu être complètement attribués et les signaux caractéristiques des composés C, N - cyclométallés ont été observés, notamment le signal du proton adjacent à la liaison Ru-C. <sup>(21, 22, 34)</sup> Néanmoins, pour le complexe [Ru(bpy)<sub>2</sub>(L<sup>2</sup>)]<sup>2+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, une attribution de tous les signaux n'a pas été possible, car la plupart d'entre eux ont des déplacements chimiques similaires.

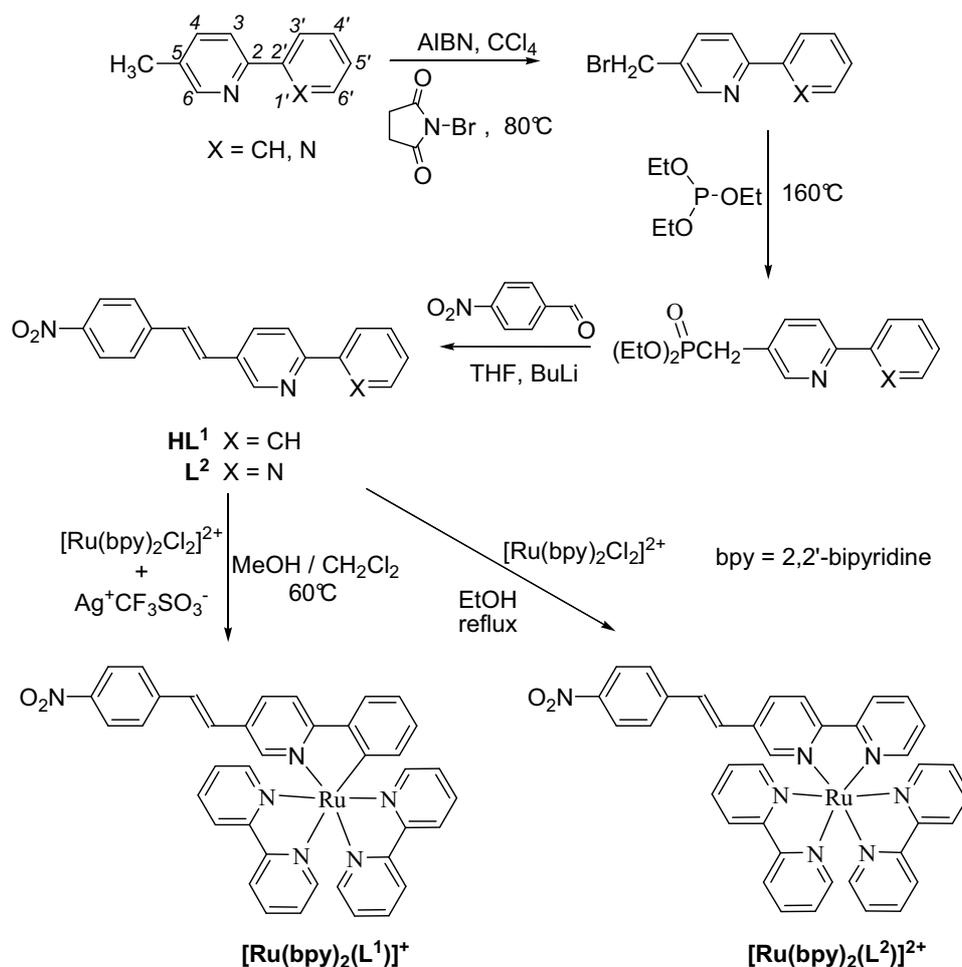


Fig. 2 : Voies de synthèse de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$

## II A-4 Données structurales

### 4 a) Obtention des cristaux et résolution structurale

Les cristaux de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  ont été obtenus par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution concentrée de complexe dans l'acétonitrile. Les données ont été collectées à 180 K sur un système de diffraction Stoe Imaging Plate (IPDS) équipé avec un système de refroidissement Oxford Cryosystems et utilisant une radiation Mo  $K\alpha$  rendue monochromatique par du graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les corrections d'absorption ont été appliquées ( $T_{\min} = 0,811$ ,  $T_{\max} = 0,963$ ).<sup>(35)</sup> La structure a été résolue par des méthodes directes en utilisant SIR92<sup>(36)</sup> et affinée par une procédure de moindres carrés sur  $F_o^2$  à l'aide de SHELXS-97<sup>(37)</sup> inclus dans la version 1.63 de la suite de logiciels WinGX.<sup>(38)</sup> Les

paramètres finaux de la maille ont été obtenus par la méthode des moindres carrés sur une sélection de réflexions bien définies. Les facteurs atomiques d'agitation proviennent des Tables Internationales de Cristallographie. <sup>(39)</sup> Les conditions d'enregistrement et d'affinement sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Données cristallographiques pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-, \text{Et}_2\text{O}$

<b>Données cristallographiques</b>	
Formule chimique	$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2\text{Ru}, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}, \text{F}_6\text{P}$
Masse moléculaire	933,84
Taille (mm)	$0,425 \times 0,125 \times 0,0625$
Système	monoclinique
Groupe d'espace	$\text{C}2/\text{c}$
a (Å)	32,661(7)
b (Å)	9,5543(19)
c (Å)	26,044(5)
$\beta$ (deg.)	90,92(2)
$V(\text{Å}^3)$	8126(3)
$\rho_{\text{calcd}} (\text{g cm}^{-3})$	1,527
<b>Conditions d'enregistrement</b>	
T (K)	180
Radiation (MoK $\alpha$ ) (Å)	0,71073
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,501
Mode de scan	$\phi$
Gamme de scan sur $\theta$ (°)	$2,22 < \theta < 26,10$
Nbre de réflexions	
mesurées	37036
uniques	7614
utilisées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	7614
<b>Affinement</b>	
Affinement sur	$F^2$
Nbre de variables	543
Atomes d'H	calculés
$R_1$	0,0403
$wR_2$	0,0491
$\Delta\rho_{\text{max}} (\text{e Å}^{-3})$	0,518
$\Delta\rho_{\text{min}} (\text{e Å}^{-3})$	-1,143

#### 4 b) Description des structures

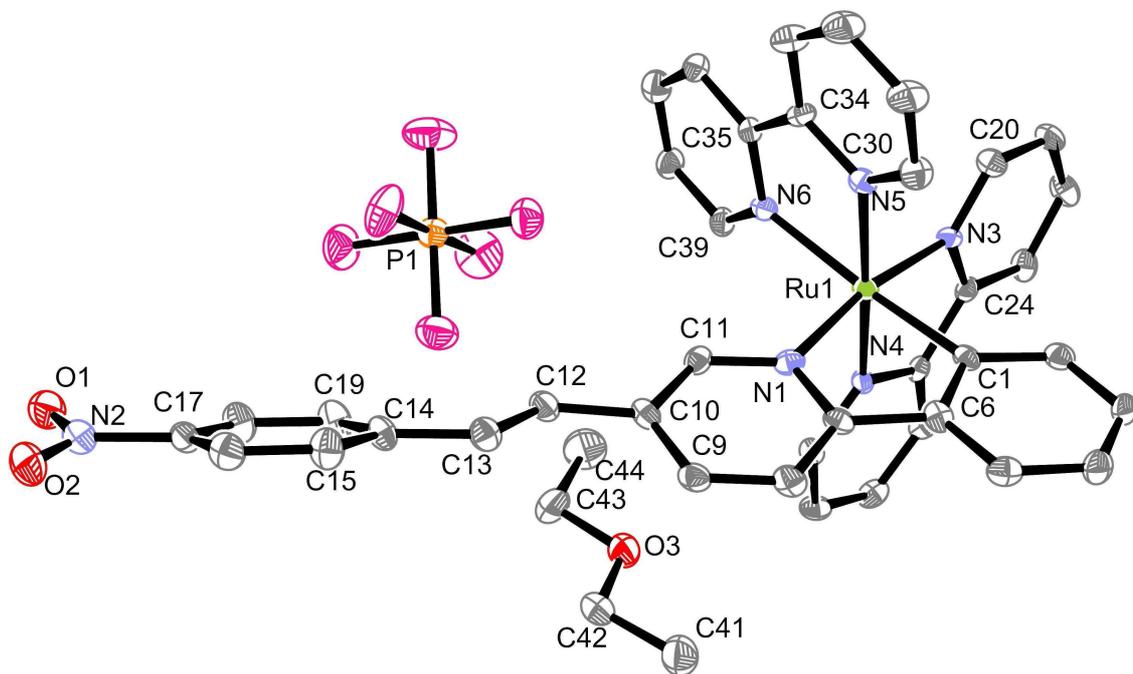


Fig. 3 : Unité asymétrique de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté

La structure moléculaire de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$  obtenue par rayons X est présentée en figure 3 et 4. Le composé cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique  $C2/c$  ( $Z = 8$ ). L'unité asymétrique est composée d'un complexe de ruthénium, d'un anion  $\text{PF}_6^-$ , et d'une molécule d'éther éthylique. Dans le cristal,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  est organisé en couches étendues de complexes dans le plan  $bc$  (Fig. 4) Le squelette  $\pi$ -conjugué des ligands phénylpyridines substitués sont parallèles aux couches, la direction de plus grande polarisabilité (phényl  $\rightarrow$   $\text{NO}_2$ ) étant quasiment  $[001]$ .

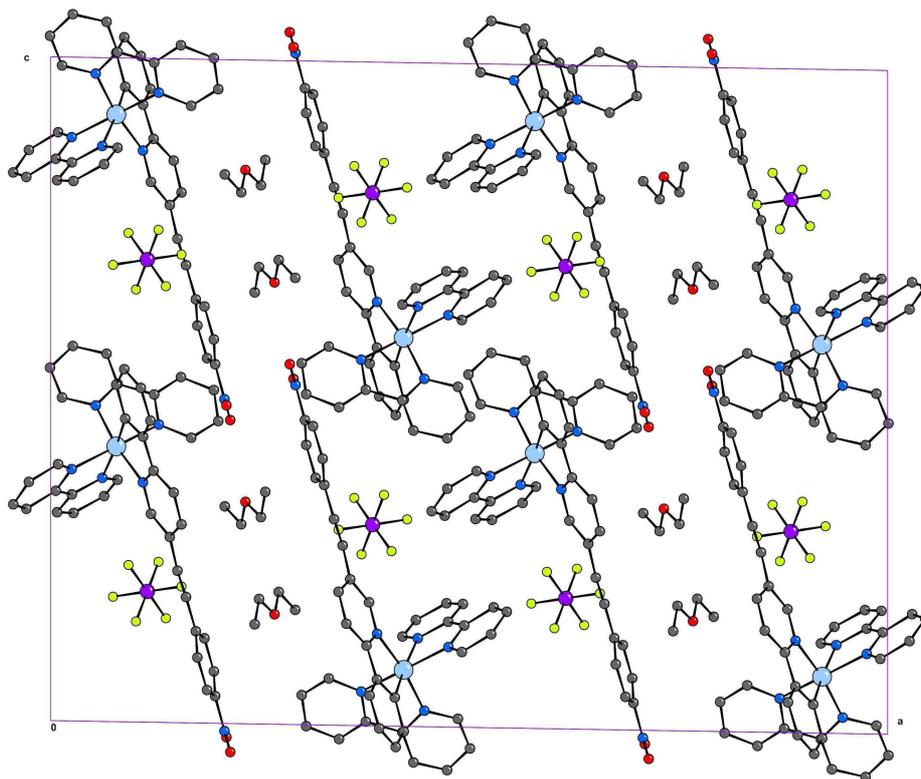


Fig. 4 : Vue du cristal de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-, \text{Et}_2\text{O}$  dans le plan  $ac$

Les longueurs de liaison ruthénium-ligand sont rassemblées dans le tableau 5. Le complexe présente une distance Ru-C(1) de 2,033(4) Å et la distance moyenne Ru-N observée sur la bipyridine N(3)N(4) est de 2,036(4) Å. Ceci est à comparer avec les distances rapportées par Reveco<sup>(40)</sup> ( $d(\text{Ru}-\text{C}) = 1,977(7)$  Å,  $d(\text{Ru}-\text{N}) = 2,048(5)$  Å) et Sasaki<sup>(19)</sup> ( $d(\text{Ru}-\text{C}) = 2,029(5)$  Å,  $d(\text{Ru}-\text{N}) = 2,046(4)$  Å). Contrairement aux précédentes structures de complexes de type  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenpy})]^+$ , nous n'observons pas un raccourcissement significatif de la liaison Ru-C par rapport aux liaisons Ru-N. Néanmoins, la tendance à une élévation de la longueur de liaison Ru-N en position *trans* de la liaison Ru-C est mise en évidence sans ambiguïté avec une distance de Ru-N(6) = 2,133(4) Å. Ainsi, cette exaltation représente le changement géométrique le plus notable introduit dans la sphère de coordination du métal par la présence d'un atome de carbone.<sup>(19, 40)</sup>

Une caractéristique structurale plus surprenante est l'angle de 37,0(3)° observé entre le phényl portant le substituant nitro et le cycle pyridine de la phénylpyridine. Cette rotation suggère qu'à l'état solide il n'y a pas ou peu de communication électronique entre le groupe nitrophényl et le ruthénium. Pour vérifier si la torsion provient de l'empilement cristallin ou d'un effet électronique intrinsèque, nous avons comparé la structure cristallographique avec

les géométries en phase gazeuse à 0 K de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  calculées précédemment. La géométrie en phase gazeuse de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  a aussi été recalculée avec comme structure de départ les présentes données cristallographiques. Les deux géométries calculées pour ce système se sont avérées identiques. Les sphères de coordination calculées sont comparées dans le tableau 5.

Tableau 5 : Longueurs de liaison ruthenium-ligand dans  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$  (Å). Le label C(1) représente dans  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$  l'azote équivalent au carbone C(1) dans  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$ .

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$		$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$	
	RX	DFT	RX	DFT
Ru-C(1)	2,033(4)	2,049	n.d.	2,117
Ru-N(1)	2,072(3)	2,131	n.d.	2,120
Ru-N(3)	2,033(3)	2,088	n.d.	2,118
Ru-N(4)	2,039(4)	2,096	n.d.	2,116
Ru-N(5)	2,068(4)	2,124	n.d.	2,116
Ru-N(6)	2,133(4)	2,233	n.d.	2,118

Une légère augmentation des longueurs de liaison obtenues par DFT est observée. Cette tendance a été constatée précédemment dans les optimisations de complexes de ce type.<sup>(41-44)</sup> Dans le cas du dérivé N, N - cyclométallé, les six longueurs de liaison sont très proches, avec une valeur moyenne de 2,1175 Å. En comparaison, la sphère de coordination du dérivé C, N - cyclométallé présente un comportement structural habituel des complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenpy})]^+$ , notamment le raccourcissement de la liaison Ru-C (2,049 Å) par rapport aux liaisons Ru-N ainsi que l'allongement de la longueur de liaison Ru-N (2,233 Å) en position *trans* de la liaison Ru-C. Les angles calculés entre les cycles nitrophényle et pyridine valent respectivement 4,4 et 3,1° pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}$ . Ce résultat suggère que la torsion de 37° observée dans la structure cristalline provient d'un effet dû à l'état solide et non d'un comportement électronique intrinsèque des chromophores.

## II A-5 Propriétés optiques

Certaines bandes d'absorption UV-visible des complexes traduisent les transferts de charge du métal vers le ligand. En passant du fragment Ru-N à Ru-C, les modifications spectrales observées proviendront de la modification du processus de transfert de charge métal  $\rightarrow$  ligand. Les spectres UV-visible de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  enregistrés dans l'acétonitrile sont montrés en figure 5. De manière générale, les deux spectres sont très similaires et révèlent trois transitions intenses situées à 296 (65150), 370 (51850) et 546 nm ( $14500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pour le complexe C, N - cyclométallé, et à 288 (64850), 365 (44900) et 454 nm ( $12250 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pour le dérivé N, N - cyclométallé. La différence la plus significative entre les deux spectres est un déplacement vers le rouge de 92 nm ( $3711 \text{ cm}^{-1}$ ) observé sur la transition de plus basse énergie. Cette transition peut alors être considérée comme le principal marqueur du transfert de charge existant de l'atome de ruthénium vers le ligand bipyridine substitué ou phénylpyridine.

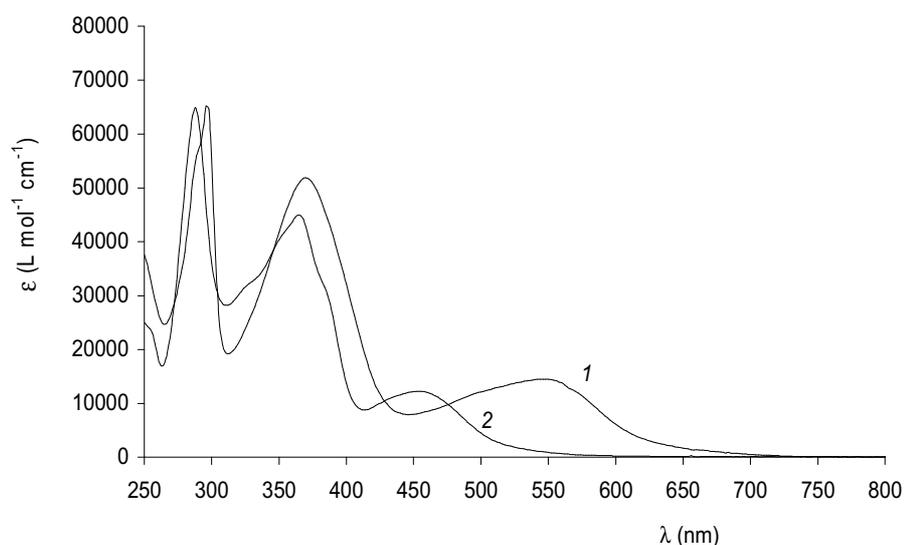


Fig. 5 : Spectres d'absorption UV-visible de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  (1) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  (2) enregistrés dans l'acétonitrile

Pour analyser de manière plus précise la nature des transitions électroniques des complexes de ruthénium, les propriétés solvatochromiques de ces molécules ont été étudiées. Les solvants de cette étude ont été choisis sans tenir compte de leur caractère protique ou aprotique. Le solvatochromisme représente une sonde de la variation du moment dipolaire

lors de l'excitation électronique et donc des capacités de transfert de charge. En effet, suivant la polarité des solvants, l'état fondamental ( $g$ ) et l'état excité ( $e$ ) des molécules ne présentant pas le même moment dipolaire vont être plus ou moins stabilisés, il en résulte une variation de l'énergie de la transition  $g \rightarrow e$  (Fig. 6). Ce phénomène est d'autant plus marqué que la variation de moment dipolaire (transfert de charge) est importante entre  $g$  et  $e$ . Les maxima d'absorption enregistrés dans des solvants de différentes polarités sont donnés dans le tableau 6 et présentés en figure 7, où les énergies des transitions sont tracées en fonction des constantes de polarité des solvants de Reichardt  $E_T^N$ .<sup>(45)</sup> Une première comparaison est conduite sur les deux transitions du complexe C, N - cyclométallé, situées à 370 et 546 nm. Elle montre que la transition de plus basse énergie présente le plus fort déplacement solvatochromique (pente égale à 499 dans la figure 7B, contre 414 dans la figure 7A). Ceci est en accord avec la prévision d'un effet de transfert de charge intense associé avec la transition de plus basse énergie dans ce complexe de ruthénium. Nous avons ensuite comparé les transitions de plus basse énergie pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  (Fig. 6B) et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  (Fig. 7C). Une pente réduite égale à 369 représentée en figure 7C montre clairement que le déplacement solvatochromique est limité dans  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  ce qui implique que ses capacités de transfert de charge le sont aussi. Ces données expérimentales confirment l'intuition initiale que les dérivés C, N - cyclométallés sont de meilleurs candidats que les dérivés bipyridines pour la conception de molécules possédant de forts transferts de charge métal  $\rightarrow$  ligand.

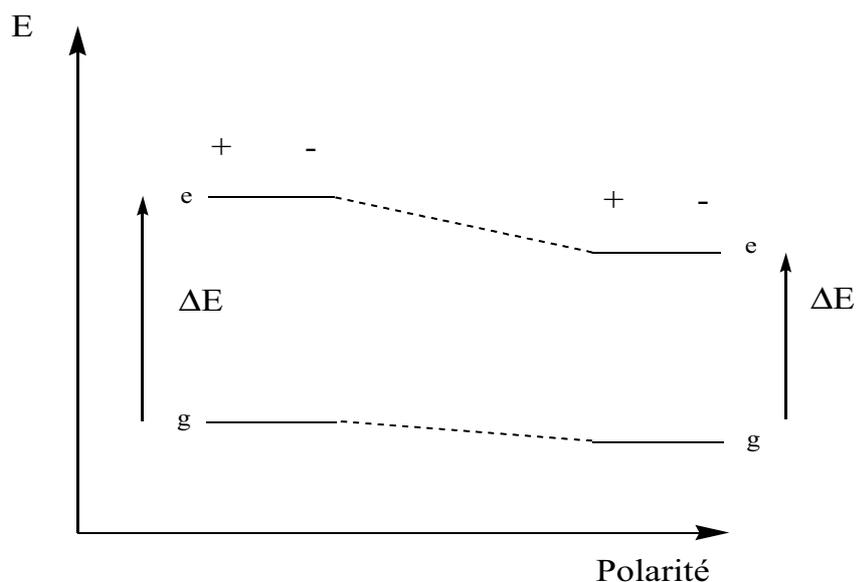


Fig. 6 : Niveaux d'énergie de l'état fondamental (g) et de l'état excité (e) en fonction de la polarité du solvant dans le cas où l'état excité présente un caractère zwitterionique marqué

Tableau 6 : Maxima d'absorption ( $\lambda_{\max}$  en nm) des transitions de plus basses énergies pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$ , dans des solvants de différente polarité ( $E_T^N$  : constante de Reichardt)

	Solvant	$E_T^N$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$		
1	$\text{CHCl}_3$	0,259	372,5	555,5	365,5	456,5
2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0,321	371,5	553,5	362	456
3	MeCN	0,472	372	550	365	454
4	2-PrOH	0,552	370	548,5	362,5	453
5	1-PrOH	0,617	370,5	550	362	453,5
6	EtOH	0,654	370,5	549	362	453,5
7	MeOH	0,765	369	547	361,5	453

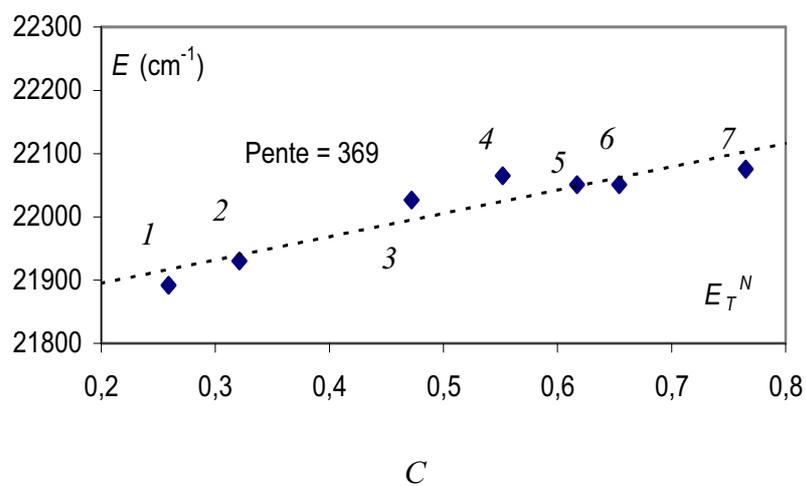
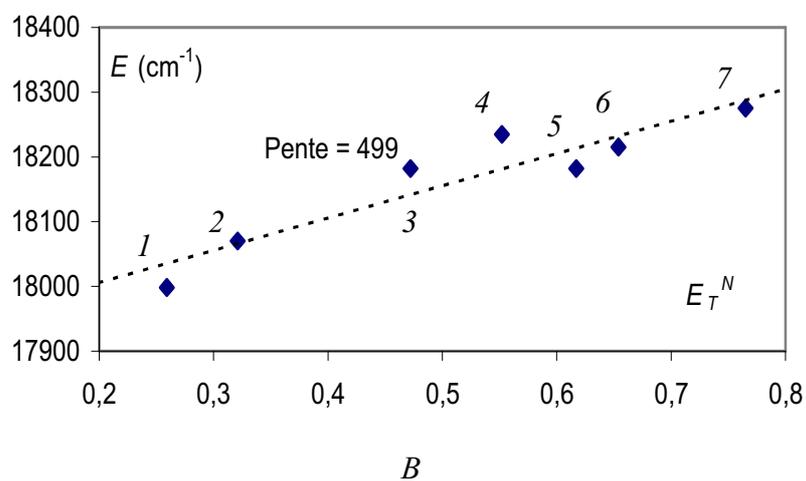
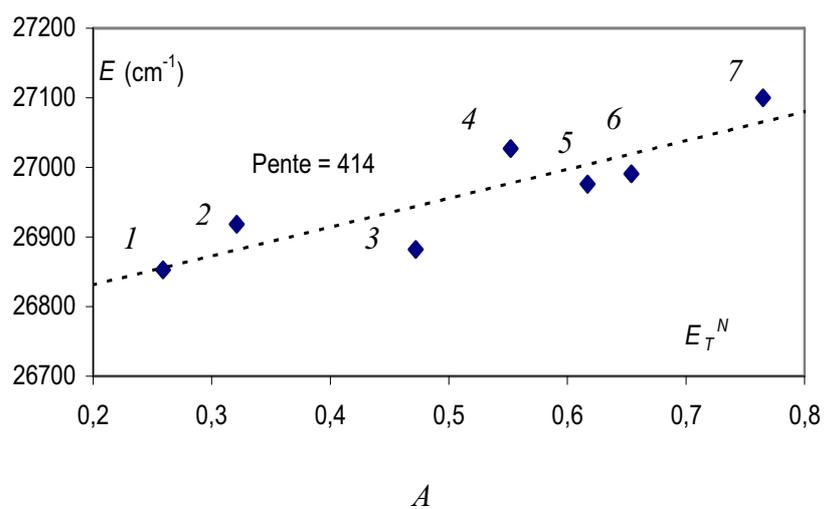


Fig. 7 : Maxima d'absorption en fonction de la polarité des solvants (paramètre de Reichardt  $E_T^N$ ) pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  (bande à 370 nm (A) et à 546 nm (B)) et pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  (bande à 454 nm (C)).

Un support théorique est fourni par les spectres électroniques calculés. Les fonctionnelles les plus appropriées (LB94, SOAP, GRAC) pour le calcul TD-DFT de spectres électroniques ne sont pas disponibles dans notre version de Gaussian. Sur la base des structures optimisées par DFT, nous avons donc calculé les spectres par ZINDO. Les données sont présentées dans le tableau 7 et comparées aux valeurs expérimentales. Pour les deux complexes, les valeurs calculées présentent un important déplacement vers le bleu par rapport aux valeurs expérimentales. Toutefois, cela semble être une tendance générale fréquemment observée dans les spectres calculés des chromophores inorganiques.<sup>(46, 47)</sup> L'amplitude de cette différence entre calcul et expérience est particulièrement prononcée dans le cas de la transition de plus basse énergie de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  ce qui peut provenir en partie du fait qu'elle correspond à un transfert de charge intense métal-phényle. En effet, la distance ruthénium-ligand est surestimée dans le calcul DFT (Tableau 5) ce qui réduit le recouvrement entre les orbitales et donc augmente l'énergie de la transition. A l'exception de ces différences d'énergie, l'expérience et le calcul sont en accord sur deux points importants :

- Les deux complexes présentent une transition très intense à haute énergie et une moins intense située à plus basse énergie ;
- Les transitions à haute énergie sont situées à peu près à la même valeur dans les deux dérivés, la transition de plus basse énergie est considérablement déplacé vers le rouge dans le cas du composé C, N - cyclométallé.

Tableau 7 : Spectres expérimentaux (enregistrés dans l'acétonitrile) et calculés par ZINDO pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$ .

Composés	Spectres UV-visible		Données ZINDO		Attribution
	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$f$	
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$	546	14500	412	0,43	1 → 7
	370	51900	344	0,72	1 → 11
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$	454	12300	397	0,42	1 → 2
	364	44900	358	0,87	1 → 10

Pour avoir une meilleure compréhension de l'origine des transferts de charge dans les deux complexes, nous avons regardé la composition des transitions de plus basse énergie. Dans le cas de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)$ , trois excitations contribuent majoritairement à la transition  $1 \rightarrow 2$  (tableau 8) avec 47% ( $0,529^2 + 0,434^2$ ) de la densité électronique de l'état fondamental situé sur l'orbitale 117 (HO). Toutefois, cette orbitale est principalement localisée sur le ligand  $\text{L}^2$  ce qui entraîne un transfert de charge intra ligand. La contribution du métal à  $1 \rightarrow 2$  est faible et provient de l'orbitale 114 (densité électronique à 70 % sur le ruthénium). La transition  $1 \rightarrow 7$  du complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6^-)$  se compose elle aussi de trois excitations qui conduisent de la même manière à 47 % ( $0,529^2 + 0,436^2$ ) de la densité électronique de l'état fondamental situé sur l'orbitale 117 (HO). Néanmoins une différence importante avec le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)$  se trouve au niveau de la répartition de la densité électronique dans cette orbitale. En effet elle est située à 61,5 % sur le ligand  $\text{L}^1$  et à 31,8 % sur le ruthénium. L'orbitale 115, avec 70 % de la densité localisée sur le ruthénium, fournit une contribution supplémentaire. Au vu de ces différences, on constate une exaltation du caractère donneur du ruthénium dans le complexe  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6^-)$ . Le transfert de charge global associé à la transition  $1 \rightarrow 7$  est montré en figure 8. Ceci indique clairement que le fragment ruthénium-phényle est impliqué de manière importante comme donneur dans le chromophore.

Tableau 8 : Composition des transitions de plus basse énergie pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6^-)$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)$ . L'orbitale 117 (118) est la HO (BV) dans les deux composés

	Attribution	Composition	% de la densité électronique sur Ru(II) dans les orbitales
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6^-)$	$1 \rightarrow 7$	$0,529 \chi_{117 \rightarrow 123}$ $- 0,436 \chi_{117 \rightarrow 120}$ $+ 0,371 \chi_{115 \rightarrow 119}$	119(6,1%);120(0,3%);123(0,9%);115(70,0%);117(31,8%)
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6^-)_2$	$1 \rightarrow 2$	$0,529 \chi_{117 \rightarrow 118}$ $- 0,454 \chi_{114 \rightarrow 118}$ $- 0,434 \chi_{117 \rightarrow 119}$	118(0,2%);119(4,2%);114(70,0%);117(1,6%)

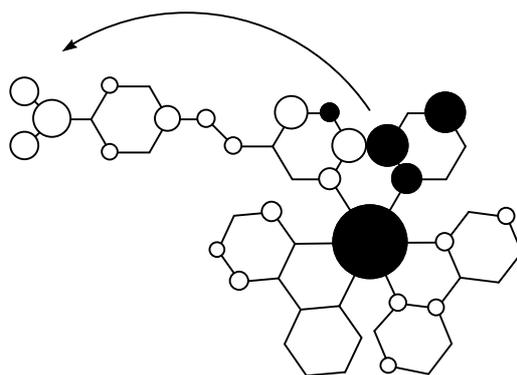


Fig. 8 : Transfert de charge associé à la transition de plus basse énergie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$ .  
 Les contributions blanches (noires) indiquent une augmentation (diminution) de la densité électronique au cours de la transition

## II A-6 Etudes électrochimiques

Une preuve expérimentale supplémentaire révélant l'augmentation de la densité électronique autour du centre métallique est fournie par les études électrochimiques. Les données sont résumées dans le tableau 9 pour le couple redox  $[\text{Ru}^{\text{II}}]/[\text{Ru}^{\text{III}}]$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$ . Le voltamogramme de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  est présenté en figure 9. Des vagues monoélectroniques réversibles ( $\Delta E \sim 60 \text{ mV}$  ;  $I_{\text{ox}}/I_{\text{red}} \sim 1$ ) sont observées dans les deux cas, ce qui conduit à des valeurs de  $E^{1/2}$  respectivement égales à 0,49 et 1,30 V par rapport à l'électrode au calomel saturé pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$ . L'effet de la C, N - cycloméallation sur la stabilité de l'état  $\text{Ru}^{\text{III}}$  est illustré par un déplacement cathodique d'environ 810 mV. Ce comportement démontre le fort caractère  $\sigma$ -donneur du ligand  $\text{L}^1$ , et l'exaltation de l'effet donneur après remplacement d'un azote par un carbone, dans la sphère de coordination. <sup>(19, 20)</sup> Des essais d'électrolyse à 0,76 V pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et 1,35 V pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  ont été effectués. On observe alors la décomposition des deux complexes. En conséquence, il n'a pas été possible de comparer leurs capacités de commutations ONL.

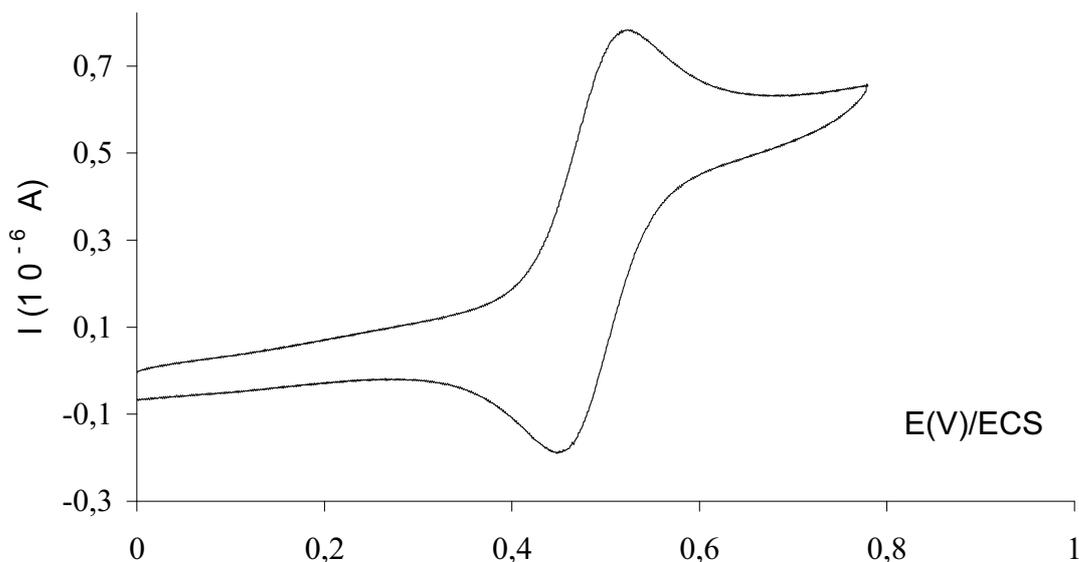


Fig. 9 : Voltamogramme cyclique de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$ . Conditions:  $\text{CH}_3\text{CN}$ , (0,1 M  $\text{nBu}_4\text{NPF}_6$ ), vitesse de balayage égale à  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , température ambiante.

Tableau 9 : Données électrochimiques (potentiels redox en V/ECS) pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6)^-$ .

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+ / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^{2+}$	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{3+}$
$E_{\text{red}}$	1,335	0,450
$E_{\text{ox}}$	1,165	0,525
$\Delta E$	0,070	0,075

## II A-7 Propriétés optiques non linéaires

Les mesures des propriétés ONL ont été effectuées par diffusion Hyper Rayleigh (HRS). Dans cette technique, le signal recueilli à la fréquence double peut provenir de deux effets, le doublement de fréquence et la fluorescence multiphoton. L'absence de fluorescence multiphoton a été vérifiée en effectuant les mesures pour plusieurs fréquences de modulation (Cf. Annexe I).<sup>(48)</sup> En effet, la fluorescence ayant un temps de vie contrairement au doublement de fréquence, dans le cas des hautes fréquences si un tel phénomène est présent on observe une démodulation (réduction de l'amplitude) du signal.<sup>(49)</sup> Comme montré en

figure 10, dans le cas de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+[\text{PF}_6]^-$ , une telle démodulation n'est pas observée, ce qui implique que le signal HRS ne comprend aucune contribution de fluorescence multiphoton.<sup>(50)</sup>

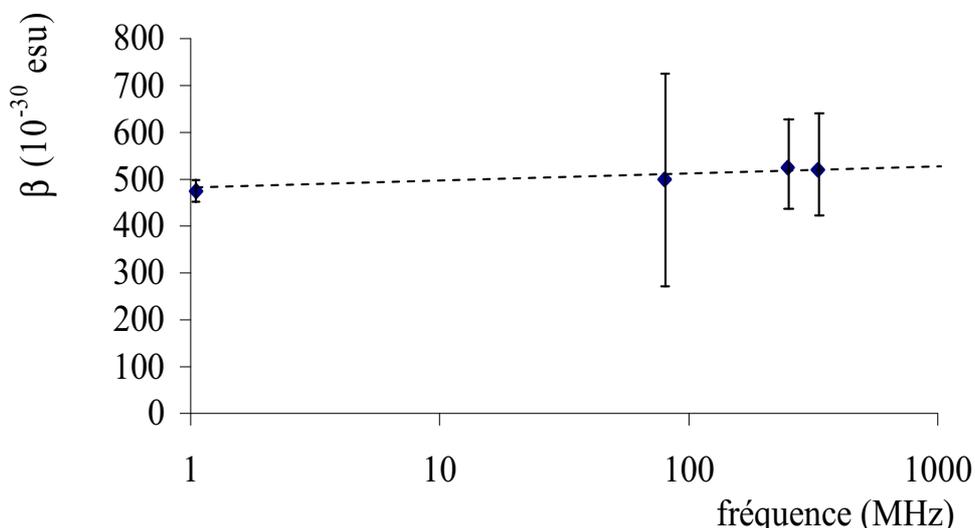


Fig. 10 : Valeurs de  $\beta$  expérimentales en fonction de la fréquence de modulation pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+[\text{PF}_6]^-$

Les données HRS sont présentées dans le tableau 10 pour les deux dérivés. Dans le cas de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6)_2$ , le signal recueilli se trouve dans la limite de détection de l'équipement HRS utilisé. L'hyperpolarisabilité n'a donc pas pu être déterminée avec précision et les données présentées sont les limites supérieures de  $\beta$ . De plus, comme la seconde harmonique (400 nm) est proche de la bande de transfert de charge située respectivement à 546 et 454 nm pour  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+[\text{PF}_6]^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6)_2$ , les valeurs expérimentales de  $\beta$  sont obligatoirement surestimées par le phénomène de résonance. Le paramètre à prendre en compte est alors l'hyperpolarisabilité statique c'est-à-dire  $\beta_0$  (Cf. Partie I). Les données montrent une augmentation significative de la réponse ONL dans le dérivé C, N - cyclométallé avec  $\beta_0$  égal à  $230 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^{-5} \cdot \text{esu}^{-1}$ , soit une hyperpolarisabilité statique multipliée par 5,8 par rapport à celle de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}(\text{PF}_6)_2$

Tableau 10 : Hyperpolarisabilités expérimentales (en  $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ) pour les complexes de ruthénium, mesurées en utilisant la technique de diffusion hyper Rayleigh à 800 nm

composés	$\beta$	$\beta_0$
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$	500	230 ( $\pm 50$ )
$[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$	<200	<40

## **II A-8 Conclusion**

Dans cette partie, les calculs DFT et ZINDO ont été utilisés pour définir une cible synthétique permettant d'étudier l'hyperpolarisabilité d'un complexe de ruthénium possédant le fragment « Ru-C » riche en électron. Le choix s'est porté sur la synthèse de complexes de ruthénium avec des ligands bipyridine ou phénylpyridine substitués en position méta au lieu de para, position que l'intuition chimique aurait suggérée. Ceci montre l'intérêt des calculs dans le processus de sélection des molécules pour l'ONL. Les complexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$  et  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$  synthétisés ont alors permis de montrer que l'utilisation d'un ligand phénylpyridine substitué au lieu d'un ligand bipyridine plus usuel permet une multiplication par 5,8 de l'hyperpolarisabilité statique. La deuxième partie prévue de l'étude qui consistait en la détermination de leurs capacités de commutation ONL par oxydo-réduction n'a pas pu être menée du fait de leur décomposition après oxydation.



## Partie II B

Effet de la protonation sur les propriétés  
ONL d'une série de complexes de nickel



## II-B 1 Introduction

Les complexes de type base de Schiff ont été largement étudiés en ONL ces dernières années. <sup>(4, 51)</sup> Précédemment, des études sur des complexes de nickel symétriques bis(salicylaldiminato) ont été menées. <sup>(47)</sup> Leurs structures cristallographiques sont généralement centrosymétriques ce qui induit une réponse ONL nulle à l'état solide. Nous avons envisagé la synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{L}')^+]$  (Fig. 1), dans lesquels le ligand tridentate L laisse un site de coordination libre susceptible d'être occupé par un ligand monodentate chiral L', pour obtenir des cristaux noncentrosymétriques ce qui aurait permis des mesures d'efficacité ONL par la méthode de Kurtz-Perry. <sup>(52)</sup>

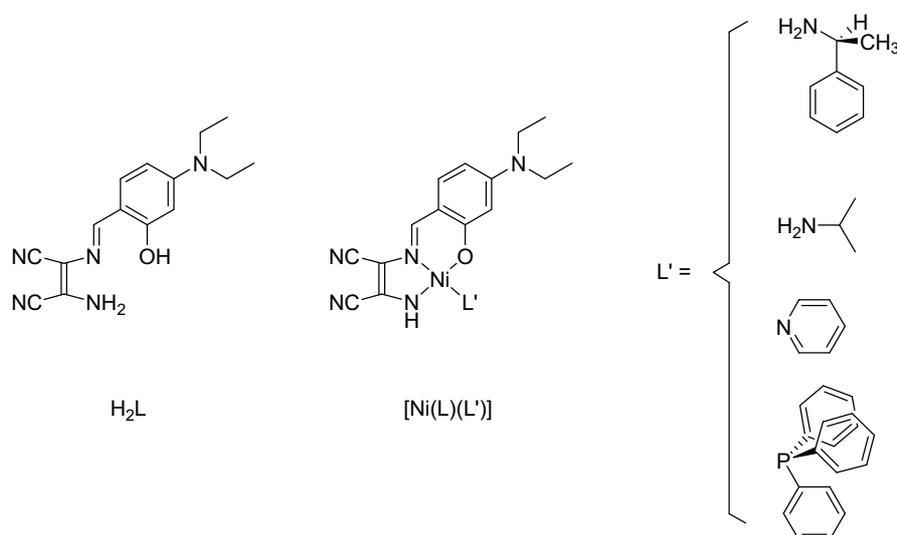


Fig. 1 : Complexes de nickel(II) synthétisés

De façon surprenante, la complexation du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  conduit non seulement à la déprotonation de la fonction phénol mais aussi à celle de la fonction amine primaire pour former le complexe neutre  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{L}')]$ . Ce complexe contient le fragment  $\text{Ni-NH}^-$  rarement observé dans la littérature. Celui-ci devrait en principe être facilement protonable. Les études de commutation des propriétés ONL par protonation ayant donné des résultats prometteurs, <sup>(10, 11)</sup> il nous a alors semblé intéressant d'étudier l'effet de la protonation sur les propriétés ONL de ces complexes. Dans ce type d'études, la commutation est basée sur la modification de l'amplitude de l'hyperpolarisabilité. Nous présentons ici la possibilité de commuter par protonation les propriétés ONL non pas par modification de l'amplitude de  $\beta$  mais par

rotation de celui-ci. Nous avons synthétisé une série de complexes Ni(L)(L') (Fig. 1) que nous avons caractérisée par RMN, rayons X et spectroscopie UV-visible. Nous avons alors étudié les propriétés ONL de [Ni(L)(L')] et de [Ni(HL)(L')]⁺ puis nous avons déterminé à l'aide de calculs ZINDO l'effet de la protonation en terme de commutation.

## **II-B 2 Synthèses et caractérisations**

Les molécules étudiées sont représentées en figure 1. H<sub>2</sub>L est obtenu par un simple mélange de 4-(diéthylamino)salicylaldéhyde et du diaminomalonitrile dans de l'alcool en proportion 1/1 avec une goutte d'acide sulfurique comme catalyseur qui induit une précipitation rapide du ligand (Rdt = 93 %). La synthèse de base de Schiff à partir du diaminomalonitrile qui est faiblement réactif en présence d'acide a déjà été décrite précédemment.<sup>(47, 53)</sup> La RMN (<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C) et l'analyse élémentaire confirment que la composition est celle d'une monoimine. La spectroscopie infrarouge apporte une preuve supplémentaire avec deux modes d'élongation des liaisons CN à 2232 cm<sup>-1</sup> et 2206 cm<sup>-1</sup>, ce qui est à comparer avec la bande simple qui est observé à 2210 cm<sup>-1</sup> dans le cas du complexe formé à partir du ligand diimine symétrique.<sup>(47)</sup>

La synthèse des complexes de Ni(L)(L') requiert l'emploi d'une quantité stoechiométrique d'amine coordinante ou de phosphine. Aucune réaction n'a été observée en chauffant H<sub>2</sub>L et Ni(OAc)<sub>2</sub>, 4 H<sub>2</sub>O en présence d'un excès de triéthylamine, tandis que NiCl<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O et une amine primaire en quantité stoechiométrique conduisent au complexe désiré avec la double déprotonation de H<sub>2</sub>L (Rdt = 50-95 %). La déprotonation de la fonction amine primaire est mise en évidence par spectroscopie infrarouge avec la présence d'un signal dans la zone 3350-3300 cm<sup>-1</sup> qui est attribué à la vibration d'élongation NH de la fonction R-NH, notamment dans le composé [Ni(L)(py)] dans lequel aucune autre bande NH ne peut interférer. Une preuve supplémentaire est fournie par le spectre RMN du proton qui présente un signal localisé à 6 ppm dans chaque complexe (intensité = 1H).

La déprotonation d'une fonction amine primaire d'un ligand tridentate sous des conditions expérimentales douces est assez surprenante et n'a pas été observée précédemment lors de la complexation d'autres ligands tridentates possédant une telle fonction.<sup>(54, 55)</sup> Ce comportement souligne le rôle des substituants nitriles. Il a été montré, à partir de plusieurs

essais et changements dans les conditions expérimentales, que ces deux déprotonations sont nécessaires à la complexation.

## **II-B 3 Etudes structurales**

### **3 a) Résolutions structurales**

Les données cristallines pour  $H_2L$  et  $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$  ont été collectées sur un diffractomètre Enraf-Nonius CAD4 à radiation  $Mo\ K\alpha$  rendu monochromatique par du graphite ( $\lambda = 0,71073\ \text{\AA}$ ). Les paramètres finaux de maille ont été obtenus par la méthode d'affinement des moindres carrés sur un jeu de 25 réflexions dans toutes les structures cristallines. Les données pour  $[Ni(L)(iPrNH_2)]$  ont été collectées sur un système de diffraction Stoe imaging plate (IPDS) équipé avec un système de refroidissement Oxford Cryosystems, et utilisant une radiation  $Mo\ K\alpha$  rendue monochromatique par du graphite ( $\lambda = 0,71073\ \text{\AA}$ ). Les trois structures cristallines ont été résolues par des méthodes directes en utilisant SHELXS-97<sup>(56)</sup> et affinées par une procédure de moindres carrés sur  $F_o^2$  en utilisant SHELXS-97.<sup>(57)</sup> Dans  $H_2L$ , les atomes N(3), C(8), C(9), C(10) et C(11) du substituant diéthylamino présentent un désordre. Leurs facteurs d'occupation ont d'abord été affinés puis fixés à 55/45. Les facteurs de diffusion proviennent des Tables Internationales de Cristallographie.<sup>(58)</sup> La configuration absolue de  $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$  a été déterminée avec le paramètre de Flack<sup>(59)</sup> en utilisant 2081 paires de Friedel. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Données cristallographiques pour H<sub>2</sub>L, [Ni(L)(MePhCHNH<sub>2</sub>)] et [Ni(L)(iPrNH<sub>2</sub>)]

	H <sub>2</sub> L	[Ni(L)(MePhCHNH <sub>2</sub> )]	[Ni(L)(iPrNH <sub>2</sub> )]
<b>Données cristallographiques</b>			
Formule chimique	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O	C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> NiO	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> NiO
Masse moléculaire	283,34	461,21	399,14
Taille (mm)	0,5×0,2×0,1	0,5×0,15×0,1	0,5×0,5×0,4
Système	monoclinique	orthorhombique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> /n
<i>a</i> (Å)	21,080(2)	13,9124(13)	10,5988(11)
<i>b</i> (Å)	7,2369(9)	25,076(2)	14,1297(12)
<i>c</i> (Å)	9,9220(11)	6,4440(9)	13,0200(14)
<i>β</i> (°)	91,695(9)		100,790(13)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1513,0(3)	2248,1(4)	1915,4(3)
$\rho_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1,244	1,363	1,384
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,083	0,890	1,032
<b>Conditions d'enregistrement</b>			
T (K)	293	293	180
Radiation (MoK $\alpha$ ) (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Mode de scan	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\phi$
Gamme de scan			0< $\phi$ <250,5°
Gamme sur 2 $\theta$ (°)	2,95 – 54	2,95 – 54	2,15 – 26,04
Nbre de réflexions			
mesurées	3482	5692	18357
uniques	3303	4898	3710
utilisées [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	1139	3669	3375
<b>Affinement</b>			
Affinement sur	Fo <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>	Fo <sup>2</sup>
Nbre de variables	235	283	235
Atomes d'H	calculés	calculés	calculés
<i>R</i> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] <sup>1</sup>	0,0320	0,0276	0,0276
w <i>R</i> <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,0701	0,0541	0,0539
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,109	0,211	0,259
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0,116	-0,156	-0,324
Paramètre de Flack		-0,012(11)	

$$^1 R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

$$^2 wR_2 = \left\{ \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (w(F_o^2))^2} \right\}^{1/2}$$

### 3 b) Discussion

La structure cristallographique de H<sub>2</sub>L est présentée en figure 2. La molécule cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique P2<sub>1</sub>/n, avec une seule entité H<sub>2</sub>L présente dans l'unité asymétrique. A l'exception du substituant diéthylamino, la structure moléculaire est plane avec une déviation maximale de 0,086(1) Å pour N(5). L'azote du groupe diéthylamino présente un désordre situé respectivement entre +0,159(7) et -0,472(9) Å du plan moyen pour N(3) et N(3'). Cette quasi-planéité sur l'ensemble de la géométrie devrait permettre un transfert de charge entre le substituant diéthylamino et la partie dicyano, entraînant ainsi une réponse ONL importante.

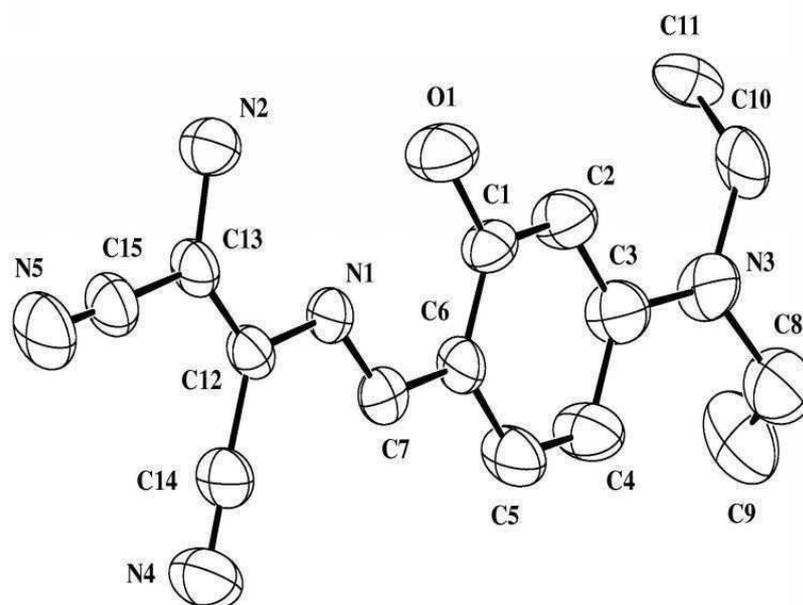


Fig. 2 : Unité asymétrique de H<sub>2</sub>L

[Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique noncentrosymétrique P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> avec une seule entité moléculaire présente dans l'unité asymétrique. La structure moléculaire est montrée en figure 3. A l'exception des deux groupes éthyle, le fragment Ni(L)N(6) est plan avec une déviation maximale de 0,149(2) Å pour N(4). La première sphère de coordination du nickel (II) est décrite dans le tableau 2. La longueur de liaison moyenne métal-ligand de 1,866(2) Å est du même ordre de grandeur que celle du Ni(salen) (1,850(2) Å).<sup>(60)</sup> Le métal est dans un environnement proche du plan-carré et est situé à 0,0015(3) Å du plan moyen formé par O(1), N(1), N(2), N(6).

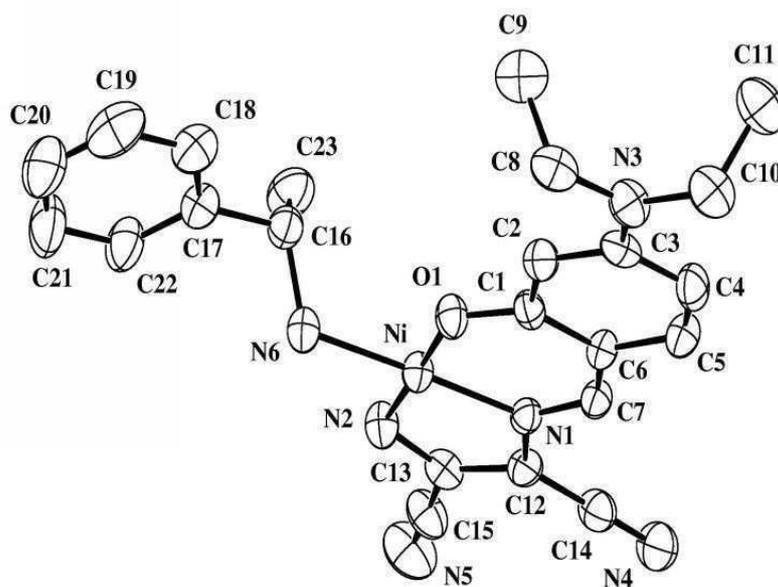


Fig. 3 : Unité asymétrique de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$

$[\text{Ni}(\text{L})(i\text{PrNH}_2)]$  cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique  $\text{P2}_1/\text{n}$  avec une molécule présente dans l'unité asymétrique. La structure moléculaire est présentée en figure 4. La géométrie à l'état solide des deux groupes éthyle est différente de celle observée dans  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$ . La première sphère de coordination du nickel(II) est décrite dans le tableau 2. Comme observé dans  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  la longueur de liaison moyenne métal-ligand est de 1,866 Å. Le métal est dans un environnement plan-carré quasi-parfait et est situé à 0,0041(1) Å du plan moyen formé par O(1), N(1), N(2), N(6). En comparaison avec la situation observée dans  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$ , le fragment Ni(L)N(6) est légèrement courbé avec une déviation maximale par rapport au plan moyen de 0,323(2) Å pour N(5). Néanmoins, cette situation peut résulter de l'empilement cristallin car  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(i\text{PrNH}_2)]$  présentent un comportement assez similaire au niveau spectroscopique.

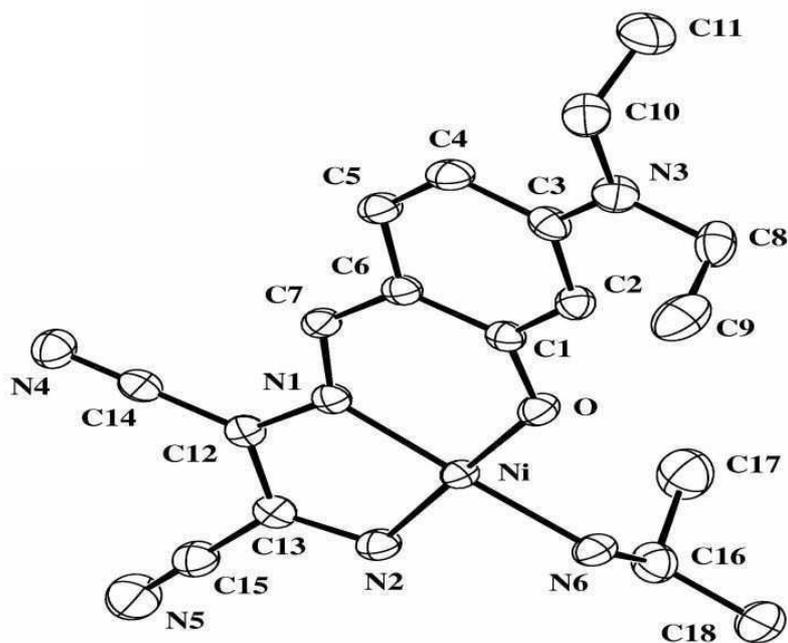


Fig. 4 : Unité asymétrique de  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{iPrNH}_2)]$

Dans les deux complexes de nickel, la complexation de  $\text{H}_2\text{L}$  induit la déprotonation des fonctions phénol et amine. Ainsi le ligand se comporte comme un donneur dianionique à quatre électrons. Les liaisons Ni-N amido (1,835(2) pour  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  et 1,845(1) Å pour  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{iPrNH}_2)]$ ) sont plus courtes que les liaisons Ni-N imines (1,865(2) et 1,866(1) Å) et que les liaisons Ni-N amines (1,935(2) et 1,926(1) Å) résultant de la coordination d'un ligand amine primaire dans la quatrième position du plan équatorial contenant l'atome de nickel.

En vue de l'interprétation de l'origine des propriétés ONL, les géométries en phase gazeuse à 0 K de  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$  ont été calculées par DFT en utilisant Gaussian 98<sup>(61)</sup> avec B3PW91 comme fonctionnelle<sup>(25, 62)</sup> et 6-31G\*\* comme base. Les géométries de départ sont les structures cristallographiques obtenues pour  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$ . La structure cristallographique de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  a été utilisée comme modèle pour la géométrie de départ de  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$ . Une analyse vibrationnelle a été effectuée pour vérifier que la géométrie optimisée est bien un minimum de la surface d'énergie potentielle et pour calculer les énergies de point zéro. Nous avons calculé les spectres optiques ainsi que les propriétés ONL à partir des géométries calculées en phase gazeuse en utilisant l'hamiltonien INDO/1 incorporé dans la version ZINDO<sup>(63)</sup> de la suite de logiciels MSI. L'approximation de l'interaction de configuration monoexcitée a été

utilisée pour décrire les états excités. Les 100 transitions de plus basse énergie ont été calculées à partir des 10 orbitales occupées les plus hautes en énergie et des 10 orbitales vacantes les plus basses en énergie.

Les géométries calculées sont en bon accord avec les données cristallographiques. En particulier, les molécules présentent des structures planes pour la partie salicylèneaminato éthylène ( $L^{2-}$ ), ce qui en principe doit permettre une délocalisation à longue distance et ainsi une réponse ONL conséquente. La géométrie calculée pour  $H_2L$  est très proche de celle obtenue par rayons X. La plus grande différence est observée sur la longueur de liaison C(12)-C(13), avec une valeur calculée de 1,380 Å pour une valeur expérimentale de 1,348(2) Å. L'accord est aussi satisfaisant pour  $[Ni(L)MePhCHNH_2]$ . Les sphères de coordination calculées et expérimentales de l'atome de nickel sont comparées dans le tableau 2 et sont très proches, avec une légère tendance au raccourcissement des longueurs de liaison ( $< 0,02$  Å) dans la structure en phase gazeuse.

Tableau 2 : Longueurs de liaison (Å) et angles ( $^\circ$ ) choisis dans  $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$ , et  $[Ni(L)(iPrNH_2)]$

	$[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$		$[Ni(L)(iPrNH_2)]$
	Rayons X	DFT	Rayons X
Ni – O(1)	1,8295(15)	1,810	1,8290(10)
Ni – N(1)	1,8647(17)	1,849	1,8664(11)
Ni – N(2)	1,835(2)	1,828	1,8455(12)
Ni – N(6)	1,9349(18)	1,922	1,9259(12)
O(1) – Ni – N(1)	95,88(7)	96,1	95,73(5)
N(1) – Ni – N(2)	85,31(8)	85,5	85,46(5)
N(2) – Ni – N(6)	92,84(8)	94,2	93,06(5)
N(6) – Ni – O(1)	85,98(7)	84,1	85,97(5)
O(1) – Ni – N(2)	178,56(8)	178,3	176,57(5)
N(1) – Ni – N(6)	177,93(8)	179,7	175,83(5)

## II-B 4 Propriétés Optiques

### 4 a) Spectres UV-Visibles

Les spectres expérimentaux de H<sub>2</sub>L et du complexe [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] ont été réalisés dans l'acétone (Fig. 5). Pour le ligand, le spectre est dominé par une transition à 438 nm ( $\epsilon = 45800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), un épaulement est présent aux environs de 420 nm. Le complexe présente des transitions moins intenses à 486 nm ( $27000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 456 nm ( $21800 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) ce qui correspond à un déplacement vers le rouge par rapport aux transitions du ligand.

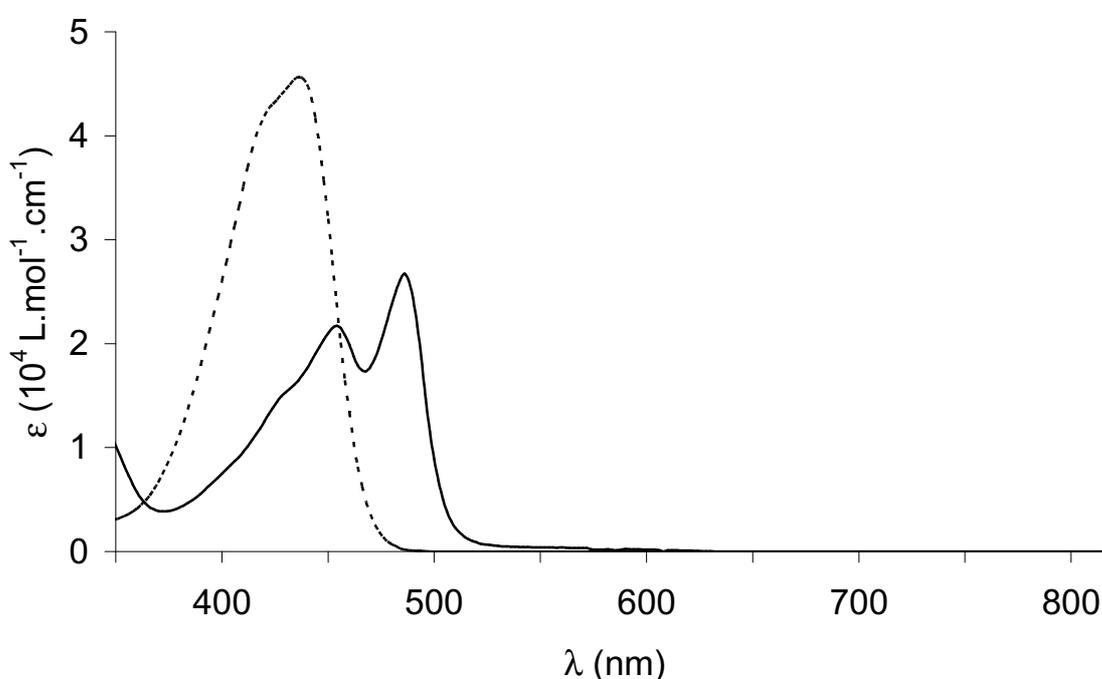


Fig. 5 : Spectres UV-visible de H<sub>2</sub>L (en pointillés) et du complexe [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] (en trait plein) réalisés dans l'acétone

Si l'on compare les valeurs expérimentales à celles calculées à l'aide du logiciel ZINDO (tableau 3), on constate une différence significative sur les maxima d'absorption. Cette tendance à la surestimation des valeurs de l'énergie aux moyens de l'approche ZINDO a précédemment été observée dans des complexes de nickel de type base de Schiff à caractère donneur-accepteur. <sup>(46, 47)</sup> Néanmoins, les valeurs calculées présentent, tout comme les valeurs expérimentales, un déplacement vers le rouge et une diminution de l'intensité quand on passe

de H<sub>2</sub>L à [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>]. Les intensités relatives calculées des bandes (force d'oscillateur  $f$ ) sont aussi comparables à celles des coefficients d'extinction molaire expérimentaux ( $\epsilon$ ) pour le ligand et le complexe. Sur la base de ces observations, on peut considérer que les propriétés électroniques estimées par ZINDO peuvent être utilisées pour l'analyse de la réponse ONL de H<sub>2</sub>L et de [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>].

Tableau 3 : Données spectroscopiques expérimentales en nm ( $\epsilon \times 10^{-5}$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et calculées ( $f$ ) par ZINDO pour H<sub>2</sub>L, [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] et [Ni(HL)(MePhCHNH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

L'orbitale 54 (55) est la HO (BV) pour H<sub>2</sub>L. L'orbitale 82 (83) est la HO (BV) pour [Ni(L)(MePhCHNH<sub>2</sub>)] et pour [Ni(HL)(MePhCHNH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>. ( $f = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon d\nu$ ,  $\nu$  en cm<sup>-1</sup>)

	$\lambda_{\max}$ (nm)		composition des transitions
	exp ( $\epsilon \times 10^{-5}$ )	calc (f)	
H <sub>2</sub> L	438 (0,460)	362 (1,29)	0,965 $\chi_{54 \rightarrow 55}$
	415-425 (ép.)	279 (0,23)	0,905 $\chi_{54 \rightarrow 56}$
[Ni(L)(MePhCHNH <sub>2</sub> )]	486 (0,270)	418 (0,78)	0,966 $\chi_{82 \rightarrow 83}$
	456 (0,218)	302 (0,26)	-0,795 $\chi_{82 \rightarrow 84}$
		296 (0,40)	0,646 $\chi_{82 \rightarrow 83}$ -0,484 $\chi_{82 \rightarrow 84}$
[Ni(HL)(MePhCHNH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>		392 (1,28)	0,923 $\chi_{82 \rightarrow 83}$
		346 (0,13)	0,557 $\chi_{80 \rightarrow 83}$ -0,651 $\chi_{81 \rightarrow 83}$

Les autres complexes de nickel présentent des spectres similaires avec une absorption maximum située à 486 nm et une autre bande moins intense entre 454 et 456 nm (tableau 4). Cette observation est pleinement en accord avec une réponse ONL dominée par les parties « push-pull » salicylèneaminato éthylène, comme prévu au vu de précédents résultats.<sup>(46, 47)</sup> Du fait de ces similitudes, les propriétés ONL seront présentées et discutées uniquement pour H<sub>2</sub>L et [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>].

Tableau 4 : Données spectroscopiques expérimentales pour [Ni(L)(iPrNH<sub>2</sub>)], [Ni(L)(Py)] et [Ni(L)(PPh<sub>3</sub>)]

	[Ni(L)(iPrNH <sub>2</sub> )]	[Ni(L)(Py)]	[Ni(L)(PPh <sub>3</sub> )]
$\lambda_{\max}$ (nm) ( $\epsilon \times 10^{-5}$ )	486 (0,333)	486 (0,344)	486 (0,328)
	454 (0,255)	456 (0,267)	454 (0,266)

#### **4 b) Propriétés ONL**

[Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] cristallise dans le groupe d'espace noncentrosymétrique P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, ce qui conduit à une réponse ONL non nulle à l'état solide. Son efficacité en doublement de fréquence a été mesurée par la technique de poudre de Kurtz-Perry<sup>(52)</sup> à la même longueur d'onde. Les échantillons étaient des poudres non calibrées obtenues par broyage et placées entre deux plaques de verre. Le composé présente une efficacité en doublement de fréquence égale à 1,25 fois celle de l'urée. Les hyperpolarisabilités moléculaires de H<sub>2</sub>L et [Ni(L)(MePhCHNH<sub>2</sub>)] ont été mesurées par la technique EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) à 1907 nm. Les composés ont été dissous dans le dioxane à différentes concentrations (0 à 2 . 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>). Dans la technique EFISH, la réponse ONL est mesurée grâce à l'orientation des chromophores sous l'application d'un champ électrique. Le signal EFISH est donc fonction du moment dipolaire  $\mu$  et de  $\beta_{vec}$ , projection de  $\beta$  suivant la direction du moment dipolaire. Toutefois, les calculs ZINDO révèlent que  $\mu$  et  $\beta_{vec}$  sont quasiment parallèles à 1907 nm avec des angles respectivement de 8 et 10° pour H<sub>2</sub>L et [Ni(L)(MePhCHNH<sub>2</sub>)]. On peut ainsi considérer que  $\beta_{vec}$  et  $\beta$  sont équivalents dans cette étude. Les moments dipolaires ont été mesurés par la méthode classique basée sur la théorie de Guggenheim.<sup>(64)</sup>

Les données ONL expérimentales et calculées sont rapportées dans le tableau 5. En plus d'une tendance à une réduction pour les valeurs calculées par ZINDO comparées aux données EFISH, il apparaît clairement que le complexe de nickel présente une réponse ONL plus faible que celle du ligand, à la fois au niveau théorique et expérimental. Cet effet contraste fortement avec l'observation précédente de l'exaltation de  $\beta$  par complexation au nickel qui a été obtenue dans le cas de complexe de nickel symétrique bis(salicylaldiminato)

contenant les mêmes unités acceptrices nitrile. <sup>(47)</sup> Ceci contraste aussi avec l'observation générale de Di Bella <sup>(65)</sup> que la complexation au métal de ligands salen et salophen symétriques conduit à l'exaltation de  $\beta$  à travers le transfert de charge supplémentaire du métal au ligand. L'analyse ZINDO est appliquée pour comprendre l'origine moléculaire de ce comportement inattendu.

Tableau 5 : Données expérimentales (EFISH) et calculées (ZINDO) ( $\mu$  en D,  $\beta$  en  $10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>) à 1907 nm, pour H<sub>2</sub>L, [Ni(L)(MePhCHNH<sub>2</sub>)] et [Ni(HL)(MePhCHNH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>

	expérimental		calculé			
	$\mu$	$\beta_{vec}$	$\mu$	$\beta$	$\beta_{2L}$	$\beta_{3L}$
H <sub>2</sub> L	8,6	38	12	16,4	23,0	7,6
[Ni(L)(MePhCHNH <sub>2</sub> )]	11	17,5	12	10,5	24,4	25,7
[Ni(HL)(MePhCHNH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>				30,3	39,0	10,2

Dans le cadre de la théorie de perturbations « somme sur tous les états » (SOS),  $\beta$  est relié à tous les états excités de la molécule et peut être exprimé comme la somme de deux contributions, un terme à deux niveaux ( $\beta_{2L}$ ) et un autre à trois niveaux ( $\beta_{3L}$ ) (Cf. Annexe II). <sup>(29)</sup> Dans la plupart des chromophores ONL à fort caractère « push-pull »,  $\beta$  est dominé par  $\beta_{2L}$ . <sup>(51)</sup> C'est le cas dans H<sub>2</sub>L (tableau 5) où  $\beta_{2L}$  est égale à  $23,0 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup> tandis que  $\beta_{3L}$  ne vaut que  $7,6 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>. De plus, le calcul montre que 54 % du terme  $\beta_{2L}$  est imputable à la seule transition calculée à 362 nm. Il est donc normal de penser que la compréhension qualitative de la réponse ONL passe par l'analyse de cette transition. 93 % (0,965<sup>2</sup>) de cette transition sont dus à l'excitation HO  $\rightarrow$  BV (tableau 3). Ces orbitales sont montrées en figure 6. Un transfert de charge est clairement mis en évidence, avec 43,7 % de la densité électronique de la HO située sur la partie diéthylaminophényle (contre 24,6 % dans le cas de la BV) et 75,4 % de la densité électronique de la BV située sur les parties imine et maléonitrile (contre 56,3 % dans le cas de la HO).

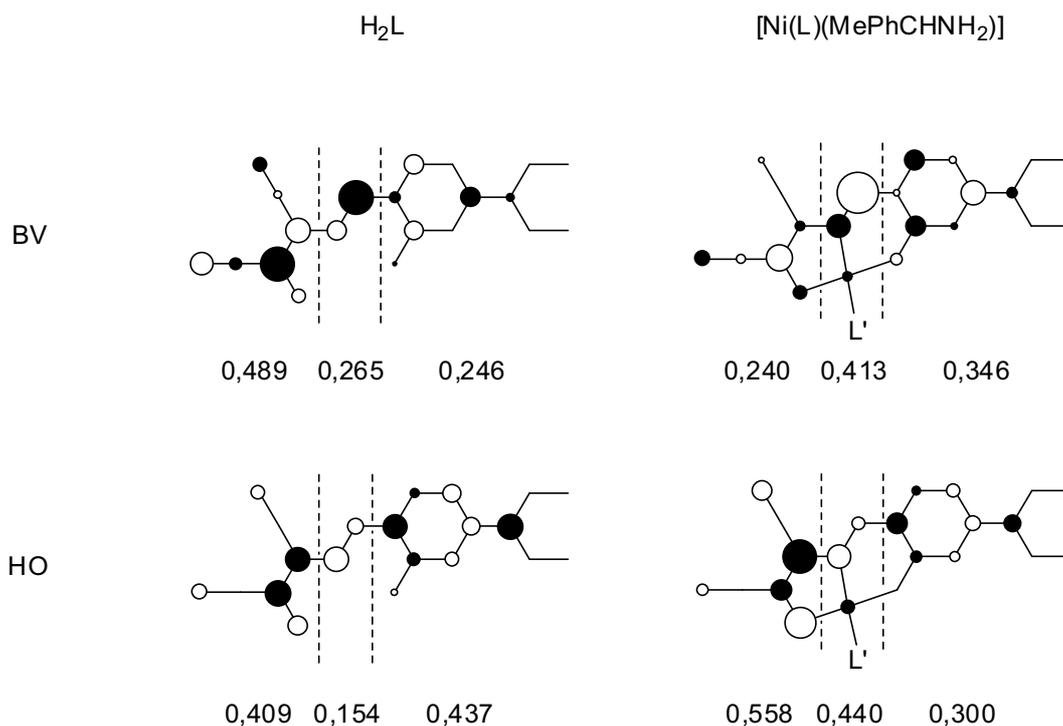


Fig. 6 : Densité électronique des orbitales frontières de H<sub>2</sub>L et [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>]. Les nombres indiquent la part de la densité sur chaque fragment.

En comparaison, la réponse ONL de [Ni(L)MePhCHNH<sub>2</sub>] apparaît être dominée légèrement par le terme  $\beta_{3L}$  (tableau 5). Dans la plupart des chromophores ONL,  $\beta_{3L}$  vaut de 30 à 50% de  $\beta_{2L}$  et est de signe opposé (angle de 180°).<sup>(51, 66-68)</sup> Celui-ci prend en compte la sommation des contributions dans lesquelles l'état fondamental ( $g$ ) et deux états excités ( $n$  et  $n'$ ) sont impliqués en termes de produits des moments dipolaires transitoires  $r_{gn'}r_{mn'}r_{gn}$  (avec  $r_{12} = \langle \psi_1 | r | \psi_2 \rangle$ ) (Cf. Annexe II).<sup>(29, 69)</sup> Comme il n'y a pas d'information directe disponible sur les transitions d'un état excité à un autre état excité ( $n \rightarrow n'$ ), il est difficile de déterminer pourquoi le terme  $\beta_{3L}$  domine la réponse ONL et de connaître sa composition.

On peut tout de même dire que la déprotonation de l'amine primaire de H<sub>2</sub>L conduit à l'apparition d'un fragment -NH<sup>-</sup> fortement donneur. Ceci est mis en évidence par l'examen des orbitales frontières en figure 6. Par rapport à H<sub>2</sub>L, l'apparition de ce donneur augmente la dimensionnalité du système avec deux transferts de charge orientés de manières différentes. Le terme  $\beta_{3L}$  prend de l'importance, tendance que nous avons déjà observée dans d'autres calculs. L'apparition d'un fragment -NH<sup>-</sup> affecte donc à la fois  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$  et donc  $\beta$  dans son ensemble que ce soit au niveau de leurs amplitudes ou de leurs orientations.

Les calculs ZINDO présentent aussi un résultat particulièrement intéressant. Si  $\beta_{3L}$  est dominant pour une fréquence basse du laser, le calcul révèle que  $\beta_{2L}$  finit par s'imposer quand la fréquence augmente. De plus, l'angle entre  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$  est égal à  $155^\circ$  pour un laser opérant à 1907 nm (au lieu de  $180^\circ$  habituellement). En conséquence, l'augmentation relative de  $\beta_{2L}$  conduit à une rotation de l'hyperpolarisabilité globale  $\beta$  ( $\beta = \beta_{2L} + \beta_{3L}$ ). Ce comportement est illustré en figure 7. L'augmentation de  $\beta$  pour les hautes fréquences est un phénomène bien connu. Toutefois, celui-ci laisse habituellement la direction de l'hyperpolarisabilité inchangée. Par exemple, le calcul fait sur  $H_2L$  indique une rotation de  $\beta$  de  $4^\circ$  quand le laser passe de 1907 à 1064 nm. Par comparaison,  $\beta$  subit une rotation d'environ  $45^\circ$  pour  $[Ni(L)MePhCHNH_2]$  entre 1907 à 1064 nm.

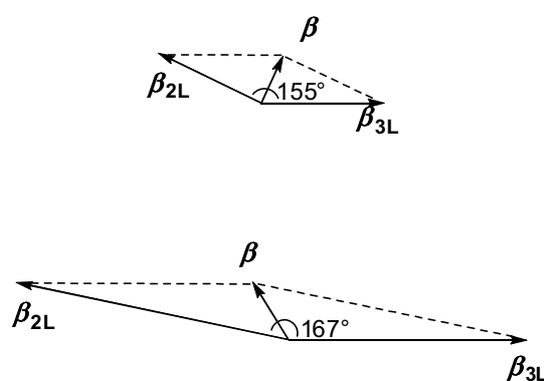


Fig. 7 : L'hyperpolarisabilité  $\beta$  et ses composantes  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$  calculées pour  $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$  à 1907 nm (haut) et 1064 nm (bas).

La compréhension de l'origine de la rotation de  $\beta$  dans le complexe de nickel implique de comprendre les raisons d'avoir:

- un angle différent de  $180^\circ$  entre  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$ .
- une valeur de  $\beta_{2L}$  augmentant plus rapidement que celle de  $\beta_{3L}$  à plus haute fréquence.

Concernant la première remarque, les structures unidimensionnelles strictes possèdent un axe unique de transfert de charge, donc l'angle entre les vecteurs  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$  est égal à  $180^\circ$ . Dans le présent complexe de nickel, à cause du caractère unidimensionnel réduit, résultat de la présence de  $-NH^-$ ,  $\beta_{2L}$  et  $\beta_{3L}$  qui résultent de la contribution de plusieurs transitions ont des orientations qui sont difficiles à estimer précisément. Même si l'angle semble difficilement prédictible, rien ne permet de penser que les deux vecteurs sont strictement opposés (angle  $<180^\circ$ ). En ce qui concerne le rapport  $\beta_{2L}/\beta_{3L}$ , il est normal de penser que les valeurs de  $\beta_{2L}$

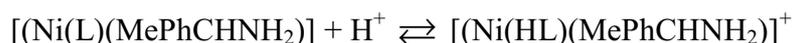
plus grandes sont reliées à un effet de résonance. A notre connaissance, la manière dont l'amplitude de l'effet est transposée à  $\beta_{3L}$  n'a pas été étudiée précisément, probablement à cause de la grande complexité de l'expression de  $\beta_{3L}$ .<sup>(29)</sup>

#### **4 c) Commutation des propriétés ONL**

A l'exception des géométries octupolaires (i.e.  $T_d$ ,  $D_{3h}$  et  $D_{2d}$ ),<sup>(70)</sup>  $\beta$ , le tenseur d'ordre 3, peut être assimilé à sa composante vectorielle dans la plupart des molécules.

Ainsi, le paramètre intéressant à considérer pour la réponse ONL est  $|\beta| \times |E|^2 \times (\cos\theta)^2$ , où  $\theta$  représente l'angle entre le vecteur  $\beta$  et  $E$  (composante champ électrique de la lumière incidente). La possibilité d'une commutation ONL par rotation de  $\beta$  peut ainsi être posée, sur la base de l'idée que le signal de fréquence double, optimisé pour un angle  $\theta = 0^\circ$  (état « on »), peut s'annuler pour  $\theta = 90^\circ$  (état « off »). L'analyse ZINDO suggère que l'orientation de  $\beta$  est fortement dépendante de la longueur d'onde du laser dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{MePhCHNH}_2)]$  et pourrait ainsi devenir perpendiculaire pour une valeur donnée à celle du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  ou de  $[(\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2))]^+$ , qui devrait avoir un comportement ONL proche de celui de  $\text{H}_2\text{L}$ .

La stratégie la plus simple pour réaliser la commutation induite par la rotation de  $\beta$  dans des molécules comme  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{MePhCHNH}_2)]$  est la protonation. Une étude bibliographique sur la base de données cristallographique Cambridge révèle que 41 structures seulement contiennent l'unité  $-\text{NH}-\text{Ni}^{\text{(II)}}$  contre 766 basées sur  $-\text{NH}_2-\text{Ni}^{\text{(II)}}$ . Parmi ces 41 structures, seulement 20 sont construites à partir d'une amine primaire, mais leurs synthèses requièrent l'utilisation d'une base forte.<sup>(71-74)</sup> Cela suggère que la protonation du fragment devrait être facilement réalisable. Ainsi, la protonation possible du complexe de nickel peut être envisagée en accord avec l'équation suivante :



Les affinités protoniques (AP) ont été calculées comme l'opposé de la différence d'enthalpie à 0 K pour l'addition d'un proton à la molécule M ( $\text{M}_{(\text{g})} + \text{H}_{(\text{g})}^+ \rightarrow \text{MH}_{(\text{g})}^+$ ).

L'affinité protonique est donc égale à : <sup>(75)</sup>

$$(AP)_{0K} = E(M) + ZPE(M) - E(MH^+) - ZPE(MH^+)$$

où E représente l'énergie électronique et ZPE représente l'énergie vibrationnelle de point zéro. L'affinité protonique correspondant à la réaction de protonation du complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{MePhCHNH}_2)]$  est comparée en figure 8 avec celles des amines  $\text{H}_2\text{L}$  et  $\text{MePhCHNH}_2$  utilisées pour la synthèse du complexe pour fournir un support théorique sur la basicité de l'unité  $-\text{NH}-\text{Ni}^{(\text{II})}$ . Les résultats indiquent que la protonation de  $-\text{NH}-\text{Ni}^{(\text{II})}$  est plus favorable que celle de  $\text{MePhCHNH}_2$ . Nous allons maintenant discuter les résultats de calculs DFT et ZINDO effectués sur  $[(\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2))^+]$ .

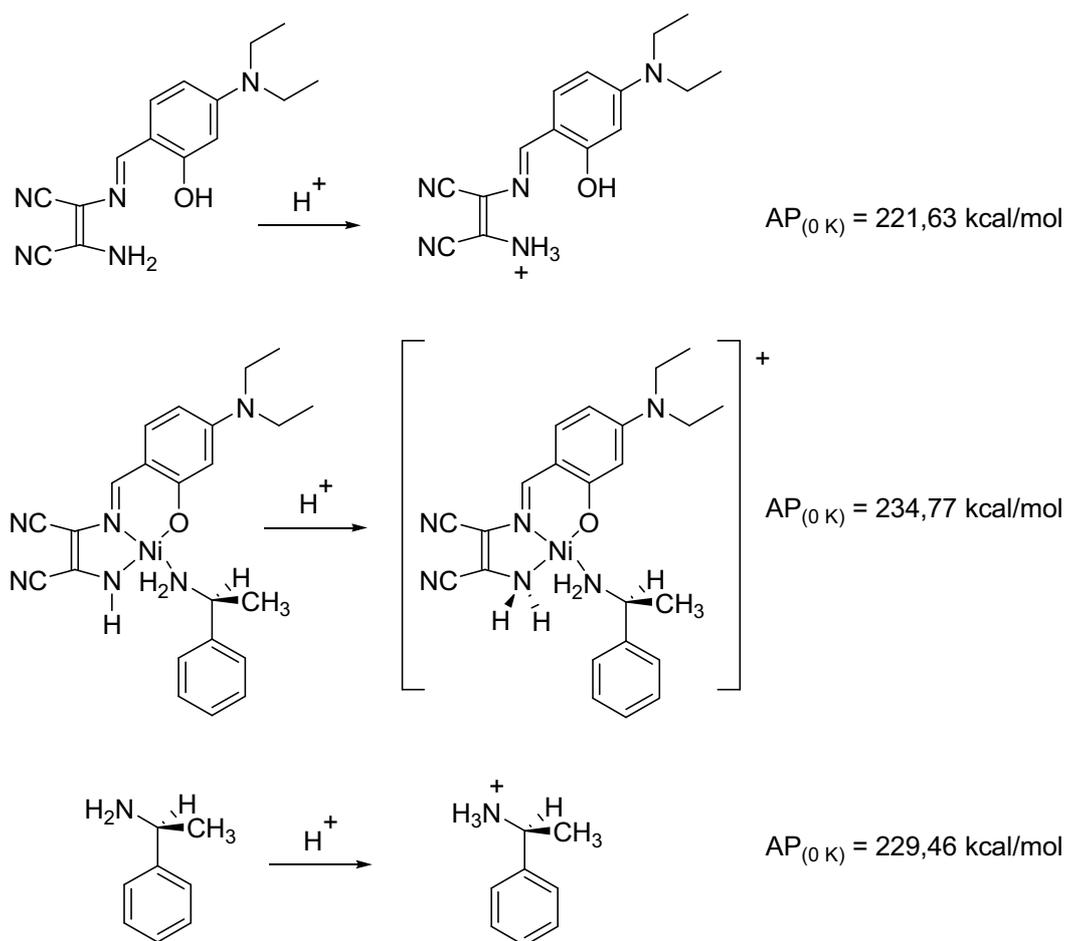


Fig. 8 : Réaction de protonation du complexe  $[(\text{Ni}(\text{L})(\text{MePhCHNH}_2)]$  et des amines parentes avec leurs affinités protoniques  $AP_{(0K)}$ .

La géométrie calculée de  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$  se trouve être très similaire à celle du chromophore parent  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{MePhCHNH}_2)]$ , la modification la plus notable étant l'élongation de la liaison N(2)-C(13) après protonation qui passe de 1,345 à 1,457 Å, ce qui est en accord avec la diminution du caractère donneur observée pour N(2). De plus, le chemin conjugué entre N(3) (diéthylamino) et N(5) (nitrile) est légèrement modifié ( $\pm 0,025$  Å) par un raccourcissement des liaisons simples et une élongation des liaisons doubles. Ces modifications conduisent à la restauration de l'importante délocalisation électronique entre le substituant diéthylamino et la partie maléonitrile. Ainsi les propriétés optiques de  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$  (tableau 3) semblent très proches de celles du ligand  $\text{H}_2\text{L}$  avec une transition intense à transfert de charge localisée à 392 nm ( $f = 1,28$ ) et un petit épaulement à plus haute énergie. Ceci conduit à une exaltation de la valeur de  $\beta$  qui est égale à  $30,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$  (tableau 5). Comme observé pour  $\text{H}_2\text{L}$ , les données ZINDO indiquent que  $\beta_{2L}$  est la composante majoritaire de l'hyperpolarisabilité avec une transition intense basée sur l'excitation  $\text{HO} \rightarrow \text{BV}$  qui est responsable de 44% de l'effet. Ces similitudes sont illustrées par la comparaison de la description de la densité électronique de leurs orbitales frontières en figure 6 et 9. Comme mis en évidence dans  $\text{H}_2\text{L}$ , le caractère donneur-accepteur vient de la densité électronique localisée principalement sur le diéthylaminophényle au niveau de la HO (72,4 %) et sur la partie maléonitrile au niveau de la BV (38,0 %). De par ce caractère unidimensionnel retrouvé,  $\beta$  est seulement faiblement sujet à rotation suivant la longueur d'onde du laser dans  $\text{H}_2\text{L}$  et  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$ , contrairement à la situation qui est observée dans  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$ .

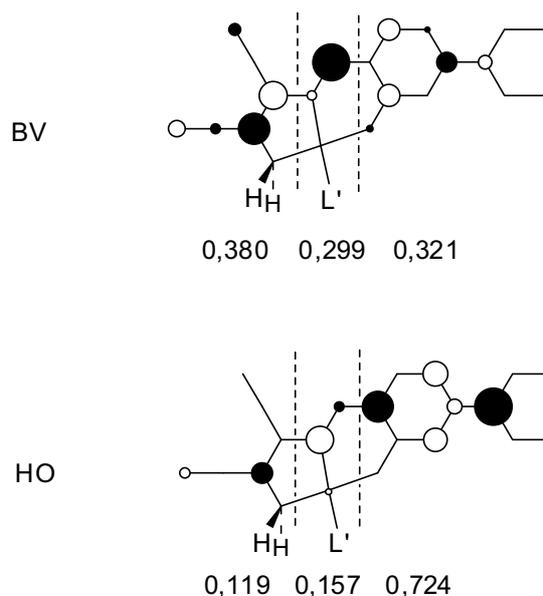


Fig. 9 : Densité électronique des orbitales frontières de  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$ . Les nombres indiquent la part de la densité sur chaque fragment

Nous avons calculé la rotation de  $\beta$  résultant de la protonation de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$ . La valeur de l'angle est égale à  $23,4^\circ$  à une fréquence incidente nulle ( $\lambda \rightarrow \infty$ ) et augmente jusqu'à  $29,7^\circ$  pour  $\lambda = 1,907 \mu\text{m}$ , ce qui représente une faible variation. Elle devient alors fortement dépendante de la longueur d'onde du laser (Fig. 10). Le calcul révèle que la valeur devient strictement égale à  $90^\circ$  pour  $\lambda = 1,022 \mu\text{m}$ . Il est donc a priori possible de commuter les propriétés ONL par rotation de l'hyperpolarisabilité induite par une simple protonation. Cette situation, qui résulte de l'hypothèse d'un tenseur  $\beta$  purement vectoriel, doit être discutée avec précaution.

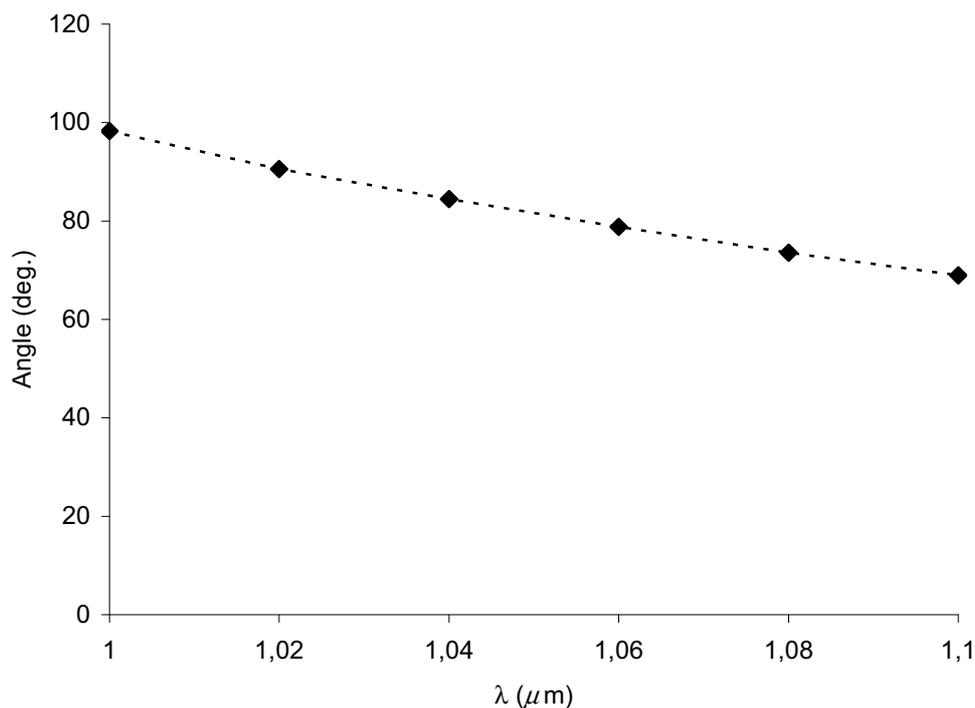


Fig. 10 : Evolution de l'angle entre l'hyperpolarisabilité de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{HL})\text{MePhCHNH}_2]^+$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  du laser.

Plusieurs questions doivent être abordées avant de considérer de tels complexes dans une perspective d'application concrète comme commutateurs moléculaires, la première étant la stabilité de ces espèces dans un milieu acide. Il est à noter qu'il n'a pas été possible d'isoler  $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{MePhCHNH}_2)]^+$  par addition d'acide en solution. En effet, l'effet de l'addition d'acide chlorhydrique à une solution de  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  a été suivi en RMN du proton dans le DMSO- $d_6$  et par spectroscopie UV dans l'acétone. Après l'addition d'un équivalent d'acide, l'apparition des pics caractéristiques de  $\text{MePhCHNH}_2$  libre (1,49 et 4,37 ppm) et de  $\text{H}_2\text{L}$  (7,47 et 8,46 ppm) peut être suivie par RMN. L'abaissement des bandes UV-visible à 486 et 456 nm ainsi que l'apparition de celle à 438 nm confirme la décomplexation progressive du métal. Ainsi,  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  n'est certainement pas le meilleur candidat pour ce type de commutation ONL.

## **II-B 5 Conclusion**

Nous avons montré dans cette partie par des calculs ZINDO qu'il était envisageable de commuter les propriétés ONL par protonation non pas en jouant sur l'amplitude de l'hyperpolarisabilité mais en modifiant son orientation. Les complexes utilisés dans cette étude se sont malheureusement avérés instables sous la forme protonée. Toutefois, des mesures EFISH sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})\text{MePhCHNH}_2]$  en fonction de la fréquence du laser pourraient être effectuées pour avoir une meilleure compréhension de sa réponse ONL. Des calculs additionnels pourraient aussi être utilisés pour vérifier les prédictions ZINDO, par exemple avec la DFT dépendante du temps (TD-DFT).<sup>(76-78)</sup> Cette méthode a, jusqu'à maintenant, montré une précision limitée pour décrire les hyperpolarisabilités moléculaires de systèmes  $\pi$  étendus.<sup>(79-81)</sup> Néanmoins, un article récent a révélé que les valeurs de  $\beta$  de chromophores de type stilbazolium obtenues par TD-DFT peuvent être en très bon accord avec les données expérimentales.<sup>(82)</sup> Ainsi, cette approche sera probablement plus fructueuse dans le futur. Finalement, on peut s'interroger sur le moyen de permettre le transfert de proton et de mesurer l'effet expérimental. Les conducteurs protoniques semblent être des candidats de choix du fait de leurs structures transparentes qui conviennent pleinement pour des applications ONL.<sup>(83)</sup>

## Partie II C

Effet des charges partielles sur les propriétés ONL dans des empilements de dérivés de tétrathiafulvalène



## II C-1 Introduction

Les dérivés de tétrathiafulvalène (TTF) <sup>(18, 84)</sup> sont des donneurs d'électrons bien connus dans le domaine des conducteurs moléculaires. <sup>(12-16)</sup> Le composé (TTF)(TCNQ) (avec TCNQ : tétracyanoquinodiméthane) est notamment le premier conducteur organique à avoir été synthétisé. <sup>(13)</sup> Ces systèmes sont basés sur des empilements de molécules qui permettent le partage de charge et donc l'accès à des degrés d'oxydation fractionnaires ( $0 < \rho < 1$ ). Des transitions intermoléculaires intenses et de basse énergie apparaissent alors. Depuis quelques années, différentes équipes ont synthétisé des dérivés de TTF à caractère « push-pull » pour le doublement de fréquence. <sup>(17, 18)</sup> Il nous a semblé intéressant d'étudier à l'aide de calculs ZINDO l'effet de l'oxydation sur les propriétés ONL d'empilements de dérivés de tétrathiafulvalène fonctionnalisés par un substituant donneur. A l'état neutre, ces empilements doivent avoir des propriétés ONL très faibles. A l'état oxydé ( $\rho = 1$ ), le système présente un caractère « push-pull » et donc a normalement des propriétés plus importantes. La question de la réponse ONL afférente aux charges fractionnaires est alors naturellement posée. Existe-t-il des arguments permettant de penser que l'hyperpolarisabilité suit une progression linéaire en fonction de la charge ou au contraire présente une exaltation pour des charges partielles données (Fig. 1) ? La présence de transitions intenses à transfert de charge intermoléculaire, liée à l'existence des charges fractionnaires, suggère qu'une augmentation de l'hyperpolarisabilité pourrait être observée dans certaines situations. Nous nous sommes alors intéressés à l'effet d'une oxydation partielle ( $0 < \rho < 1$ ) sur les propriétés ONL.

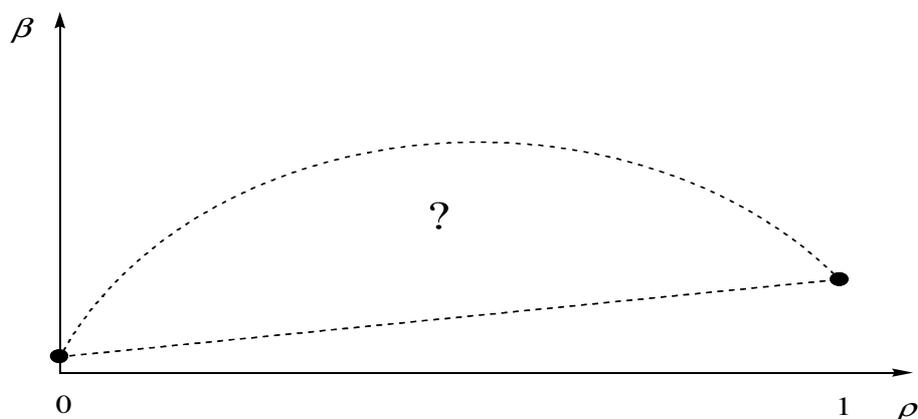


Fig. 1 : Variation de l'hyperpolarisabilité en fonction de la charge

Il n'est pas possible avec les différentes méthodes de calcul disponibles de modéliser avec précision les géométries résultantes d'interactions à travers l'espace. Nous avons donc utilisé la structure cristallographique de (TTF)(TCNQ)<sup>(85)</sup> et effectué les calculs en considérant la molécule TTF-NH<sub>2</sub> (Fig. 2), qui n'a jamais été étudiée. Le substituant amino a été choisi du fait de sa faible taille qui permet de penser qu'il n'engendre pas de modifications significatives dans l'empilement considéré par rapport à la structure de départ. Constatant un effet de commutation important, nous avons alors synthétisé des espèces proches (Fig. 2) de TTF-NH<sub>2</sub> de type TTF-amine pour vérifier la faisabilité de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par un donneur. Nous présentons leurs propriétés optiques en dernière partie.

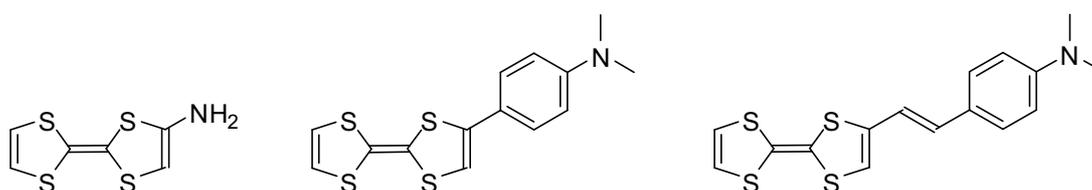


Fig. 2 : Dérivés de tétrathiafulvalène étudiés

## II C-2 Etude ZINDO

Nous avons calculé les spectres optiques ainsi que les propriétés ONL en utilisant l'hamiltonien INDO/1 incorporé dans la version ZINDO<sup>(86)</sup> de la suite de logiciels MSI. L'approximation de l'interaction de configuration monoexcitée a été utilisée pour décrire les états excités. 400 transitions de plus basse énergie ont été calculées à partir des 30 orbitales occupées les plus hautes en énergie et des 30 orbitales vacantes les plus basses et utilisées dans la procédure de calcul de  $\beta$  (SOS).<sup>(29)</sup>

Nous avons construit à partir de la structure de (TTF)(TCNQ)<sup>(85)</sup> des empilements de TTF-NH<sub>2</sub> comprenant de une à huit unités (Fig. 3). Nous avons alors calculé l'hyperpolarisabilité quadratique et les spectres optiques de ces systèmes en faisant varier la charge  $\rho$  de 0 à 1 de telle manière que le système soit globalement toujours à couche fermée. Cette limitation est due au logiciel ZINDO utilisé qui ne permet pas de calculer  $\beta$  pour des molécules à couches ouvertes. Nous avons vérifié en modifiant la distance entre les unités

TTF de 3,619 à 4,019 Å suivant le paramètre de maille  $b$  que les résultats obtenus sont qualitativement indépendants de la distance intermoléculaire.

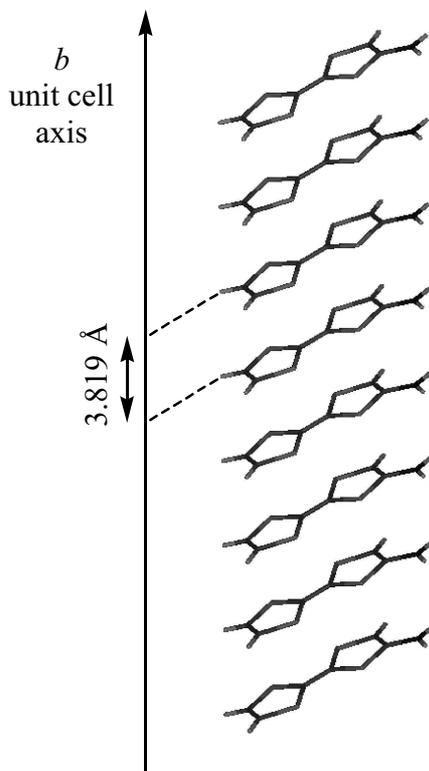


Fig. 3 : Empilements de huit unités TTF-NH<sub>2</sub>

Le fait de modifier la charge d'un chromophore change obligatoirement ses propriétés optiques, notamment l'hyperpolarisabilité quadratique. De ce fait, les phénomènes d'oxydo-réduction ont été utilisés précédemment comme voie de commutation possible des propriétés ONL. <sup>(8, 87-90)</sup> D'autre part la question de l'exaltation de l'hyperpolarisabilité par transfert de charge intermoléculaire a été assez peu étudiée, <sup>(91-93)</sup> ainsi que celle de l'effet des charges partielles sur les propriétés ONL. Pour ce dernier point, le seul exemple que nous connaissons est l'étude par Di Bella d'espèces dimères où les deux unités se partagent une charge 1+. <sup>(94)</sup> Les hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  calculées pour l'empilement de 8 unités TTF-NH<sub>2</sub> sont présentées dans le tableau 1 avec les maxima d'absorption ( $\lambda_{max}$ ).

Tableau 1 : Valeurs d'hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  ( $10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) et de maxima d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) pour des empilements  $[(\text{TTF-NH}_2)_n]$  ( $n = 1, 2, 4$  et  $8$ ) pour différents états d'oxydation ( $\rho$  : charge par unité TTF)

	$\rho$	$\beta_0$	$\lambda_{\text{max}}$
$[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{q+}$	0	7,6	240
	$\frac{1}{4}$	3891,4	1256
	$\frac{1}{2}$	386,5	1302
	$\frac{3}{4}$	553,5	2653
	1	232	658
$[(\text{TTF-NH}_2)_4]^{4+}$	1	82	724
$[(\text{TTF-NH}_2)_2]^{2+}$	1	46	861
TTF-NH <sub>2</sub>	0	0,6	251

### **2 a) Cas où $\rho = 0$ ou 1**

La réponse ONL de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^0$  et de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{8+}$  peut être reliée respectivement à celle d'un seul TTF-NH<sub>2</sub> ou TTF-NH<sub>2</sub><sup>+</sup>. La valeur de  $\beta_0$  pour le système  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^0$  est de  $7,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ , ce qui correspond environ à 8 fois celle calculée pour le seul TTF-NH<sub>2</sub> ( $0,6 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ). Ceci suggère que dans ce cas il n'y a pas d'exaltation de  $\beta_0$  due à des contacts entre TTF. Les maxima d'absorption pour  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^0$  et TTF-NH<sub>2</sub> sont très proches (respectivement 240 et 251 nm) ce qui est en accord avec cette idée. La principale différence entre les deux spectres est la force d'oscillateur qui est égale à 0,39 pour TTF-NH<sub>2</sub> et 2,0 pour  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^0$ . Si on rapporte cette dernière valeur au nombre d'entités, on obtient une valeur de 0,25 ce qui n'est pas très éloignée de la valeur obtenue pour TTF-NH<sub>2</sub>. Dans le cas de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{8+}$ , les données indiquent une valeur de  $232 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ , soit 30 fois celle du système à l'état neutre. Deux effets peuvent être pris en compte pour comprendre cette exaltation :

- un déplacement vers le rouge
- un caractère donneur-accepteur plus prononcé après oxydation du fait du caractère accepteur de TTF<sup>+</sup> contrairement à TTF<sup>0</sup>.

Dans le cadre de la théorie de perturbation somme sur tous les états (SOS), <sup>(29)</sup> l'hyperpolarisabilité peut être exprimée comme la somme de deux termes ( $\beta = \beta_{2L} + \beta_{3L}$ ). Dans le cas présent, le terme  $\beta_{2L}$  est dominant ce qui nous permet de considérer que  $\beta_0 \equiv \beta_{2L}$ . On peut alors appliquer le modèle à deux niveaux <sup>(95, 96)</sup> qui présente  $\beta_0$  comme relié à une l'énergie d'une transition E, sa force d'oscillateur  $f$  et la variation de moment dipolaire associée  $\Delta\mu$  ( $\beta_0 \propto \frac{f\Delta\mu}{E^3}$ ). Dans le cadre de ce modèle, un déplacement du maximum d'absorption de 240 à 658 nm conduit à une exaltation d'un facteur 20.

Si on compare les systèmes  $[(\text{TTF-NH}_2)_2]^{2+}$ ,  $[(\text{TTF-NH}_2)_4]^{4+}$  et  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{8+}$ , on observe une légère diminution du  $\lambda_{max}$  (tableau 1) quand le nombre d'unités dans l'empilement augmente. Toutefois l'hyperpolarisabilité par unité TTF ne semble pas être modifiée de manière significative par la taille du système. Cela suggère que les propriétés ONL de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{8+}$  sont directement reliées à celles de  $\text{TTF-NH}_2^+$ .

On peut donc conclure que dans le cas de degrés d'oxydation entiers ( $\rho = 0$  ou 1) l'hyperpolarisabilité des empilements ne dépend que de la taille de l'empilement ainsi que de la propriété ONL de la brique constitutive. Dans tous les cas, on n'a un phénomène d'hyperpolarisabilité additive.

## **2 b) Cas où $0 < \rho < 1$**

Si nous étudions maintenant la situation où des charges fractionnaires sont présentes sur les TTF, nous constatons un déplacement important des maxima d'absorption vers le rouge, ce qui correspond à l'apparition de transitions à transfert de charge  $\text{TTF}^0\text{-TTF}^+ \rightarrow \text{TTF}^+\text{-TTF}^0$  suivant le modèle représenté en figure 4. Le système  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{2+}$  est particulièrement intéressant du fait de la valeur de son hyperpolarisabilité statique qui est extrêmement élevée ( $3891 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) (tableau 1).

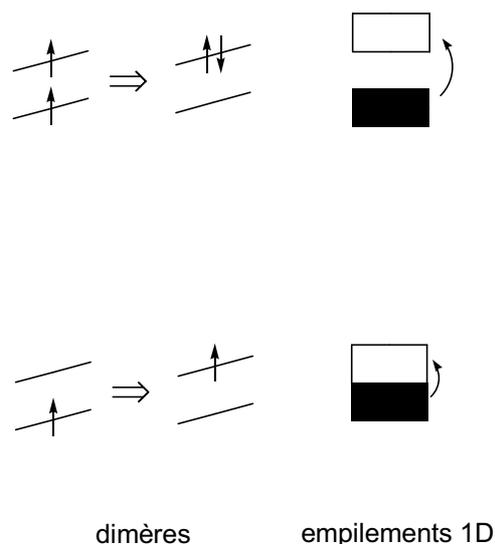


Fig. 4 : Transfert d'électron dans le cas d'espèces TTF<sup>+</sup> (haut) et TTF<sup>ρ+</sup> avec  $\rho < 1$  (bas) pour des dimères (gauche) et des empilements 1D (droite)

Pour ce système, le terme  $\beta_{2L}$  est toujours dominant ce qui nous permet encore de considérer que  $\beta_0 \equiv \beta_{2L}$ . L'origine des propriétés ONL est alors reliée aux transitions électroniques, nous donnons les principales transitions contribuant à  $\beta_{2L}$  dans le tableau 2. Une transition particulièrement intense ( $f = 12,9$ ) de caractère HO  $\rightarrow$  BV est responsable de 42 % de la réponse ONL. L'analyse de cette transition permet alors de comprendre l'origine de l'hyperpolarisabilité. Les orbitales frontières du système sont représentés en figure 5 et confirment une délocalisation sur l'ensemble de l'empilement. A première vue, elles semblent pseudo centrosymétriques mais une analyse fine révèle un transfert de charge de haut en bas ( $\Delta\mu = 2,2$  D). D'autres transitions à transfert de charge sont présentes mais ne contribuent pas de manière significative à la réponse ONL du fait de leurs intensités moyennes ( $f$ ).

Tableau 2 : Principales transitions contribuant à  $\beta_{2L}$  (%), avec leurs maxima d'absorption  $\lambda_{\max}$  (nm), leurs forces d'oscillateur  $f$ , la variation de moments dipolaires  $\Delta\mu$  (D) et leurs compositions pour  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{2+}$ . L'orbitale 231 (232) est la HO (BV)

Transition	$\lambda_{\max}$	$f$	$\Delta\mu$	%	Composition
1 $\rightarrow$ 8	1260	12,9	2,2	42	0,924 $\chi_{231 \rightarrow 232}$
1 $\rightarrow$ 10	1178	0,5	37	24	0,773 $\chi_{224 \rightarrow 232}$ - 0,404 $\chi_{222 \rightarrow 232}$ + 0,381 $\chi_{223 \rightarrow 232}$
1 $\rightarrow$ 16	1060	0,2	17,4	12	0,648 $\chi_{221 \rightarrow 232}$ + 0,511 $\chi_{220 \rightarrow 232}$ - 0,450 $\chi_{222 \rightarrow 232}$
1 $\rightarrow$ 4	2383	0,2	17,4	8	0,830 $\chi_{229 \rightarrow 232}$ + 0,491 $\chi_{225 \rightarrow 232}$

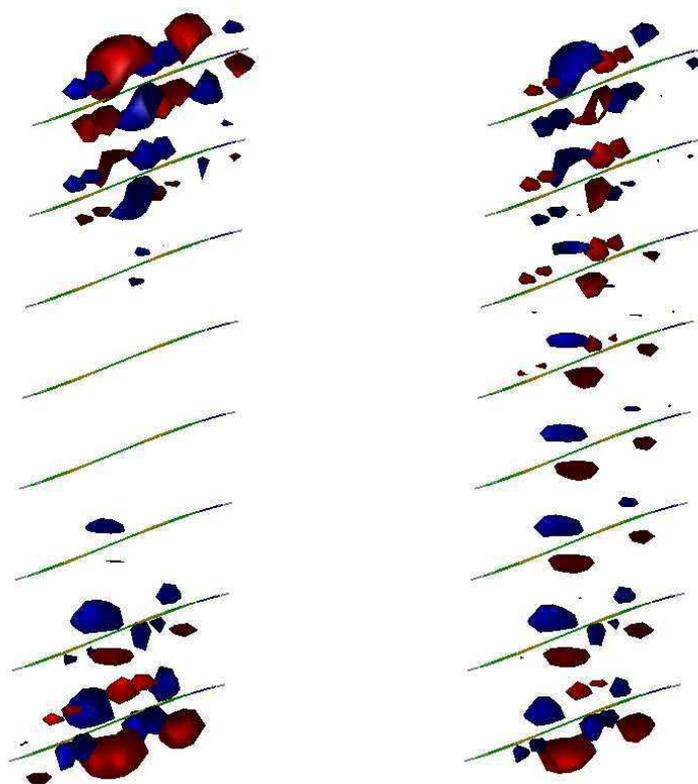


Fig. 5 : Orbitales HO (gauche) et BV (droite) de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{2+}$

La valeur de  $\beta$  calculée dans le cas de  $[(\text{TTF-NH}_2)_8]^{2+}$  étant très importante, nous avons étudié les systèmes  $[(\text{TTF-NH}_2)_n]^{q+}$  ( $n = 2$  à  $8$ ,  $q < n$ ). Les données sont représentées en figure 6. On constate que pour  $q = 2$ , qui correspond à la plus faible oxydation calculable pour un empilement donné, on obtient les valeurs de  $\beta_0$  les plus élevées (trait plein, Fig. 6) dans tous les cas. D'autre part, la plus petite valeur de  $\rho$  conduit à la valeur de  $\beta_0$  la plus grande (trait en pointillés, Fig. 6).

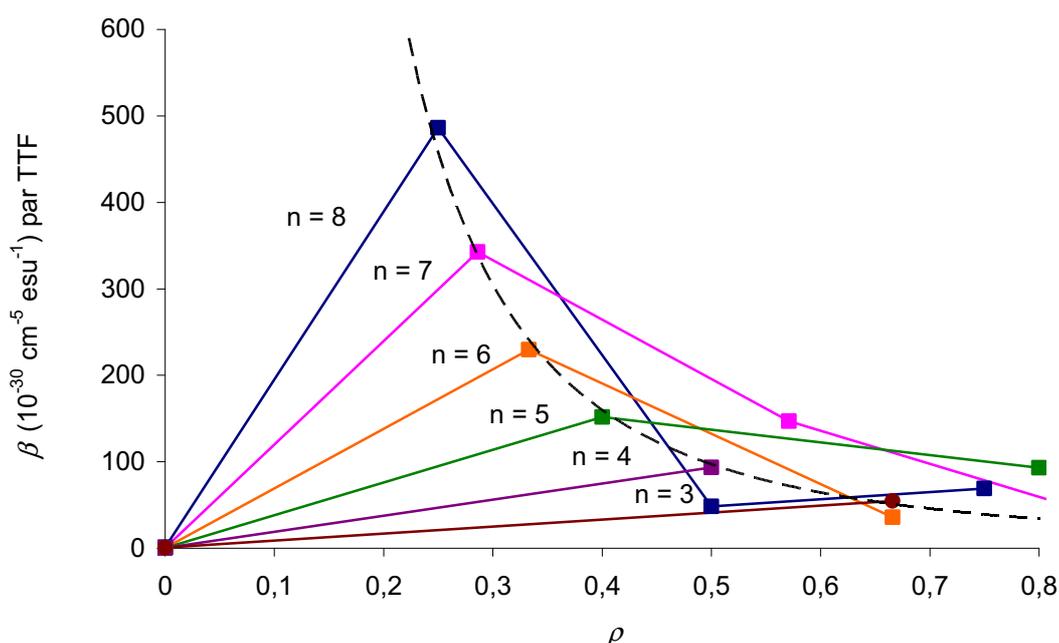


Fig. 6 : Valeurs d'hyperpolarisabilités par TTF pour un empilement de  $[(\text{TTF-NH}_2)_n]^{q+}$  en fonction de la charge  $\rho$  ( $q/n$ ) des unités TTF

Le fait d'augmenter le nombre d'unités dans l'empilement pose le problème de la transparence dans de tels composés. Les maxima d'absorption sont donnés dans le tableau 3. On constate qu'ils augmentent seulement très légèrement en fonction de la taille de l'empilement ce qui indique que l'exaltation de  $\beta_0$  n'est pas simplement due à un simple déplacement vers le rouge.

En vue de vérifier la faisabilité de tels systèmes, nous avons effectué la synthèse de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des substituants électrodonneurs et étudié leurs propriétés optiques sous forme neutre et cationique.

Tableau 3 : Réponse ONL (hyperpolarisabilité  $\beta_0$ ) et spectres optiques (maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  en nm et force d'oscillateur  $f$ ) calculés pour les systèmes [(TTF-NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]<sup>2+</sup>

$n$	$\rho$	Réponse ONL		Spectres optiques calculés		
		$\beta_0$	$\beta_0/n$	$\lambda_{\max}$	$f$	$f/n$
3	0,666	163	54	1181	1,6	0,533
4	0,5	374	94	1184	3,09	0,772
5	0,4	759	152	1195	4,86	0,972
6	0,333	1377	229	1213	7,04	1,173
7	0,286	2399	343	1235	9,65	1,379
8	0,25	3891	486	1260	12,87	1,609

## II C-3 Etude de la faisabilité et des propriétés de systèmes TTF donneur-donneur

### 3 a) Synthèses

Les dérivés de tétrathiafulvalène précédemment synthétisés en vue d'obtenir des propriétés ONL ont toujours été des systèmes à caractère donneur-accepteur. <sup>(17, 18)</sup> Dans l'étude présente, nous nous intéressons à des systèmes donneur-donneur qui présenteraient des hyperpolarisabilités élevées après oxydation partielle. Nous avons donc voulu vérifier la faisabilité de telles molécules. Nous avons choisi de réaliser les synthèses des composés TTF-Ph-NMe<sub>2</sub> (**1**) et (E)-TTF-HC=CH-Ph-NMe<sub>2</sub> (**2**).

La stratégie pour la synthèse du composé **1** est illustrée en figure 7. Elle est basée sur une réaction de couplage entre le tributylstannyl-TTF et le dérivé aromatique *para* halogéné. <sup>(97, 98)</sup> Un premier essai pour obtenir le composé **1** par un couplage de Stille entre le tributylstannyl-TTF <sup>(99)</sup> et la *para*-bromo-N,N-diméthylaniline (route a) a été effectué. Comme attendu d'un réactif aromatique halogéné portant un substituant donneur, cette réaction conduit à un faible rendement (12%). Un couplage de Suzuki entre l'iodotétrathiafulvalène <sup>(100)</sup> et l'acide diméthylaminophénylboronique (route b) a alors été utilisé. Le composé est obtenu avec une légère amélioration du rendement (22%). Une méthode multiétape (route c) a finalement été envisagée, permettant des rendements globaux allant de 44 à 50%, à partir du dérivé tributylstannyl-TTF <sup>(97, 101)</sup> et du *para*-bromonitrobenzene. Dans ce cas, le groupe fortement électroattracteur nitro augmente la réactivité

dans le cas de la réaction de Stille et les intermédiaires donneur-accepteur sont isolés avec de très bons rendements allant de 96 à 98%. Dans une seconde étape les intermédiaires nitro sont réduits en composés amino correspondants avec des rendements autour des 60%. Enfin, les dérivés amino sont diméthylés par du iodure de méthyle en milieu basique pour donner le composé **1** avec un rendement de l'ordre de 75%.

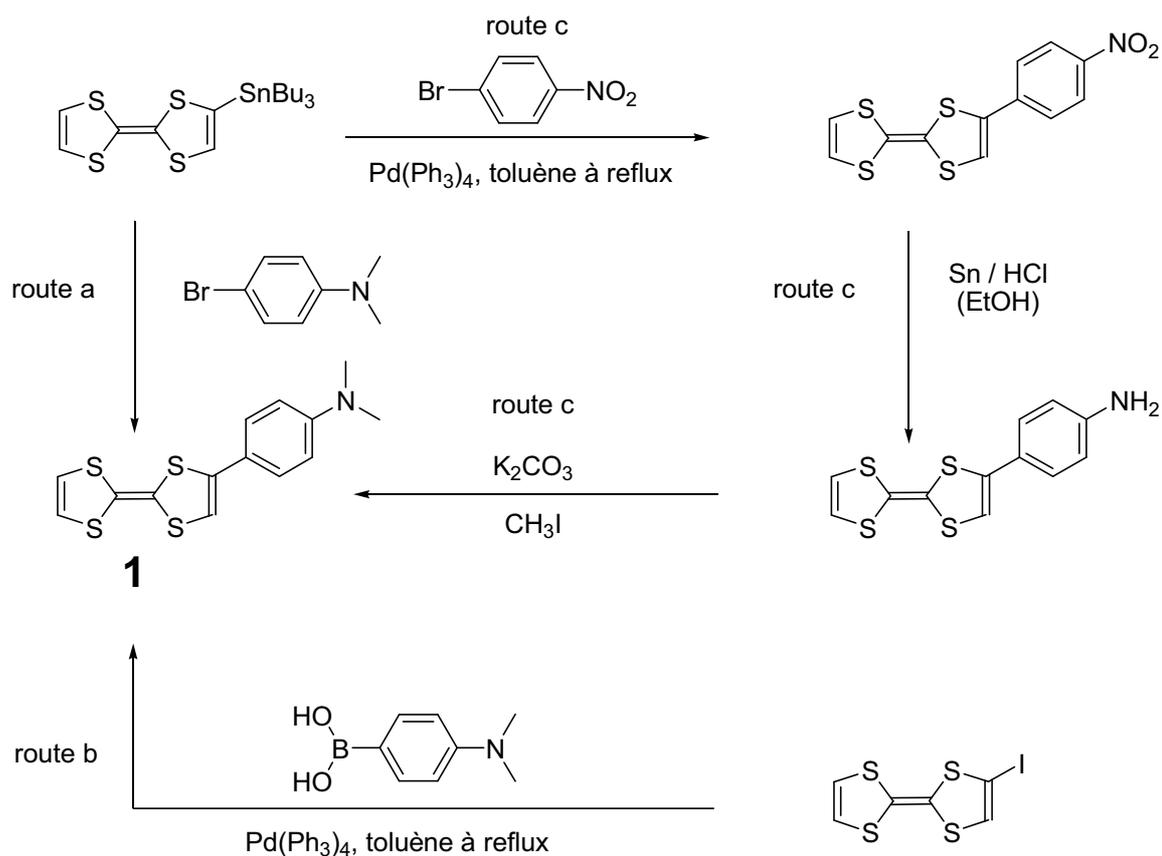


Fig. 7 : Voies de synthèse du composé **1**

La synthèse du composé **2** a été réalisée par une réaction de Wittig entre le tétrathiafulvalène carboxaldéhyde et le bromure de 4-diméthylaminobenzylphosphonium. Le composé **2** est obtenu avec un rendement de 44% (Fig. 8). Nous n'avons pas essayé d'isoler l'isomère *cis*.

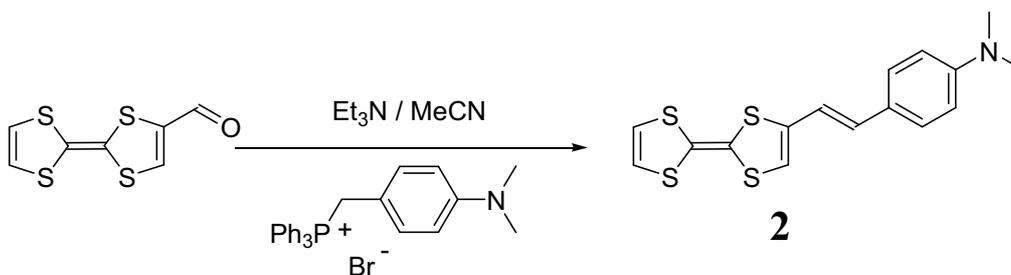


Fig. 8 : Voie de synthèse du composé **2**

### **3 b) Etude structurale**

Les cristaux de **1** et **2** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée des produits dans de l'acétonitrile. Les données RX ont été collectées à 293K sur un système de diffraction Stoe Imaging Plate (IPDS) équipé avec un système de refroidissement Oxford Cryosystems et utilisant une radiation Mo  $K\alpha$  rendue monochromatique par du graphite ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Les données cristallographiques générales sont fournies dans le tableau 4. L'analyse de la structure RX a été effectuée en utilisant la suite de logiciels WINGX.<sup>(38)</sup> SIR 97<sup>(102)</sup> a été utilisé pour la résolution des structures, Shelx197<sup>(37)</sup> pour les affinements et Cameron<sup>(103)</sup> pour l'édition des figures cristallographiques. Dans le composé **2**, les atomes d'hydrogène du groupe diméthylamino et de la partie TTF ont été trouvés et affinés. Les autres atomes d'H de **2** ainsi que ceux de **1** ont été placés dans des positions calculées.

Tableau 4 : Données cristallographiques pour les composés **1** et **2**

	<b>1</b>	<b>2</b>
<b>Données cristallographiques</b>		
Formule chimique	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> NS <sub>4</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NS <sub>4</sub>
Masse moléculaire	323,49	349,53
Taille (mm)	0,05×0,25×0,3	0,05×0,25×0,3
Système	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>
<i>a</i> (Å)	6,552(2)	6,7577(5)
<i>b</i> (Å)	8,074(2)	7,8823(9)
<i>c</i> (Å)	14,253(7)	15,7512(12)
$\beta$ (°)	91,23(5)	93,660(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	753,9(5)	837,30(13)
$\rho_{\text{calc}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1,425	1,386
$\mu$ (MoK $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0,615	0,559
<b>Conditions d'enregistrement</b>		
T (K)	293	293
Radiation (MoK $\alpha$ ) (Å)	0,71073	0,71073
Mode de scan	$\phi$	$\phi$
Gamme de scan	2,86 < q < 26,09	2,59 < q < 26,01
Nbre de réflexions		
mesurées	7549	8424
uniques	2946	3148
<b>Affinement</b>		
Affinement sur	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
Nbre de variables	172	218
Atomes d'H	calculés	calculés/trouvés
$R [I > 2\sigma(I)]$ <sup>1</sup>	0,1126	0,0317
wR <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,2619	0,0587
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,429	0,171
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0,344	-0,209
Paramètre de Flack	1,1(6)	0,03(9)

L'unité asymétrique du composé **1** est représentée en figure 9 avec la numérotation des atomes. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique noncentrosymétrique P2<sub>1</sub>. Les deux molécules contenues dans la maille présentent un angle entre leurs plans moyens égal à

80,9°. La plus courte distance intermoléculaire est égale à 2,79(4) Å entre C3 et H2 (C2). Les cycles du tétrathiafulvalène sont très légèrement courbés avec une déviation maximale observée au plan moyen respectivement de 0,239 Å et 0,233 Å pour H5 (C5) et H2 (C2). L'angle entre le plan du phényle et celui du TTF est égal à 5,8°.

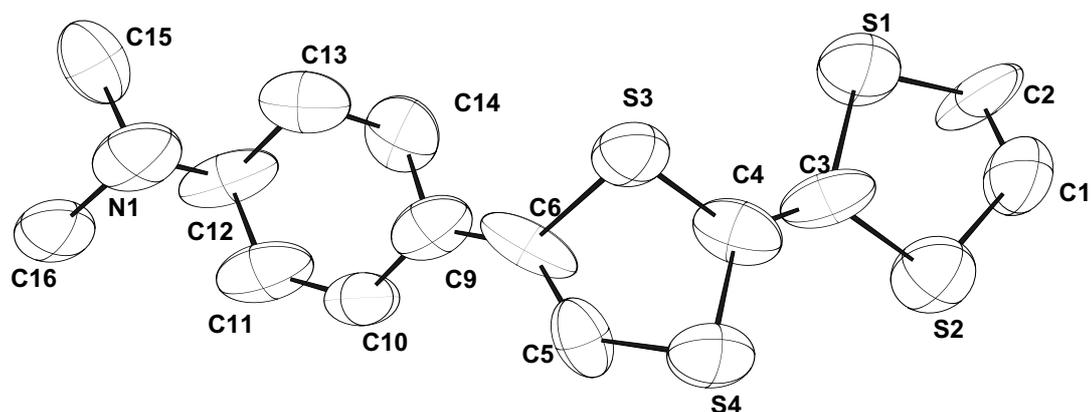


Fig. 9 : Unité asymétrique de TTF-Ph-NMe<sub>2</sub>

L'unité asymétrique du composé **2** est représentée en figure 10 avec la numérotation des atomes utilisée. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique noncentrosymétrique P2<sub>1</sub>. La plus petite distance intermoléculaire est égale à 2,724(4) Å entre C3 et H2 (C2). Les cycles du tétrathiafulvalènes sont quasiment plans avec une déviation maximale observée au plan moyen de 0,128 Å pour H5 (C5). L'angle entre le plan du phényle et celui du TTF est égal à 7,3°.

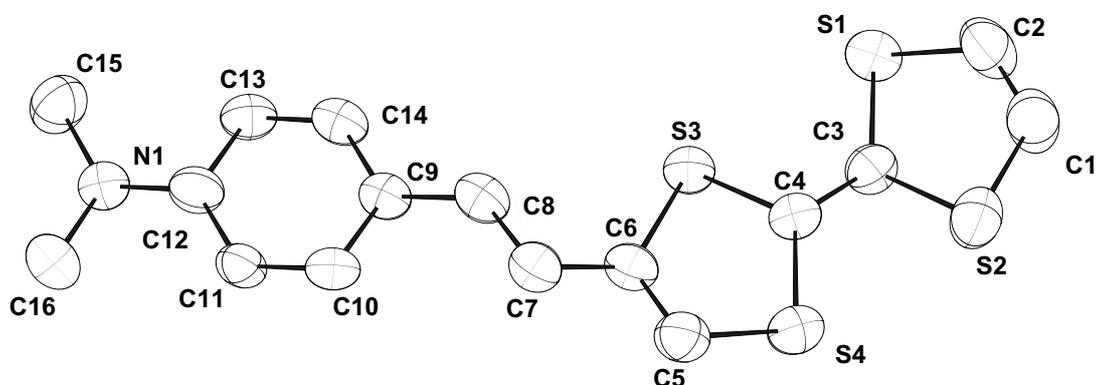


Fig. 10 : Unité asymétrique de (E)-TTF-Ph-HC=CH-NMe<sub>2</sub>

### **3 c) Etude spectroélectrochimique**

Nous avons réalisé l'étude spectroélectrochimique des composés **1** et **2** dans l'acétonitrile avec du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ( $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ) à  $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  comme électrolyte support. Des concentrations de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ont été utilisées pour déterminer les caractéristiques électrochimiques des composés **1**, **2** et du tétrathiafulvalène comme molécule de référence. Les électrolyses ont été réalisées avec des concentrations respectives en **1** et **2** de  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS), l'électrode auxiliaire une grille de platine et l'électrode de travail un disque de platine de 1 mm de diamètre pour les analyses par voltampérométrie cyclique. Pour les électrolyses, l'électrode de travail en platine est une grille de  $7 \text{ cm}^2$  de surface. Dans ce cas, les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un fritté. L'électrolyse de **1** et **2** a été réalisée à un potentiel de  $0,5\text{V/ECS}$ .

Les données électrochimiques sont données dans le tableau 5. Les composés **1** et **2** présentent le même comportement électrochimique, les voltampérogrammes du composé **1** avant et après électrolyse sont représentés en figure 11 à titre d'illustration. Les composés **1** et **2** présentent tous les deux trois vagues réversibles, les deux premières correspondant à l'oxydation de la partie TTF, la dernière à l'oxydation de la partie diméthylaniline. Le premier couple dans le cas du composé **1** a un potentiel de  $0,33 \text{ V/ECS}$  ce qui est de  $0,03 \text{ V}$  inférieur à celui du TTF seul. Il y a donc une délocalisation entre la partie TTF et la partie diméthylaniline. Dans le cas du composé **2**, le potentiel de ce couple se situe sensiblement au même niveau que celui du TTF. Le potentiel du deuxième couple des deux composés est largement inférieur à celui du TTF ce qui confirme le caractère donneur-accepteur de ces composés. Les voltampérogrammes des composés **1** et **2** présentent après oxydation les mêmes vagues réversibles avec un déplacement vers de plus faibles valeurs par rapport à ceux avant électrolyse. Ces observations indiquent que les composés ne se sont pas dégradés au cours de l'électrolyse.

Tableau 5 : Données électrochimiques pour les composés **1**, **2** et le tétrathiafulvalène (référence) enregistrées dans l'acétonitrile

	[TTF-R] → [TTF-R] <sup>+</sup>		[TTF-R] <sup>+</sup> → [TTF-R] <sup>2+</sup>		[TTF-R] <sup>2+</sup> → [TTF-R] <sup>3+</sup>	
	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /ECS	Δ <i>E</i>	<i>E</i> <sub>1/2</sub> /ECS	Δ <i>E</i>	<i>E</i> <sub>1/2</sub> ECS	Δ <i>E</i>
<b>1</b>	0,33	0,06	0,70	0,06	1,22	0,06
<b>2</b>	0,36	0,06	0,69	0,06	0,99	0,07
TTF	0,36	0,06	0,75	0,06		

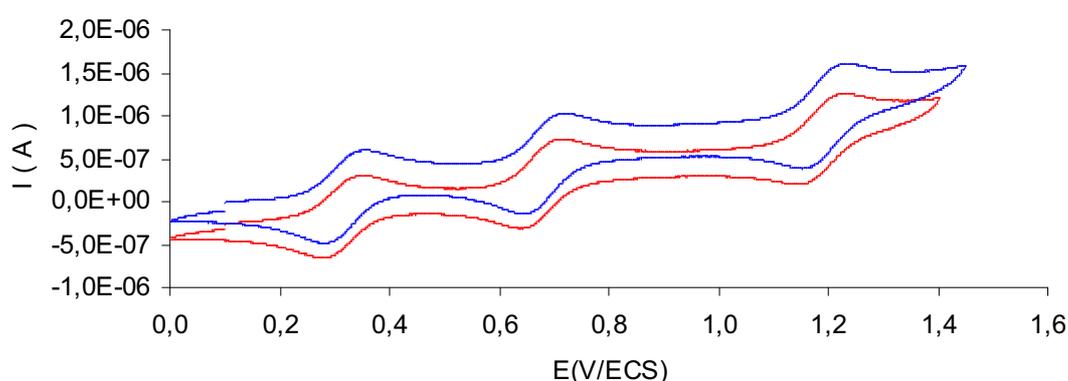


Fig. 11 : Volampérogrammes de **1** sous forme neutre (bleu) ou cationique (rouge)

Le spectre UV-visible du composé **1** est représenté en figure 12. Les longueurs d'onde et les coefficients d'extinction molaire pour les composés **1** et **2** avant et après électrolyse sont donnés dans le tableau 6. Le spectre du composé **1** présente deux transitions à 322 (28200) et 382 (5900 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) nm. Après oxydation, le spectre est composé de quatre transitions à 336 (20100), 432 (15700), 516 (5900) et 895 (4700 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) nm.

Le spectre du composé **2** présente lui aussi deux transitions à 356 (36800) et 400 (18000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) nm. Après oxydation, le spectre est composé de cinq transitions à 384 (20800), 434 (4100), 592 (4350), 638 (4000) et 950 (3200 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) nm.

Le léger déplacement vers le rouge observé entre les transitions des spectres des composés **1** et **2** est une tendance générale lors de l'augmentation du système électronique conjugué. Après oxydation, dans les deux composés, l'apparition de nouvelles transitions à basse énergie et le déplacement vers le rouge des transitions existantes doit normalement conduire à une exaltation des propriétés ONL. Il faut toutefois signaler que Torrance <sup>(104)</sup>

attribue dans le cas du tétrathiafulvalène l'apparition d'une transition à basse énergie (714 nm) à la présence d'interaction deux à deux entre les molécules.

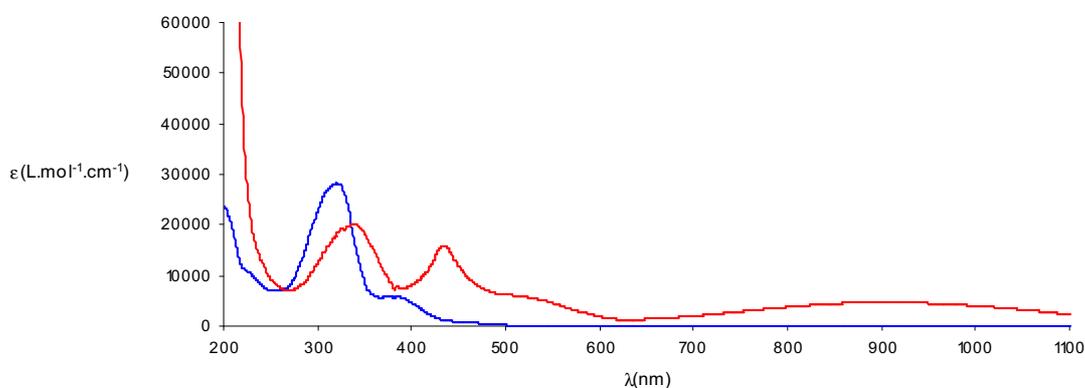


Fig. 12 : Spectres UV-Visible de **1** sous forme neutre (bleu) ou cationique (rouge) enregistrées dans l'acétonitrile

Tableau 6 : Longueurs d'onde (nm) et coefficients d'extinction molaires ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) pour les composés **1** et **2** avant et après électrolyse

	Avant électrolyse		Après électrolyse	
	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ (nm)	$\varepsilon$ ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	322	(28200)	336	(20100)
	382	(5900)	432	(15700)
			516	(5900)
			895	(4700)
<b>2</b>	356	(36800)	384	(20800)
	400	(18000)	434	(4100)
			592	(4350)
			638	(4000)
			950	(3200)

### 3 d) Propriétés ONL

Les propriétés ONL des composés sous forme neutre et cationique ont été mesurées dans l'acétonitrile par diffusion hyper Rayleigh (HRS, cf. Annexe I) avec un laser à 1064 nm. Le signal recueilli par cette méthode peut être la somme de deux phénomènes, le doublement de fréquence et la fluorescence multiphoton. Avec l'équipement utilisé, il n'est pas possible

de séparer le doublement de fréquence situé précisément à 532 nm et la fluorescence multiphoton qui présente une bande large autour de 532 nm. Pour déterminer la contribution de la fluorescence, nous avons mesuré le signal recueilli à 520, 532 et 550 nm. Dans le cas où la fluorescence n'intervient pas, seul le signal à 532 nm doit être différent de 0. Nous avons réalisé l'oxydation des composés par voie chimique ou électrochimique. L'oxydation chimique a été réalisée en ajoutant 0,2 mL d'une solution de diiode à  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à 1 mL d'une solution des composés neutres à  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , la solution résultante est diluée jusqu'à un volume de 10 mL. La solution de diiode ne donne pas un signal HRS additionnel par rapport à celui du solvant. Une solution à  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  en composé neutre et à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  en tétrafluoroborate de tétrabutylammonium a été utilisée pour l'oxydation électrochimique. Un potentiel de 0,6 V/ECS a été appliqué pendant 10 minutes. L'état d'oxydation des composés a été vérifié par spectroscopie UV-visible.

Sous forme neutre, les deux composés présentent une hyperpolarisabilité d'environ  $250 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ . Cette valeur est relativement élevée pour des systèmes donneur-donneur et peut être expliquée par des phénomènes de taille, les molécules mesurent près de 15 Å, et de résonance, la fréquence double du laser est proche de celle des transitions des composés.

Sous forme cationique, dans le cas des deux composés, un signal important est recueilli mais totalement attribué au phénomène de fluorescence multiphoton. L'absence de doublement de fréquence et la présence d'une forte fluorescence peuvent s'expliquer, en accord avec la présence d'une transition aux environs de 900 nm,<sup>(104)</sup> par l'interaction deux à deux des molécules suivant la disposition centrosymétrique décrite en figure 13. Les systèmes à caractère donneur-accepteur-donneur sont des composés bien connus pour leurs fortes fluorescences multiphotons.<sup>(105-107)</sup>

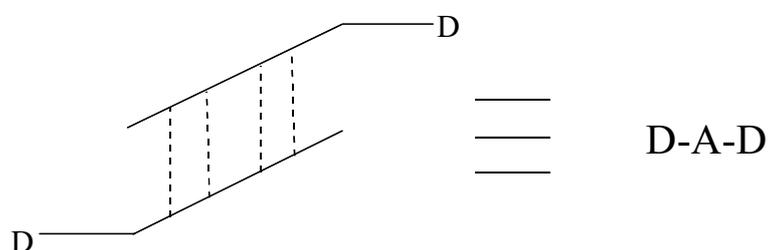


Fig. 13 : Disposition supposée des molécules 1 et 2 après oxydation (D : donneur, A : accepteur)

Cette organisation des TTF après oxydation pose une question en terme de conception de molécules. Quels sont les moyens qui permettent d'empêcher une telle organisation ? De nombreuses molécules peuvent être imaginées, toutes basées sur l'idée qu'un lien chimique est nécessaire entre les TTF (Fig. 14). On peut citer comme lien possible une chaîne alkyle ou thioalkyle, <sup>(16, 108, 109)</sup> un naphthalène, <sup>(110, 111)</sup> ou un ferrocène. Un lien alkyle ou thioalkyle peut permettre de réaliser la synthèse d'oligomères <sup>(112)</sup> ce qui serait un moyen concret de vérifier expérimentalement les résultats des calculs (Fig. 15).

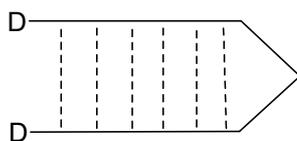


Fig. 14 : Représentation schématique de 2 tétrathiafulvalènes reliés par un lien chimique

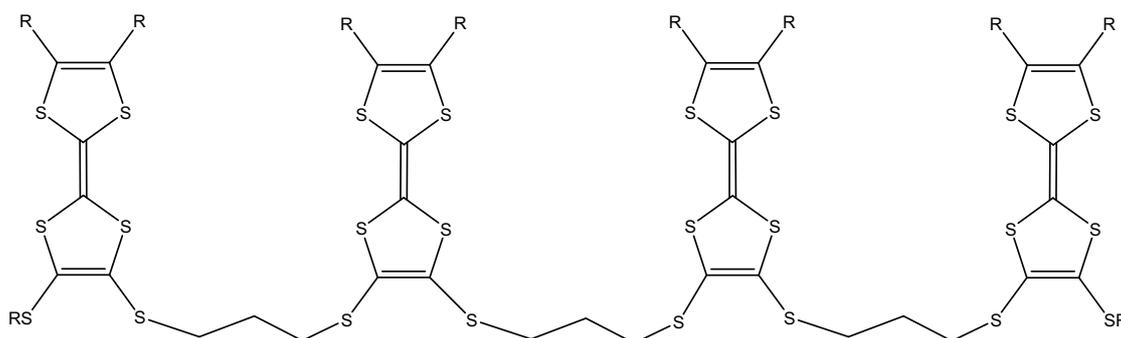


Fig. 15 : oligomères synthétisables

## **II C-4 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons étudié, à l'aide de calculs ZINDO, l'influence des charges partielles dans des empilements de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés par des groupements électrodonneurs. Les résultats des calculs suggèrent une forte exaltation de l'hyperpolarisabilité pour des oxydations partielles faibles. Ce résultat nous a amené à réaliser deux composés qui se sont révélés sous la forme cationique avoir de très importantes propriétés de fluorescence multiphoton. Cette propriété inattendue, qui a des applications notamment dans le domaine biologique (sondes fluorescentes), provient probablement de

l'interaction deux à deux des molécules qui crée un système équivalent à une molécule donneur-accepteur-donneur. Ceci engendre l'annulation du doublement de fréquence et l'émergence de la fluorescence multiphoton. Pour éviter ce phénomène, nous suggérons l'utilisation d'un lien chimique pour relier les molécules deux à deux et permettre une organisation noncentrosymétrique des molécules. La synthèse de ces composés n'étant qu'une étape vers la faisabilité de systèmes similaires à ceux calculés, l'utilisation d'un lien chimique est aussi une avancée vers la synthèse d'oligomères qui semblent les molécules les plus aptes à permettre un contrôle du nombre d'unités TTF dans l'empilement et de l'orientation des unités les unes par rapport autres.



## Références

1. Coe, B. J., Nonlinear Optical Properties Of Metal Complexes. In *Comprehensive Coordination Chemistry 2*, Elsevier Pergamon: U. K., **2004**; Vol. 9, pp 621-687.
2. Barlow, S.; Marder, S. R., *Chem. Commun.* **2000**, 1555.
3. Le Bozec, H.; Renouard, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229.
4. Lacroix, P. G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 339.
5. Houbrechts, S.; Clays, K.; Persoons, A.; Cadierno, V.; Pilar Gamasa, M.; Gimeno, J., *Organometallics* **1996**, *15*, 5266.
6. Coe, B. J., *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 383.
7. Umemura, Y.; Yamagishi, A.; Schoonheydt, R.; Persoons, A.; De Schryver, F., *J. Amer. Chem. Soc.* **2002**, *124*, (6), 992.
8. Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, (3), 366.
9. Sakaguchi, H.; Gomez-Jahn, L. A.; Prichard, M.; Penner, T. L.; Whitten, D. G.; Nagamura, T., *J. Phys. Chem* **1993**, *97*, 1474.
10. Asselberghs, I.; Zhao, Y.; Clays, K.; Persoons, A.; Comito, A.; Rubin, Y., *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 279.
11. Asselberghs, I.; Hennrich, G.; Clays, K., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6271.
12. Wudl, F., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227.
13. Ferraris, J. P.; Cowan, D. O.; Valatka, V.; Perlstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.

14. Fabre, J.-M., *J. Solid. State Chem.* **2002**, *168*, 367.
15. Farges, J. P., *Organic Conductors : Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker: New York, **1994**.
16. Carcel, C.; Fabre, J.-M., *Synth. Met.* **2002**, *130*, 99.
17. Andreu, R.; De Lucas, A. I.; Garín, J.; Martín, N.; Orduna, J.; Sanchez, L.; Seoane, C., *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1817.
18. Segura, J. L.; Martín, N., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
19. Sasaki, I.; Vendier, L.; Sournia-Saquet, A.; Lacroix, P. G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, (16), 3294.
20. Barigelletti, F.; Ventura, B.; Collin, J.-P.; Kayhanian, R.; Gaviña, P.; Sauvage, J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 113.
21. Constable, E. C.; Cargill Thompson, A. M. W.; Greulich, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1444.
22. Constable, E. C.; Holmes, J. M., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *301*, 203.
23. Pappenfus, T. M.; Mann, K. R., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6301.
24. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J.

- V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision B.05; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.
25. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, (98), 564.
26. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
27. Rillema, D. P.; Jones, D. S.; Levy, H. A., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1979**, 849.
28. Muthuraman, M.; Masse, R.; Nicoud, J. F.; Desiraju, G. R., *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1473.
29. Ward, J. F., *Rev. Mod. Phys.* **1965**, 37, (1), 1.
30. Huang, T. L. J.; Brewer, D. G., *Can. J. Chem.* **1981**, 59, 1689.
31. Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4947.
32. Imperiali, B.; Prins, T. J.; Fisher, S. L., *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1613.
33. Valenty, S. J.; Behnken, D. E.; Gaines Jr, L., *Inorg. Chem.* **1979**, 18, (8), 2160.
34. Reveco, P.; Medley, J. H.; Garber, A. R.; Bhacca, N. S.; Selbin, J., *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1096.
35. Walker, N.; Stuart, D., *Acta Cryst. A* **1983**, 39, 158.
36. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.

37. Sheldrick, G. M. *SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2)*. Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany: **1998**.
38. Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
39. *INTERNATIONAL tables for X-Ray crystallography*. Kynoch press, Birmingham, England, **1974**; Vol. IV.
40. Reveco, P.; Schmehl, R. H.; Cherry, W. R.; Fronczek, F. R.; Selbin, J., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4078.
41. Stoyanov, S. R.; Villegas, J. M.; Rillema, D. P., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2941.
42. Zheng, K. C.; Wang, J. P.; Peng, W. L.; Liu, X. W.; Yun, F. C., *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *582*, 1.
43. Zheng, K. C.; Shen, Y.; Wang, J. P.; Liu, X. W.; Yun, F. C., *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *335*, 100.
44. Fantacci, S.; De Angelis, F.; Sgamellotti, A.; Re, N., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 43.
45. Reichardt, C.; Harbush-Görnet, E., *Liebigs Annal. Chem.* **1983**, *5*, 721.
46. Averseng, F.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Lenoble, G.; Cassoux, P.; Nakatani, K.; Maltey-Fanton, I.; Delaire, J. A.; Aukauloo, A., *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 995.
47. Lacroix, P. G.; Di Bella, S.; Ledoux, I., *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 541.
48. Olbrechts, G.; Strobbe, R.; Clays, K.; Persoons, A., *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 2233.
49. Olbrechts, G.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Kang, S. H.; Kim, K., *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308*, 173.

50. Uyeda, H. T.; Zhao, Y.; Wotsyn, K.; Asselbergs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Therien, M. J., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13806.
51. Di Bella, S.; Fragalà, I., *New J. Chem.* **2002**, *26*, 285.
52. Kurtz, S. K.; Perry, T. T., *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
53. Wöhrle, D.; Buttner, P., *Polym. Bull. (Berlin)* **1985**, *13*, 57.
54. Costes, J. P.; Dahan, F.; Dominguez-Vera, J. M.; Laurent, J. P.; Ruiz, J.; Sotiropoulos, J., *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3908.
55. Costes, J. P.; Dahan, F.; Laurent, J. P., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1887.
56. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97: Program for Crystal Structure Solution*, University Of Göttingen, Germany: Göttingen, Germany, **1990**.
57. Sheldrick, G. M. *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*, University Of Göttingen, Germany: Göttingen, Germany, **1997**.
58. *International Tables for Crystallography*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, **1992**; Vol. C.
59. Flack, H. D., *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876.
60. Manfredotti, A. G.; Guastini, C., *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 863.
61. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery Jr., J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J. W.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.;

- Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Revision A.9; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.
62. Perdew, J. P.; Wang, Y., *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
63. *ZINDO*, release 96.0; Molecular Simulations Inc.: Cambridge, U. K, **1996**.
64. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 714.
65. Di Bella, S.; Fragalà, I.; Ledoux, I.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9481.
66. Di Bella, S.; Fragalà, I., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2606.
67. Kanis, D. R.; Lacroix, P. G.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089.
68. Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Peyrou, V.; Saccavini, C.; Chauvin, R., *J. Comput. Methods Sc. Engin.* **2004**, *4*, 569.
69. Teng, C. C.; Garito, A. F., *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 350.
70. Zyss, J.; Ledoux, I., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77.
71. Arion, V.; Wiegardt, K.; Weyhermueller, T.; Bill, E.; Leovac, V. L.; Rufinska, A., *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 661.
72. Meyer, F.; Hyla-Kryspin, I.; Kaifer, E.; Kircher, P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 771.
73. Richter, R.; Hartung, J.; Beyer, L.; Langer, V. Z., *Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1295.
74. Wilkes, E. N.; Hambley, T. W.; Lawrance, G. A.; Maeder, M., *Aust. J. Chem.* **2000**, *53*, 517.
75. Youjung, S.; Yangsoo, K.; Yongho, K., *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 186.

76. Money, V., *Khim. Fakultet* **2001**, *91*, 69.
77. Money, V., *Khim. Fakultet* **2001**, *91*, 85.
78. Matsuzawa, N. N.; Dixon, D. A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (sect. B) Nonlinear Optics* **2000**, *26*, 17.
79. Cai, Z. L.; Sendt, K.; Reimers, J. R., *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 5543.
80. Van Gisbergen, S. J. A.; Schipper, P. R. T.; Gritensko, O. V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. D.; Champagne, B.; Kirtman, B., *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 694.
81. De Boeij, P. L.; Kootstra, F.; Berger, J. A.; Van Leeuwen, R.; Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1995.
82. Coe, B. J.; Harris, J. A.; Brunschwig, B. S.; Garin, J.; Orduna, J.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10418.
83. Colomban, P., *Protonic Conductors*. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., **1992**.
84. Yamada, J.; Sugimoto, T., *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*. Springer Verlag: **2004**.
85. Kistenmacher, T. J.; Phillips, T. E.; Cowan, D. O., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1974**, *30*, 763.
86. Stoe, X. *SHAPE: Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction*, revision 1.01; Stoe & Cie: Darmstadt, Germany, **1996**.
87. Malaun, M.; Kowallick, R.; McDonagh, A. M.; Marcaccio, M.; Paul, R. L.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; Bildstein, B.; Fiorini, C.; Nunzi, J.-M.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3025.

88. Malaun, M.; Reeves, Z. R.; Paul, R. L.; Jeffery, J. C.; McCleverty, J. A.; Ward, M. D.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A., *Chem. Commun.* **2001**, 49.
89. Asselberghs, I.; Clays, K.; Persoons, A.; McDonagh, A. M.; Ward, M. D.; McCleverty, J. A., *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368.
90. Sporer, C.; Ratera, I.; Ruiz-Molina, D.; Zhao, Y.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Jaitner, P.; Clays, K.; Persoons, A.; Rovira, C.; Veciana, J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5266.
91. Lacroix, P. G.; Padilla-Martínez, I. I.; López Sandoval, H.; Nakatani, K., *New J. Chem.* **2004**, 28, 542.
92. Di Bella, S.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5842.
93. Zyss, J.; Ledoux, I.; Volkov, S.; Cheryak, V.; Mukamel, S.; Bartholomew, G. P.; Bazan, C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11956.
94. Di Bella, S.; Fragalà, I.; Marks, T. J.; Ratner, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12747.
95. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
96. Oudar, J. L.; Chemla, J., *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
97. Bouguessa, S.; Gouasmia, A. K.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Fabre, J.-M., *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 9275.
98. Bouguessa, S.; Hervé, K.; Golhen, S.; Ouahab, L.; Fabre, J.-M., *New J. Chem.* **2003**, 27, 560.
99. Iyoda, M.; Kuwatani, Y.; Ueno, N.; Oda, M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 158.

100. Wang, C.; Ellern, A.; Khodorkovsky, V.; Bernstein, J.; Becker, J. Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 983.
101. Iyoda, M.; Fukuda, M.; Sasaki, S.; Yoshida, M., *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1171.
102. Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
103. Watkin, D. J.; Prout, C. K.; Pearce, L. J. *CAMERON*, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford: Oxford, England, **1996**.
104. Torrance, J. B.; Scott, B. A.; Welber, B.; Kaufman, F. B.; Seiden, P. E., *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, (2), 730.
105. Albota, M.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; Ehrlich, J. E.; Fu, J. Y.; Heikal, A. A.; Hess, S. E.; Kogej, T.; Levin, D. M.; Marder, S. R.; McCord-Maughon, D.; Perry, J. W.; Röckel, H.; Rumi, M.; Subramaniam, G.; Webb, W. W.; Wu, X. L.; Xu, C., *Science* **1998**, *281*, 1653.
106. Ventelon, L.; Charier, S.; Moreaux, L.; Mertz, J.; Blanchard-Desce, M., *Ang. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2098.
107. Werts, M. H. V.; Gmouh, S.; Mongin, O.; Pons, T.; Blanchard-Desce, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16294.
108. Carcel, C.; Fabre, J.-M.; Garreau De Bonneval, B.; Coulon, C., *New J. Chem.* **2000**, *24*, 919.
109. Zou, L.; Xu, W.; Jia, C.; Zhang, D.; Wang, Q.; Zhu, D., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1646.
110. Gómez, R.; Segura, J. L.; Martín, N., *Org. Lett.* **2000**, *2*, (11), 1585.
111. Iyoda, M.; Hasegawa, M.; Kuwatani, Y.; Nishikawa, H.; Fukami, K.; Nagase, S.; Yamamoto, G., *Chem. Lett.* **2001**, 1146.

112. Carcel, C.; Fabre, J.-M., *Synth. Met.* **2001**, *120*, 747.

# Partie III

## Commutation par voie physique



## Introduction

Dans cette partie, nous présentons des études de commutation des propriétés ONL par voie physique (transition de spin, température, champ électrique). Il est à noter que durant cette thèse des essais de cristallisation sous pression du complexe de nickel représenté en figure 1 ont été menés. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $P2_1$  mais suivant des empilements pseudo-centrosymétriques où les complexes sont séparés par des molécules d'éthanol. <sup>(1)</sup> Les cristaux se délitent à l'air au bout de quelques heures du fait de la perte de l'éthanol qui est faiblement lié dans le cristal. Nous avons envisagé la possibilité qu'une forte pression pourrait conduire à une cristallisation sans éthanol, dans une symétrie différente de l'actuelle pseudo-symétrie. Il en résulterait des cristaux plus efficaces en génération de seconde harmonique. Les essais ont été effectués en plaçant 10 mL d'une solution saturée du composé dans l'éthanol à température ambiante sous une surpression de 2000 bars pendant 10 heures. Malheureusement les différents essais menés n'ont pas permis d'obtenir ne serait-ce qu'une poudre ce qui peut être expliqué par la faible solubilité du composé et la faible contenance de la cellule de pression.

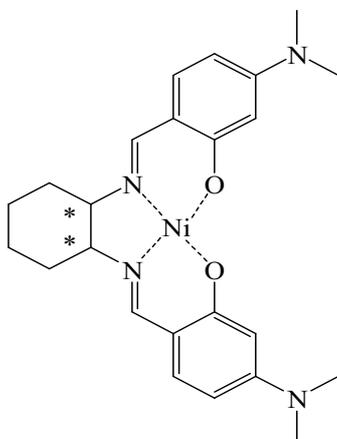


Fig. 1 : Complexe de nickel

La commutation par l'effet de la transition de spin a été envisagée dans le cas d'un complexe de fer(III) (Fig. 2). On peut en effet concevoir que lors du passage d'un spin  $S = 1/2$  à  $5/2$ , induit par la température dans le cas présent, la modification de la sphère de coordination du métal, et donc des liaisons métal-ligand, entraîne des modifications des

propriétés électroniques. Une étude spectroscopique à basse et haute température a été menée pour quantifier cet effet.

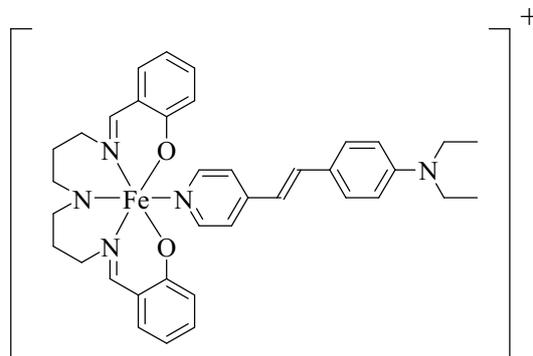


Fig. 2 : Complexe de fer(III) à transition de spin

En second lieu, une étude en température de l'équilibre acide-base d'un composé bien connu en ONL a été effectuée (Fig. 3). L'idée était que la protonation de ce système donneur-accepteur entraîne la diminution du transfert de charge du fait des capacités donatrices inférieures du phénol par rapport à celles du phénolate. L'hyperpolarisabilité du système protoné est donc plus faible que celle du système déprotoné. En conséquence, les équilibres acide-base obéissant à la loi de Van't Hoff : <sup>(2)</sup>

$$\frac{\partial \ln K_{(T)}}{\partial T} = \frac{\Delta H_{(T)}^0}{RT^2}$$

une variation de température va entraîner une modification de l'équilibre ce qui induira une modulation importante de la réponse ONL du milieu.

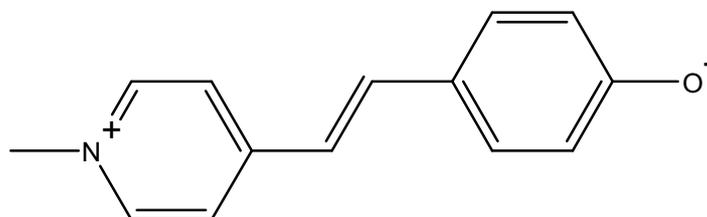


Fig. 3 : (E)-4-(2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl)phénolate

Enfin, la commutation sous l'effet d'un champ électrique a été menée sur un composé possédant deux sous-unités de type dipolaire reliées par un axe chimique permettant leurs rotations l'une par rapport à l'autre (Fig. 4). En préambule à cette étude est présenté l'effet de la conformation sur les propriétés ONL d'un complexe de Chrome.

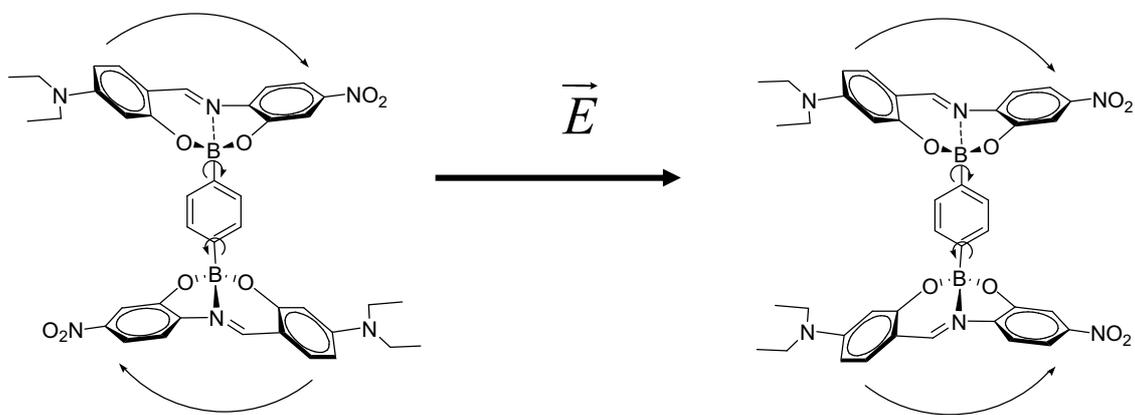


Fig. 4 : Composé diorganoboré



## Partie III A

# Effet de la transition de spin induite par la température



### III-A 1 Introduction

Le phénomène de transition de spin d'un complexe organométallique a été découvert en 1931 par Cambi <sup>(3)</sup> et a depuis lors été très largement étudié. <sup>(4, 5)</sup> Il correspond à un changement d'état de spin du métal sous l'action d'un stimulus extérieur (température, pression, onde électromagnétique, ...). Dans un environnement octaédrique, le champ de ligand a pour effet de lever la dégénérescence des orbitales d du métal suivant les deux niveaux d'énergie  $t_{2g}$  et  $e_g^*$ . L'écart d'énergie  $\Delta$  entre ces orbitales impose la répartition des électrons. Deux cas (Fig. 1) se présentent selon que  $\Delta$  est plus grand ou non que l'énergie d'appariement (ou énergie de répulsion électronique)  $P$  :

- si  $\Delta < P$  : la règle de Hund s'applique, les électrons se répartissent de manière à avoir un spin total maximum. Cet état électronique est appelé haut spin (HS).
- si  $\Delta > P$  : les électrons s'apparient d'abord sur les orbitales  $t_{2g}$  avant de remplir les orbitales  $e_g^*$ . Cet état électronique est appelé bas spin (BS).

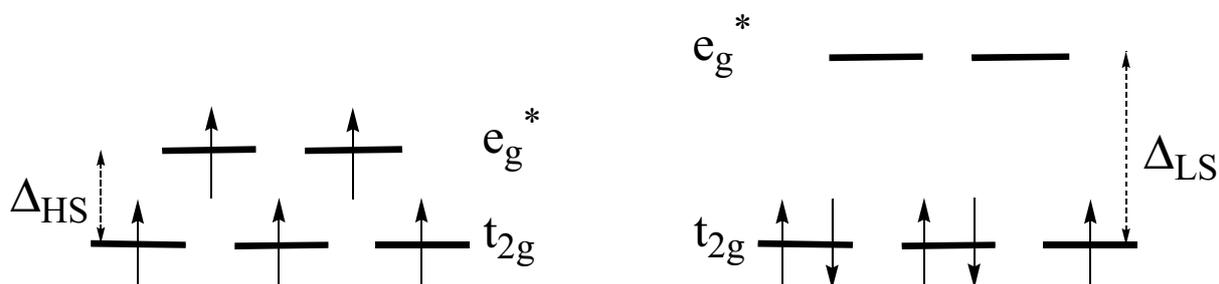


Fig. 1 : Etat haut spin (gauche) et bas spin (droite) d'un complexe  $d^5$  dans un champ de ligands octaédrique.

Quand les valeurs de  $\Delta$  et  $P$  sont voisines, il est possible de passer d'un état à l'autre à l'aide d'une perturbation externe. Ce changement d'état s'accompagne de modifications géométriques, notamment au niveau de la sphère de coordination du métal, ce qui entraîne des spectres optiques différents dans les deux configurations électroniques. <sup>(6, 7)</sup>

Il a été envisagé de manière théorique par Averseng <sup>(8)</sup> que la transition de spin sur des complexes de fer(II) était un moyen de commuter les propriétés ONL quadratiques. Dans le but de vérifier cette idée, nous avons choisi d'étudier des complexes de fer(III) à transition de

spin. Cette famille de complexes (Fig. 2) a été sélectionnée car elle a donné de nombreux composés à transition de spin<sup>(9-12)</sup> pour divers substituants en *para* de la pyridine. Une modification chimique ne semble donc pas entraîner la perte de la transition de spin. Le choix de la pyridine substituée peut alors se faire uniquement sur des critères ONL. Nous avons utilisé dans cette étude des composés de type stilbazole qui se sont avérés des molécules particulièrement intéressantes en ONL.<sup>(13-20)</sup> La transition de spin étant plus graduelle en solution qu'à l'état solide, nous avons souhaité réaliser notre étude en fonction de la température sur des poudres microcristallines. Nous avons alors choisi d'utiliser des complexes possédant le ligand chiral 4'-[2-(méthoxyméthyl)pyrrolidinyl]-stilbazole (MPS) qui pourrait permettre une mesure ONL par la technique de Kurtz-Perry<sup>(21)</sup> grâce à une cristallisation dans un groupe d'espace noncentrosymétrique.

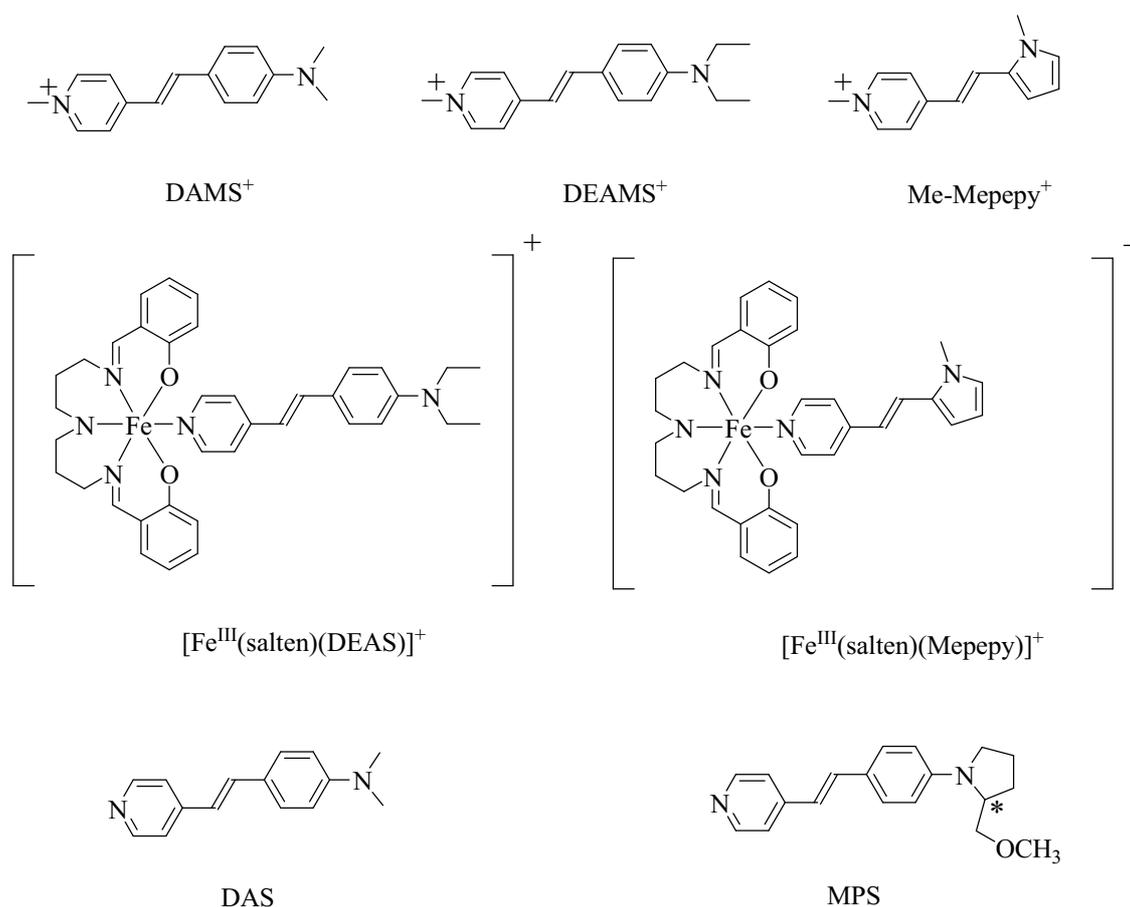


Fig. 2 : Molécules étudiées

Pour distinguer l'effet de la transition de spin de celui de la température, nous avons aussi étudié les dérivés stilbazolium voisins pour pouvoir comparer leurs propriétés à ceux des complexes et discuter des changements structuraux induits par la température. Ceci est

possible car ce sont des chromophores qui possèdent des caractéristiques communes au niveau des composantes ONL :

- un substituant de type amino (ou pyrrole) comme fort donneur d'électrons
- un squelette stilbazole comme pont conjugué
- une partie pyridine, changée en un fragment accepteur efficace par alkylation ou par complexation à un métal
- une charge 1+.

Du fait du caractère amorphe des échantillons obtenus, nous avons décidé d'effectuer une étude spectroscopique en température de ces composés insérés dans des matrices polymères de PMMA (poly(méthylméthacrylate)). En considérant que le fragment  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})]$  ne jouait pas un rôle majeur dans la réponse ONL du fait de sa conformation pseudo-centrosymétrique et de son faible caractère donneur-accepteur, nous avons estimé que seule la partie stilbazole intervenait et calculé l'effet de la transition de spin sur les propriétés ONL à l'aide du modèle à deux niveaux, <sup>(22, 23)</sup> celui-ci étant parfaitement adapté pour ce type de molécules, .

### III-A 2 Synthèses et caractérisations

Les différentes molécules étudiées sont représentées en figure 2. La synthèse du 4'-diéthylaminostilbazole (DEAS) a été décrite précédemment dans la littérature. <sup>(24, 25)</sup> Toutefois, ces méthodes présentent le désavantage de rendements assez faibles (<30%). Nous avons donc utilisé une autre voie qui implique la réaction de la 4-picoline avec la N-(4'-diéthylaminobenzylidène)4-chloroaniline en présence de diméthylformamide et d'hydroxyde de potassium (Fig. 3). <sup>(26, 27)</sup> Nous obtenons le composé désiré avec un rendement de 80 %.

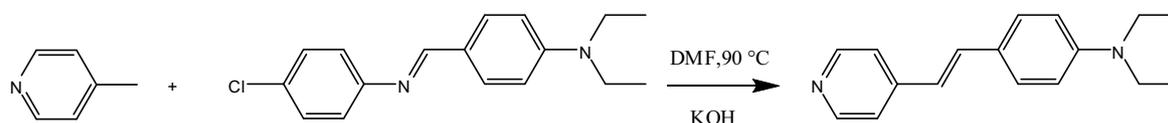


Fig. 3 : Synthèse du diéthylaminostilbazole (DEAS)

Les complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$  ont été obtenus par la voie employée précédemment pour de nombreux composés  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{X-py})]^+$ . <sup>(9)</sup> Elle consiste à faire réagir le  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Cl})]$  avec la pyridine substituée appropriée

(Fig. 4). Nous avons essayé de synthétiser le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DAS})](\text{BPh}_4)$  où DAS représente le chromophore bien connu 4'-diméthylaminostilbazole. Malheureusement, toutes les tentatives ont échoué du fait de la trop faible solubilité du DAS dans le méthanol. En effet, dans la série des  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{X-py})](\text{BPh}_4)$ , il a été observé que des concentrations inférieures à  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  entraînent une décoordination partielle de la pyridine substituée. La faible solubilité du DAS ne permet donc pas la formation du complexe. Le 4'-diéthylaminostilbazole (DEAS) et le 4'-[2-(méthoxyméthyl)pyrrolidinyl]-stilbazole (MPS) présentant une plus grande solubilité, nous avons réussi à obtenir les complexes désirés avec des rendements respectifs de 87 et 75 %.

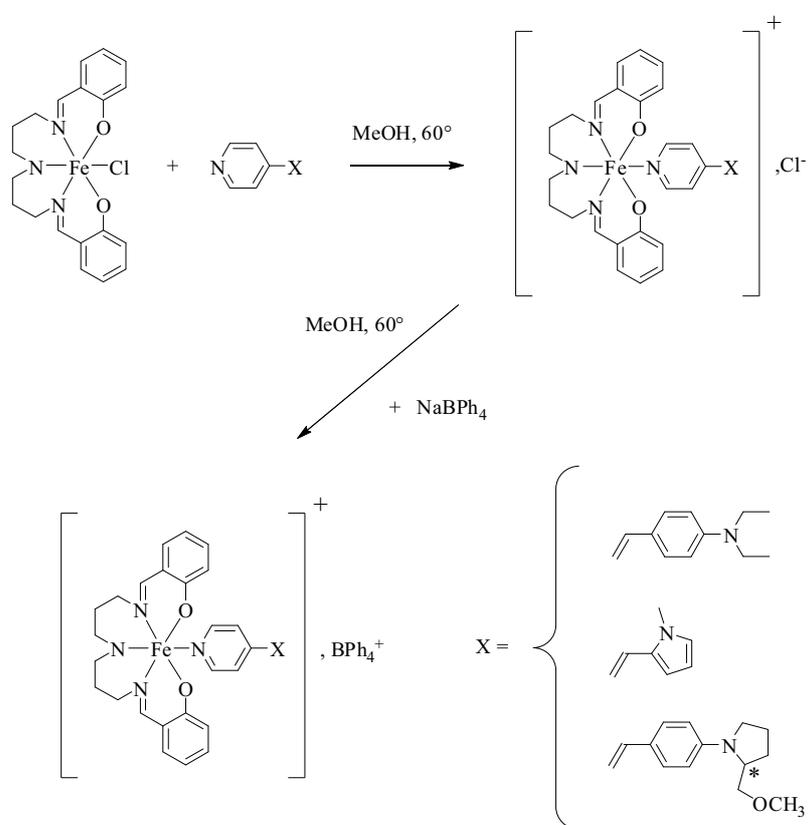


Fig. 4 : Synthèse des complexes  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{X-py})](\text{BPh}_4)$

Le MPS est un dérivé chiral du DEAS, il a été choisi en vue d'obtenir des cristaux noncentrosymétriques. Ceci aurait permis une mesure directe de la réponse ONL en fonction de l'état de spin à l'état solide, les chromophores basés sur la pyrrolidine ayant montré dans certains cas une grande efficacité au niveau cristallin, notamment dans le cas de la N-(4-nitrophényl)-(L)-prolinol qui présente une efficacité mesurée avec un laser à 1064 nm de 50

fois l'urée. <sup>(28)</sup> Malheureusement, le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$  se présente sous la forme d'une poudre amorphe ce qui implique qu'il ne présente pas de signal en doublement de fréquence.

### **III-A 3 Etudes structurales**

#### **3 a) Conditions d'enregistrement**

Ne pouvant arriver à faire cristalliser le 4'-diéthylamino-1-méthylstilbazolium ( $\text{DEAMS}^+$ ), nous avons choisi d'étudier une molécule proche : le 4'-diméthylamino-1-méthylstilbazolium ( $\text{DAMS}^+$ ), dont les propriétés ONL sont équivalentes à celle du  $\text{DEAMS}^+$  du fait de la faible différence des caractères donneurs des substituants diméthylamino et diéthylamino. Les cristaux de  $\text{DAMS}^+\Gamma$  ont été obtenus par évaporation lente dans l'éthanol, ceux de  $(\text{Me-Mepepy})^+(\text{PF}_6)^-$  par diffusion lente d'éther éthylique dans une solution saturée dans l'acétonitrile. Les données ont été enregistrées sur un diffractomètre Xcalibur Oxford Diffraction avec une radiation  $\text{Mo-K}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ) rendue monochromatique par du graphite et équipé avec un système de refroidissement Oxford Cryosystems Cryostream. Les données cristallographiques sont résumées dans le tableau 1. Les paramètres finaux de la maille ont été obtenus par affinement au moyen de la méthode des moindres carrés effectuée sur un jeu de 5000 réflexions. Les corrections d'absorption empiriques suivantes ont été appliquées:  $T_{\text{min}} = 0,6557$ ,  $T_{\text{max}} = 0,8456$  pour  $\text{DAMS}^+\Gamma$ ; <sup>(29)</sup>  $T_{\text{min}} = 0.945$ ,  $T_{\text{max}} = 0.971$  pour  $\text{Me-Mepepy}^+(\text{PF}_6)^-$ . <sup>(30)</sup> Les structures ont été résolues par méthodes directes en utilisant SIR92, <sup>(31)</sup> et affinées par des procédures de moindre carré sur  $F^2$  avec l'aide du programme SHELXL97 <sup>(32)</sup> inclus dans la suite de logiciels WinGX version 1.63. <sup>(33)</sup> Les facteurs d'agitation thermique ont été tirés des Tables Internationales de Cristallographie. <sup>(34)</sup>

Tableau 1 : Données cristallographiques pour DAMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup> et (Me-Mepepy)<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> à haute et basse température.

Température	DAMS <sup>+</sup> I		(Me-Mepepy) <sup>+</sup> (PF <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	
	293 K	180 K	293 K	180 K
<b>Données cristallographiques</b>				
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> IN <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> IN <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P
Masse moléculaire	366,23	366,23	344,24	344,24
Taille (mm)	0,2×0,15×0,08	0,2×0,15×0,08	0,25×0,17×0,1	0,25×0,17×0,1
Système	monoclinique	monoclinique	triclinique	triclinique
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	6,326(2)	6,3060(6)	8,517(1)	8,424(1)
<i>b</i> (Å)	7,712(3)	7,6273(8)	9,295(2)	9,236(1)
<i>c</i> (Å)	32,068(11)	32,083(3)	10,612(2)	10,547(1)
<i>α</i> (°)	90	90	72,02(2)	71,49(1)
<i>β</i> (°)	90,36(3)	90,361(8)	71,25(2)	70,39(1)
<i>γ</i> (°)	90	90	73,74(2)	74,17(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1564,4(9)	1543,1(3)	741,3(2)	720,2(2)
<i>P</i> <sub>calc</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,555	1,576	1,542	1,587
<i>μ</i> (MoKα) (cm <sup>-1</sup> )	0,2037	0,2065	0,247	0,255
<b>Conditions d'enregistrement</b>				
radiation (MoKα) (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
Mode de scan	ω et φ	ω et φ	ω et φ	ω et φ
<i>Gamme de scan sur θ</i> (°)	2,93-26,30	2,96-32,15	2,99-25,63	3,54-25,63
Nbre de réflexions				
mesurées	11688	16105	5397	5284
uniques	3189	5077	2804	2723
utilisées	3189	5077	2804	2723
<b>Affinement</b>				
Affinement sur	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>	F <sup>2</sup>
Nbre de variables	175	175	262	262
Atomes d'H	calculés	calculés	calculés	calculés
<i>R</i> <sub>I</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0,0389	0,0353	0,0677	0,0459
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0,0457	0,0448	0,1588	0,1059
Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	0,456	0,664	0,369	0,409
Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0,331	-0,774	-0,779	-0,315
GOF	0,826	0,793	0,951	0,931

### 3 b) Description des structures

Des structures cristallines contenant le chromophore DAMS<sup>+</sup> ont été rapportées à de nombreuses occasions dans la littérature, par exemple avec TsO<sup>-</sup>,<sup>(20)</sup> [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>,<sup>(35)</sup> La(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>,<sup>(36)</sup> PbBr<sub>6</sub><sup>-</sup><sup>(37)</sup> et aussi I<sup>-</sup>.<sup>(38, 39)</sup> Toutefois aucune de ces structures n'a été enregistrée à plusieurs températures pour observer les modifications géométriques induites, ce qui est indispensable à cette étude dans le but d'explicitier l'origine des différences de réponse ONL entraînées par la transition de spin. En effet, si on veut étudier l'effet de la transition de spin induite par la température sur les propriétés ONL, il faut pouvoir distinguer l'effet propre de la température de celui de la transition de spin. Les cristaux de DAMS<sup>+</sup> nous servent alors à déterminer l'effet thermique.

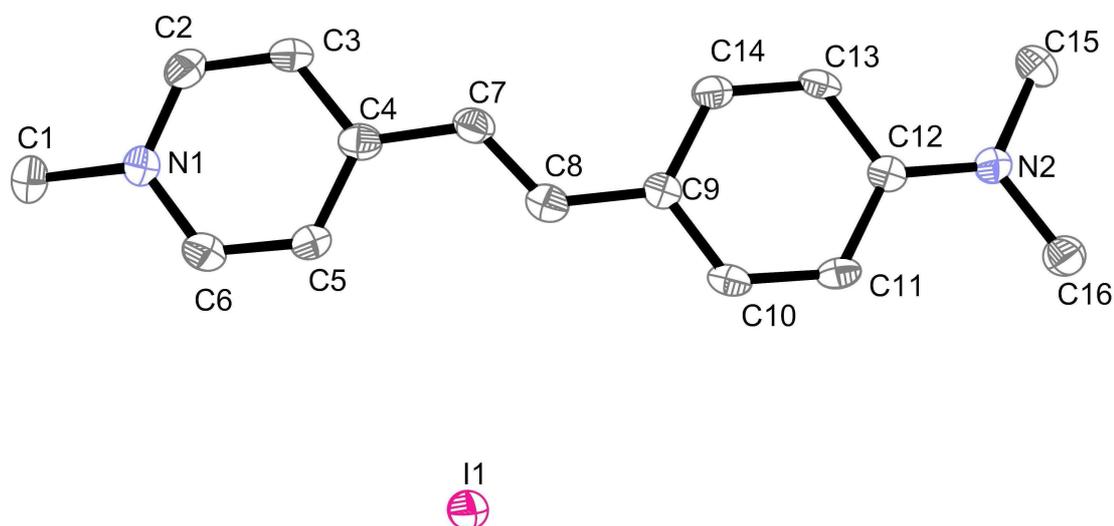


Fig. 5 : Unité asymétrique de DAMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup> à 180 K. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

DAMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup> cristallise dans le groupe d'espace monoclinique centrosymétrique P2<sub>1</sub>/c. La structure à 180 K présente une contraction des paramètres de maille notamment le long de l'axe *b* (environ 1 %). L'unité asymétrique DAMS<sup>+</sup>I<sup>-</sup> à 180 K avec la numérotation employée est représentée en figure 5. Bien que le DAMS<sup>+</sup> apparaisse plan, la molécule est faiblement courbée avec un angle de 11,05 ° entre les deux cycles aromatiques à 293K (10,91 ° à 180K). A température ambiante, les plus grandes déviations par rapport au plan moléculaire moyen sont égales à 0,342(4) Å pour le C(15) et 0,295(4) Å pour le C(1). Ces valeurs passent à 0,345(3) et 0,319(3) Å à 180 K. La comparaison des longueurs de liaisons intramoléculaires à

basse et haute température (tableau 2) ne révèle aucune modification significative dans les structures moléculaires. En particulier, la longueur de liaison moyenne est de 1,400 Å aux deux températures. Ceci est dû au fait que lors de la descente en température neuf longueurs de liaison sont réduites tandis que neuf autres sont augmentées.

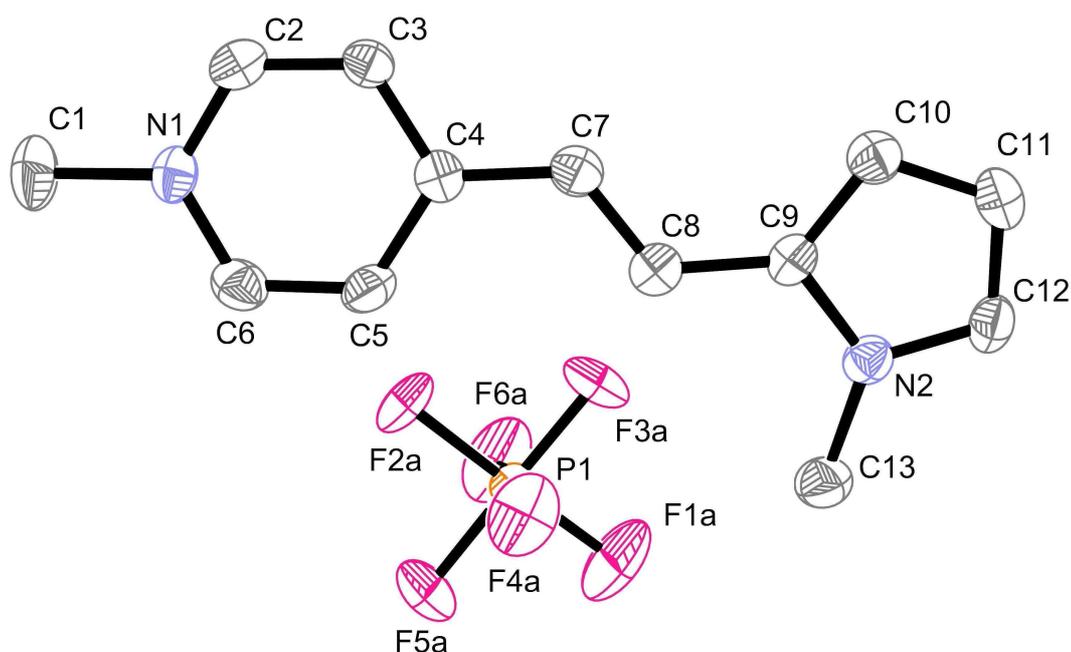


Fig. 6 : Unité asymétrique de  $(\text{Me-Mepepy})^+(\text{PF}_6)^-$  à 180 K. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

$(\text{Me-Mepepy})^+(\text{PF}_6)^-$  cristallise dans le groupe d'espace triclinique centrosymétrique P-1. La structure à 180 K présente une contraction des paramètres de maille notamment le long de l'axe  $a$  (environ 1 %). L'unité asymétrique  $(\text{Me-Mepepy})^+(\text{PF}_6)^-$  est représentée en figure 6 avec la numérotation employée. Le  $(\text{Me-Mepepy})^+$  est quasiment plan, avec un angle de  $9,05^\circ$  entre les deux cycles aromatiques à 300 K ( $9,25^\circ$  à 180 K). A température ambiante, la plus grande déviation au plan moyen est égale à 0,119 Å pour C(10) (0,126 Å à 180 K). La comparaison des longueurs de liaison (tableau 2) ne montre pas de modification importante entre les structures à basse et haute température, avec des valeurs moyennes à 300 K et 180 K respectivement de 1,385(6) et 1,388(3) Å. Cette différence n'est pas significative par rapport aux valeurs des incertitudes.

Tableau 2 : Longueurs de liaison (en Å) de DAMS<sup>+</sup> I<sup>-</sup> et de (Me-Mepepy)<sup>+</sup>(PF<sub>6</sub>)<sup>-</sup> à haute et basse température

	DAMS <sup>+</sup> I <sup>-</sup>		(Me-Mepepy) <sup>+</sup> (PF <sub>6</sub> ) <sup>-</sup>	
	293 K	180 K	293 K	180 K
C(1)-N(1)	1,470(5)	1,469(3)	1,471(5)	1,466(3)
C(2)-N(1)	1,337(5)	1,351(3)	1,334(5)	1,345(3)
C(2)-C(3)	1,371(5)	1,355(4)	1,352(6)	1,349(3)
C(3)-C(4)	1,406(5)	1,407(4)	1,396(5)	1,398(3)
C(4)-C(5)	1,384(5)	1,408(4)	1,391(6)	1,412(3)
C(4)-C(7)	1,444(5)	1,444(4)	1,435(5)	1,434(3)
C(5)-C(6)	1,367(5)	1,361(4)	1,350(6)	1,353(4)
C(6)-N(1)	1,348(5)	1,356(3)	1,342(5)	1,347(3)
C(7)-C(8)	1,351(5)	1,343(4)	1,328(6)	1,336(3)
C(8)-C(9)	1,455(5)	1,448(4)	1,423(5)	1,429(3)
C(9)-C(14)	1,399(5)	1,411(4)		
C(9)-C(10)	1,405(5)	1,401(4)	1,396(5)	1,389(3)
C(10)-C(11)	1,375(5)	1,376(4)	1,389(6)	1,385(3)
C(11)-C(12)	1,412(5)	1,421(4)	1,361(6)	1,374(4)
C(12)-N(2)	1,374(5)	1,363(3)	1,356(5)	1,346(3)
C(12)-C(13)	1,411(5)	1,417(4)		
C(13)-C(14)	1,381(5)	1,363(4)		
C(15)-N(2)	1,444(5)	1,462(3)		
C(16)-N(2)	1,462(5)	1,452(3)		
C(9)-N(2)			1,382(5)	1,381(3)
C(13)-N(2)			1,456(6)	1,461(3)

En conclusion, on peut dire que la température n'a pas d'effet significatif sur les géométries. Notamment, la distance méthyl-pyridine (liaison C(1)-N(1)) n'est pas modifiée, ce qui contraste fortement avec la réduction de la longueur de liaison de 0,12 à 0,15 Å observée dans les complexes de fer(III) avec transition de spin de type base de Schiff. <sup>(40-46)</sup> L'effet thermique sur l'hyperpolarisabilité dans les dérivés stilbazolium doit être faible d'après des calculs effectués sur les structures cristallographiques. Dans les complexes de fer(III) étudiés, on peut alors considérer que le seul effet notable sur les propriétés ONL est celui de la transition de spin.

### III-A 4 Propriétés magnétiques

Les données de susceptibilité magnétique ont été enregistrées sur des poudres en utilisant un magnétomètre SQUID sur un appareil QUANTUM Design Model MPMS. Toutes les données sont corrigées du diamagnétisme estimé à partir des constantes de Pascal <sup>(47)</sup> ( $-587 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$  et  $-610 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$ ). Les données magnétiques de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Me-Pe-Py})](\text{BPh}_4)$  ont été rapportées précédemment. <sup>(12)</sup>

Les complexes de fer(III) décrits dans cette étude appartiennent à une famille de complexes à transition de spin basée sur la formule générale  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{X-py})]^+$ . <sup>(9, 10, 12, 48-50)</sup> La dépendance en température sur des données magnétiques exprimées comme le produit  $\chi \times T$  ( $\chi$  étant la susceptibilité magnétique molaire, et  $T$  la température) est montrée en figure 7 pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$ . Le produit  $\chi \times T$  montre une diminution graduelle au refroidissement attribuable à une transition partielle des ions fer(III) de  $S = 5/2$  à  $S = 1/2$ . Théoriquement, un état de spin  $S = 5/2$  pur est associé à un produit  $\chi \times T$  de  $4,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  (en considérant  $\chi \times T \sim (g^2 \times S(S+1))/8$  et  $g \sim 2$ ). <sup>(51)</sup> De même, un état de spin  $S = 1/2$  est associé à un produit  $\chi \times T$  de  $0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ . Dans le cas de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$ , le produit  $\chi \times T$  est égal à 2,28 à 300 K et 0,63  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  à 30 K, ce qui indique un abaissement de la fraction haut spin de 50 à 6 %. Dans le cas de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$ ,  $\chi \times T$  passe de 2,96 à 1,14  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$  entre 300 et 30 K, ce qui correspond respectivement à 75 et 19% de fraction haut spin. Dans les deux cas, on constate que la transition de spin est loin d'être complète, et apparaît plus graduelle dans le cas de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$ , conséquence possible du caractère amorphe de l'échantillon contenant MPS. Le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Me-Pe-Py})](\text{BPh}_4)$  présente à 300K 48 % de fraction haut spin et à 30 K 4 %. Le comportement magnétique des deux complexes est similaire à ceux de nombreux  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{L})](\text{BPh}_4)$  précédemment rapportés. <sup>(9, 10, 12, 48-50)</sup>

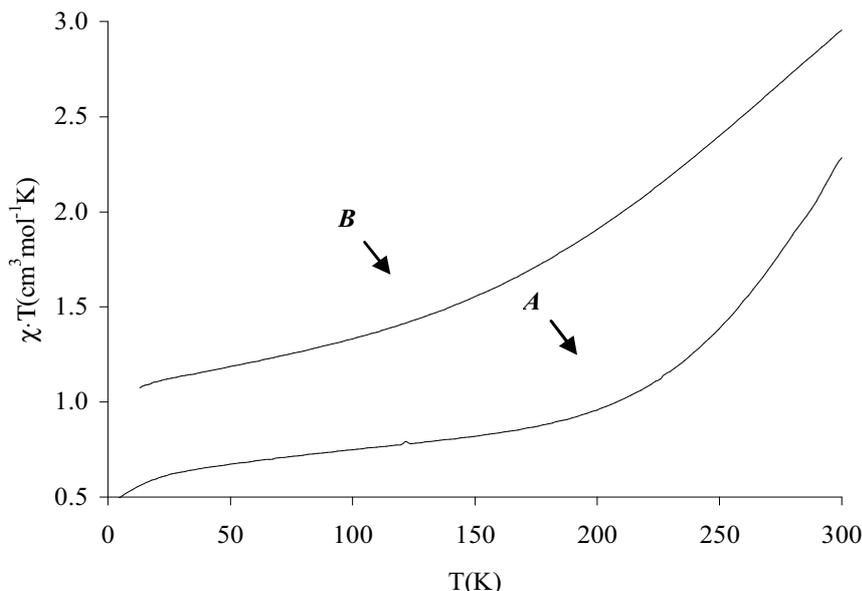


Fig. 7 : Dépendance en température du produit  $\chi \times T$  pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+\text{BPh}_4^-$  (A), et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})]^+\text{BPh}_4^-$  (B).

### III-A 5 Spectres Optiques

Comme nous l'avons dit dans l'introduction,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et  $\text{DEAMS}^+$  (ainsi que  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$  et  $\text{Me-Mepepy}^+$ ) sont des chromophores voisins qui possèdent des caractéristiques communes notamment au niveau des composantes ONL :

- un substituant diéthylamino (ou pyrrole) comme fort donneur d'électrons
- un squelette stilbazole comme pont conjugué
- une partie pyridine, changée en un fragment accepteur efficace par alkylation ( $\text{DEAMS}^+$  et  $\text{Me-Mepepy}^+$ ) ou par complexation à un métal ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$ )
- ils possèdent tous une charge 1+.

Du fait de ces nombreuses similitudes, il est possible de comparer leurs spectres électroniques qui devraient présenter des points communs. Seuls les spectres de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et  $\text{DEAMS}^+$  seront discutés.

Les spectres optiques ont été enregistrés dans une matrice polymère PMMA à 353 et 10 K. Dans le cas du  $\text{DEAMS}^+$ , le maximum d'absorption est observé à  $21080 \text{ cm}^{-1}$  pour 353

K et à  $21020\text{ cm}^{-1}$  pour 10 K. Le faible déplacement de  $60\text{ cm}^{-1}$  indique que l'effet global de la température est modeste dans ce cas, ce qui est en accord avec les faibles modifications des structures moléculaires. Les spectres électroniques de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$  sont montrés en figure 8. Les spectres présentent des bandes peu intenses dans la gamme d'énergie  $15000\text{-}20000\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont attribuées aux transitions correspondant au transfert de charge du phénol vers le fer(III).

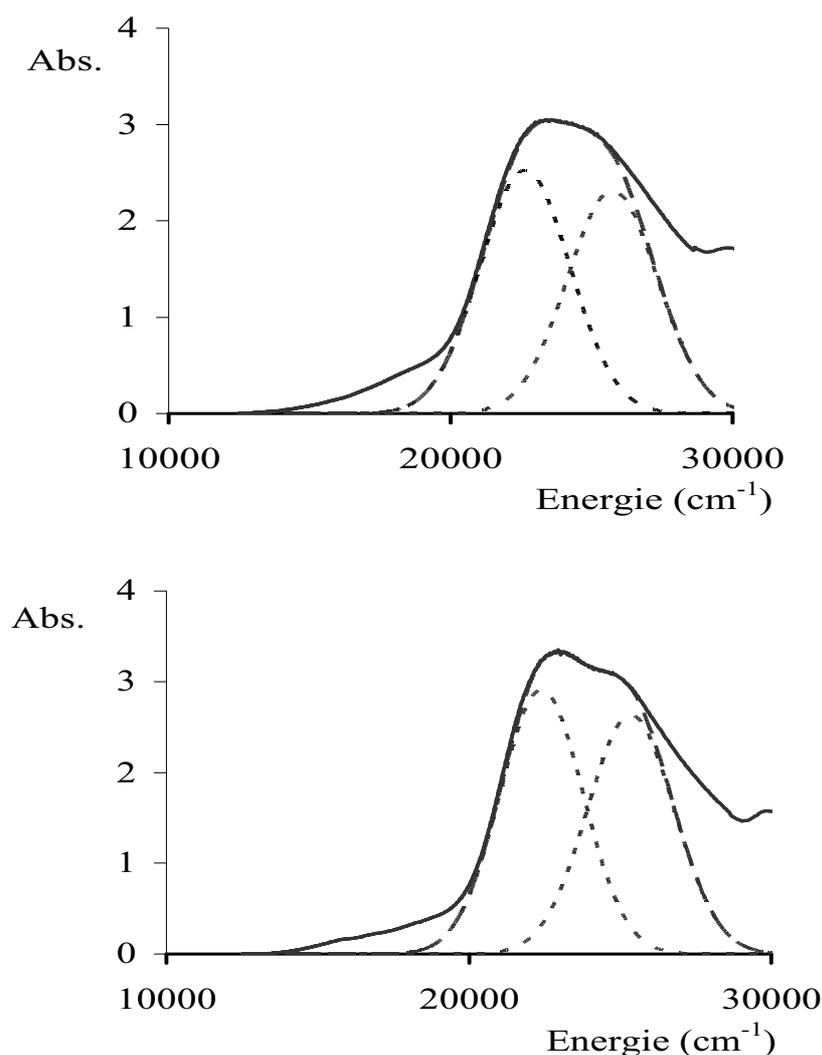


Fig. 8 : Spectres optiques enregistrés dans une matrice de PMMA (ligne continue) pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+\text{BPh}_4^-$  à 350 K (haut) et 10 K (bas). Les lignes pointillées représentent la déconvolution du spectre en considérant deux composantes simples.

Dans les spectres de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$ , une bande intense présentant deux composantes est observée au lieu d'une dans le cas de  $\text{DEAMS}^+$ . La composante située à  $26110 \text{ cm}^{-1}$  à 350 K et à  $25740 \text{ cm}^{-1}$  à 10 K ne correspond ni au ligand ni au complexe. Les calculs sur les dérivés de stilbazolium indiquent toujours une transition intense unique. Il a été observé précédemment une décoordination partielle du ligand dans cette série de complexes. On peut donc attribuer cette composante à une espèce indéterminée contenant du stilbazolium dans l'échantillon. Nous n'avons pas cherché à caractériser cette espèce. Les transitions dominantes des deux cations,  $\text{DEAMS}^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  ont été étudiées et en première approximation trouvées assez similaires. La grande différence entre les deux composés est le déplacement de celles-ci en fonction de la température qui est de  $240 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  alors qu'il n'est que de  $60 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $\text{DEAMS}^+$ . Ces résultats ont été obtenus avec des échantillons à différentes concentrations pour nous assurer de la réalité de ce déplacement et pouvoir le mesurer avec précision.

Nous avons calculé les spectres optiques en utilisant l'hamiltonien INDO/1 incorporé dans la version ZINDO<sup>(52)</sup> de la suite de logiciels MSI pour déterminer l'origine des transitions dans les deux cations et ainsi expliquer le fait qu'un déplacement plus grand se produise dans le cas du complexe de fer. L'approximation de l'interaction de configuration monoexcitée a été utilisée pour décrire les états excités. Les 100 transitions de plus basse énergie ont été calculées à partir des 10 orbitales occupées les plus hautes en énergie et des 10 orbitales vacantes les plus basses en énergie. Les spectres optiques des composés  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DAS})]^+$  et  $\text{DAMS}^+$  ont été calculés respectivement à la place de ceux de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et de  $\text{DEAMS}^+$  en considérant que leurs propriétés optiques sont équivalentes du fait de la faible différence des caractères donneurs des substituants diéthylamino et diméthylamino. Par commodité, les spectres calculés de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DAS})]^+$  et de  $\text{DAMS}^+$  sont labellisés comme étant ceux de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et de  $\text{DEAMS}^+$ . En ce qui concerne les structures utilisées pour les calculs, elles ont été construites de la manière suivante :

- Pour le complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DAS})]^+$ , nous avons utilisé les structures cristallographiques de  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^-$  précédemment décrites<sup>(53)</sup> et celles de  $\text{DAMS}^+$  présentées dans cette étude.
- Pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$ , nous avons utilisé les structures cristallographiques de  $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+[\text{Pd}(\text{dmit})_2]^-$  précédemment décrites.<sup>(53)</sup>

Les calculs sur  $\text{DAMS}^+$  et  $(\text{Me-Mepepy})^+$  ont été effectués sur les structures cristallographiques présentées dans cette étude.

Les calculs sur les complexes ont été effectués pour un spin  $S = 1/2$  et  $5/2$ . La différence de résultats entre ces deux états de spin n'étant pas significatifs, nous ne présentons les résultats que dans le cas de  $S = 1/2$ .

Les résultats des calculs sont résumés dans le tableau 3. Le spectre calculé est dominé par une transition simple et très intense située respectivement à  $21140$  et  $25655 \text{ cm}^{-1}$  pour le  $\text{DEAMS}^+$  et le  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$ , ce qui doit être comparé aux valeurs expérimentales de  $21080$  et  $22640 \text{ cm}^{-1}$ . Il a été fréquemment observé une tendance à la surestimation des énergies calculées par ZINDO dans les complexes de type base de Schiff contenant des espèces paramagnétiques.<sup>(54, 55)</sup> Le léger décalage observé dans le cas présent se situe dans la marge d'erreur de ZINDO, et ainsi les prédictions calculées peuvent être analysées en détail au niveau orbitalaire. Il est à noter que les deux transitions sont basées sur une seule excitation ( $46 \rightarrow 47$  pour  $\text{DEAMS}^+$  et  $111 \rightarrow 113$  pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$ ). Ces orbitales sont montrées en figure 9. Elles sont assez similaires pour les deux cations. En particulier, 0,2 % seulement de la densité électronique est localisé sur la partie  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})]$  dans l'orbitale 113, ce qui indique que les processus électroniques afférant à cette transition sont totalement imputables au fragment stilbazole. De plus, la transition de plus basse énergie dans le complexe n'est pas caractérisée par un comportement de type stilbazole mais stilbazolium. Ces similitudes confirment que la coordination au fragment métallique augmente le caractère attracteur de la pyridine, qui devient pratiquement aussi fort que celui d'un méthylpyridinium. Ceci est en accord avec les maxima d'absorption expérimentaux, qui sont respectivement de  $26440$ ,  $22640$  et  $21080 \text{ cm}^{-1}$ , pour le DEAS, le  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  et le  $\text{DEAMS}^+$ . L'effet de la coordination d'un stilbazole au métal est une tendance générale, rapportée par exemple, dans le cas du tungstène,<sup>(56)</sup> rhodium,<sup>(57)</sup> zinc,<sup>(58)</sup> bore,<sup>(59)</sup> et dans la série des complexes de ruthénium avec des polypyridines.<sup>(60)</sup>

Les calculs sur  $(\text{Me-Mepepy})^+$  et de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$  présentent les mêmes tendances avec respectivement un déplacement de la transition la plus intense de  $194$  et  $581 \text{ cm}^{-1}$ . Dans ce cas, on retrouve de nouveau le fait que le métal ne joue pas un rôle prépondérant dans les transitions. On peut donc dire que la situation rencontrée dans  $\text{DEAMS}^+$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  n'est pas un cas particulier.

Tableau 3 : Données ZINDO ( $\lambda_{\max}$  en nm,  $E$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour les transitions à transfert de charge de  $\text{DEAMS}^+$  (l'orbitale 46 (47) est la HO (BV)),  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  (l'orbitale 111 (113) est la HO-1 (BV)),  $(\text{Me-Mepepy})^+$  (l'orbitale 38 (39) est la HO (BV)) et de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$  (l'orbitale 111 (113) est la HO-1 (BV)).

Température	Transition	$\lambda_{\max}$ (E)	Composition des transitions
$\text{DEAMS}^+$			
T = 293 K	1 $\rightarrow$ 2	473 (21140)	0,939 $\chi_{46 \rightarrow 47}$
T = 180 K	1 $\rightarrow$ 2	480 (20830)	0,944 $\chi_{46 \rightarrow 47}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$			
T = 293 K	1 $\rightarrow$ 7	392 (25655)	0,937 $\chi_{111 \rightarrow 113}$
T = 180 K	1 $\rightarrow$ 7	407 (24917)	0,939 $\chi_{111 \rightarrow 113}$
$(\text{Me-Mepepy})^+$			
T = 293 K	1 $\rightarrow$ 2	458 (21942)	0,931 $\chi_{38 \rightarrow 39}$
T = 180 K	1 $\rightarrow$ 2	460 (21748)	0,931 $\chi_{38 \rightarrow 39}$
$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Mepepy})]^+$			
T = 293 K	1 $\rightarrow$ 7	385 (25980)	0,933 $\chi_{103 \rightarrow 105}$
T = 180 K	1 $\rightarrow$ 7	394 (25399)	0,912 $\chi_{103 \rightarrow 105}$

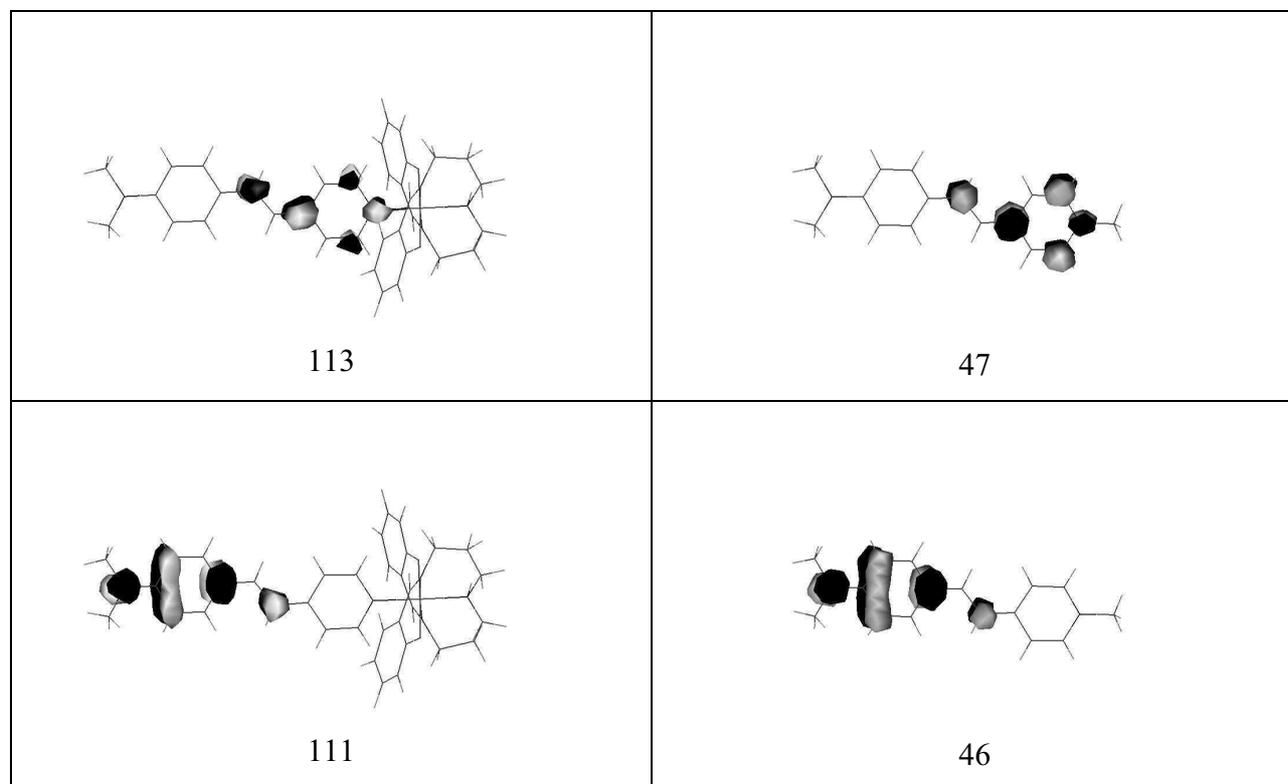


Fig. 9 : Orbitales calculées par ZINDO occupées (bas) et inoccupées (haut) impliquées dans les transitions optiques intenses pour  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})]^+$  (gauche) et  $\text{DEAMS}^+$  (droite).

Contrairement à la situation rencontrée dans le DEAMS<sup>+</sup>, où la distance méthylpyridine est constante, le raccourcissement de la liaison Fe<sup>III</sup>-N induit par la transition de spin conduit à une exaltation de l'effet attracteur de la pyridine. Ceci entraîne un déplacement de la transition plus important dans le cas du complexe (738 cm<sup>-1</sup> pour le [Fe<sup>III</sup>(salten)(DEAS)]<sup>+</sup> et 310 cm<sup>-1</sup> pour le DEAMS<sup>+</sup>). Ces valeurs sont à comparer aux valeurs expérimentales de 240 et 60 cm<sup>-1</sup>. On constate un accord entre expérience et calcul sur la valeur du rapport entre le déplacement de la transition dans le [Fe<sup>III</sup>(salten)(DEAS)]<sup>+</sup> et celui dans le DEAMS<sup>+</sup>.

L'observation d'un déplacement vers le rouge de la transition à transfert de charge du complexe lors du phénomène de transition de spin pose la question de son effet sur les propriétés ONL. Dans le cas présent, la transition électronique de plus basse énergie est de type stilbazolium. On peut alors utiliser le modèle à 2 niveaux (Cf. Partie I) <sup>(22, 23)</sup> qui permet une bonne description pour ce type de systèmes. Par cette méthode, en considérant la longueur d'onde de 1064 nm d'un laser Nd:YAG, l'observation expérimentale d'un déplacement de 240 cm<sup>-1</sup> dans [Fe<sup>III</sup>(salten)(DEAS)](BPh<sub>4</sub>) correspondrait à une exaltation de 9 % de  $\beta$ .

L'approche que nous avons utilisée ici est basée sur une description où seule l'interaction de la composante électrique de l'onde incidente avec le matériau est considérée. Toutefois, étant donné que nous étudions un phénomène où a lieu un changement d'état de spin, l'interaction avec la composante magnétique devrait en toute rigueur être prise en compte. <sup>(61)</sup> Celle-ci a pour l'instant été peu étudiée et sa description pour une utilisation pratique reste à déterminer. Il faudrait par exemple considérer l'effet Faraday, <sup>(62)</sup> dont l'influence sur les propriétés ONL a déjà été discutée précédemment, <sup>(63)</sup> qui consiste en la rotation du plan de polarisation de l'onde électromagnétique traversant un matériau possédant des propriétés magnétiques. La relation exprimant cette rotation magnétique s'écrit :

$$\theta = VBl$$

où  $\theta$  représente l'angle de rotation,  $V$  la constante de Verdet du matériau exprimé en °.cm<sup>-1</sup>.T<sup>-1</sup>,  $B$  représente l'aimantation interne du matériau et  $l$  l'épaisseur de l'échantillon. On peut donc penser que le passage d'un état bas spin à un état haut spin va augmenter  $V$  donc  $\theta$ . Ceci aura pour conséquence une modification de la réponse ONL du matériau. L'effet sur les propriétés ONL pourrait être quantifié par une mesure selon la technique de Kurtz-Perry <sup>(21)</sup>

dans le cas d'une poudre microcristalline (cristaux noncentrosymétriques) en utilisant un faisceau laser polarisé.

### **III-A 6 Conclusion**

Nous avons observé un déplacement de la transition intense de plus basse énergie dans les spectres optiques de DEAMS<sup>+</sup> et [Fe<sup>III</sup>(salten)(DEAS)](BPh<sub>4</sub>), incorporés dans une matrice polymère PMMA et enregistrés à haute (353 K) et basse (10 K) température. Ce déplacement s'est avéré plus important dans le cas du complexe à transition de spin et pour celui-ci, en utilisant le modèle à deux niveaux, nous avons estimé que ce phénomène permettait une variation de l'hyperpolarisabilité de 9 %, en considérant l'utilisation d'un laser opérant à 1064 nm. Toutefois, cette estimation est basée sur une approche où seule l'interaction de la composante électrique de l'onde avec le matériau, la composante magnétique n'étant pas accessible de manière simple. Cette modification des propriétés ONL lors d'une transition de spin est le fruit d'une observation indirecte, il reste donc à pouvoir trouver un système chimique qui cristalliserait dans un groupe d'espace noncentrosymétrique permettant ainsi une mesure directe par ma méthode de Kurtz-Perry<sup>(21)</sup> ou mettre au point un dispositif expérimental qui autoriserait la mesure des propriétés ONL sur un complexe dont la transition de spin serait induite par une autre voie que la température.



Partie III B  
Effet de la température



### III-B 1 Introduction

La commutation des propriétés ONL au moyen d'une protonation est un phénomène qui a été étudié à de nombreuses occasions. <sup>(64-67)</sup> Toutefois, l'influence de la température sur l'hyperpolarisabilité dans le cas d'une réaction de protonation n'a pour l'instant pas été étudiée. Les équilibres acide-base  $\mathbf{M} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \mathbf{MH}^+$  dépendent de la loi de Van't Hoff qui s'exprime comme : <sup>(2)</sup>

$$\frac{\partial \text{Ln}K_{(T)}}{\partial T} = \frac{\Delta H_{(T)}^0}{RT^2}$$

où  $K$  représente la constante de la réaction  
 $\Delta H_{(T)}^0$  représente l'enthalpie de la réaction  
 $R$  représente la constante des gaz parfaits  
 $T$  représente la température

Si l'on considère qu'un composé et sa forme protonée ont la même chaleur spécifique, <sup>(68)</sup>  $\Delta H_{(T)}^0$  est alors indépendant de la température. Celle-ci est alors l'unique variable qui régit l'équilibre et on peut écrire :

$$\text{Ln}K_{(T_2)} - \text{Ln}K_{(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Le (*E*)-4-(2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl)phénolate (**M**) est un composé bien connu en ONL (Fig. 1) <sup>(69-73)</sup>. Nous avons choisi ce composé car il présente une valeur d'hyperpolarisabilité égale à  $1000 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$  (mesurée par EFISH dans le DMSO avec un laser à 1890 nm) <sup>(73)</sup> ce qui correspond à une valeur exceptionnellement élevée pour une molécule de cette taille. **M** et sa forme protonée  $\mathbf{MH}^+$ , bien que très similaires, présentent toutefois des valeurs d'hyperpolarisabilité très différentes du fait du plus fort caractère donneur du phénolate par rapport au phénol. Les propriétés ONL de ces deux composés ont précédemment été mesurées par diffusion hyper Rayleigh à 1064 nm ce qui permet de les comparer. La forme zwitterionique **M** <sup>(74)</sup> présente une hyperpolarisabilité statique  $\beta_0$  égale à

$300 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$  tandis que celle de la forme cationique <sup>(75)</sup> est de  $160 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ . On peut donc envisager une commutation des propriétés ONL basée sur l'effet de la température dans l'équilibre acide base de cette molécule.

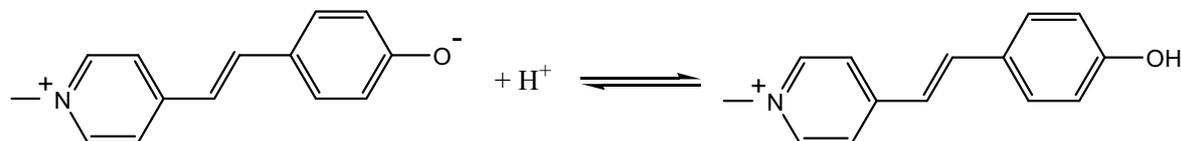


Fig. 1 : Equilibre acide-base étudiée

### III-B 2 Propriétés optiques

#### 2 a) Synthèse et caractérisations

Le composé **M** a été synthétisé suivant la procédure précédemment décrite (Fig. 2) <sup>(76)</sup> et caractérisé par les techniques classiques (RMN <sup>1</sup>H, analyse élémentaire, ...). Le spectre RMN <sup>1</sup>H a été trouvé identique à celui décrit dans la littérature. <sup>(77)</sup>

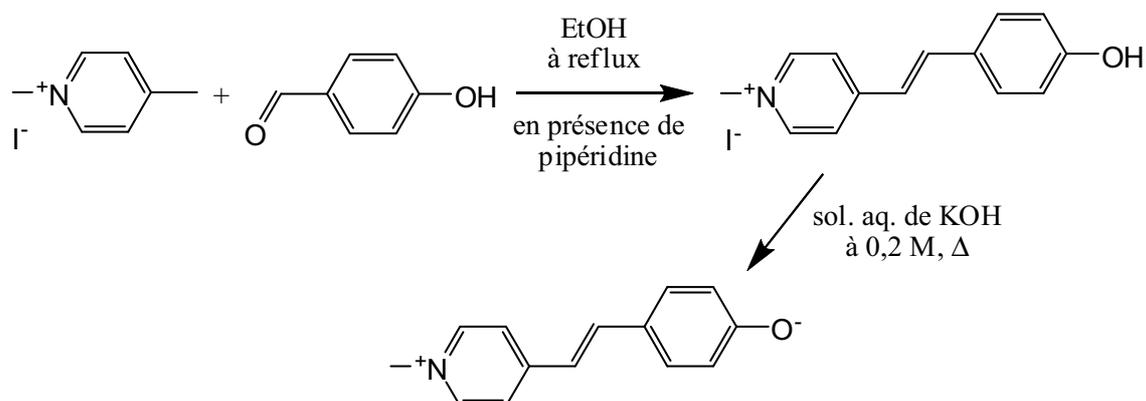


Fig. 2 : Synthèse du (*E*)-4-(2-(1-méthylpyridinium-4-yl)vinyl)phénolate

#### 2 b) Spectres optiques en fonction de la température

Les spectres UV-visible de **M** et de **MH<sup>+</sup>** ont été enregistrés à 20 °C dans l'éthanol (Fig. 3). Les deux spectres sont assez similaires avec une seule bande intense située

respectivement à 511 ( $\epsilon = 50270 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) et 398 nm ( $34720 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) pour **M** et **MH<sup>+</sup>**. Du fait de la différence de longueur d'onde entre ces deux bandes, il est possible de déterminer la proportion des formes zwitterioniques et cationiques par spectroscopie UV-Visible. On peut constater que les spectres présentent un point isobestique ce qui montre qu'il n'existe en solution que les deux formes **M** et **MH<sup>+</sup>**. Nous avons alors réalisé une étude spectroscopique en fonction de la température.

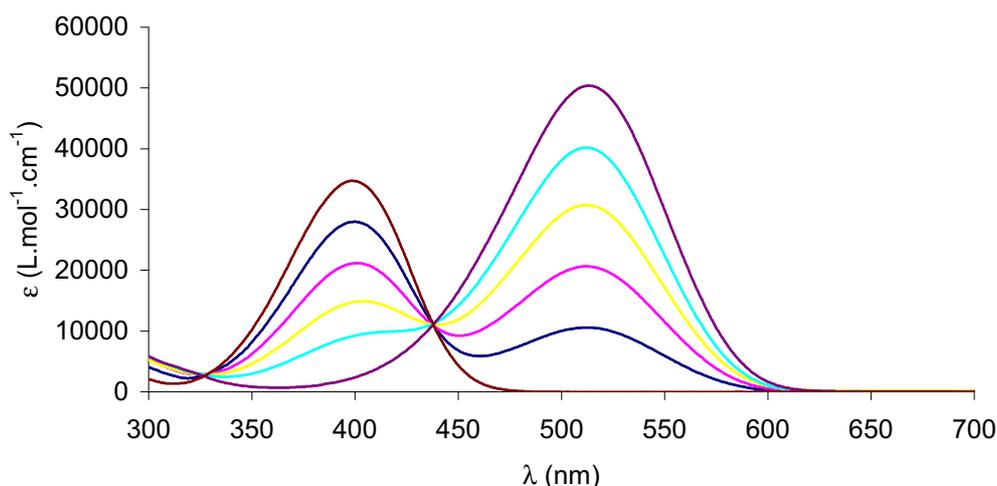


Fig. 3 : Spectres UV-visible de **M** pour différentes proportions de **MH<sup>+</sup>** enregistrés à 20 °C dans l'éthanol

Le spectre optique de ce composé a été enregistré dans l'éthanol de 0 °C à 70 °C par pas de 10 °C pour différentes proportions de forme protonée avec une concentration en **M** et **MH<sup>+</sup>** égale à  $3,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous donnons le pourcentage en **M** dans le tableau 1 et le représentons en fonction de la température en figure 4. On constate que, pour n'importe quel pourcentage en **M** à 20 °C, pour des mélanges **M/MH<sup>+</sup>** allant de 20/80 à 90/10, les courbes présentent toutes une section rectiligne. De plus, les pentes de ces droites, de manière remarquable, sont relativement similaires (0,855 pour 20/80, 0,87 pour 40/60, 0,834 pour 60/40 et 0,865 pour 80/20). On peut donc dire que, dans cette zone, la variation de la composition du système en fonction de la température est indépendante des proportions à 20 °C.

Tableau 1 : Pourcentage en **M** pour des échantillons préparés à 20 °C et dont la proportion en **M** était respectivement de 20, 40, 60 ou 80 % pour différentes températures

	20%	40%	60%	80%
0 °C	10,0	24,1	43,9	61,7
10 °C	14,0	31,7	51,4	70,5
20 °C	20,0	40,0	60,0	80,0
30 °C	26,0	48,9	69,0	87,4
40 °C	33,9	58,2	76,8	91,4
50 °C	42,4	67,2	83,6	94,5
60 °C	51,2	75,8	89,5	97,5
70 °C	60,1	83,6	94,4	99,5

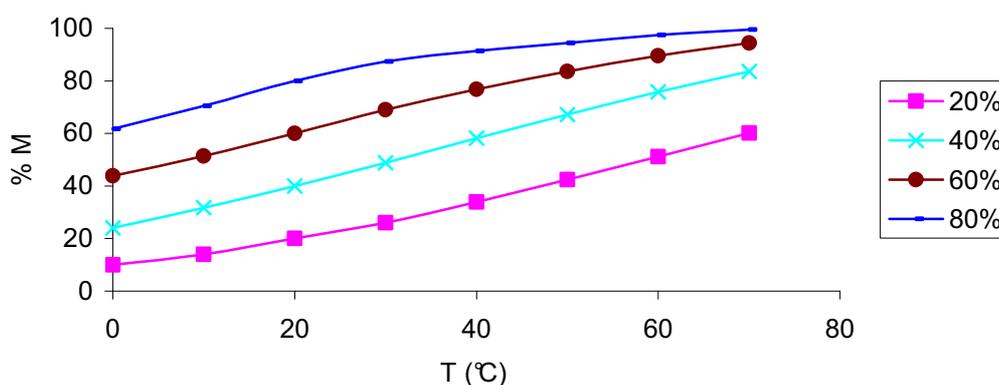


Fig. 4 : Pourcentage en **M** (%**M**) en fonction de la température pour des échantillons préparés à 20 °C et dont la proportion en **M** était respectivement de 20, 40, 60 ou 80 %

### 2 c) Calculs DFT et ZINDO

La géométrie en phase gazeuse de la molécule **M** et de sa forme protonée **MH<sup>+</sup>** ont été calculées par DFT à partir des structures RX de **M** <sup>(78)</sup> et de **MH<sup>+</sup>** <sup>(79)</sup> en utilisant le logiciel Gaussian03 <sup>(80)</sup> avec comme fonctionnelle B3PW91 <sup>(81, 82)</sup> et comme base 6-31G\*\*. L'optimisation géométrique de molécule zwitterionique représente une difficulté pour la DFT qui a tendance à favoriser la délocalisation des charges et donc dans notre cas une géométrie de type quinone. Ce phénomène a notamment été observé par Ray sur le composé **M**. <sup>(83)</sup> L'objectif principal de l'optimisation par DFT est de déterminer la géométrie en phase gazeuse des molécules qu'on assimilera à celles dans l'éthanol ce qui nous permet de calculer

un spectre optique à l'aide d'un calcul ZINDO. Pour pouvoir avoir des spectres calculés comparables aux spectres expérimentaux, nous avons réalisé une optimisation partielle en appliquant des contraintes. Les longueurs des liaisons représentées en rouge dans la figure 5 ont été bloquées. Nous avons calculé les spectres optiques en utilisant l'hamiltonien INDO/1 incorporé dans la version ZINDO<sup>(52)</sup> de la suite de logiciels MSI. L'approximation de l'interaction de configuration monoexcitée a été utilisée pour décrire les états excités. Les 100 transitions de plus basse énergie ont été calculées à partir des 10 orbitales occupées les plus hautes en énergie et des 10 orbitales vacantes les plus basses en énergie. Les spectres calculés à partir des géométries obtenues par DFT sont en bon accord dans les deux cas avec l'expérience avec une seule transition intense notée 1 → 2 (tableau 2). Les valeurs d'absorption maximales calculées ne sont que très légèrement supérieures aux valeurs expérimentales.

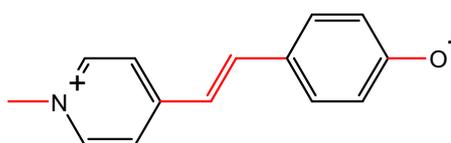


Fig. 5 : Molécule M avec en rouge les longueurs de liaisons fixées dans le calcul de géométrie par DFT

Tableau 2 : Valeurs expérimentales et calculées de  $\lambda_{max}$  en nm pour **M** et **M<sup>+</sup>**. Les valeurs d'intensité expérimentales  $\epsilon$  (L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) et calculées  $f$  sont données entre parenthèses

	Expérimental $\lambda_{max}$ ( $\epsilon$ )	Calculé $\lambda_{max}$ ( $f$ )
<b>M</b>	511 (50270)	522 (2,2)
<b>MH<sup>+</sup></b>	398 (34720)	412 (1,2)

### III-B 3 Propriétés ONL

Les hyperpolarisabilités statiques calculées pour **M** et **M<sup>+</sup>** sont égales à 136 et 56 . 10<sup>30</sup> esu, respectivement. Ces valeurs sont deux fois plus faibles que les valeurs mesurées

expérimentalement. Toutefois le rapport entre les hyperpolarisabilités de **M** et de **M<sup>+</sup>** est du même ordre de grandeur (tableau 3).

Tableau 3 : Valeurs d'hyperpolarisabilités statiques  $\beta_0$  expérimentales et calculées pour **M** et **M<sup>+</sup>**

	$\beta_0$ exp.	$\beta_0$ calc.
<b>M</b>	300	136
<b>MH<sup>+</sup></b>	160	58

L'analyse, suivant le modèle à deux niveaux, de l'origine des propriétés ONL montre que les transitions intenses  $1 \rightarrow 2$  de **M** et de **M<sup>+</sup>** représentent respectivement 92,7 % et 84,7 % dans le  $\beta_{2L}$ . Dans ces deux composés, ces transitions sont principalement composées de l'excitation HO  $\rightarrow$  BV (93,1 dans **M** et 91,5 % dans **MH<sup>+</sup>**). Les orbitales frontières de **M** et de **M<sup>+</sup>** sont représentées en figure 6. Le transfert de charge du groupement phénol au pyridinium est clairement visible.

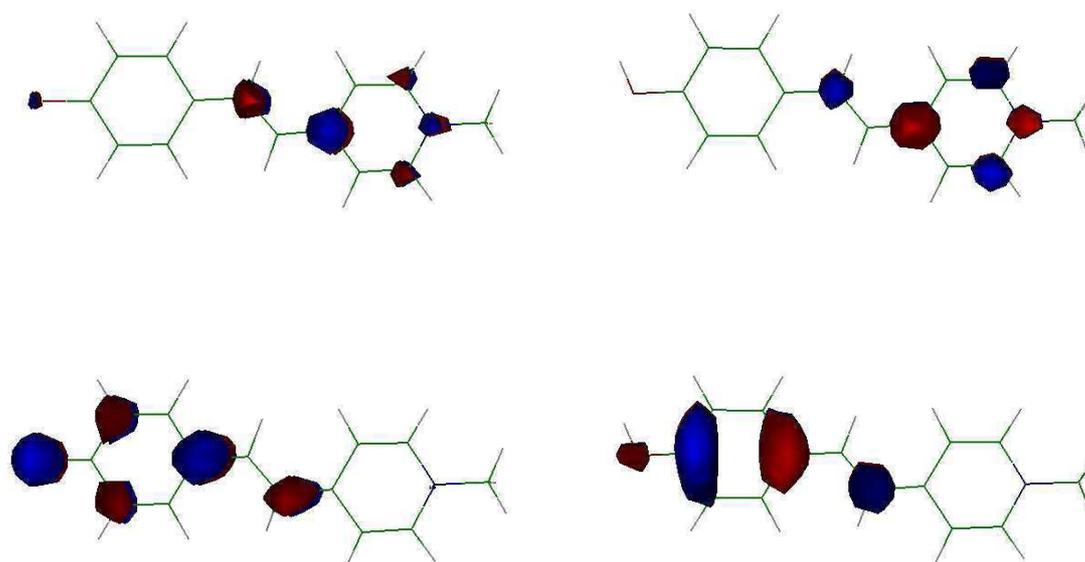


Fig. 6 : Orbitales HO (bas) et BV (haut) de **M** (gauche) et **MH<sup>+</sup>** (droite)

Au vu des résultats en fonction de la température, le fait de passer de 273 à 343 K permet de faire varier le pourcentage en **M** de 10 à 60 % ce qui correspond à une variation de l'hyperpolarisabilité moyenne du milieu, en considérant les valeurs calculées, de 65,8 à 104,8 . 10<sup>-30</sup> cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>.

Il est certainement possible de concevoir des systèmes qui présentent de meilleures capacités de commutation qu'on peut quantifier par un facteur de commutation  $\beta_{\text{« on »}}/\beta_{\text{« off »}}$  qui varie de 1 (absence de commutation) à l'infini (commutation absolue). Dans le cas de la molécule que nous avons étudié, le phénolate a un caractère donneur très marqué mais le phénol est aussi un bon donneur. En conséquence, les molécules **M** et **MH<sup>+</sup>** ont toutes les deux un caractère « push-pull » marqué. L'hyperpolarisabilité de **MH<sup>+</sup>** reste donc assez grande par rapport à celle de **M**, facteur de commutation limité à 1,87 (300/160). Il faut donc rechercher des molécules qui après protonation n'auront plus de caractère donneur-accepteur marqué. Une solution consiste à remplacer le méthylpyridinium par divers substituants nettement moins accepteurs. Nous avons optimisé par DFT avec le même niveau de calcul que pour **M** et **MH<sup>+</sup>** une série de molécules (**A** et **AH<sup>+</sup>**) avec divers substituants R (Fig. 7). Les structures cristallographiques n'existant pas pour tous ces composés, nous les avons construites à partir de l'interface du logiciel InsightII.<sup>(84)</sup>

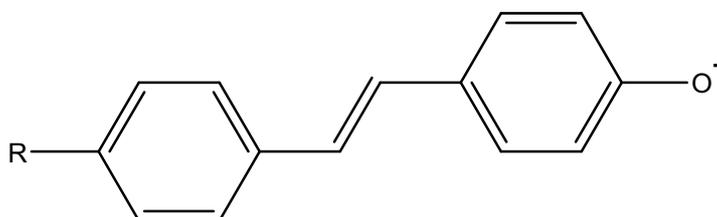


Fig. 7 : Série de molécules **A** étudiée par DFT

Les hyperpolarisabilités statiques de ces composés ont été calculées par ZINDO (tableau 4). Les rapports des hyperpolarisabilités statiques de **A** ( $\beta_A$ ) et **AH<sup>+</sup>** ( $\beta_{AH^+}$ ) sont représentés en figure 8 en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p^+$ <sup>(85)</sup> du substituant R.

Tableau 4 : Valeurs d'hyperpolarisabilité statique ( $10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) pour **A** ( $\beta_A$ ) et **AH<sup>+</sup>** ( $\beta_{AH^+}$ ) en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p^+$  du substituant R.

R	$\sigma_p^+(\text{R})$	$\beta_A$	$\beta_{AH^+}$	$\beta_A/\beta_{AH^+}$
NO <sub>2</sub>	0,79	389,5	29,6	13,15
CN	0,66	127,6	9,34	13,66
B(OH) <sub>2</sub>	0,38	121,5	7,91	15,36
Cl	0,11	77	3,37	22,84
H	0	66,6	2,2	30,27
CH <sub>3</sub>	-0,31	66,1	0,61	108,36

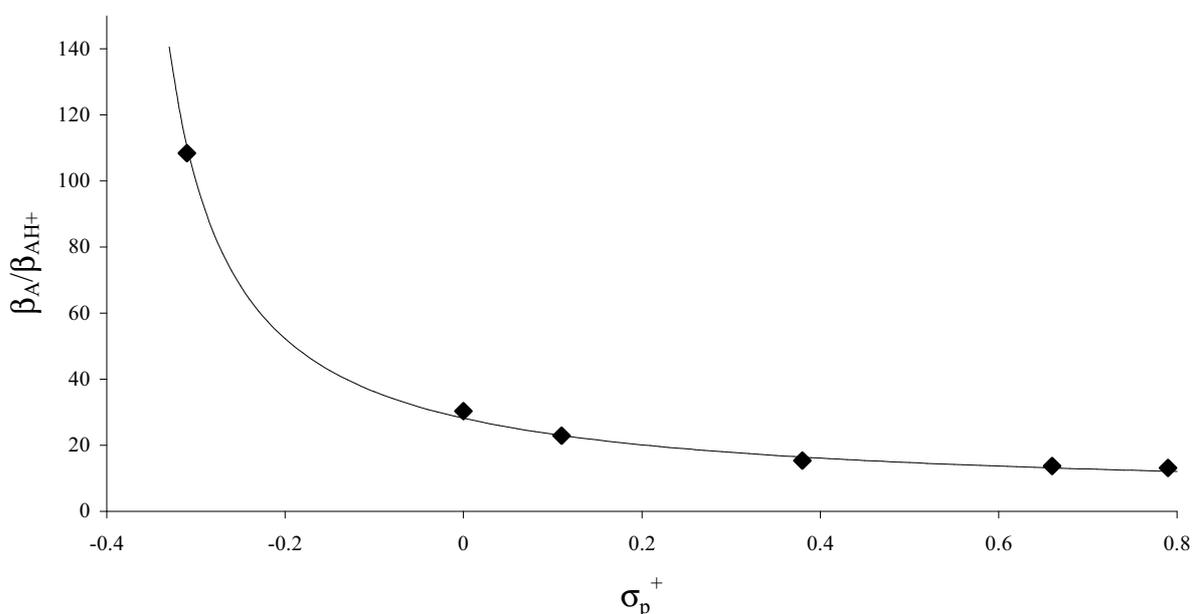


Fig. 8 : Rapports des hyperpolarisabilités statiques de **A** ( $\beta_A$ ) et **AH<sup>+</sup>** ( $\beta_{AH^+}$ ) en fonction de la constante de Hammett  $\sigma_p^+$  du substituant R

Il est clairement visible d'après ces résultats qu'il est possible d'atteindre des facteurs de commutation très importants ( $\beta_A/\beta_{AH^+} = 108,36$  pour R = Me) par une simple protonation, tout en gardant une valeur significative de  $\beta_{\text{« on »}}$  ( $66 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ). Dans le cadre de cette étude, il nous reste à vérifier le comportement en fonction de la température. Néanmoins, même s'il s'avérait différent de celui du composé **M**, il semble que ce type de système se

révèle particulièrement intéressant étant donné que les meilleurs facteurs obtenus jusqu'à présent par Coe dans le cas de complexes de ruthénium sont entre 10 et 20. <sup>(86)</sup>

### **III-B 4 Conclusion**

Nous avons montré la possibilité d'une importante variation de la valeur de l'hyperpolarisabilité due au fort déplacement de l'équilibre acide-base du composé **M** en fonction de la température. Il a de plus été présenté une famille de composés qui, d'après les calculs ZINDO, présenterait des facteurs de commutation allant jusqu'à 100 par une simple modification chimique, la protonation. Ceci représente un exemple de l'importance d'une approche concertée calcul-synthèse-mesure qui permet de sélectionner les cibles synthétiques dans les études ONL. Les mesures des spectres optiques de ces composés en fonction de la température restent à effectuer.



## Partie III C

### Effet d'un changement conformationnel



### III-C 1 Introduction

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'étude de l'effet d'un changement conformationnel sur les propriétés ONL. Notre démarche s'est déroulée en deux étapes :

- Tout d'abord, nous avons recherché, à l'aide de calculs ZINDO, des molécules modèles permettant la commutation ONL à partir de considération de symétrie.
- Dans une deuxième étape, nous avons envisagé les moyens pratiques permettant de contrôler le changement conformationnel.

Les calculs sont effectués sur des systèmes de type biphenyle présentant une symétrie  $C_2$  (Fig. 1).

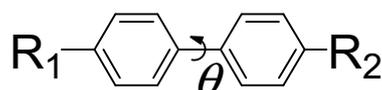


Fig. 1 : Représentation schématique des molécules étudiées dans la partie III-C 2

$R_1$  et  $R_2$  ( $NH_2$ ,  $NO_2$ , ...) sont choisis de telle manière que la symétrie  $C_2$  soit conservée pour toute valeur de  $\theta$ . De par la symétrie et le caractère pseudo-unidimensionnel de ces molécules, le tenseur  $\beta$  se réduit à sa seule composante vectorielle ( $\beta \equiv \vec{\beta}$ ) et se situe suivant l'axe de symétrie pour tout  $\theta$ . Dans cette approche nous recherchons les situations dans lesquelles un changement de signe de l'hyperpolarisabilité est obtenu en passant de l'angle  $\theta = 0^\circ$  à  $\theta = 90^\circ$ . Ce changement de signe implique obligatoirement l'annulation de  $\beta$  pour un angle donné. Cette approche nous a conduit à nous intéresser à des composés de type (4-(4'-R-phényl)pyridine) $M(CO)_5$  ( $M = Cr, W, R =$  substituant donneur) (**3**, **4**, **5**, Fig. 4).

Envisager une commutation par un changement conformationnel amène naturellement la question de sa réalisation pratique. De par la présence de substituants donneurs et attracteurs forts, les molécules ONL possèdent souvent des moments dipolaires élevés, à l'exception des molécules octupolaires. L'application d'un champ électrique pourrait être envisagée pour réaliser le changement de conformation. Nous avons décidé d'étudier des molécules présentant deux sous-unités de type dipolaire reliées par un axe chimique permettant leur rotation l'une par rapport à l'autre (Fig. 2). A l'état fondamental, le composé

devrait être dans une conformation centrosymétrique ( $\beta = 0$ ). L'application d'un champ électrique permettrait alors l'alignement des deux sous-unités l'une par rapport à l'autre ( $\beta \neq 0$ ).

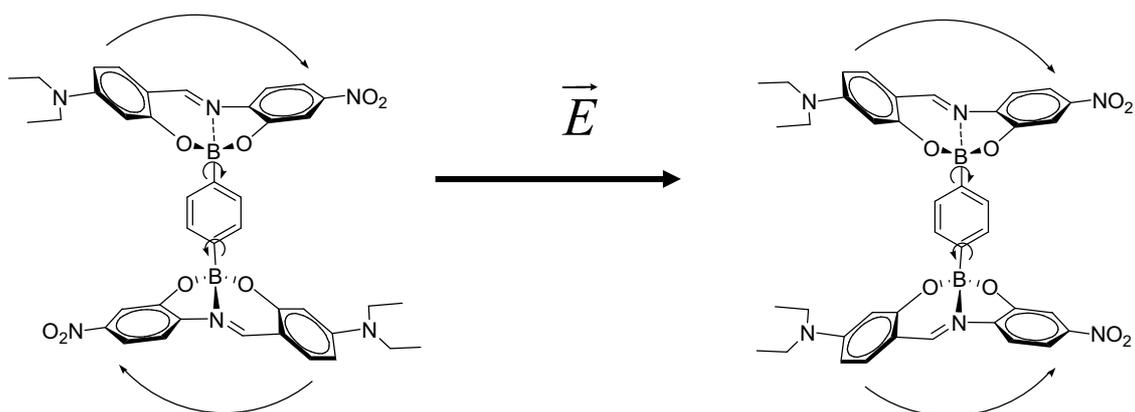


Fig. 2 : Composé diorganoboré étudié dans la partie III-C 3

Des calculs conformationnels en présence d'un champ électrique ont été effectués par DFT sur ce composé. Les propriétés ONL de cette molécule, ainsi que celles du composé monoboré parent (Fig. 3), ont ensuite été mesurées par EFISH pour différentes valeurs de champ électrique pour tenter de déterminer précisément l'effet du champ sur les propriétés ONL.

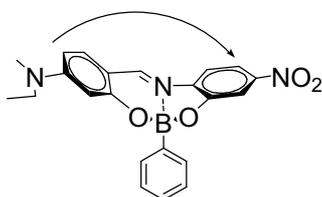


Fig. 3 : Molécule monoboré

## III-C 2 Effet de la conformation sur les propriétés ONL d'un complexe

### 2 a) Etude ZINDO de la dépendance angulaire de $\beta$

Les molécules étudiées sont représentées en figure 4. La géométrie moléculaire utilisée pour les calculs sur la (4-4'-nitrophenyl)aniline (**2**) est celle rapportée précédemment par Graham.<sup>(87)</sup> Les structures cristallographiques de  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -pyridine<sup>(88)</sup> et de la 4-phénylpyridine<sup>(89)</sup> ont permis de construire la géométrie du complexe (4-(4'-aminophényl)pyridine)chromium pentacarbonyle (**3**). La méthode ZINDO a été utilisée pour déterminer l'énergie des chromophores pour différentes conformations. Nous avons tout d'abord étudié la géométrie autour du métal en faisant varier l'angle dièdre  $\alpha$  entre les carbonyles et la pyridine (Fig. 4). Le minimum d'énergie pour la molécule **3** a été trouvé pour  $\alpha = 0^\circ$  (conformation éclipsée). D'après le calcul, l'énergie de la molécule avec une conformation décalée ( $\alpha = 45^\circ$ ) est de 3,3 kcal.mol<sup>-1</sup> plus haute que celle de l'état fondamental. La structure cristallographique de différents composés de ce type a déjà été rapportée. Il semble qu'à l'état solide la conformation décalée soit préférée mais des angles inférieurs à  $20^\circ$  ont néanmoins été constatés.<sup>(90-92)</sup> Cette préférence a aussi été observée dans des optimisations de géométrie par DFT.<sup>(93)</sup> Toutefois, l'ensemble des calculs étant effectué avec la méthode ZINDO, nous avons préféré utiliser la conformation éclipsée par souci de cohérence. Nous avons calculé les propriétés électroniques des molécules en fonction de l'angle  $\theta$ . L'effet de la rotation moléculaire suivant  $\theta$  a été étudié par pas de  $2,5^\circ$ . La barrière d'énergie entre la conformation avec  $\theta = 0^\circ$  (état fondamental) et celle avec  $\theta = 90^\circ$  est égale à 1,4 kcal.mol<sup>-1</sup>. La rotation impliquant les deux cycles aromatiques correspond donc bien au principal mouvement de variation conformationnel.

Les calculs d'hyperpolarisabilités de **2**, **3** et **4** ont été effectués en considérant un laser de longueur d'onde égale à 1064 nm. Pour décrire les états excités, nous avons utilisé l'approximation de l'interaction de configuration monoexcitée. Les énergies de cent transitions ont été calculées en considérant les 10 orbitales occupées les plus hautes en énergies et les 10 orbitales vacantes les plus basses. L'hamiltonien INDO/1 inclus dans la suite de logiciels ZINDO a été utilisé. Aucun calcul n'a été effectué sur le composé **5** car le tungstène n'est pas paramétré dans la version de notre logiciel.<sup>(52)</sup>

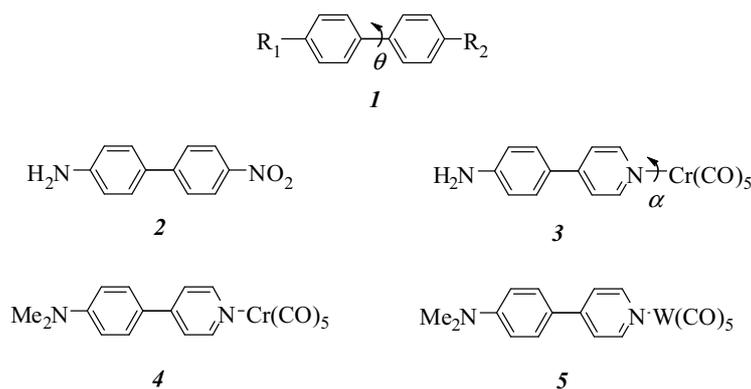


Fig. 4 : Molécules étudiées

Les molécules étudiées sont toutes basées sur le squelette **1**.  $R_1$  et  $R_2$  représentent des substituants donneurs ou accepteurs et  $\theta$  est l'angle entre les deux cycles aromatiques.  $R_1$  et  $R_2$  ont été choisis pour que la molécule possède une symétrie  $C_2$  pour tout  $\theta$ . Le caractère pseudo-unidimensionnel de la molécule et sa symétrie font que  $\beta$  a strictement un caractère vectoriel. Ceci conduit aux caractéristiques électroniques suivantes :

- l'amplitude de  $\beta$  est dépendante de  $\theta$ , pour un couple  $R_1$ - $R_2$  donné.
- la direction du transfert de charge (et donc de  $\beta$ ) reste strictement parallèle à l'axe de symétrie quel que soit  $\theta$ .

Dans le cas du composé **2**, on peut prévoir que la situation avec  $\theta = 0^\circ$  est normalement celle autorisant la meilleure délocalisation à travers le pont (valeur de  $\beta$  la plus grande), tandis que pour  $\theta = 90^\circ$  le recouvrement des orbitales  $\pi$  est strictement nul entre les deux phényles (valeur de  $\beta$  réduite). Néanmoins le processus de transfert de charge reste dans le sens de  $R_1$  vers  $R_2$ , un transfert de charge inverse de  $R_2$  à  $R_1$  n'étant pas possible. En d'autres termes, la norme de  $\beta$  peut changer, mais pas son signe. Le résultat des calculs est présenté en figure 5 où une réduction de  $\beta$  de 52,8 à 11,6 .  $10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup> est observée au cours de la rotation. Cette situation est tout à fait générale dans le cas d'une molécule classique de type donneur-accepteur. Il ne semble donc pas possible d'obtenir un changement de signe de l'hyperpolarisabilité pour ce type de système. Il a alors été nécessaire de trouver des substituants aux propriétés électroniques moins habituelles et plus complexes.

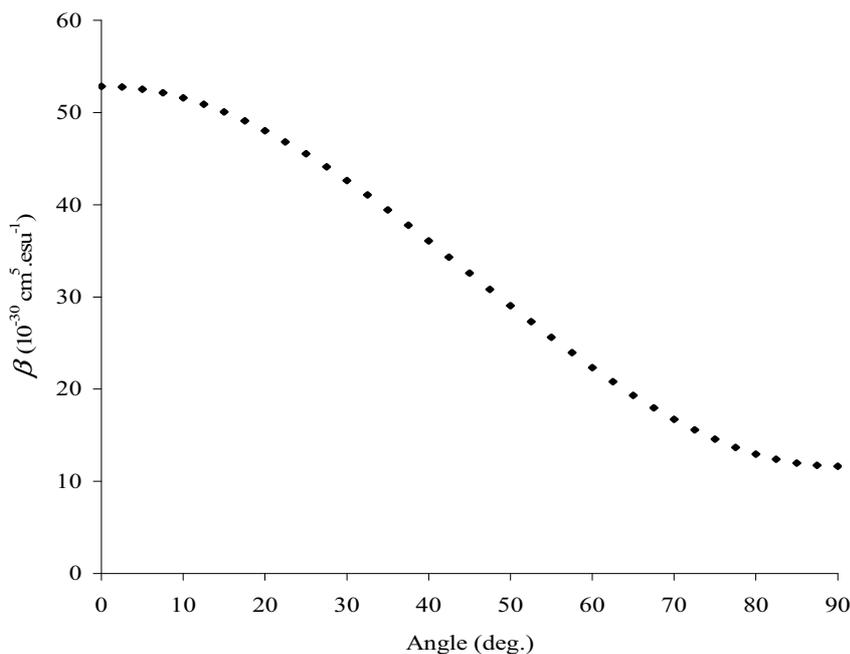


Fig. 5 : Hyperpolarisabilités calculées par ZINDO pour le composé **2** en fonction de la valeur de  $\theta$

Dans cette catégorie figurent les composés de type (4-(4'-R-phényl)pyridine)M(CO)<sub>5</sub> (M = Cr, W, R = substituant donneur). Des résultats précédents de Cheng <sup>(94)</sup> et Kanis <sup>(56)</sup> sur des (4-R'-pyridine)M(CO)<sub>5</sub> suggèrent que pour un substituant R' donné ces complexes peuvent présenter des hyperpolarisabilités qui changent de signe en fonction de la nature du pont. Nous avons donc envisagé qu'une modification de la conformation du pont pourrait avoir le même effet. Il est connu que ces complexes métalliques riches en électrons présentent des transitions de rétrodonation  $d \rightarrow \pi^*$  du métal vers la pyridine. <sup>(95, 96)</sup> De plus, il a été aussi observé qu'une pyridine faiblement acceptrice a la possibilité d'être changée en un fort accepteur après la complexation au métal, ceci provoquant une exaltation potentielle du transfert de charge  $\pi \rightarrow \pi^*$  intraligand, quand un substituant donneur est en position para du cycle pyridinique. <sup>(56, 60, 94, 97-100)</sup> Il nous a donc semblé intéressant de mettre en compétition ces deux processus dans la réponse électronique globale du complexe, chacun d'eux pouvant l'emporter pour différentes valeurs de  $\theta$ , avec la perspective d'une réponse ONL globale passant graduellement de valeurs positives à négatives, en fonction de la conformation. Le complexe de Chrome **3** (Fig. 4) s'est avéré après plusieurs essais la molécule présentant le comportement attendu. Les propriétés ONL de **3**, ainsi que celles de **4** (molécule parente de **3**), ont été calculées pour différentes conformations.

Les hyperpolarisabilités calculées pour  $\theta = 0$  et  $90^\circ$  sont données dans le tableau 1 pour les molécules **2**, **3** et **4**. Dans l'état fondamental ( $\theta = 0^\circ$ ), les valeurs de  $\beta$  sont positives et respectivement égales à  $5,8 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$  pour **3** et à  $12,8 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$  pour **4**. Ces résultats montrent que l'effet global du transfert de charge dans ces molécules est dirigé de l'aniline vers la pyridine, contrairement à la plupart des molécules basées sur  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ - et  $(\text{CO})_5\text{W}$ - étudiées dans la littérature, dans lesquelles  $\beta$  est négatif et traduit la prédominance du transfert de charge  $d \rightarrow \pi^*$  dans la réponse ONL globale. <sup>(56, 94)</sup>

Tableau 1 : Hyperpolarisabilités quadratiques ( $\beta$  en  $10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) à 1064 nm pour **2**, **3**, et **4**, obtenues par calcul ZINDO pour différentes conformations

Composés	$\theta = 0^\circ$	$\theta = 90^\circ$
<b>2</b>	52,8	11,6
<b>3</b>	5,8	-1,6
<b>4</b>	12,8	1,3

Pour la conformation avec un angle  $\theta = 90^\circ$ , nous observons dans le cas du composé **3** un  $\beta$  négatif, ce qui implique une annulation de  $\beta$  au cours de la rotation, pour les raisons de symétrie développées précédemment. La dépendance de  $\beta$  en fonction de l'angle  $\theta$  est montrée en figure 6. Quand  $\theta$  augmente, la norme de  $\beta$  diminue graduellement, comme dans la molécule **2** (Fig. 5). Néanmoins, la réduction est plus importante dans le complexe de Chrome **3**.  $\beta$  s'annule strictement pour un angle  $\theta$  égal à  $63^\circ$  puis devient négatif. Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de l'origine de l'effet ONL dans toutes les molécules.

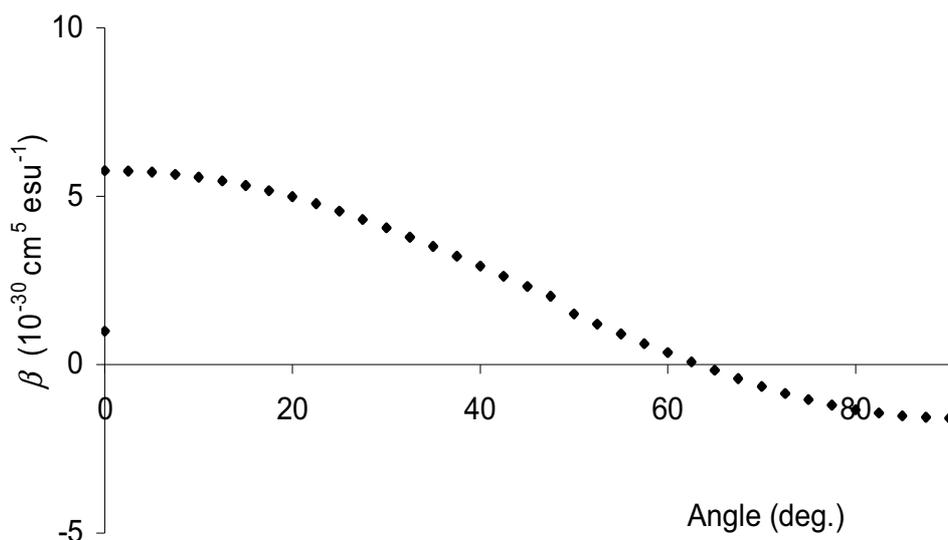


Fig. 6 : Hyperpolarisabilités calculées par ZINDO pour le composé **3** en fonction de l'angle  $\theta$

#### Origine de l'effet ONL dans la molécule **2**

Il doit être rappelé que dans le cadre des calculs ZINDO/SOS,  $\beta$  est relié à toutes les transitions électroniques (Cf. Annexe II).<sup>(101, 102)</sup> Dans le cas de molécules à caractère donneur-accepteur marqué telle que le composé **2**, on peut alors utiliser le modèle à deux niveaux proposé par Chemla et Oudar (Cf. Partie I)<sup>(22, 23)</sup> pour analyser l'origine des propriétés ONL. Les résultats des calculs sur le composé **2** sont présentés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Spectre ZINDO calculé à  $\theta = 0^\circ$ , avec les maxima d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm), les forces d'oscillateurs ( $f$ ), les différences de moments dipolaires au cours de la transition ( $\Delta\mu$  en D), les contributions à  $\beta_{2L}$  pour un laser à 1064 nm (%) et les compositions des états excités dominants impliqués dans la réponse ONL de **2**. L'orbitale 40 est la HO et la 41 la BV.

Transition	$\lambda_{\text{max}}$	$f$	$\Delta\mu$	%	Composition des transitions
1 $\rightarrow$ 4	347	0,76	18,0	79	0,910 $\chi_{40 \rightarrow 41}$
1 $\rightarrow$ 7	266	0,25	9,3	4	-0,896 $\chi_{40 \rightarrow 42}$ + 0.344 $\chi_{37 \rightarrow 41}$

Le composé **2** est un exemple type de molécules où le modèle à deux niveaux s'applique. Le spectre calculé est fortement dominé en intensité par la transition  $1 \rightarrow 4$  qui possède un transfert de charge important ( $\Delta\mu = 18,0$  D). Elle représente 79% du terme  $\beta_{2L}$  à 1064 nm (tableau 2). On peut alors considérer que la compréhension qualitative de la réponse ONL passe par l'analyse de cette transition. Elle est composée à 83 % (0,910<sup>2</sup> dans le tableau 2) de l'excitation HO (centrée sur l'aniline)  $\rightarrow$  BV (centrée sur le nitrophényle), ce qui est en accord avec l'intuition chimique. Le transfert de charge associé à cette transition dominante  $1 \rightarrow 4$  est représenté en figure 7. La molécule **2** se comporte comme un chromophore ONL traditionnel.

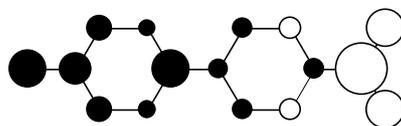


Fig. 7 : Différence dans la population électronique entre l'état fondamental et l'état excité dans les transitions dominantes responsable de l'effet ONL dans le chromophore **2**, calculé avec  $\theta = 0^\circ$ . Les contributions blanches (noires) indiquent une augmentation (diminution) de la densité électronique dans le processus de transfert de charge

### Origine de l'effet dans la molécule **3**

Dans le cadre de la théorie de perturbations « somme sur tous les états » (SOS),<sup>(101, 102)</sup> l'hyperpolarisabilité peut être exprimée comme la somme de deux termes ( $\beta = \beta_{2L} + \beta_{3L}$ , cf. Annexe II). Dans le cas du composé **3**, la réponse ONL est dominé par  $\beta_{3L}$ . L'expression de celui-ci est complexe et ne permet pas une analyse de l'origine des propriétés ONL. Pour comprendre le comportement ONL de la molécule, nous réalisons une simplification importante en considérant seulement le terme  $\beta_{2L}$ . Cette approche conduit à une rationalisation simple et cohérente pour rendre compte des changements se produisant dans les propriétés globales de transfert de charge et donc du comportement électronique du complexe **3** en fonction de la conformation. Le spectre calculé révèle que plusieurs transitions

présentent un effet ONL potentiel ( $\propto \frac{f \times \Delta\mu}{E^3}$ ) et, à la différence du composé **2**, indique deux types de transitions dans le complexe **3** (tableau 3) :

- des transitions qui présentent un transfert de charge de l'aniline vers le fragment (CO)<sub>5</sub>Cr-Pyridine ( $\Delta\mu > 0$ )
- des transitions avec des transferts de charge dans la direction inverse (du chrome vers la pyridine,  $\Delta\mu < 0$ ).

En raison du signe de  $\beta$ , on peut dire que le premier groupe de transitions est dominant pour  $\theta = 0^\circ$ , il contient la plupart des transitions électroniques de la molécule. Un point à noter est que toutes ces transitions impliquent un transfert de charge à travers la liaison C-C reliant les deux cycles aromatiques. La rotation suivant l'angle  $\theta$  va donc probablement perturber ces transferts de charge et finalement diminuer leur contribution globale à la nonlinéarité optique. Le second groupe de transitions est essentiellement réduit à la transition  $1 \rightarrow 5$  composée à 95% de l'excitation HO  $\rightarrow$  BV. Elle consiste en un transfert de charge intense de l'atome de chrome vers la pyridine, le fragment aniline ne contribue quasiment pas au transfert. Les orbitales frontières de **3** sont montrées en figure 8. En comparaison avec les précédentes transitions,  $1 \rightarrow 5$  est très peu affectée par le changement de conformation et sa contribution peut devenir dominante pour des valeurs élevées de  $\theta$ .

Tableau 3 : Description des transitions calculées par ZINDO de faible énergie ( $\lambda_{max}$  en nm) de **4**, avec d'importante force d'oscillateur ( $f$ ), et d'important transfert de charge ( $\Delta\mu$  en D), dans la conformation  $\theta = 0^\circ$  ainsi que la contribution de ces transitions à  $\beta_{2L}$  avec une valeur de

$$\text{référence de 1 attribuée à la transition } 1 \rightarrow 5 \left( \beta_{2L,i} = \frac{3e^2 \hbar f_i \Delta\mu_i}{2mE_i^3} \times \frac{E_i^4}{(E_i^3 - (2\hbar\omega)^2)(E_i^3 - (\hbar\omega)^2)} \right)$$

avec  $E_i$  énergie de la transition  $i$  et  $\hbar\omega$  énergie du laser)

Transitions	$\lambda_{max}$	$\Delta\mu$	Poids <sup>a</sup>	Composition	Transfert de charge
1 $\rightarrow$ 5	305 nm	-9,8	1	94 % (60 $\rightarrow$ 61)	(OC) <sub>5</sub> Cr $\rightarrow$ pyridine
1 $\rightarrow$ 30	195 nm	+6,7	0,4	28 % (58 $\rightarrow$ 64)	(OC) <sub>5</sub> Cr $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
				23 % (58 $\rightarrow$ 67)	(OC) <sub>5</sub> Cr $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
				22 % (60 $\rightarrow$ 63)	aniline $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
				21 % (60 $\rightarrow$ 65)	aniline $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
1 $\rightarrow$ 40	180 nm	+30,8	0,25	81 % (57 $\rightarrow$ 65)	aniline $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
1 $\rightarrow$ 36	184 nm	+30,3	0,2	75 % (57 $\rightarrow$ 63)	aniline $\rightarrow$ (OC) <sub>5</sub> Cr
1 $\rightarrow$ 17	267 nm	+7,4	0,1	86% (57 $\rightarrow$ 61)	aniline $\rightarrow$ pyridine

L'orbitale 60 est la HO et la 61 la BV.

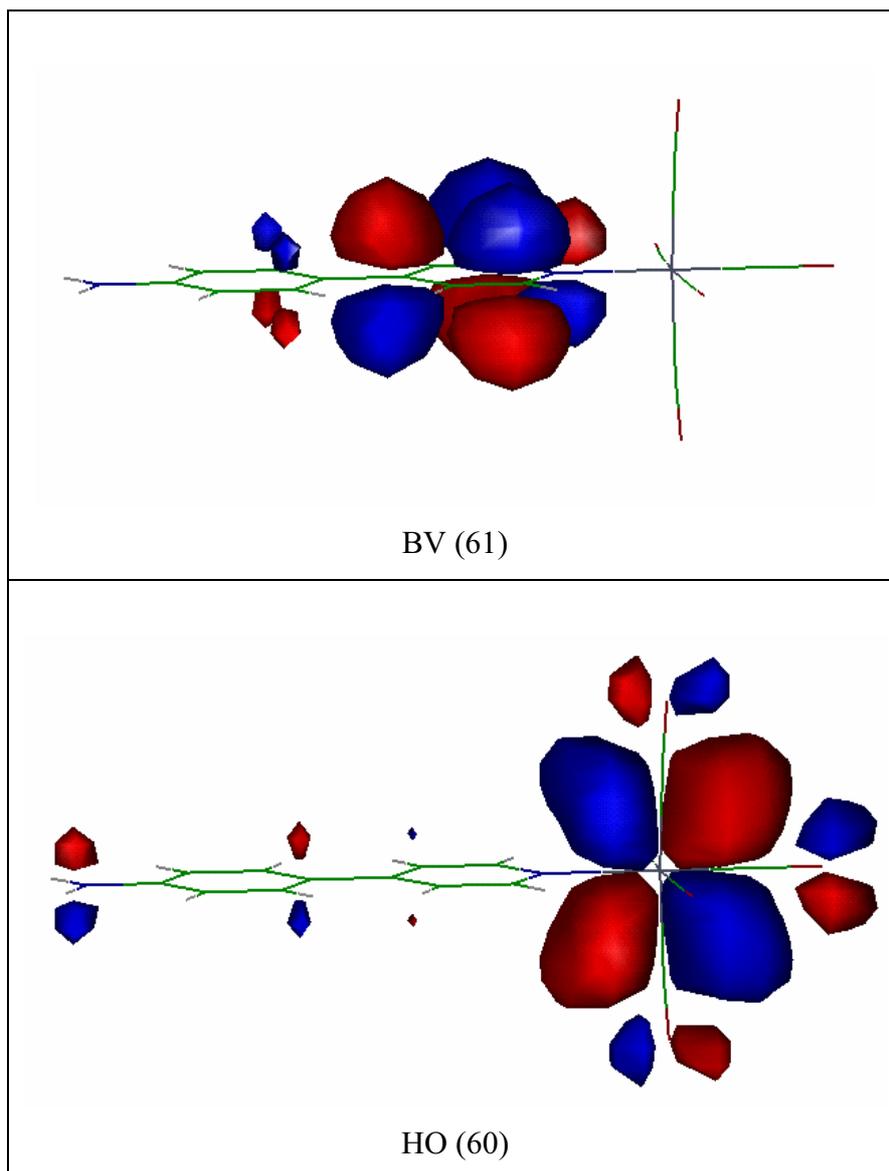


Fig. 8 : Orbitales (HO et BV) impliquées dans la transition  $1 \rightarrow 5$  du complexe **3**, qui indique que le fragment aniline n'est pas impliqué dans le processus de transfert de charge

#### Origine de l'effet ONL dans la molécule **4**

Le comportement ONL du dérivé de chrome **4** apparaît être intermédiaire entre ceux de **2** et **3**. Bien que le fragment diméthylamino soit seulement légèrement plus donneur que le fragment amino, les calculs indiquent un doublement de la valeur de  $\beta$  (de  $5,8$  à  $12,8 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) entre **3** et **4**. La valeur de  $\beta$  relativement petite pour **3** suggère que  $-\text{NH}_2$  et  $-\text{Cr}(\text{CO})_5$  présentent des pouvoirs donneurs de même ordre. Dans le cas de **4**, le caractère

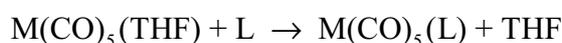
légèrement plus donneur du groupement diméthylamino ne permet pas au transfert de charge chrome  $\rightarrow$  pyridine d'être dominant pour une conformation donnée (tableau 1). De ce fait, le comportement global du complexe **4** est qualitativement le même que celui du chromophore **2**.

Même si le contrôle de la rotation suivant l'angle  $\theta$  demeure hors de portée nous avons cherché à confronter les données des calculs à des valeurs expérimentales. Les composés modèles **4** et **5** (homologue tungstène de **4**) ont donc été synthétisés et leurs réponses ONL mesurées.

## **2 b) Etude expérimentale sur les composés modèles 4 et 5**

De nombreux dérivés  $M(\text{CO})_5\text{pyridine}$  ( $M = \text{Cr}$ ,<sup>(103, 104)</sup>  $\text{Mo}$ <sup>(105, 106)</sup> et  $\text{W}$ <sup>(107-109)</sup>) ont été rapportés dans la littérature. La valeur calculée de  $\beta$  est extrêmement modeste pour le complexe **3** ( $5,8 \cdot 10^{-30} \text{ cm}^5 \cdot \text{esu}^{-1}$ ) et approche de la limite de détection de l'équipement EFISH. De plus, la synthèse de 4-(4'-diméthylaminophényl)pyridine est plus simple comparée à celle de son homologue aminophényl qui requiert une voie de synthèse en 4 étapes et des réactants coûteux.<sup>(110)</sup> Nous avons donc vérifié la qualité des calculs ONL sur le complexe **4** (l'hyperpolarisabilité de celui-ci devant être plus grande) et sur son homologue de tungstène **5** qui sont généralement des dérivés au comportement proche. Les complexes de tungstène sont généralement plus stables que ceux de chrome.<sup>(111)</sup> Ceux-ci présentent aussi le désavantage d'être des composés potentiellement explosifs mais aussi cancérigènes.<sup>(112)</sup> Bien que les paramètres ZINDO ne soient pas disponibles pour le tungstène, les prédictions « théoriques » faites sur les dérivés basés sur  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  peuvent être dans une certaine mesure utilisées pour décrire les caractéristiques électroniques du composé **5**.<sup>(56)</sup>

Ces chromophores modèles ont été synthétisés en utilisant la méthode photochimique qui a déjà été utilisée pour la synthèse de nombreux complexes de Cr, Mo et W.<sup>(94, 111, 113, 114)</sup> Une lampe à Hg est utilisée et doit être filtrée par un tube en verre Pyrex pour s'assurer la décooordination d'un seul carbonyle.



Le spectre électronique du complexe **4** est montré en figure 9 et comparé aux données calculées ZINDO disponibles dans le tableau 4. Le spectre électronique est dominé par une transition intense ayant un maximum d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) localisé à 374 nm ( $\epsilon = 22500 \text{ L.mol}^{-1} \text{ .cm}^{-1}$ ). Une transition supplémentaire de plus faible intensité est visible sous forme d'épaule autour de 350 nm. La comparaison entre spectres expérimentaux et théoriques (tableau 4) indique que le spectre UV-Visible expérimental est légèrement déplacé vers le rouge par rapport aux données calculées. Néanmoins, l'accord apparaît satisfaisant et permet de valider l'analyse ZINDO pour la description de la réponse ONL du composé **4**.

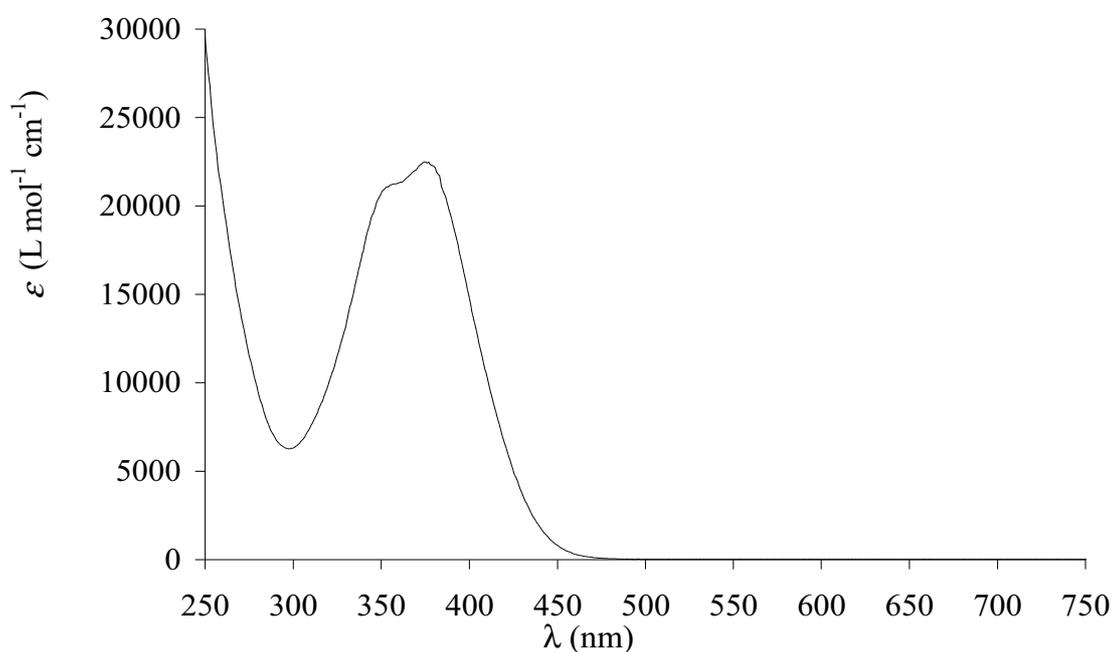


Fig. 9 : Spectre UV-Visible du complexe **4** enregistré dans le dioxane

Tableau 4 : Comparaison du spectre expérimental et de celui calculé par ZINDO ( $\lambda_{max}$  en nm,  $f$ , et  $\epsilon$  en  $\text{L.mol}^{-1} \text{ .cm}^{-1}$ ) pour **4**.

UV-vis dans le dioxane		Données ZINDO	
$\lambda_{max}$	$\epsilon$	$\lambda_{max}$	$f$
374	22 500	305	0,66
~350(ép.)	20 700	267	0,27

Avant de présenter les propriétés ONL expérimentales, la question de la stabilité moléculaire doit être posée. Bien que **4** et **5** présentent des stabilités thermales modestes (respectivement  $T_d = 135$  et  $159$  °C), ils sont stables à température ambiante à l'état solide, mais se décompose après seulement quelques minutes en solution en présence d'oxygène. Toutefois, une stabilité de plusieurs jours a été observée sous argon, ce qui est donc suffisant pour envisager la mesure de la réponse ONL par la technique EFISH. Une cellule EFISH permettant la mesure sous argon a alors été conçue.

Les hyperpolarisabilités quadratiques mesurées dans le dioxane sous argon par la technique EFISH avec un laser à  $1064$  nm<sup>(23, 115, 116)</sup> sont présentées dans le tableau 5 et comparées aux valeurs calculées disponibles. En premier lieu, il est observé que toutes les valeurs de  $\beta$  sont positives, ce qui confirme que l'effet global est celui résultant du transfert de charge de l'aniline à la partie pyridine-M(CO)<sub>5</sub>. Les données indiquent que l'accord est satisfaisant entre la valeur expérimentale de  $\beta$  ( $15,5 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>) et la valeur calculée ( $12,8 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>) dans le cas de **4**, ce qui suggère que les prévisions ZINDO sont valables pour cette classe de molécules. Une valeur expérimentale de  $\beta$  égale à  $21,7 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup> est obtenue pour le dérivé du tungstène **5**. Bien qu'il n'y ait pas de données ZINDO disponibles dans ce cas, on peut relier cette augmentation au paramètre d'éclatement du champ des ligands ( $\Delta$ ) qui augmente quand on descend dans une colonne de la classification périodique ( par exemple : Cr, Mo, W).<sup>(117)</sup> Dans la configuration d<sup>6</sup> des complexes **4** et **5**, cela conduit à des pouvoirs donneurs réduits dans le cas du tungstène et donc à un déplacement de l'effet global du transfert de charge dans le sens aniline → pyridine (valeur de  $\beta$  positive et plus élevée). Ceci est en accord avec des observations précédentes.<sup>(56, 118)</sup>

Tableau 5 : Hyperpolarisabilités ( $\beta$  en  $10^{-30}$  cm<sup>5</sup>.esu<sup>-1</sup>) expérimentales (EFISH) et calculées (ZINDO) pour les composés **4** et **5**. La longueur d'onde du laser est égale à  $1064$  nm.

Composés	$\beta_{\text{EFISH}}$	$\beta_{\text{ZINDO}}$
<b>4</b>	15,5	12,8
<b>5</b>	21,7	n.d.

## 2 c) Comment vérifier expérimentalement l'annulation de $\beta$ ?

La question de la vérification expérimentale de l'annulation de  $\beta$  par rotation moléculaire dans **3** doit être posée, ce qui implique de trouver comment contrôler le changement conformationnel pour modifier la réponse ONL. On peut envisager des mesures de  $\beta$  en fonction de la température. Dans une description simplifiée basée sur une statistique de Boltzmann, avec l'hypothèse que les molécules ne sont présentes que sous deux formes :

-  $\theta = 0^\circ$  (état fondamental) avec une population de molécules égale à  $\frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)}$

et une hyperpolarisabilité notée  $\beta_{||}$ .

-  $\theta = 90^\circ$  (état excité) avec une population de molécules égale à  $\frac{\exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right)}$  et

une hyperpolarisabilité notée  $\beta_{\perp}$ .

l'hyperpolarisabilité moyenne  $\beta_{moyen}$  s'écrit comme :

$$\beta_{moyen} = \beta_{||} \times \left( \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right)} \right) + \beta_{\perp} \times \left( \frac{\exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right)} \right)$$

et la valeur moyenne relative de  $\beta$  ( $\beta / \beta_{||}$ ) s'exprime alors comme :

$$\frac{\beta_{moyen}}{\beta_{||}} = \frac{1 + \frac{\beta_{\perp}}{\beta_{||}} \exp\left(\frac{-E_g}{0,002T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-E_g}{0,002T}\right)}$$

où  $E_g$  est la barrière d'énergie (en kcal.mol<sup>-1</sup>) pour le passage de  $\theta = 0$  à  $90^\circ$  et où la constante de Boltzmann  $k_B$  est égale à 0,002 kcal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Dans le cadre d'une application

pratique, la température idéale à laquelle la commutation ( $\beta_{moyen} = 0$ ) devrait avoir lieu est aux alentours de 300 K. Si on considère cette valeur de température, on tire de l'expression précédente la relation suivante :

$$1 + \frac{\beta_{\perp}}{\beta_{\parallel}} \exp\left(\frac{-E_g}{0,002T}\right) = 0$$

d'où  $\beta_{\perp} / \beta_{\parallel} = -\exp(E_g / 0,6)$

Cette situation est représentée en figure 10 pour différentes valeurs de la barrière d'énergie. Celle calculée pour **3** est égale à 1,4 kcal, une valeur qui est de loin trop petite pour conduire à une commutation réellement convaincante d'après la figure. Néanmoins, cette image simplifiée suggère que l'étude des propriétés ONL en fonction de la température, sujet qui jusqu'à maintenant n'a pas attiré beaucoup d'attention, pourrait présenter un intérêt dans le futur.

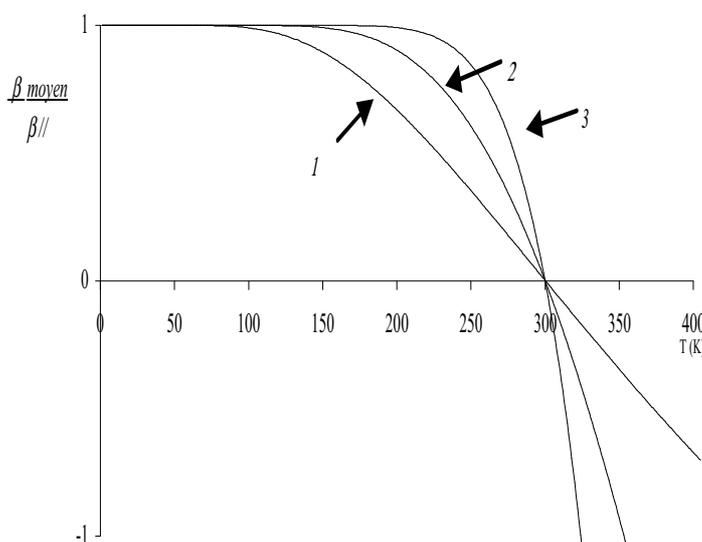


Fig. 10 : Dépendance en température du  $\beta$  moyen relatif (exprimé comme  $\beta_{moyen} / \beta_{\parallel}$ ), pour des barrières d'énergie égales à 1,4 (1), 2,8 (2), et 5,6 (3) kcal.mol<sup>-1</sup>

L'observation la plus élégante de l'annulation de  $\beta$  impliquerait des mesures effectuées sur une seule molécule maintenue dans une conformation spécifique. Des mesures

de la réponse ONL de molécules uniques a été parfois rapportées.<sup>(119)</sup> Néanmoins, de telles expériences sont réservées à des chromophores associés à des valeurs de  $\beta$  extrêmement importantes, et cette possibilité reste un rêve dans le cas présent. Une approche plus réaliste (mais indirecte) pourrait être envisagée sur la base de mesure de conductance de molécules seules, suivant la suggestion par Aviram et Ratner,<sup>(120)</sup> qu'une molécule de type donneur-accepteur devrait se comporter comme une diode quand elle est placée entre deux électrodes. Ces dernières années, l'étude du transport d'électron dans une seule molécule a été réalisée en utilisant la microscopie à effet tunnel.<sup>(121)</sup> Dans le cas de chromophores tels que **3**, les caractéristiques intensité-potentiel mesurées en fonction de la variation de  $\theta$  devraient indiquer un comportement de transfert de charge global inversé à partir d'un angle donné.

La possibilité de contrôler la conformation moléculaire reste une question fondamentale. Par définition, un commutateur est un système dans lequel deux états stables sont accessibles sous l'effet d'une perturbation externe. Ce n'est pas le cas de **3**, où l'état « off » correspond à une conformation excitée plutôt qu'à un état stable. On peut donc s'interroger sur la manière de contrôler une rotation de manière simple. Les molécules ONL possédant des substituants donneurs et attracteurs forts, elles présentent souvent des moments dipolaires élevés. L'application d'un champ électrique pourrait alors permettre un changement de conformation. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier un système dont la commutation des propriétés ONL serait de nouveau basée sur la rotation moléculaire mais où cette fois elle serait contrôlable par l'application d'un champ électrique. Cette étude est présentée dans la partie suivante.

### III-C 3 Etude de la rotation moléculaire dans un composé diorganoboré

#### 3 a) Synthèses et caractérisations

Les chromophores « push-pull » classiques tels que le composé **1** (Fig. 11) présentent des moments dipolaires élevés. L'idée qui a guidé notre étude est de concevoir une molécule comprenant deux chromophores similaires à **1** fixés sur un axe chimique autour duquel ils seraient en libre rotation. Pour conserver les caractéristiques ONL du composé **1**, une faible modification chimique conservant le chemin de délocalisation peut seule être envisagée.

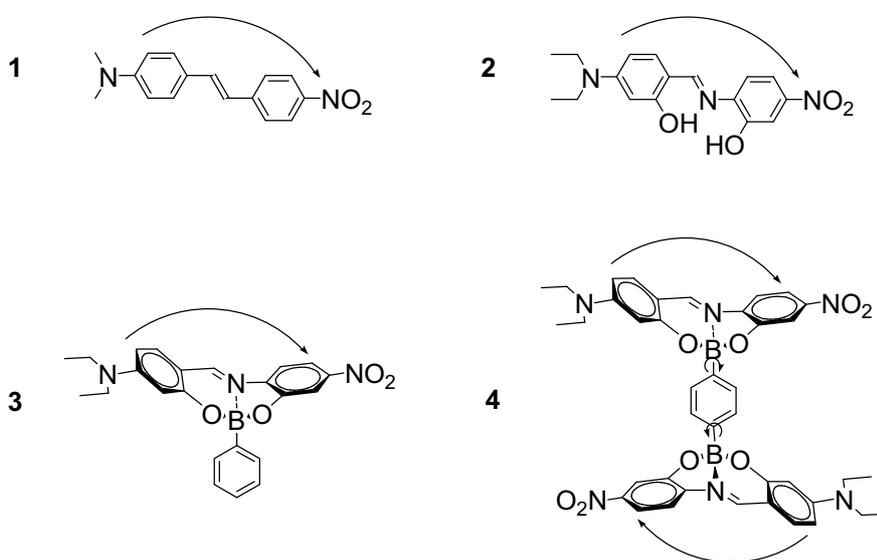


Fig. 11 : Molécules de référence (**1**) et étudiées (**2**, **3** et **4**)

Les complexes de bore sont apparus comme des candidats satisfaisants aux conditions de cette étude. Ils sont l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années, du fait de nombreuses applications potentielles, par exemple en médecine, comme agents anticancéreux. <sup>(122-125)</sup> Ils présentent une grande variété d'applications en synthèse organique, <sup>(126, 127)</sup> chimie supramoléculaire, <sup>(128)</sup> macrocyclique <sup>(129-136)</sup>, organométallique. <sup>(137)</sup> L'équipe s'était intéressé précédemment à la réponse ONL en solution d'une série de dérivés borés de type donneur-accepteur <sup>(138)</sup> ainsi qu'à l'efficacité ONL de composés chiraux. <sup>(139)</sup> Le composé **3** (Fig. 11) avait notamment été étudié du fait de sa grande similitude avec le chromophore **1** qui a été l'objet de nombreuses études. <sup>(140-148)</sup> Nous nous sommes intéressés ici à la synthèse d'un composé diorganoboré **4**, molécule parent de **3**, contenant deux axes de transferts de charge

dans le but de construire un chromophore dont la rotation moléculaire serait contrôlable par un champ électrique. Dans une première étape, le ligand [2-(2-hydroxy-4-diéthylaminobenzylidène)amino]-5-nitroaminophénol (**2**) a été préparé par réaction du 4-diéthylaminosalicylaldéhyde et du 2-amino-4-nitrophénol dans l'acétonitrile avec 2 mL d'acide acétique pendant 3h. La réaction d'un équivalent d'acide 1,4-phénylène-diboronique avec 2 équivalents de la base de Schiff **2** conduit à l'espèce dimérique **4**, après 36 heures de reflux (Fig. 12).

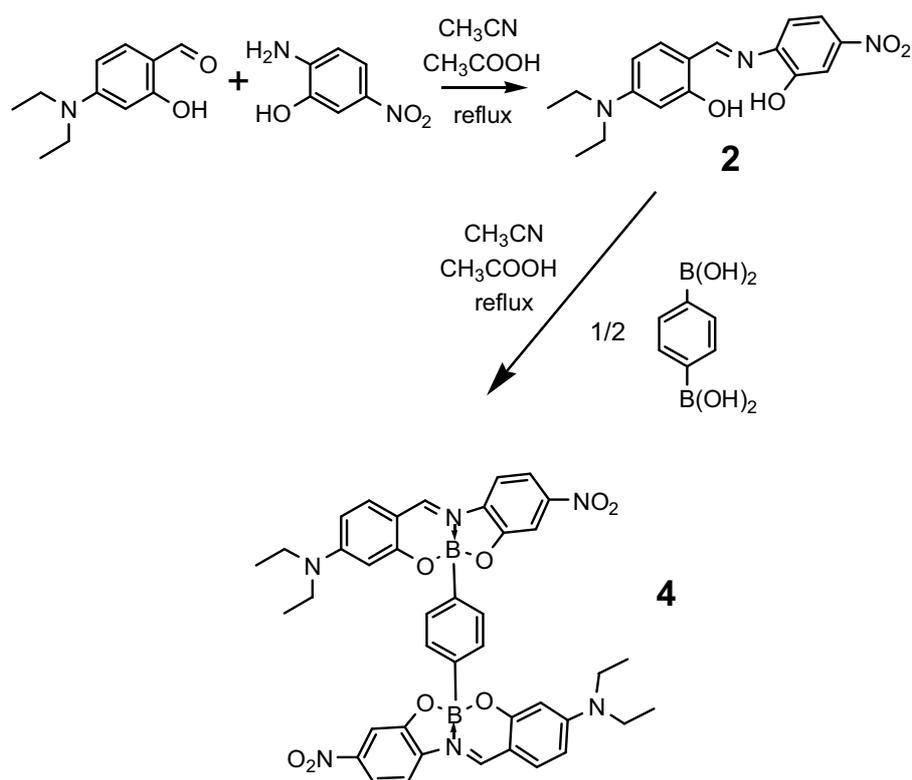


Fig. 12 : Voie de synthèse du composé **4**

Le ligand **2** montre une bande infrarouge C=N à  $1619\text{ cm}^{-1}$  tandis qu'en RMN  $^1\text{H}$  le proton imine est observé comme un singulet à 8,74 ppm. La formation du composé **4** est confirmée par la RMN du bore qui montre un seul signal caractéristique de la liaison N  $\rightarrow$  B. Le fait qu'un seul jeu de signaux soit observé sur les spectres RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ ) indique qu'il y a un seul isomère. Nous pouvons donc supposer que l'échantillon est constitué du seul isomère R,S. Le spectre de masse ne donne pas l'ion moléculaire, toutefois le fragment à 338 (m/z) correspond à  $[\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BN}_3\text{O}_4]$  qui est dû à la scission du groupe aryle lié au bore, en accord avec les résultats précédents. <sup>(129-135)</sup>

### **3 b) Géométries moléculaires**

Les géométries en phase gazeuse ont été obtenues en utilisant le logiciel Gaussian 03<sup>(80)</sup> avec B3PW91<sup>(81, 82)</sup> comme fonctionnelle et 6-31G\* comme base. Ce niveau de calcul a été choisi à la suite de résultats satisfaisants dans des études précédentes sur ce type de systèmes.<sup>(139)</sup> Dans une première étape, la fiabilité de la méthode DFT a été testée sur le dérivé monoboré **3**, la structure cristallographique de celui-ci ayant été rapportée précédemment.<sup>(138)</sup> Pour faciliter le calcul, les substituants diéthylamino ont été remplacés par des amino. Des longueurs de liaisons et des angles expérimentaux et calculés choisis sont comparés dans le tableau 6. Une tendance à une légère augmentation des longueurs de liaisons est observée dans les calculs DFT, avec une différence maximum de 0,025 Å observée pour la liaison C6-C7. Toutefois la différence moyenne est de 0,009 Å, tandis que la différence angulaire maximale dans la sphère de coordination de l'atome de bore est égale à 1,0°. Les géométries expérimentales et calculées étant en bon accord, nous avons construit la molécule **4** à partir de la structure optimisée de **3**.

Le premier calcul de géométrie effectué sur la molécule **4** a révélé une tendance favorisant l'arrangement centrosymétrique des deux sous-unités « donneur-accepteur » de la molécule. Nous avons donc imposé une centrosymétrie stricte dans le processus d'optimisation finale de **4**, ce processus a permis de trouver la géométrie possédant l'énergie minimale. Une conformation d'un état excité a été envisagée, avec les deux sous-unités pointant dans la même direction, ce qui en terme de symétrie correspond à la présence d'un miroir. Cette dernière conformation se situe seulement à 1,7 kcal/mol au-dessus de l'état fondamental centrosymétrique, ce qui est plus faible que les 3 kcal/mol rapportées pour la barrière de rotation de l'éthane.<sup>(149)</sup> Ceci suggère fortement que, à température ambiante, les deux unités sont en libre rotation autour de l'axe moléculaire bore-bore, conduisant à la prévision que la détermination expérimentale de  $\beta$  sera certainement proche de la valeur moyenne de celle de toutes les conformations.

Tableau 6 : Comparaison de certaines longueurs de liaison calculées par DFT (Å) et d'angles (°) pour **3** et **4** avec les données RX. La numérotation est celle de la structure RX du composé

**3.**

Squelette ONL  $\pi$ -conjugué

	RX ( <b>3</b> )	DFT ( <b>3</b> )	DFT ( <b>4</b> )
N2-C5	1,353(2)	1,364	1,366
C4-C5	1,403(2)	1,400	1,400
C3-C4	1,370(2)	1,394	1,392
C2-C3	1,432(2)	1,437	1,439
C2-C7	1,410(2)	1,414	1,415
C6-C7	1,346(2)	1,371	1,370
C5-C6	1,429(2)	1,423	1,423
C1-C2	1,394(2)	1,413	1,413
N1-C1	1,313(2)	1,308	1,309
N1-C8	1,398(2)	1,393	1,392
C8-C9	1,403(2)	1,416	1,418
C9-C10	1,371(2)	1,391	1,391
C10-C11	1,383(2)	1,395	1,395
C11-C12	1,374(2)	1,396	1,396
C12-C13	1,383(2)	1,392	1,392
C8-C13	1,378(2)	1,390	1,391
N3-C11	1,471(2)	1,467	1,466

Sphère de coordination autour de bore (longueurs de liaison et angles)

	RX ( <b>3</b> )	DFT ( <b>3</b> )	DFT ( <b>4</b> )
B1-O1	1,461(2)	1,474	1,477
B1-O2	1,494(2)	1,488	1,493
B1-N1	1,587(2)	1,601	1,589
B1-C14	1,599(2)	1,609	1,606
O1-B1-O2	112,4(1)	112,5	111,6
O2-B1-C14	111,6(1)	112,6	113,1
O1-B1-C14	112,4(1)	113,1	112,2
O1-B1-N1	107,3(1)	106,3	106,6
O2-B1-N1	99,8(1)	99,7	100,0
N1-B1-C14	112,6(1)	111,8	112,6

Les géométries calculées de **3** et de **4** sont comparées dans le tableau 6. Il est intéressant d'observer que les géométries des sous-unités ONL « push-pull » sont les mêmes dans les deux chromophores, avec des différences de liaisons de l'ordre de  $\pm 0,002$  Å. Les

différences sont plus prononcées dans la sphère de coordination de l'atome de bore, mais reste très faible. D'après ces constatations, les deux espèces borées apparaissent très similaires.

Dans une seconde étape, la géométrie moléculaire de **4** a été étudiée en présence d'un champ électrique. Augmenter l'intensité du champ conduit à l'alignement progressif des sous-unités « push-pull »  $\pi$ -conjuguées, dans la direction du champ. L'angle de rotation et la direction du champ électrique sont définis en figure 13. La rotation en fonction du champ appliqué est montrée en figure 14. Bien qu'il soit raisonnable de penser qu'une intensité infinie du champ permet une rotation de 180°, les données suggèrent que le champ ne conduit pas à une rotation importante pour des valeurs d'angle supérieures à 120°. L'idée initiale d'une possible commutation ONL induite par un champ électrique est confirmée.

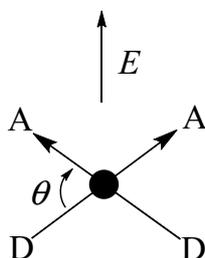


Fig. 13 : Angle de rotation et direction du champ électrique appliqué

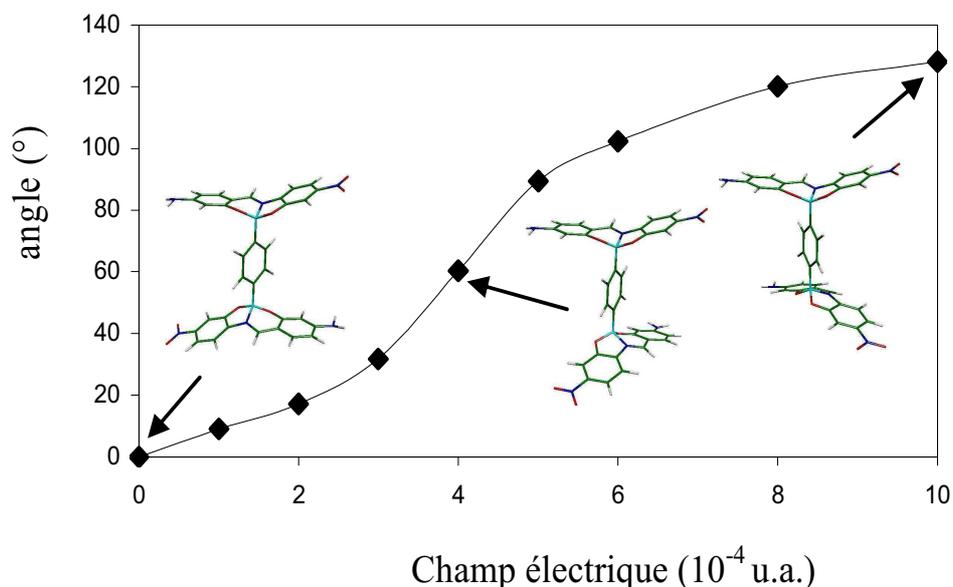


Fig. 14 : Angle de rotation  $\theta$  (défini en Fig. 13) calculé par DFT pour le composé **4**, en fonction du champ électrique. ( $10^{-3}$  u.a. =  $5,1 \times 10^5$  V/mm).

### 3 c) Propriétés optiques

Les spectres optiques expérimentaux enregistrés dans le DMF de **3** et de **4** sont comparés en figure 15. Les deux spectres sont très similaires avec une transition intense à basse énergie respectivement à 504 ( $\epsilon = 42500$ ) et 500 nm ( $\epsilon = 82400 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) pour **3** et **4**. Des transitions supplémentaires mais moins intenses sont observées à plus haute énergie. Comme deux axes de transfert de charge au lieu d'un sont présents dans **4**, il n'est pas surprenant que les intensités des transitions de **4** soient pratiquement deux fois plus grandes que celles de **3**. Ces données suggèrent que les spectres optiques sont dominés par le squelette « push-pull »  $\pi$ -conjugué dans les deux cas.

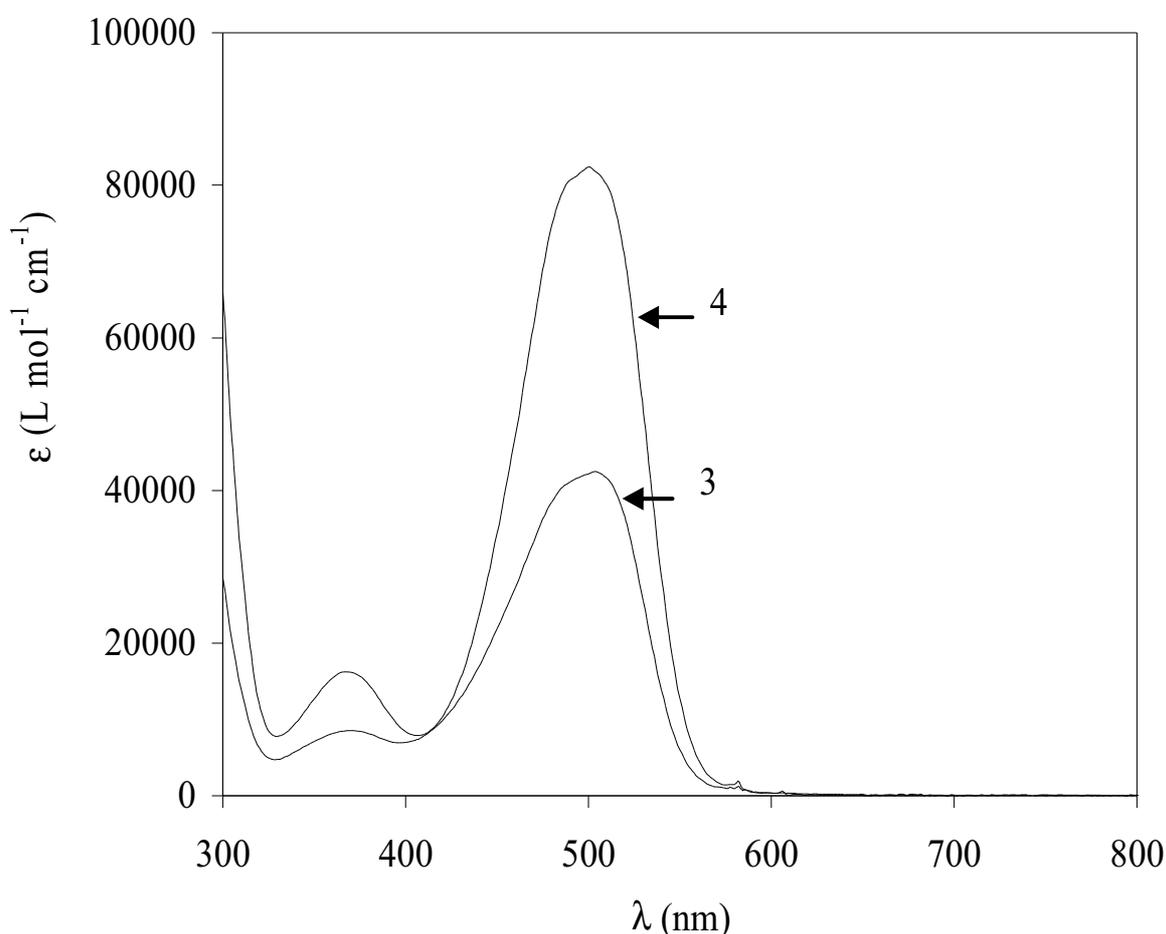


Fig. 15 : Spectres UV-visible de **3** et **4** enregistrés dans le DMF.

Les spectres optiques ont été calculés à l'aide de la méthode ZINDO. Pour décrire les états excités, nous avons utilisé l'approximation de l'interaction de configuration

monoexcitée. Les énergies de cent transitions ont été calculées en considérant les 10 orbitales occupées les plus hautes en énergies et les 10 orbitales vacantes les plus basses. L'hamiltonien INDO/1 inclus dans la version ZINDO de la suite de logiciels MSI a été utilisé. <sup>(52)</sup> Les spectres optiques calculés avec ZINDO sont donnés dans le tableau 7 et comparés aux valeurs expérimentales. Malgré une tendance à de plus hautes énergies dans les données calculées, les spectres sont similaires pour **3** et pour **4** dans la conformation de l'état fondamental ( $\theta = 0^\circ$ ) avec une tendance à un déplacement vers le bleu pour le dérivé diboré. L'augmentation de l'intensité entre **3** et **4** est observée à la fois expérimentalement et théoriquement. Les différences d'énergies entre la transition à basse énergie et celle à haute énergie sont quasiment les mêmes pour les données calculées et expérimentales avec une différence de longueur d'onde respectivement d'environ 100-120 nm et 130-140 nm.

Il est à noter que les spectres calculés en présence d'un champ électrique ne sont pas affectés de manière significative en intensité ou en énergie, bien qu'un léger déplacement vers le rouge soit observé à des fortes intensités de champ. Pour des conformations où les axes de transfert de charge deviennent perpendiculaires, on constate que chaque transition présente deux composantes sans aucune modification significative du spectre global. Au vu du bon accord général entre données expérimentales et calculées, nous pouvons considérer que l'approche ZINDO permet de calculer les propriétés ONL avec précision ainsi que de déterminer leur origine.

Tableau 7 : Spectres optiques (maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  en nm, force d'oscillateur  $f$ ) de **3** et **4**, calculés en présence de différents champs électriques statiques ( $E$  en u.a. ;  $10^{-3}$  u.a. =  $5,1 \times 10^5$  V/mm), et spectres UV-visible expérimentaux (maximum d'absorption  $\lambda_{\max}$  en nm, coefficient d'extinction molaire  $\varepsilon$  en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) enregistrés dans le DMF.

Composés	$E$	$\theta(^{\circ})$	Valeurs calculées			Valeurs expérimentales		
			transition	$\lambda_{\max}$	$f$	$\lambda_{\max}$	$\varepsilon$	
<b>3</b>			1 $\rightarrow$ 2	430	0,63	504	42500	
			1 $\rightarrow$ 5	319	0,30	368	8500	
<b>4</b>	0	0	1 $\rightarrow$ 3	418	1,42	500	82400	
			1 $\rightarrow$ 9	313	0,82	368	16250	
	$10^{-4}$	9	1 $\rightarrow$ 3	418	1,41			
			1 $\rightarrow$ 9	313	0,79			
	$2 \cdot 10^{-4}$	17,2	1 $\rightarrow$ 3	419	1,39			
			1 $\rightarrow$ 8	315	0,11			
			1 $\rightarrow$ 9	313	0,72			
	$3 \cdot 10^{-4}$	31,7	1 $\rightarrow$ 2	428	0,11			
			1 $\rightarrow$ 3	420	1,3			
			1 $\rightarrow$ 8	315	0,25			
				1 $\rightarrow$ 9	312	0,52		
	$4 \cdot 10^{-4}$	60,3	1 $\rightarrow$ 2	428	0,41			
			1 $\rightarrow$ 3	423	0,97			
			1 $\rightarrow$ 8	314	0,35			
			1 $\rightarrow$ 11	311	0,34			
	$5 \cdot 10^{-4}$	89,5	1 $\rightarrow$ 2	428	0,65			
			1 $\rightarrow$ 3	424	0,69			
			1 $\rightarrow$ 8	313	0,37			
			1 $\rightarrow$ 11	310	0,33			
	$6 \cdot 10^{-4}$	102,3	1 $\rightarrow$ 2	428	0,59			
1 $\rightarrow$ 3			424	0,75				
1 $\rightarrow$ 9			313	0,40				
1 $\rightarrow$ 11			311	0,34				
$8 \cdot 10^{-4}$	120,2	1 $\rightarrow$ 2	430	0,41				
		1 $\rightarrow$ 3	424	0,92				
		1 $\rightarrow$ 9	313	0,33				
		1 $\rightarrow$ 11	311	0,38				
$10^{-3}$	128,1	1 $\rightarrow$ 2	430	0,33				
		1 $\rightarrow$ 3	424	1,00				
		1 $\rightarrow$ 9	313	0,25				
		1 $\rightarrow$ 11	311	0,42				

### 3 d) Propriétés ONL

La comparaison expérimentale de la réponse ONL de **3** et de **4** a été effectuée par la technique EFISH. En raison d'une faible solubilité dans des solvants faiblement polaires, la détermination expérimentale de  $\mu$  n'a pas été possible pour **4** et la mesure de  $\beta$  a dû être effectuée dans le DMF, solvant pour lequel l'équipement EFISH utilisé n'est pas précisément calibré. De par ces limitations, la seule donnée expérimentale disponible est le rapport de  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  ( $\beta_{\text{vec}}$  projection de  $\beta$  suivant la direction de  $\mu$ ) entre **3** et **4**. Ce produit  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  de **4** a été trouvé 1,95 fois plus grand que celui de **3**.

Pour rationaliser cette observation, les propriétés ONL ont été calculées pour les chromophores **3** et **4**, en considérant les géométries obtenues pour différentes valeurs de champ électrique. Les résultats sont donnés dans le tableau 8 et présentés en figure 16, comme le produit  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  en fonction de l'angle de conformation  $\theta$ . Dans le cas du composé **3**,  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  est égal à  $185,6 \cdot 10^{-30} \text{ D.cm}^5.\text{esu}^{-1}$ . La valeur de  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  pour la conformation de l'état fondamental de **4** est égale à 0 (centrosymétrie). Pour des champs différents de 0, la valeur de  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  est non nulle et augmente graduellement avec le champ jusqu'à atteindre une valeur de  $776 \cdot 10^{-30} \text{ D.cm}^5.\text{esu}^{-1}$  (à 1907 nm) pour un champ électrique de  $10^{-3}$  u.a.. La situation dans laquelle le produit  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  de **4** est égal à 1,95 fois celui de **3** correspond à une conformation calculée où  $\theta$  est égal à  $73^\circ$ . Nous pouvons alors considérer que  $\theta = 73^\circ$  correspond à la conformation moyenne de **4** à température ambiante, ce qui est en accord à la fois avec une conformation centrosymétrique de l'état fondamental et la possibilité d'une libre rotation.

Tableau 8 : Conformation (angle de torsion  $\theta$ ), et données ONL ( $\beta$  et  $\beta_{\text{vec}}$  en  $10^{-30} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ,  $\mu$  en D, et  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  en  $10^{-30} \text{ D cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ ), calculé à 1907 nm par ZINDO, pour différentes intensités de champ électrique dans le cas de **4**. Les données pour **3** sont indépendantes du champ électrique et sont données à titre de référence.

	Champ (u .a.)	$\theta$ (°)	$\beta$	$\beta_{\text{vec}}$	$\mu$	$\mu \times \beta_{\text{vec}}$
<b>3</b>			23,3	13,3	14,0	185,6
<b>4</b>	0	0	0	0	0	0
	$1 \cdot 10^{-4}$	9,2	5,2	3,4	2,2	7,4
	$2 \cdot 10^{-4}$	17,2	9,2	6,1	4,1	25,2
	$3 \cdot 10^{-4}$	31,7	17	11	7,5	82,5
	$4 \cdot 10^{-4}$	60,3	30,9	18,9	13,7	259,5
	$5 \cdot 10^{-4}$	89,5	41,2	25,3	19,2	487,2
	$6 \cdot 10^{-4}$	102,3	44,4	27,4	21,3	583,2
	$8 \cdot 10^{-4}$	120,2	48,2	30,8	23,6	727,1
$1 \cdot 10^{-3}$	128,1	49,2	31,6	24,6	776	

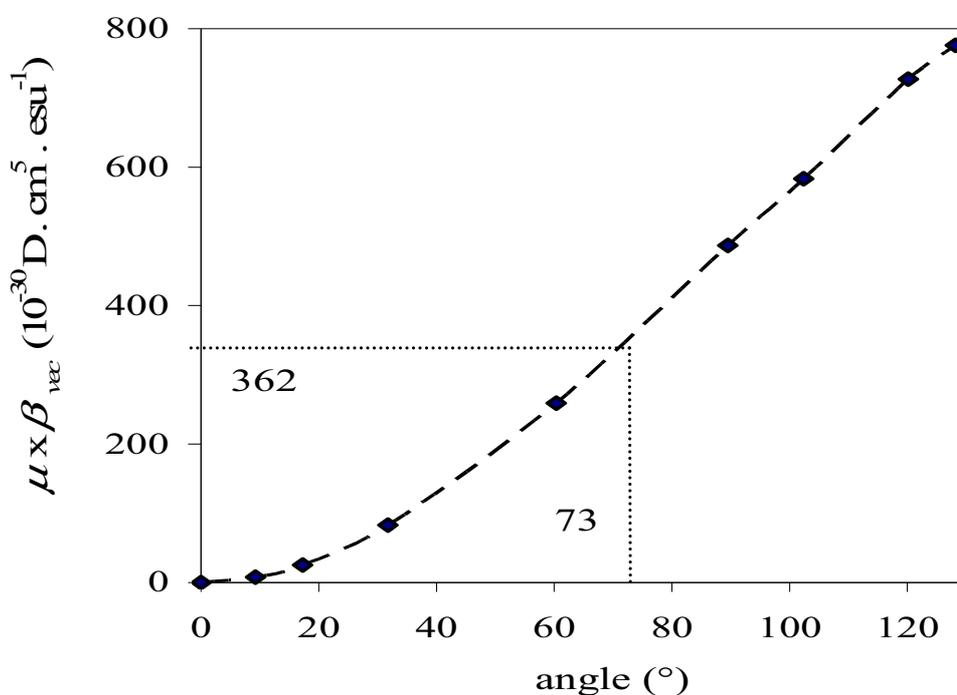


Fig. 16 : Réponse ONL ( $\mu \times \beta_{\text{vec}}$ ) calculée pour différentes conformations du composé **4**. La valeur de  $362 \cdot 10^{-30} \text{ D} \cdot \text{cm}^5 \text{ esu}^{-1}$  correspond à 1,95 fois le produit  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$  de **3**, valeur atteinte pour un angle  $\theta = 73^\circ$ .

### **3 e) Commutation ONL par un champ électrique**

Dans le cas de **4**, une approche théorique a révélé la possibilité de commutation ONL potentielle induite par l'effet d'un champ électrique. La question est de savoir comment contrôler ce changement conformationnel pour commuter la réponse ONL. Avant tout, et pour minimiser l'influence de l'énergie de Boltzmann, les mesures devraient être effectuées à très basse température, pour observer l'annulation de la réponse ONL (état « off ») correspondant à la conformation centrosymétrique de l'état fondamental. Cela semble être difficilement accessible avec les techniques traditionnelles actuellement utilisées pour la détermination de  $\beta$ , que ce soit l'EFISH ou l'Hyper Rayleigh Scattering, qui sont basées sur des mesures en solution effectuées à température ambiante. Toutefois, des expériences ont été entreprises pour mesurer la réponse ONL (produit  $\mu \times \beta_{\text{vec}}$ ) de **3** et de **4**, en présence d'un champ électrique de différentes intensités. Tandis que les propriétés ONL de **3** ne sont pas dépendantes du champ, celles de **4** devraient être exaltées par l'alignement des dipôles dans chaque unité moléculaire pour des champs très forts. Les résultats sont montrés en figure 17. On constate que, tandis que la tension maximale appliquée est de 5000 V (avec une distance d'environ 2 mm entre les électrodes) avec l'équipement utilisé, une tension plus faible que 3000 V ne permet pas d'obtenir des données précises. Dans la gamme 3000-5000V, le léger effet observé sur la figure se trouve dans la marge d'incertitudes ce qui ne nous permet pas de conclure sur une tendance. Ceci peut être relié à l'intensité du champ calculé requis dans le processus d'alignement. D'après la figure 14, une rotation observable requiert une intensité de champ supérieure à  $10^{-4}$  u.a., ce qui correspond à 51000 V/mm, valeur largement supérieure au champ de 2500 V/mm appliqué sur la cellule EFISH.

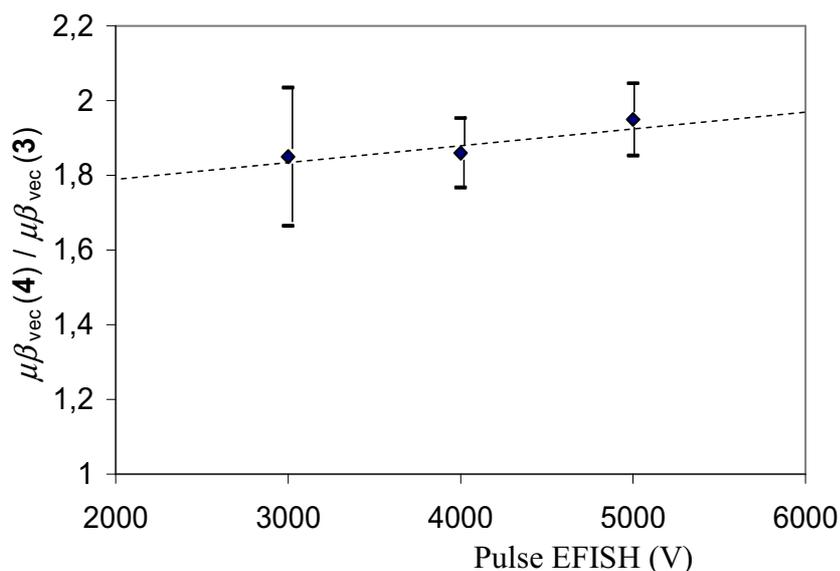


Fig. 17 : Rapport de la réponse ONL de 4 sur celle de 3 pour différentes valeurs de pulse EFISH.

### **III-C 4 Conclusion**

Nous avons montré qu'il était possible de concevoir des systèmes dans lesquels une rotation moléculaire permettrait la commutation des propriétés ONL. Dans le cas du complexe de chrome étudié dans une première étape, la rotation moléculaire n'était pas contrôlable de manière simple. Nous avons alors imaginé un système centrosymétrique dans son état fondamental composé de deux sous-unités dipolaires pouvant s'aligner sous l'effet d'un champ électrique. Les mesures ONL indiquent que ce système est probablement en libre rotation à température ambiante. Des calculs DFT en fonction d'un champ électrique ont été réalisés en considérant une molécule isolée, on pourrait se poser la question du rôle du solvant. En effet, le milieu dans lequel est placée la molécule subit lui aussi le champ électrique et donc a une organisation différente autour de la molécule en fonction de l'intensité de celui-ci. Il va donc notablement réduire le champ appliqué réellement sur la molécule. Une idée pour atteindre des champs électriques locaux élevés serait que le champ soit généré lors d'un processus physicochimique (ex : un transfert de proton).

## Références

1. Lenoble, G.; Lacroix, P. G.; Daran, J.-C.; Di Bella, S.; Nakatani, K., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2158.
2. Atkins, P. W., Physical Chemistry. In 5<sup>th</sup> ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, **1994**; pp 271.
3. Cambi, L., *Chem. Ber.* **1931**, *64*, 2591.
4. Gütlich, P.; Goodwin, H. A., "*Topics in Current Chemistry*", *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III*. **2004**; 'Vol.' 233-235.
5. Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4353.
6. Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C., *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718.
7. Kröber, J.; Codjoli, E.; Kahn, O.; Grolière, F.; Jay, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810.
8. Averseng, F.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Tuchagues, J. P., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2225.
9. Matsumoto, N.; Ohta, S.; Yoshimura, C.; Ohyoshi, A.; Kohata, S.; Okawa, H.; Maeda, Y., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2575.
10. Ohta, S.; Yoshimura, C.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Oyoshi, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1986**, *59*, 155.
11. Ohyoshi, A.; Honbo, J.; Matsumoto, N.; Ohta, S.; Sakamoto, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1986**, *59*, 1611.
12. Sour, A.; Boillot, M.-L.; Rivière, E.; Lesot, P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117.
13. Ashwell, G. J.; Jackson, P. D.; Crossland, W. A., *Nature* **1994**, *368*, 438.

14. Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Xu, G. X.; Xu, Y.; Liu, Q.; Zhu, D. B.; Zhao, X. S.; Xie, X. M.; Wu, N. Z., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1986.
15. Marks, T. J.; Ratner, M. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 155.
16. Li, D.; Ratner, M. A.; Marks, T. J.; Zhang, C.; Yang, J.; Wong, G. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7389.
17. Lacroix, P. G.; Clément, R.; Nakatani, K.; Zyss, J.; Ledoux, I., *Science* **1994**, *263*, 658.
18. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Yakymyshyn, C. P., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1137.
19. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Schaefer, W. P., *Science* **1989**, *245*, 626.
20. Coe, B. J.; Harris, J. A.; Asselberghs, I.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A.; Brunshwig, B. S.; Coles, S. J.; Gelbrich, T.; Light, M. E.; Hurthouse, M. B.; Nakatani, K., *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 347.
21. Kurtz, S. K.; Perry, T. T., *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
22. Oudar, J. L.; Chemla, D. S., *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664.
23. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446.
24. Parker, E. D.; Furst, A., *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 20.
25. Sheinkman, A. K.; Kost, A. N.; Sheichenko, V. I.; Rozenberg, A. N., *Ukr. Khim. Zhu.* **1967**, *33*, 941.
26. Newkome, G. R.; Robinson, J. M., *Tetrahedron Lett.* **1974**, *9*, 691.
27. Siegrist, A. E.; Meyer, H. R.; Gassmann, P.; Moss, S., *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1311.

28. Zyss, J.; Nicoud, J.-F.; Coquillay, M., *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 4160.
29. Blessing, R. H., *Acta Cryst. A* **1995**, *51*, 33.
30. Walker, N.; Stuart, D., *Acta Cryst. A* **1983**, *39*, 158.
31. Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
32. Sheldrick, G. M., *SHELX97 [Includes SHELXS97, SHELXL97, CIFTAB] - Programs for Crystal Structure Analysis*, version Release 97-2; Institut für Anorganische Chemie der Universität: Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.
33. Farrugia, L. J., *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837.
34. *INTERNATIONAL tables for X-Ray crystallography*. Kynoch press, Birmingham, England, **1974**; 'Vol.' IV.
35. Malfant, I.; Andreu, R.; Lacroix, P. G.; Faulmann, C.; Cassoux, P., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3361.
36. Huanwang, J.; Xin, W.; Zijie, H.; Shuying, C.; Du, L., *Polyedron* **1994**, *13*, 1035.
37. Papavissiliou, G. C.; Mousdis, G. A.; Terzis, A.; Raptopoulou, C. P., *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **2003**, *58*, 815.
38. Lu, T. H.; Lee, T. J.; Kuo, K. T., *J. Chin. Chem. Soc.* **1979**, *26*, 53.
39. Mishra, A.; Behera, R. K.; Fronczek, F. R.; Vidyasagar, M.; Behera, G. B., *Indian J. Chem., Sect. B* **1999**, *38*, 982.
40. Sim, P. G.; Sinn, E.; Petty, R. H.; Merrill, C. L.; Wilson, L., *Inorg Chem.* **1981**, *20*, 1213.
41. Timken, M. D.; Hendrickson, D. N.; Sinn, E., *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3949.

42. Nishida, Y.; Kino, K.; Kida, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1957.
43. Oshio, H.; Toriumi, K.; Maeda, Y.; Takashima, Y., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4252.
44. Maeda, Y.; Oshio, H.; Toriumi, K.; Takashima, Y., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1227.
45. Maeda, Y.; Noda, Y.; Oshio, H.; Takashima, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1825.
46. Conti, A. J.; Chadha, R. K.; Sena, K. M.; Rheinhold, A. L.; Hendrickson, D. N., *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2670.
47. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press: London, **1968**.
48. Boca, R.; Fukuda, Y.; Gembicky, M.; Herchel, R.; Jarosciak, R.; Linert, W.; Renz, F.; Yuzurihara, J., *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 411.
49. Hirose, S.; Hayami, S.; Maeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 2059.
50. Hayami, S.; Hosokoshi, Y.; Inoue, K.; Einaga, Y.; Sato, O.; Maeda, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 2361.
51. Kahn, O., In *Molecular Magnetism*; VCH: New York, **1993**; pp 10.
52. *ZINDO*, version release 96.0; Molecular Simulations Inc.: Cambridge, U. K, **1996**.
53. Faulmann, C.; Dorbes, S.; Garreau de Bonneval, B.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Gomez-Garcia, C. J.; Coronado, E.; Valade, L., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3261.
54. Averseng, F.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Périssé, N.; Lepetit, C.; Nakatani, K., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3797.
55. Averseng, F.; Lepetit, C.; Lacroix, P. G.; Tuchagues, J.-P., *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2225.

56. Kanis, D. R.; Lacroix, P. G.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10089.
57. Bruce, D. W.; Dunmur, D. A.; Lalinde, E.; Maitlis, P. M.; Styring, P., *Liq. Cryst.* **1988**, *3*, 385.
58. Bourgault, M.; Mountassir, C.; Le Bozec, H.; Ledoux, I.; Pucetti, G.; Zyss, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1623.
59. Lesley, M. J. G.; Woodward, A.; Taylor, N. J.; Marder, T. B.; Cazenobe, I.; Ledoux, I.; Zyss, J.; Thornton, A.; Bruce, D. W., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1355.
60. Le Bozec, H.; Renouard, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 229.
61. Wagniere, G. H., *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*. VCH: New York, **1993**.
62. Dillon, J. F., *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 922.
63. Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Bénard, S.; Yu, P.; Rivière, E.; Nakatani, K., *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 441.
64. Asselberghs, I.; Hennrich, G.; Clays, K., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6271.
65. Asselberghs, I.; Zhao, Y.; Clays, K.; Persoons, A.; Comito, A.; Rubin, Y., *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 279.
66. Evans, C. C.; Bagieu-Beucher, M.; Masse, R.; Nicoud, J.-F., *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 847.
67. Pan, F.; Wong, M. S.; Gramlich, V.; Bosshard, C.; Günther, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6315.
68. In *Handbook of Chemistry and Physics*, Lide, D. R., "Ed." Boca Raton, **1997**; pp 5-85.

69. Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Daran, J.-C., *New J. Chem.* **2001**, *25*, 451.
70. Pan, F.; Wong, M. S.; Gramlich, V.; Bosshard, C.; Günter, P., *Chem. Commun.* **1996**, 1557.
71. Gaines, G. L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 341.
72. Levine, B. L.; Bethea, C. G.; Wasserman, E.; Leenders, L., *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5042.
73. Dulic, A.; Flytzanis, C., *Opt. Commun.* **1978**, *25*, 402.
74. Wyss, C. J.; Smith, G. J.; Woolhouse, A. D.; Kay, A. J.; Wadsworth, W. J.; McKinnie, I. T.; Haskell, T. G., *Opt. Mater.* **2001**, *16*, 341.
75. Duan, X. M.; Okada, S.; Nakanishi, H.; Watanabe, A.; Matsuda, M.; Clays, K.; Persoons, A.; Matsuda, H., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1994**, *2143*, 41.
76. Minch, M. J.; Sadiq Shah, S., *J. Chem. Ed.* **1977**, *54*, 709.
77. Steiner, U.; Abdel-Kader, M. H.; Fisher, P.; Kramer, H. E. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, (10), 3190.
78. De Ridder, D. J. A.; Heijdenrijk, D.; Schenk, H.; Dommissie, R. A.; Lepoivre, J. A.; Alderweireldt, F. A., *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 2197.
79. Ziolo, R. F.; Gunther, W. H. H.; Meredith, G. R.; Williams, D. J.; Troup, J. M., *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 341.
80. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai,

H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., Gaussian 03. In Revision B.05 ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.

81. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 564.
82. Perdew, J. P.; Wang, Y., *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
83. Ray, P. C., *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 269.
84. *InsightII*, version 4.0.0; MSI: San Diego, **1996**.
85. Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W., *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165.
86. Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A., *Ang. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, (3), 366.
87. Graham, E. M.; Miskowski, V. M.; Perry, J. W.; Coulter, D. R.; Stiegman, A. E.; Schaefer, W. P.; Marsh, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8771.
88. Ries, W.; Bernal, I.; Quast, M.; Albright, T. A., *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 5.
89. Goeta, A. E.; Lawrence, S. E.; Meehan, M. M.; O'Dowd, A.; Spolding, T. R., *Polyhedron* **2002**, *21*, 1689.
90. Wong, W. Y.; Cheung, S. H.; Lee, S. M.; Leung, S. Y., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 36.

91. Sakanishi, S.; Bardwell, D. A.; Couchman, S.; Jeffery, J. C.; Mc Cleverty, J. A.; Ward, M. D., *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 35.
92. Klement, U., *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 114.
93. Zakrzewski, J.; Delaire, J. A.; Daniel, C.; Cote-Bruand, I., *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1514.
94. Cheng, L. T.; Tam, W.; Meredith, G. R.; Marder, S. R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *189*, 137.
95. Ford, P.; De Rudd, F. P.; Gaunder, R.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1187.
96. Lever, A. B. P., *J. Chem. Ed.* **1974**, *51*, 612.
97. Bruce, D. W.; Thornton, A., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *231*, 253.
98. Bruce, D. W., *Adv. Inorg. Chem.* **2001**, *52*, 151.
99. Roberto, D.; Ugo, R.; Bruni, S.; Cariati, E.; Cariati, F.; Fantucci, P.; Invernizzi, I.; Quici, S.; Ledoux, I.; Zyss, J., *Organomet.* **2000**, *19*, 1775.
100. Roberto, D.; Ugo, R.; Tessore, F.; Lucenti, E.; Quici, S.; Vezza, S.; Fantucci, P.; Invernizzi, I.; Bruni, S.; Ledoux-Rak, I.; Zyss, J., *Organomet.* **2002**, *21*, 161.
101. Ward, J. F., *Rev. Mod. Phys.* **1965**, *37*, 1.
102. Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
103. Fares, M. M.; El-Khateeb, M.; Asali, K. J., *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2003**, *13*, 143.
104. Peris, E.; Mata, J. A.; Moliner, V., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.: Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 3893.

105. Cruse, H. A.; Leadbeater, N. E., *Macromolecules* **1999**, *32*, 4450.
106. Li, G. M.; Reibenspies, J. H.; Zingaro, R. A., *Heteroatom Chem.* **1998**, *9*, 57.
107. Stringfield, T. W.; Shepherd, R. E., *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 156.
108. Aspley, C. J.; Lindsay Smith, J. R.; Perutz, R. N.; Pursche, D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, *2*, 170.
109. Wu, H. P.; Aumann, R.; Frohlich, R.; Wibbeling, B.; Kataeva, O., *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 23.
110. Lamothe, M.; Pauwels, P. J.; Belliard, K.; Schambel, P.; Halazy, S., *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 3542.
111. Kelly, J. M.; Long, C. J., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 31.
112. Lewis Sr., R. J., *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. 8<sup>th</sup> ed.; Van Nostrand Reinhold: N.Y., **1992**.
113. Cheng, L. T.; Tam, W.; Eaton, D. F., *Organomet.* **1990**, *9*, 2856.
114. Creave, B. S.; Long, C.; Russel, G.; Hamilton, J.; Mc Quillan, G. P., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *146*, 25.
115. Levine, B. F.; Betha, C. G., *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666.
116. Levine, B. F.; Betha, C. G., *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1989.
117. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H., In *Inorganic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, **1994**; pp 247.
118. Mata, J.; Uriel, S.; Peris, E.; Llusar, R.; Houbrechts, S.; Persoons, A., *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 197.

119. Tamarat, P.; Jelezko, F.; Brunel, C.; Maali, A.; Lounis, B.; Orrit, M., *Chem. Phys.* **1999**, *245*, 121.
120. Aviram, A.; Ratner, M. A., *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
121. Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A., *Nature* **2000**, *408*, 541.
122. Gielen, M., *Appl. Organomet. Chem.* **2002**, *16*, 481.
123. Mancilla, T.; Carillo, L.; Zamudio Rivera, L. S.; Camacho, C. C.; De Vos, D.; Kiss, R.; Darro, F.; Mathieu, B.; Tiekink, E. R. T.; Rahier, H.; Gielen, M.; Kemmer, M.; Biesemans, M.; Willem, R., *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15*, 593.
124. De Vos, D.; Willem, R.; Giesen, M.; Wingerden, K. E.; Nooter, K., *Metal Based Antitumour Drugs* **1998**, *5*, 179.
125. Gielen, M., *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *151*, 41.
126. Suginome, M.; Uehlin, L.; Yamamoto, A.; Murakami, M., *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1167.
127. Kennedy, J. W. J.; Hall, D. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4732.
128. D'Souza, D.; Smith, P. M.; Zandler, M. E.; McCarty, A. L.; Itou, M.; Araki, Y.; Ito, O., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7898.
129. Barba, V.; Vázquez, J.; López, F.; Santillan, R.; Farfán, N., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2351.
130. Barba, V.; Santillan, R.; Farfán, N., *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, (2005), 449.
131. Barba, V.; Vázquez, J.; López, F.; Santillan, R.; Farfán, N., *J. Mex. Chem. Soc.* **2005**, *49*, 211.
132. Vargas, G.; Farfán, N.; Santillan, R.; Gutiérrez, A.; Gómez, E.; Barba, V., *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 2996.

133. Barba, V.; Höpfl, H.; Farfán, N.; Santillan, R.; Beltrán, H. I.; Zamudio-Rivera, L. S., *Chem. Commun.* **2004**, 2834.
134. Barba, V.; Xochipa, R.; Santillan, R.; Farfán, N., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 118.
135. Höpfl, H.; Sánchez, M.; Barba, V.; Farfán, N.; Rojas, S.; Santillan, R., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1679.
136. Christinat, N.; Scopelliti, R.; Severin, K., *Chem. Commun.* **2004**, 1158.
137. Ma, K.; Scheibitz, M.; Scholz, S.; Wagner, M., *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 11.
138. Reyes, H.; Muñoz, B. M.; Farfán, N.; Santillan, R.; Rojas-Lima, S.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K., *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2898.
139. Reyes, H.; Rivera, J. M.; Farfán, N.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K., *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3737.
140. Zhang, Q.; Canva, M.; Stegeman, G., *Applied Phys. Lett.* **1998**, *73*, 912.
141. Yitzchaik, S.; Berkovic, G.; Krongauz, V., *Macromolecules* **1990**, *23*, 3539.
142. Yan, J.; Liu, L.; Ji, L.; Ye, M.; Xu, L.; Wang, W., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, 1597.
143. Reis, H.; Raptis, G.; Papadopoulos, M. G., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3901.
144. Marder, S. R.; Cheng, L. T.; Tiermann, B. G.; Friedli, A. C.; Blanchard-Desce, M.; Perry, J. W., *Science* **1994**, *263*, 5146.
145. Hubbard, M. A.; Marks, T. J.; Yang, J.; Wong, G. K., *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 167.
146. Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10631.

147. Albert, I. D. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6575.
148. Abe, J.; Shirai, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4705.
149. Carey, F. A.; Sundberg, R. J., In *Advanced Inorganic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed.; Plenum Press: New York, **1990**; pp 57.

# Conclusion générale



Au cours de cette thèse, nous avons étudié différentes voies induisant la commutation des propriétés ONL quadratiques dans les matériaux moléculaires. Dans ce but, Nous avons utilisé une approche concertée calcul-synthèse-mesure. Le fait que les propriétés ONL peuvent être calculées est un avantage certain pour cibler les molécules à synthétiser. Dans une première étape, des calculs prédictifs nous permettaient de déterminer les molécules présentant les comportements souhaités en terme de commutation ONL. Les synthèses de composés, présentant les mêmes caractéristiques chimiques que ceux des calculs, étaient alors réalisées. Enfin, dans une dernière étape, les mesures ONL étaient effectuées. Cette dernière partie représentait la principale difficulté de nos études. En effet, réaliser la mesure des propriétés ONL dans les états « on » et « off » des composés s'est avérée souvent problématique du fait des voies de commutation étudiées (transition de spin, conformation, ...).

Les commutations par voie chimique ont été étudiées dans le cas de la protonation et de l'oxydo-réduction. La protonation avait déjà fait l'objet de recherche mais elle n'avait jamais été envisagée pour effectuer une rotation de l'hyperpolarisabilité. De même, de nombreux groupes s'étaient intéressés à l'effet de l'oxydo-réduction sur les propriétés ONL. La commutation ONL par une oxydation partielle n'avait toutefois attiré jusqu'à présent qu'une attention très limitée.

Dans le cas des commutations par voie physique, nous nous sommes intéressés à l'effet de la transition de spin, de la température et d'un changement conformationnel. Il avait été suggéré par calcul que les propriétés ONL pouvaient être modifiées de manière significative lors d'une transition de spin. Bien que nous n'ayons pas pu réaliser une mesure ONL sur les complexes de fer(III) étudiés, les études spectroscopiques que nous avons réalisées ont permis une estimation de l'effet sur les propriétés ONL. L'étude de l'équilibre acide-base d'un composé bien connu a montré l'intérêt que peut avoir la température en commutation. Enfin, l'effet d'un changement conformationnel a été étudié. Il a été suggéré par le calcul qu'il serait possible de contrôler la rotation moléculaire d'un composé diorganoboré par l'application d'un champ électrique.

Ce travail a été guidé avant toute chose par la volonté de trouver des voies originales de commutation. Nous espérons que ces études inciteront d'autres personnes à s'intéresser aux phénomènes de commutation, que ce soit par les voies abordées dans ce manuscrit ou par de nouvelles.



## Partie expérimentale



## **I Méthodes de caractérisations**

### **I-1 Analyses élémentaires**

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service de microanalyses du Laboratoire de Chimie de Coordination de Toulouse.

### **I-2 Mesures thermiques ATG-ATD**

Les comportements thermiques de nos composés ont été déterminés au service d'analyse ATD-ATG du Laboratoire de Chimie de Coordination sur un analyseur thermique TGDTA-92. Les expériences ont été réalisées sous atmosphère inerte (Hélium ou Azote) à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

### **I-3 Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**

Les spectres RMN du proton ont été réalisés sur les appareils BRUCKER AC 200, AM 250 et AMX 250. Les déplacements chimiques  $\delta$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé en référence externe.

Les spectres RMN du carbone 13 ont été réalisés sur un appareil BRUCKER AMX 400.

### **I-4 Spectroscopie Infrarouge**

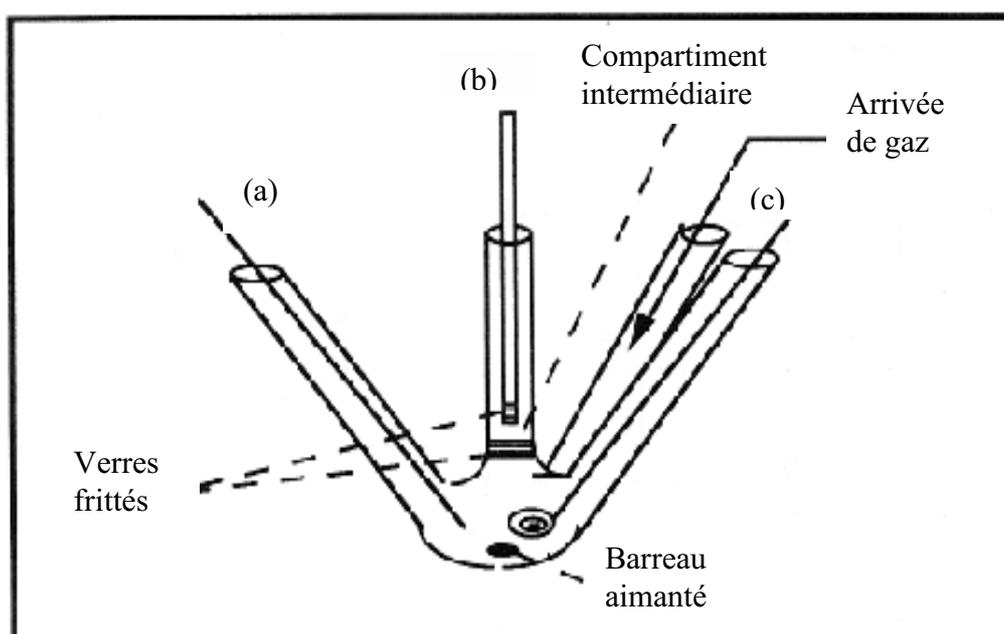
Les spectres ont été réalisés sous forme de pastilles de KBr sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer GX.

## I-5 Spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible ont été réalisés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35, travaillant dans la gamme d'ondes 190-1100 nm.

## I-6 Analyse électrochimique

électrode de travail : électrode modifiée 3mm



- (a) électrode de référence au Calomel saturée
- (b) contre électrode : tortillon d'or

Les études électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un ensemble potentiogalvanostatique, Autolab PGSTAT 100 piloté par le logiciel GPES version 4.9. La cellule électrochimique d'analyse comprend un montage à trois électrodes placé dans une cage de Faraday. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS), l'électrode auxiliaire une grille de platine et l'électrode de travail un disque de platine de 1mm de diamètre pour les analyses par voltampérométrie cyclique. Pour les électrolyses, l'électrode de travail en platine est une grille de 7cm<sup>2</sup> de surface. Dans ce cas les compartiments anodiques et cathodiques sont séparés par un fritté.

Les comportements électrochimiques des composés ont été étudiés dans un milieu comprenant de l'acétonitrile comme solvant et du tétrafluoroborate de tétrabutylammonium ( $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ ) à 0,1 M comme électrolyte support. Le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium (purum electrochemical grade de chez Fluka) est recristallisé par sublimation avant toute utilisation.

## II Synthèses

### II-1 Influence de la liaison Ru-C dans les composés de type $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}^{n+}$ ( $\text{L} = \text{bipyridine}$ ou $\text{phénylpyridine}$ substituée) sur les propriétés ONL

La voie de synthèse des complexes de ruthénium est représentée en figure 1.

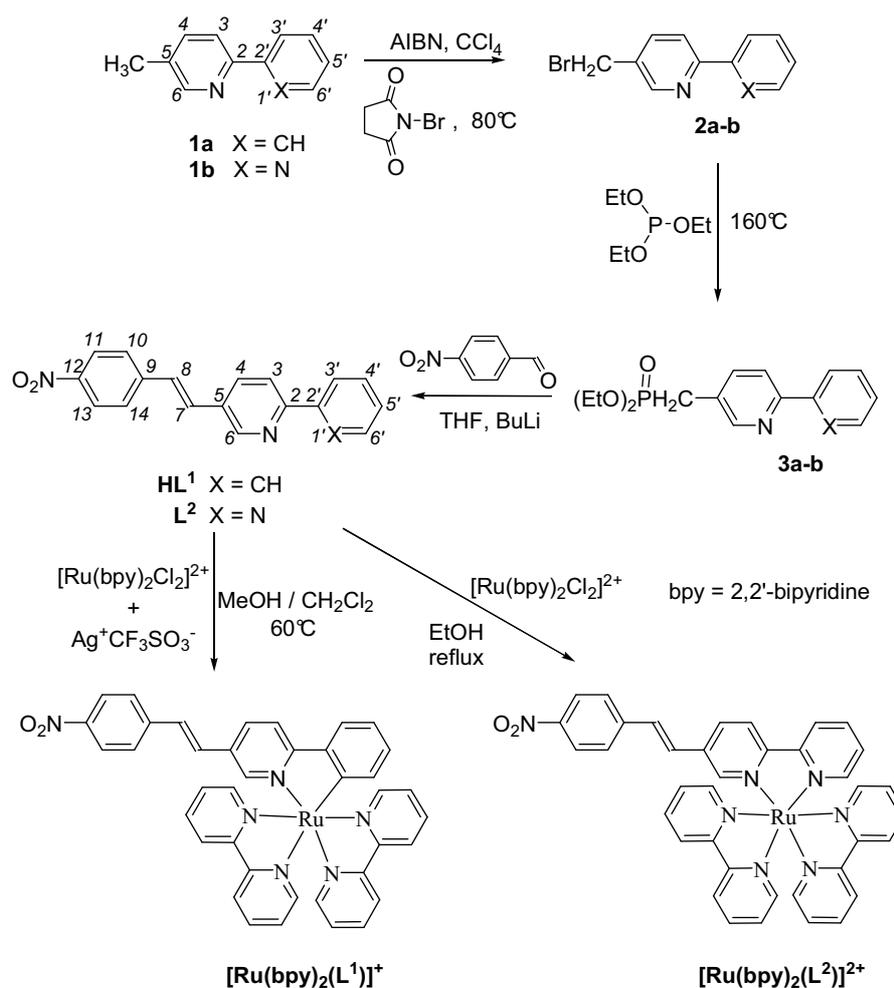


Fig. 1 : Voie de synthèse des complexes de ruthénium

### 1 a) Synthèse de la 5-bromométhyl-2-phényl-pyridine (2a)

La 5-méthyl-2-phényl-pyridine (**1a**) (2,11 g, 12,5 mmol), la N-bromosuccinimide (NBS) (2,22 g, 12,9 mmol) et l'azoisobutyronitrile (AIBN) (36 mg) sont mis à reflux pendant 2 heures dans du CCl<sub>4</sub> sec (58 mL). La solution est refroidie puis filtrée. Le solvant est évaporé sous vide et du *n*-hexane (30 mL) est ajouté à la pâte restante. Le mélange est agité pendant 1 h dans un bain d'eau glacée, un précipité blanc apparaît et est filtré.

Rendement : 837 mg (27 %)

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,68 (s, 1H); 7,97 (m, 2H); 7,75 (m, 2H); 7,45 (m, 3H); 4,52 (s, 2H)

Analyse calculée/trouvée pour C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>NBr +0,25 H<sub>2</sub>O, C, 57,05/56,81; H, 4,19/3,95; N, 5,54/5,57.

Spectre de masse DCI(NH<sub>3</sub>) : m/z (%)

248,1 (33); 250,1 (34) [MH]<sup>+</sup>.

### 1 b) Synthèse de la 5-bromométhyl-2,2'-bipyridine (2b)

Même procédure que pour la synthèse de **2a**, en partant de la 5-méthyl-2,2'-bipyridine (**1b**).

Rendement : 68 %.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H est identique à ceux précédemment rapportés.

### 1 c) Synthèse de la 5-[(diéthylphosphonate) méthyl]-2-phényl-pyridine (3a)

Sous azote, **2a** (1,01 g, 4 mmol) est solubilisé dans de la triéthylphosphite (7 mL) et le mélange est mis à reflux pendant une journée. La solution est refroidie et une huile brune est

purifiée par deux chromatographies successive sur alumine (99 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 1% CH<sub>3</sub>OH). On obtient une huile jaune.

Rendement : 1,31 g (87 %).

Le composé est utilisé dans l'étape suivante sans purification supplémentaire (la triéthylphosphite n'a pas pu être totalement éliminée)

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,55 (s, 1H); 7,95 (m, 2H); 7,70 (m, 2H); 7,42 (m, 3H); 4,05 (m, 4H); 3,14 (d, J<sub>H-P</sub> = 21,6 Hz, 2H); 1,26 (t, J = 7,2 Hz, 6H).

#### 1 d) Synthèse de la 5-[(diéthylphosphonate) méthyl]-2,2'-bipyridine (3b)

Même procédure que pour la synthèse de **3a**, en partant de **2b** et en utilisant 98 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 2 % CH<sub>3</sub>OH comme éluant pour les deux chromatographies successives. Quelques traces de triéthylphosphite restent et le composé est utilisé sans purification supplémentaire.

Rendement : 76 %

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,66 (d, J = 4,2 Hz, 1H); 8,56 (s, 1H); 8,36 (d, J = 3,6 Hz, 1H); 8,33 (d, J = 3,8 Hz, 1H); 7,80 (m, 2H); 7,28 (m, 1H); 4,08 (q, J = 7 Hz, 4H); 3,18 (d, J<sub>H-P</sub> = 22 Hz, 2H); 1,35 (t, J = 6,8 Hz, 6H).

#### 1 e) Synthèse de la 5-*p*-nitrostyryl-2-phényl-pyridine (HL<sup>1</sup>)

Dans un Schlenck, la 5-[(diéthylphosphonate) méthyl]-2-phénylpyridine (**3a**) (348mg, 1,14 mmol) est dissoute dans du THF (21 mL) et refroidie dans un bain d'eau glacée. Le *N*-butyl lithium (1,6 M dans l'hexane, 0,72 mL, 1,15 mmol) est ajouté goutte à goutte et la solution est agitée à température ambiante pendant 1 h. Alors une solution dans le THF (6 mL) de *p*-nitro-benzaldéhyde (174 mg, 1,15 mmol) est ajoutée lentement et la couleur passe

de jaune à marron. Le mélange est mis à reflux pendant 3 h. Après avoir refroidi la solution à température ambiante, la réaction est hydrolysée avec de l'eau (10 mL). Le précipité formé est filtré, lavé avec de l'éther éthylique et purifié par chromatographie sur alumine (80 % CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / 20 % n-pentane). Le produit obtenu est une poudre jaune citron.

Rendement : 200 mg (37 %)

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,86 (d, J = 2,1 Hz, 1H, H6); 8,27 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H11,H13); 8,07 (dd, J = 8,7 Hz, J = 1,4 Hz, 2H, H2', H6'); 7,98 (dd, J = 8,3 Hz, J = 2,3 Hz, 1H, H4); 7,81 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H3); 7,70 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H10,H14); 7,53 (dd, J = 7,6 Hz, J = 7,1 Hz, 2H, H3', H5'); 7,47 (t, J = 7.3 Hz, 1H, H4'); 7,31 (d, J = 16,3 Hz, 1H, H7); 7,26 (d, J = 16,3 Hz, 1H, H8 )

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) :

155,22 (C2); 148,96 (C6); 147,08 (C12); 143,18 (C9); 138,59 (C1'); 133,87 (C4); 130,36 (C5); 129,41 (C4'); 129,35 (C7); 128,91 (C5'); 127,89 (C8); 127,10 (C10+C14); 126,89 (C6'); 124,27 (C11+C13); 120,48 (C3)

Analyse calculée/trouvée pour C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C, 75,48/75,14; H, 4,67/4,59; N, 9,27/9,12.

Spectre de masse DCI(NH<sub>3</sub>) : m/z: 303 [MH]<sup>+</sup>.

### 1 f) Synthèse de la 5-*p*-nitrostyryl-2,2'-bipyridine (L<sup>2</sup>)

En suivant la procédure décrite pour la synthèse de **HL**<sup>1</sup> et en partant de **3b**, on obtient le composé **L**<sup>2</sup> après une chromatographie sur alumine avec comme éluant 0,5 % de MeOH dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Rendement : 29 %

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,84 (d, J = 1,9 Hz, 1H, H6); 8,73 (ddd, J = 4,7 Hz, J = 1,6 Hz, J = 0,8 Hz, 1H, H6'); 8,51 (d, J = 8,3 Hz, 1H, H3); 8,47 (d, J = 8 Hz, 1H, H3'); 8,29 (d, J = 8,9

Hz, 2H, H11, H13); 8,06 (dd, J = 8,3 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, H4); 7,88 (td, J = 7,8 Hz, J = 1,6 Hz, 1H, H4'); 7,71 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H10, H14); 7,37 (ddd, J = 5,9 Hz; J = 4,9 Hz, J = 1 Hz, 1H, H5'); 7,34 (d, J = 16,5 Hz, 1H, H7); 7,30 (d, J = 15,5 Hz, 1H, H8 )

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :

155,70 (C2); 155,32 (C2'); 149,15 (C6'); 148,56 (C6); 147,16 (C12); 143,07 (C9); 137,25 (C4'); 133,99 (C4); 131,99 (C5) 129,27 (C7); 128,50 (C8); 127,18 (C10+C14); 124,28 (C11+C13); 124,05 (C5'); 121,36 (C3'); 121,22 (C3)

Analyse calculée/trouvée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ , C, 71.28/70.78; H, 4.32/3.94; N, 13.85/13.53.

Spectre de masse EI : m/z: 303  $[\text{M}]^+$ .

#### 1 g) Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^1)]^+(\text{PF}_6)^-$

A une solution chaude du ligand **HL**<sup>1</sup> (110 mg, 0,36 mmol) dans  $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1, 10 mL) est ajouté  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (40 mg, 0,073 mmol) et  $\text{AgOTf}$  (41 mg, 0,16 mmol). Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 1 h. Après avoir refroidi la solution, le précipité de  $\text{AgCl}$  est filtré sur fibre de verre. Le filtrat est évaporé et le produit brut est purifié par chromatographie sur alumine en utilisant deux éluants: 0,5 %  $\text{MeOH}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour récupérer l'excès de ligand puis 3 %  $\text{MeOH}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour isoler un complexe violet foncé. Une seconde chromatographie est effectuée sur alumine (3 %  $\text{MeOH}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Rendement : 15 mg (24 %).

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,78 (td, J = 8,2 Hz, J = 1,1 Hz, 1H, H36); 8,68 (ddd, J = 8,1 Hz, J = 1,1 Hz, J = 0,6 Hz, 1H, H33); 8,62 (ddd, J = 8,2 Hz; J = 1.3 Hz, J = 0,8 Hz, 1H, H23); 8,60 (ddd, J = 8,3 Hz, J = 1,2 Hz, J = 0,8 Hz, 1H, H26); 8,21 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H16, H18); 8,24-8,17 (m, 3H, H11, H37, H9); 8,16(ddd, J = 5,7 Hz, J = 1,5 Hz, J = 0,7 Hz, , 1H, H30); 8,10 (ddd, J = 5,4 Hz, J = 1,5 Hz, J = 0,8 Hz, 1H, H39); 8,06 (ddd, J = 5,8 Hz, J = 1,4 Hz, J = 0,8 Hz, 1H, H29); 8,00-7,90(m, 6H, H22, H32,

H8 ,H5, H27, H20); 7,71 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H15, H19); 7,64 (ddd, J = 7,6 Hz, J = 5,4 Hz, J = 1,2 Hz, 1H, H38); 7,42-7,38 (m, 3H, H21, H31, H28); 7,29 (d, J = 16,4Hz, 1H, H13); 7,21 (d, J = 16,4 Hz, 1H, H12); 6,92 (dt, J = 7,2 Hz, J = 1,2 Hz, 1H, H4); 6,85 (dt, J =7,2 Hz, J = 1,3Hz, 1H, H3); 6,52 (dd, J =7,4 Hz, J = 1Hz, 1H, H2)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) :

194,27 (1); 167,39 (7); 157,90 (34); 157,09 (24); 156,80 (25); 155,34 (35); 154,27 (30); 150,56 (29); 150,04 (20) 149,95 (8); 149,23 (39); 147,10 (17); 145,26 (6); 143,34 (14); 136,59 (37); 135,37 (2); 135,19 (32); 134,04 (22); 133,77 (27); 132,22 (9); 131,17 (10); 128,62 (3); 128,46 (12); 127,98 (13); 127,37 (38); 127,27 (15+19); 126,57 (21); 126,40 (31); 126,27 (28); 124,85 (5); 123,97 (16+18); 123,63 (33); 123,41 (36); 123,09 (26); 123,08 (23); 120,95 (4); 118,39 (11)

La métathèse a été effectuée selon la méthode suivante : le complexe avec le contre-ion triflate a été dissous dans un minimum de méthanol, puis une solution aqueuse saturée de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  a été ajoutée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de précipité. Le précipité est filtré, lavé avec de l'eau distillée et séché sous vide.

Analyse calculée pour  $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{O}_2\text{F}_6\text{PRu} + \text{H}_2\text{O}$  : C, 52,41/52,38; H, 3,50/3,30; N, 9,40/9,12.

Spectre de masse FAB : m/z: 715[M-PF $_6$ ] $^+$

### 1 h) Synthèse de $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L}^2)]^{2+}((\text{PF}_6)^-)_2$

Sous azote, le ligand  $\text{L}^2$  (48 mg, 0,158 mmol) a été solubilisé dans EtOH (25 mL) et chauffé à reflux. Puis  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$  (85 mg, 0,158 mmol) est ajouté et le mélange est laissé à reflux pendant 3h. Après refroidissement avec un bain d'eau glacé, l'addition de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (solution saturée dans l'eau) conduit à la précipitation du complexe. Le précipité orange est filtré, lavé à l'eau puis à l'éther éthylique et séché sous vide (115 mg). Le composé pur est obtenu par deux chromatographies successives sur alumine ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) et finalement cristallisé dans l'acétone.

Rendement : 80 mg (50 %).

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,88-8,82 (m, 6H, H8, H5, H26, H23, H33, H36); 8,60 (dd, J = 8,5 Hz, J = 1,9 Hz, 1H, H9); 8,30-8,06 (m, 7H, H11, H4, H27, H25, H32, H37, H39); 8,24 (d, J = 9 Hz, 2H, H16, H18); 8,11 (dd, J = 5,6 Hz, J = 0,7 Hz, 1H, H2); 8,09-8,06 (m, 3H, H29, H20, H30); 7,76 (d, J = 8,8 Hz, 2H, H15, H19); 7,64-7,58 (m, 5H, H3, H31, H38, H21, H28); 7,57 (d, J = 16,4 Hz, 1H, H12); 7,21 (d, J = 16,5 Hz, 1H, H13)

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ) :

157,33; 157,24; 157,21; 157,04; 156,30; 152,07 (C11); 151,92 et 151,83 et 151,75 (C2, C29, C20, C30); 151,05; 147,62; 142,51; 138,09 et 138,00 (C37, C32, C25, C27); 136,53; 133,84 (C9); 132,01 (C12); 127,93; 127,88; 127,86; 127,84 (C15+C19); 127,75; 127,04 (C13); 124,60; 124,50; 124,48; 124,44; 124,35; 124,04; 114,38

Analyse calculée/trouvée pour  $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}_2\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}$ , C, 45,34/45,19; H, 2,90/2,77; N, 9,74/9,49.

Spectre de masse FAB : m/z: 862  $[\text{M-PF}_6]^+$ , 717  $[\text{M-2PF}_6]^+$

## **II-2 Effet de la protonation sur les propriétés ONL d'une série de complexes de nickel**

### **2 a) Synthèse de (2Z)-2-amino-3-({(1E)-[4-(diéthylamino)-2-hydroxy-phényl]méthylène} amino) but-2-ènedinitrile ( $\text{H}_2\text{L}$ )**

Le 4-(diéthylamino)salicylaldéhyde (1,93 g,  $1 \cdot 10^{-2}$  mol.) et le diaminomalonitrile (1,08 g,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.) sont dissous dans du méthanol (80 mL) et agités à température ambiante. L'ajout d'une goutte d'acide sulfurique induit un changement de couleur ainsi qu'une précipitation immédiate. Le solide est filtré 3h plus tard, lavé avec du méthanol et de l'éther éthylique, et séché à l'air.

Rendement : 2,66 g (93 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $C_{15}H_{17}N_5O$ : C, 63,6/63,3; H, 6,1/5,9; N, 24,7/24,4.

RMN  $^1H$  : (DMSO- $d_6$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

10,70 (l, 1H, OH), 8,46 (s, 1H, N=CH), 7,72 (d, J = 9 Hz, 1H, C(6)H), 7,47 (l, 2H, NH<sub>2</sub>), 6,41 (dd, J = 2 Hz, J = 9 Hz, 1H, C(5)H), 6,21 (d, J = 2 Hz, 1H, C(3)H), 3,50 (q, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,23 (t, J = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{13}C\{^1H\}$  (62,896 MHz, DMSO- $d_6$ ):

161,5 (s, ArC(2)OH), 156,2 (s, HC=N), 152,6 (s, ArC(4)NMe<sub>2</sub>), 133,3 (s, ArC(6)H), 123,4 (s, NCCN), 116,1 (s, NCCN), 115,2 (s, NCCNH<sub>2</sub>), 109,9 (s, ArC1), 105,7 (s, CNH<sub>2</sub>), 105,4 (s, ArC(5)H), 97,5 (s, ArC(3)H), 44,8 (s, CH<sub>2</sub>), 13,4 (s, CH<sub>3</sub>),.

Absorptions IR (KBr): 3416, 3316, 2232, 2206, 1634, 1596, 1575, 1516, 1475, 1344, 1257, 1134, 1077, 822, 783, 590  $cm^{-1}$ .

### 2 b) Synthèse de $[Ni(L)(MePhCHNH_2)]$

**H<sub>2</sub>L** (0,28 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.), (S)-(-)-R-méthylbenzylamine (0,12 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.), et Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,25 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.) sont dissous dans du méthanol (50 mL) et mis sous agitation. Le fait de chauffer pendant 15 min induit la précipitation d'une poudre verte qui est filtrée, lavée avec du méthanol et de l'éther éthylique, et séchée à l'air.

Rendement : 0,36 g (78 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $C_{23}H_{26}N_6NiO$ : C, 59,9/60,0; H, 5,7/5,3; N, 18,2/18,2.

RMN  $^1H$  : (DMSO- $d_6$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

7,71 (s, 1H, N=CH), 7,58 (d, J = 7 Hz, 2H, ArCH(o)Am), 7,49 (t, J = 7 Hz, 2H, ArCH(m)Am), 7,41 (d, J = 9 Hz, 1H, C(6)H), 7,39 (t, J = 7 Hz, 1H, ArCH(p)Am),

6,36 (dd,  $J = 2$  Hz,  $J = 9$  Hz, 1H, C(5)H), 6,14 (d,  $J = 2$  Hz, 1H, C(3)H), 5,26 (s, 1H, NH), 4,06 (m, 1H, CHNH<sub>2</sub>), 3,74 et 3,86 (m, 1H + 1H, NH<sub>2</sub>), 3,45 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,83 (d,  $J = 6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,20 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62,896 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

163,7 (s, ArC(2)O), 151,0 (s, ArC(4)NMe<sub>2</sub>), 147,4 (s, HC=N), 144,2 (s, ArCAm), 133,6 (s, ArC(6)H), 129,9 (s, NCCN), 128,5 (s, ArCHAm), 127,4 (s, ArCHAm), 126,7 (s, ArCHAm), 116,1 (s, NCCN), 113,2 (s, NCCNH), 111,3 (s, ArC1), 104,5 (s, ArC(5)H), 101,6 (s, CNH), 99,0 (s, ArC(3)H), 51,2 (s, CHAm), 44,0 (s, CH<sub>2</sub>), 24,4 (s, CH<sub>3</sub>Am), 12,9 (s, CH<sub>3</sub>).

Absorptions IR (KBr): 3325, 2222, 2167, 1611, 1583, 1557, 1504, 1403, 1369, 1353, 1267, 1246, 1217, 1141, 1063, 815, 775, 699, 637, 528 cm<sup>-1</sup>.

### 2 c) Synthèse de [Ni(L)(i PrNH<sub>2</sub>)]

Ce complexe a été préparé de la même manière que le précédent en utilisant de l'isopropylamine. La solution a été mise de côté pendant 24 h et des cristaux verts sont apparus.

Rendement: 0,13 g (63 %).

Anal. calculée/trouvée pour C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>NiO: C, 54,2/53,9; H, 6,1/5,9; N, 21,1/20,9.

RMN <sup>1</sup>H : (DMSO-d<sub>6</sub>) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

7,74 (s, 1H, N=CH), 7,41 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, C(6)H), 6,36 (dd,  $J = 2$  Hz,  $J = 9$  Hz, 1H, C(5)H), 6,07 (d,  $J = 2$  Hz, 1H, C(3)H), 5,25 (s, 1H, NH), 3,43 (q,  $J = 7$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 3,23 et 3,25 (s, 1H + 1H, NH<sub>2</sub>), 2,98 (sept., 1H, CHNH<sub>2</sub>), 1,48 (d,  $J = 6,5$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1,19 (t,  $J = 7$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62,896 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

163,7 (s, ArC(2)O), 151,0 (s, ArC(4)NMe<sub>2</sub>), 147,4 (s, HC=N), 133,6 (s, ArC(6)H), 130,1 (s, NCCN), 115,5 (s, NCCN), 113,1 (s, NCCNH), 111,3 (s, ArC1), 104,4 (s,

*ArC(5)H*, 101,5 (s, CNH), 99,0 (s, *ArC(3)H*), 43,9 (s, CHAm), 43,9(s, CH<sub>2</sub>), 24,1 (s, CH<sub>3</sub>Am), 12,9 (s, CH<sub>3</sub>).

Absorptions IR (KBr): 3300, 3243, 2218, 2168, 1612, 1583, 1558, 1500, 1403,1373, 1352, 1264, 1240, 1215, 1192, 1138, 1076, 820, 780, 697,640, 526 cm<sup>-1</sup>.

#### 2 d) Synthèse de [Ni(L)(Py)]

Ce complexe a été préparé de la même manière que le précédent en utilisant de la pyridine. Il précipite rapidement sous forme de poudre qui est filtrée, lavée avec du méthanol et de l'éther éthylique, et séchée à l'air.

Rendement: 0,11 g (50 %).

Anal. calculée/trouvée pour C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>NiO:C, 57,3/57,0; H, 4,8/4,9; N, 20,1/19,9.

RMN <sup>1</sup>H : (DMSO-d<sub>6</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

10,03 (s, 1H, N=CH), 9,13 (l, 2H, CH(o)Py), 8,14 (t, J = 7 Hz, 1H, CH(p)Py), 7,76 (l, 2H, CH(m)Py), 7,49 (d, J = 9 Hz, 1H, C(6)H), 6,39 (d, J = 9 Hz, 1H, C(5)H), 6,02 (s, 1H, C(3)H) , 5,96 (l, 1H, NH), 3,42 (q, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,18 (t, J = 7 Hz, 6H,CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62,896 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

164,3 (s, *ArC(2)O*), 151,9 (s, *ArC(4)NMe<sub>2</sub>*), 151,1 (l, CH-(o)Py), 148,4 (s, HC=N), 138,6 (l, CH(p)Py), 133,4 (s, *ArC(6)H*), 125,9 (l, CH(m)Py), 112,0 (s, *ArC1*), 104,9 (s, *ArC(5)H*), 43,9 (s, CH<sub>2</sub>), 12,8 (s, CH<sub>3</sub>).

Absorptions IR (KBr): 3354, 2217, 2178, 1608, 1579, 1566, 1500,1404, 1362, 1351, 1269, 1238, 1218, 1139, 1127, 1073, 820, 766,698, 600, 526 cm<sup>-1</sup>.

## 2 e) Synthèse de [Ni(L)(PPh<sub>3</sub>)]

**H<sub>2</sub>L** (0,28 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.), PPh<sub>3</sub> (0,30 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.), et Ni(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,25 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.) sont dissous dans du méthanol (50 mL) et agités. Le fait de chauffer pendant 15 min induit la précipitation d'une poudre noire qui est filtrée, lavée avec du méthanol et de l'éther éthylique et séchée à l'air.

Rendement : 0,58 g (95 %).

Anal. calculée/trouvée pour C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>N<sub>5</sub>NiOP: C, 65,8/65,9; H, 5,0/5,0; N, 11,6/11,5.

RMN <sup>1</sup>H : (DMSO-d<sub>6</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

7,73 (s, 1H, N=CH), 7,65 (s, 15H, CH PPh<sub>3</sub>), 7,52 (d, J = 9 Hz, 1H, C(6)H), 6,38 (d, J = 9 Hz, 1H, C(5)H), 5,63 (l, 1H, NH), 3,36 (q, J = 7 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,15 (t, J = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

RMN <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} (62,896 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):

151,9 (s, ArC(4)-NEt<sub>2</sub>), 148,0 (s, HC=N), 134,2 (s, ArCHPhos), 130,8 (s, ArCH-Phos), 128,9 (s, ArCHPhos), 105,0 (s, ArC(5)H), 44,1 (s, CH<sub>2</sub>), 12,7 (s, CH<sub>3</sub>).

Absorptions IR (KBr): 3366, 2218, 2178, 1609, 1583, 1565, 1514, 1496, 1435, 1351, 1269, 1242, 1213, 1140, 1097, 826, 752, 695, 528 cm<sup>-1</sup>.

## **II-3 Effet des charges partielles sur les propriétés ONL dans des empilements de dérivés de tétrathiafulvalène**

### 3 a) Synthèse de TTF-Ph-NMe<sub>2</sub>

Les différentes voies de synthèse utilisées pour TTF-Ph-NMe<sub>2</sub> sont présentées en figure 2.

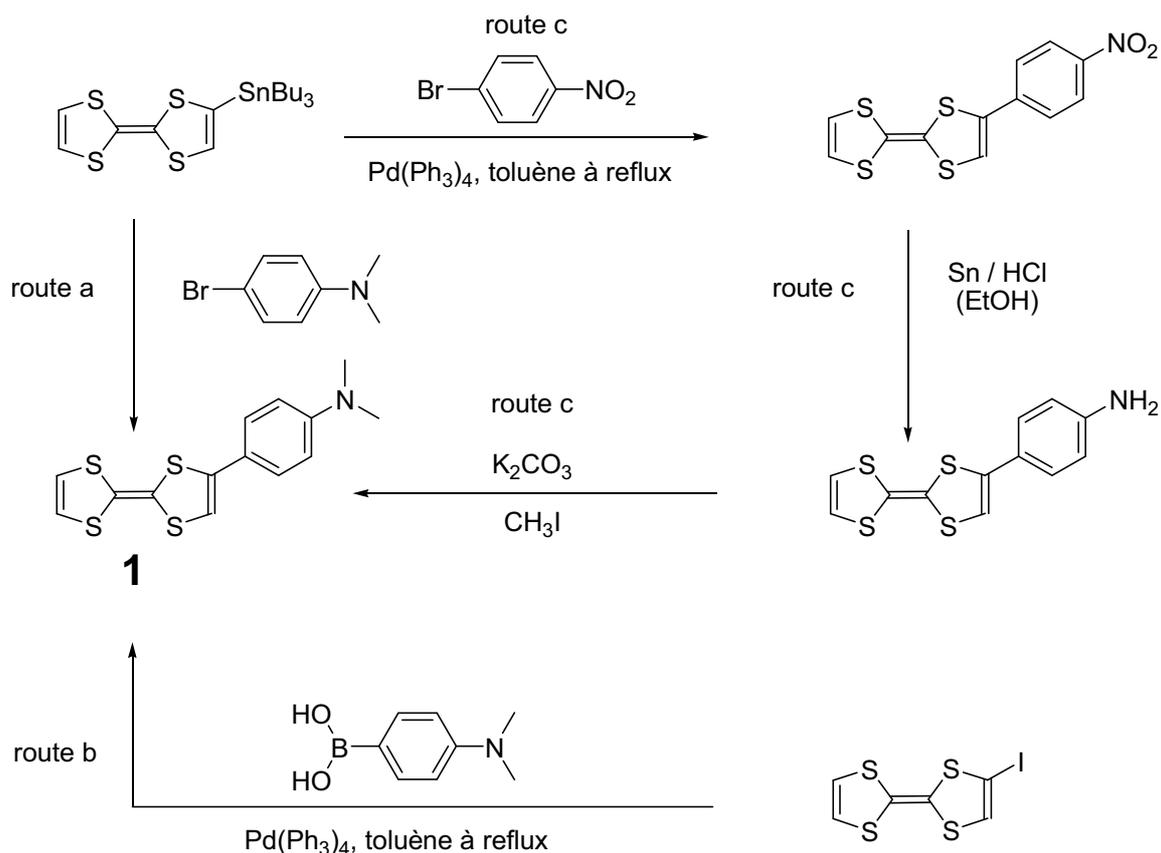


Fig. 2 : Voies de synthèse de TTF-Ph-NMe<sub>2</sub>

Route a : A une solution de tributylstannyltétrathiafulvalène (390 mg, 0,79 mmol., 1,0 equiv.) dans du toluène sec sous azote, sont ajoutés 176 mg (0,87 mmol. ) de 1-bromo-4-(diméthylamino)benzène et du tétrakis-triphénylphosphine palladium [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (10 % mol.). La solution est chauffée à reflux durant 72 h sous azote et puis concentrée sous vide. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre cristalline jaune par chromatographie sur silice avec comme éluant un mélange d'hexane/dichlorométhane (2/1).

Rendement : 31 mg (12 %)

Route b : Sous argon, 286 mg de iodotétrathiafulvalène (0,866 mmol.) et de [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (0,087 mmol.) sont dissous dans 10 mL de toluène distillé. A cette solution on ajoute 160 mg d'acide (4-diméthylamino)benzèneboronique (0,960 mmol.) puis 183 mg de carbonate de sodium (1,732 mmol.) dans 2 mL d'eau. Après avoir été chauffée à reflux pendant 72 heures, la solution est refroidie, diluée dans du dichlorométhane et lavée avec de

l'eau salée. La phase organique est séparée et séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit est obtenu par une chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange de dichlorométhane/hexane (2/1). On obtient une poudre cristalline jaune.

Rendement : 62 mg (22 %)

Route c : A une solution de tributylstannyltétrathiafulvalène (1 mmol.) dans du benzène sec sous azote, sont ajoutés sous agitation goutte à goutte 222 mg (1,1 mmol.) de 1-bromo-4-nitrobenzène et ensuite du tétrakis-triphénylphosphine palladium  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  (0,05 equiv.) La solution est chauffée à reflux pendant 60 h sous azote et concentrée ensuite sous vide. Le 4-nitrophényltétrathiafulvalène est obtenu par chromatographie sur silice avec comme éluant hexane/dichlorométhane (3/1). Une solution de ce composé (325 mg, 1 mmol.) dans de l'éthanol (30 mL), en présence de 236 mg d'étain (2 mmol.) et d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à 35% (0,6 mL) est chauffée à reflux pendant 4h sous azote. La solution initiale noire devient jaune clair au cours de la réaction. La solution est alors concentrée sous vide, traitée avec une solution aqueuse (100 mL) de  $\text{NaOH}$  (0,1 mol. $\cdot\text{L}^{-1}$ ) et extraite avec de l'éther éthylique. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée avec  $\text{MgSO}_4$  et concentrée sous vide. Le 4-aminophényltétrathiafulvalène est obtenu par chromatographie sur silice avec comme éluant du dichlorométhane. A une solution de ce composé (295 mg, 1 mmol.) et de 568 mg d'iodure de méthyle (4 mmol.) dans de l'acétone (15mL) sous azote sont ajoutés sous agitation 272 mg de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 mmol.). L'agitation à température ambiante est maintenue pendant 4 jours. Le précipité obtenu est alors filtré, lavé avec de l'acétone et extrait ensuite avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est séchée avec  $\text{MgSO}_4$  et concentrée sous vide. Le TTF-Ph-NMe<sub>2</sub> est obtenu sous forme d'une poudre cristalline jaune.

Rendement : 160 mg (50 %)

Analyse calculée/trouvée pour  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_4$ , C, 51,98/52,13; H, 4,05/3.59; N, 4,33 /4,24.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

7,27 (d, J = 8,78 Hz, 2H<sub>arom</sub>), 6,64 (d, J = 8,62 Hz, 2H<sub>arom</sub>), 6,31 (s, 2H, CH=C), 6,24 (s, 1H, CH=C), 2,96 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>).

Spectre de masse FAB : m/z: 323 [M]<sup>+</sup>

### 3 b) Synthèse de (E)-TTF-HC=CH-Ph-NMe<sub>2</sub>

560 mg (2,41 mmol.) de tétrathiafulvalène carboxaldéhyde et 3,450 g (7,24 mmol.) de bromure de 4-(diméthylamino)phényl)triphénylphosphonium sont dissous sous azote dans 30 mL d'acétonitrile distillé. On ajoute à la solution 4,04 mL (28,92 mmol.) de triéthylamine. On chauffe à reflux pendant 4 heures puis on évapore à sec. Le produit est obtenu par une chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange de dichlorométhane/hexane (2/1). On obtient une poudre cristalline jaune.

Rendement : 154 mg (44 %)

Analyse calculée/trouvée pour C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NS<sub>4</sub>, C, 54,98/55,00; H, 4,33/3.96; N, 4,01 /3.97.

RMN <sup>1</sup>H : (CDCl<sub>3</sub>) : signaux δ ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

7,28 (d, J = 8,80 Hz, 2H<sub>arom</sub>), 6,68 (s, J= 15,84 Hz, 1H, CHa=CHb), 6,66 (d, J = 8,60 Hz, 2H<sub>arom</sub>), 6,33 (d, J= 15,65 Hz, 1H, CHa=CHb), 6,31 (s, 2H, CH=C), 6,20 (s, 1H, CH=C), 2,97 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>);

Spectre de masse FAB : m/z: 349 [M]<sup>+</sup>

## II-4 Effet de la transition de spin

### 4 a) Synthèse du 4'-diéthylaminostilbazole (DEAS).

La 4-chloroaniline (1,280 g, 10<sup>-2</sup> mol.) et le 4-diéthylaminobenzaldéhyde (1,774 g, 10<sup>-2</sup> mol.) sont dissous à 40 °C dans 12,5 mL d'éthanol absolu. Après addition de deux gouttes d'acide sulfurique, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 min. La N-(4'-diéthylaminobenzylidène)4-chloroaniline est obtenue comme un solide orange par

précipitation après une nuit à basse température, filtrée, lavée avec de l'éthanol absolu, et séchée sous vide.

Rendement : 2,29 g (80 %).

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,245 (s, 1H), 7,715 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,300 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 7,099 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 6,680 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 3,413 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 1,195 (t, J = 7,0 Hz, 6H).

Dans une seconde étape, une partie de ce composé (1,49 g,  $5,2 \cdot 10^{-3}$  mol.) est dissoute dans 25 mL de DMF distillé, avec KOH en poudre (1,2 g,  $2,1 \cdot 10^{-2}$  mol.). Après addition de la 4-picoline (0,53 mL,  $5,4 \cdot 10^{-3}$  mol.), le mélange réactionnel est chauffé à  $90^\circ\text{C}$  durant 1 h 30. Après refroidissement, 50 mL de méthanol sont ajoutés, et le mélange est laissé durant une nuit à  $0^\circ\text{C}$ , ce qui entraîne la précipitation d'un composé jaune. Après filtration, le solide est lavé avec de l'eau puis du méthanol et finalement séché sous vide.

Rendement : 930 mg (72 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2$  : C, 80,9/80,8; H, 8,0/7,9; N, 11,1/10,9.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,499 (d, J = 6,2 Hz, 2H), 7,410 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,291 (d, J = 6,2 Hz, 2H), 7,228 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,764 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,664 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 3,398 (q, J = 7,0 Hz, 4H), 1,191 (t, J = 7,0 Hz, 6H).

#### 4 b) Synthèse de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{DEAS})](\text{BPh}_4)$

Une solution de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Cl})]$  (0,856 g,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.) et de DEAS (0,506 g,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.) dans du méthanol (50 mL) est chauffée à  $60^\circ\text{C}$  pendant une heure, puis filtrée à chaud. Le filtrat est ajouté à une solution de  $\text{NaBPh}_4$  (684 mg,  $2 \cdot 10^{-3}$  mol.) dans 20 mL de méthanol. Le mélange est chauffé à  $60^\circ\text{C}$  pendant 5 min et laissé une nuit à  $0^\circ\text{C}$ , pour permettre la

formation d'un précipité noir. Le solide est filtré, lavé avec du méthanol puis de l'éther, et finalement séché sous vide.

Rendement : 1,56 g (87 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $C_{61}H_{63}BFeN_5O_2$ : C, 75,9/75,7; H, 6,6/6,45; N, 7,3/7,1.

#### 4 c) Synthèse du 4'-[2-(méthoxyméthyl)pyrrolidinyl]-stilbazole (MPS)

Un mélange de 4-picoline (3,2 mL,  $5,5 \cdot 10^{-2}$  mol.) et de NaH (1,32 g,  $5,5 \cdot 10^{-2}$  mol.) dans 10 mL de DMF distillé est chauffé durant 2 heures à 60 °C. Puis, le 4-[2-(méthoxyméthyl)pyrrolidinyl] benzaldéhyde (7,2 g,  $5,5 \cdot 10^{-2}$  mol.) est dilué dans 10 mL de DMF et ajouté, le mélange réactionnel est chauffé pendant 7 h de plus à 60 °C. Après refroidissement, le mélange résultant est versé dans 300 mL d'eau, ce qui conduit à un précipité rouge. Le solide est filtré, lavé avec de l'eau, et séché sous vide. Le produit brut est alors dissous dans de l'heptane chaud, filtré à chaud, évaporé à sec, et finalement purifié par chromatographie sur  $SiO_2$  (60A 70-200  $\mu$ m) avec comme éluant un mélange heptane/AcOEt (7/3).

Rendement : 12,79 g (78 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $C_{19}H_{22}N_2O$ : C, 77,52/77,06; H, 7,53/7,43; N, 9,52/9,28.

RMN  $^1H$  : ( $CDCl_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,488 (d, J = 5,8 Hz, 2H), 7,295 (d, J = 6,0 Hz, 2H), 7,405 (d, J = 8,8 Hz, 2H),  
7,222 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,764 (d, J = 16,2 Hz, 1H), 6,630 (d, J = 8,8 Hz, 2H),  
3,918 (m, 1H), 3,42-3,53 (m, 2H), 3,373 (s, 3H), 3,199 (t, J = 8,9 Hz, 2H), 1,72-  
2,09 (m, 4H).

#### 4 d) Synthèse de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{MPS})](\text{BPh}_4)$

Une solution de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{salten})(\text{Cl})]$  (360 mg,  $8,4 \cdot 10^{-4}$  mol.) et de MPS (320 mg,  $1,09 \cdot 10^{-3}$  mol.) dans du méthanol (18 mL) est chauffée à 60 °C durant une heure, puis filtrée à chaud. Après addition de  $\text{NaBPh}_4$  (288 mg,  $8,4 \cdot 10^{-4}$  mol.) au filtrat, et avoir été chauffé 5 min de plus à 60 °C, le milieu réactionnel est laissé une nuit à température ambiante, ce qui conduit à un précipité noir, qui est filtré, lavé avec du méthanol puis de l'éther, et finalement séché sous vide.

Rendement : 0,635 g (75 %).

Anal. calculée/trouvée pour  $\text{C}_{63}\text{H}_{65}\text{BFeN}_5\text{O}_3$ : C, 75,1/74,7; H, 6,5/6,4; N, 7,0/7,0.

### II-5 Effet d'un changement conformationnel

La numérotation employée pour les spectres RMN des complexes de chrome et de tungstène est indiquée en figure 3.

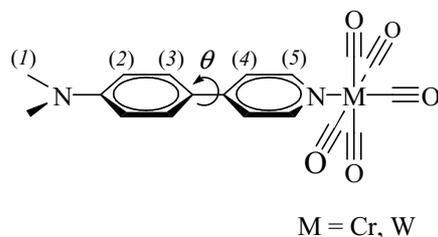


Fig. 3 : Numérotation employée pour les spectres RMN des complexes

La voie de synthèse du composé diorganoboré est présentée en figure 4.

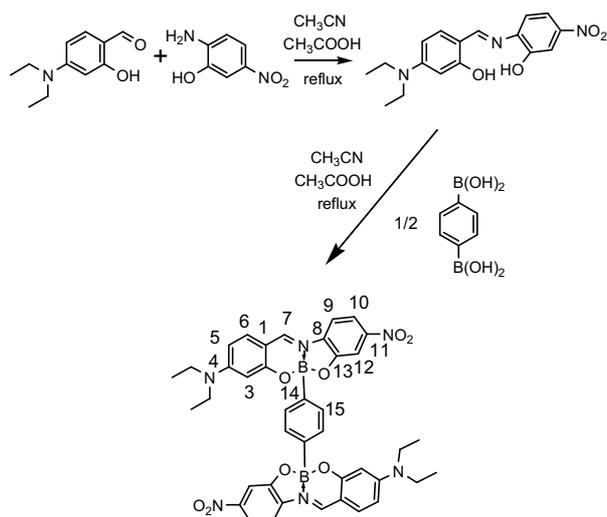


Fig. 4 : Voie de synthèse du composé diorganoboré

### 5 a) Synthèse de $\text{Cr}(\text{CO})_5(4\text{-}4'\text{diméthylaminophénylpyridine})$

$\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0,22 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.) est dissous dans du THF (150 mL) et photolysé pendant 2h avec une lampe à Hg filtrée par du Pyrex. Cette solution devenue jaune est alors ajoutée à une solution de THF (100 mL) contenant la 4-4' diméthylaminophénylpyridine (0,20 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.). La solution est alors maintenue sous agitation à température ambiante pendant 1 h 30. Le solvant est évaporé. Un solide jaune reste, il est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/dichlorométhane 1/1).

Rendement : 59 %.

Anal. Calculée/trouvée pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cr}$ : C, 55,39/55,23 ; H, 3,62/3,38 ; N, 7,18/6,93.

RMN  $^1\text{H}$  : ( $\text{CDCl}_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,423 (d, J = 5,0 Hz, 2H, H5), 7,534 (d, J = 8,3 Hz, 2H, H3), 7,343 (d, J = 4,8 Hz, 2H, H4), 6,774 (d, J = 8,1 Hz, 2H, H2), 3,035 (s, 6H, H1).

### 5 b) Synthèse de $W(CO)_5(4-4'$ diméthylaminophénylpyridine)

$W(CO)_6$  (0,35 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.) est dissous dans du THF (150 mL) et photolysé pendant 2h avec une lampe à Hg filtrée par du Pyrex. Cette solution devenue jaune est alors ajoutée à une solution de THF (100 mL) contenant la 4-4'diméthylaminophénylpyridine (0,20 g,  $1 \cdot 10^{-3}$  mol.). La solution est alors maintenue sous agitation à température ambiante pendant 1h30. Le solvant est évaporé. Un solide jaune reste, il est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant : pentane/dichlorométhane 1/1).

Rendement : 61 %.

Anal. calculée/trouvée pour  $C_{18}H_{14}N_2O_5W$ : C, 41,40/41 ;28 ; H, 2,70/2,40 ; N, 5,36/ 5,21.

RMN  $^1H$  : ( $CDCl_3$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

3,052 (s, 6H, H1), 6,807 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H2), 7,387 (d, J = 6,2 Hz, 2H, H4),  
7,575 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H3), 8,661 (d, J = 6,1 Hz, 2H, H5).

### 5 c) Synthèse du [2-(2-hydroxy-4-diéthylaminobenzylidène)amino]-5-nitroaminophénol

Le composé a été synthétisé à partir de 0,50 g (2,59 mmol) de 4-diéthylaminosalicylaldéhyde et 0,40 g (2,59 mmol) de 2-amino-4-nitrophénol. La réaction s'est effectuée dans 50 mL d'acétonitrile et 2 mL d'acide acétique mis à reflux pendant 3 heures en utilisant un Dean-Stark. Après que la solution ait été refroidie, le produit précipite comme un solide rouge qui est filtré et lavé avec de l'hexane.

Rendement : 0,61 g (71 %).

RMN  $^1H$  : ( $DMSO-d_6$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,74 (s, 1H, H7), 7,25-7,78 (m, 2H, H10, H12), 7,48 (d, J= 8,5 Hz, 1H, H9), 7,31 (d, J = 8,8 Hz, 1H, H6), 6,34 (dd, J = 1,7 Hz, J = 8,8 Hz, 1H, H5), 6,00 (d, J = 1,7 Hz, 1H, H3), 3,40 (q, J = 6,9 Hz, 4H,  $CH_2$ ), 1,24 (t, J = 6,9 Hz, 6H,  $CH_3$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$  (270 MHz, DMSO- $d_6$ )

166,56 (C2), 161,63 (C7), 153,30 (C13), 151,18 (C4), 145,05 (C11), 142,68 (C8),  
135,53 (C6), 119,52 (C9), 116,33 (C10), 111,26 (C12), 110,05 (C1), 105,46 (C5),  
97,71 (C3), 44,87 (CH<sub>2</sub>), 13,64 (CH<sub>3</sub>).

Absorptions IR (KBr): 3446, 2938, 2572, 1619 (C=N), 1586, 1523, 1397, 1339, 1230, 1124,  
1073, 1017, 794  $\text{cm}^{-1}$

5 d) Synthèse du 1,4(phényl)-bis-(4'-nitrobenzo[d]-4''-diéthylaminobenzo[h]-  
6-aza-1,3-dioxa-2-boracyclonon-6ène)

Le composé a été synthétisé à partir de 0,50 g (1,52 mmol) de [2-(2-hydroxy-4-diéthylaminobenzylidène)amino]-5-nitroaminophénol et de 0,13 g d'acide 1,4-phényldiboronique (0,78 mmol.). La réaction est effectuée dans 50 mL d'acétonitrile et 2 mL d'acide acétique mis à reflux pendant 36 heures en utilisant un Dean-Stark. Après que la solution ait été refroidie, le produit précipite comme un solide rouge qui est filtré.

Rendement : 0,35 g (61%).

Anal. calculée/trouvée pour C<sub>40</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>: C, 63,85/63,40; H, 5,09/4,92; N, 11,17/11,01.

RMN  $^1\text{H}$  : (DMSO- $d_6$ ) : signaux  $\delta$  ppm (multiplicité, J, nombre d'atomes d'H)

8,22 (s, 2H, H7), 7,83 (dd, J = 2,4, J = 8,9 Hz, 2H, H10), 7,58 (d, J = 2,4 Hz, 2H, H12), 7,37 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H9), 7,24 (s, 4H, H15), 7,17 (d, J = 8,9 Hz, 2H, H6), 6,45 (dd, J = 2,2 Hz, J = 9,1 Hz, 2H, H5), 6,18 (d, J = 2,2 Hz, 2H, H3), 3,47 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1,22 (t, J = 6,6 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

RMN  $^{11}\text{B}$  (128.26 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,4 ppm ( $\Delta\nu_{1/2} = 356$  Hz.).

Spectre de masse: m/z (%):

338 (M<sup>+</sup>-C<sub>17</sub>H<sub>17</sub> B N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 4), 330 (11), 329 (61), 315 (19), 314 (100), 300 (10),  
299 (13), 185 (5), 150 (5).

Absorption IR (KBr): 3425, 3056, 2930, 2867, 1954, 1603 (C=N), 1551, 1492, 1450, 1360, 1332, 1279, 1196, 1151, 1063, 1014, 953, 830, 788, 749, 708, 645, 571, 548  $\text{cm}^{-1}$ .



Annexe I  
Techniques de mesure



## **A I-1 Introduction**

Dans cette annexe, nous ne présentons que les techniques de mesures de l'hyperpolarisabilité utilisées au cours de nos travaux. Il est possible de déterminer les propriétés ONL d'un composé dans différentes conditions :

- en solution : par la méthode EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) <sup>(1-3)</sup> ou par HRS (Hyper-Rayleigh Scattering). <sup>(4, 5)</sup>
- en poudre : par la méthode de Kurtz-Perry <sup>(6)</sup>

Ces différentes techniques sont toutes basées sur la mesure de l'intensité de l'onde générée à la fréquence double ( $2\omega/\pi$ ) par le composé étudié soumis à une onde laser incidente de fréquence ( $\omega/\pi$ ). La méthode EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic) permet de mesurer les propriétés ONL pour des composés neutres présentant un moment dipolaire. Du fait de cette limitation, une autre technique, la diffusion hyper Rayleigh, a été mise au point où les mesures peuvent être effectuées sur toutes les molécules. La technique de Kurtz-Perry est basée sur la comparaison des propriétés ONL macroscopiques de l'échantillon étudié et d'une référence. On traduit le résultat comme l'efficacité par rapport à la référence.

## **A I-2 L'EFISH**

### **2 a) Principe**

La technique EFISH <sup>(1-3)</sup> permet de mesurer les propriétés ONL de molécules en solution. Une solution est un milieu isotrope donc centrosymétrique ce qui implique une réponse ONL nulle. L'orientation de molécules par un champ électrique est possible dans le cas de molécules non ioniques possédant un moment dipolaire. Cette orientation des molécules va avoir pour conséquence une répartition non centrosymétrique du soluté et donc une réponse ONL mesurable après passage d'une onde laser.

## 2 b) Mise en œuvre

Le montage EFISH est représenté en figure 1. La solution est placée dans une cellule isolée électriquement dans un compartiment en TEFLON ayant une épaisseur de 2 mm (Fig. 2). Les électrodes qui délivrent le champ électrostatique sont placées de part et d'autre des lames de verre. A l'aide d'un dispositif motorisé, la cellule est déplacée par rapport au faisceau laser suivant la direction  $y$ . Au cours de ce déplacement, la solution est soumise à des impulsions de champ électrique de 3000 à 5000 V ainsi qu'à des impulsions de laser (Fig. 3). Le faisceau laser pouvant présenter des variations d'une impulsion à l'autre, il est séparé en deux par un miroir semi-réfléchissant. Sur le premier trajet, le faisceau passe à travers un échantillon solide de référence. Sur le second trajet, le faisceau passe à travers la cellule EFISH. Les signaux en fréquence double obtenus sont ensuite comparés et visualisés sur un multimètre.

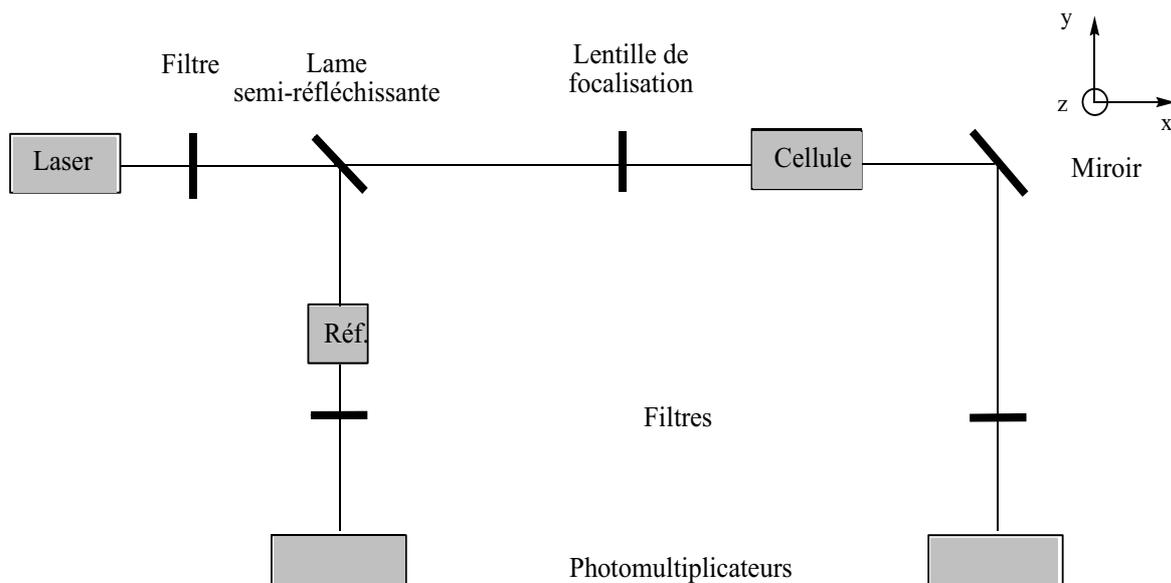


Fig. 1 : Montage EFISH

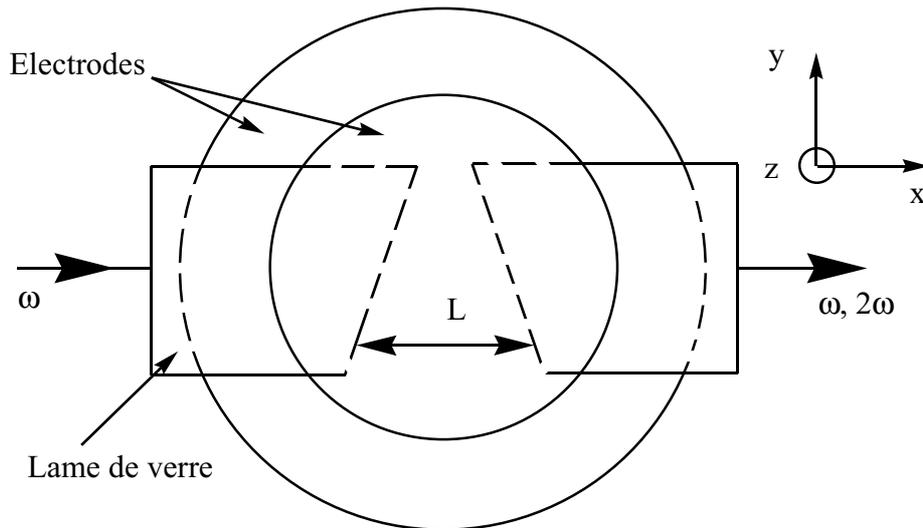


Fig. 2 : Vue du dessus de la cellule EFISH

Ils sont fonction de la longueur de solution traversée  $L$ . On obtient des oscillations sinusoïdales qui sont appelées franges de Maker (Fig. 4).<sup>(7)</sup> Elles proviennent de la différence entre les vitesses de propagation dans la solution de l'onde de fréquence  $\omega/\pi$  et de celle de fréquence  $2\omega/\pi$ . Cette différence est une conséquence de la modification de l'indice de réfraction du milieu suivant la longueur d'onde du faisceau qui le traverse. Elle crée un déphasage entre les deux ondes. Lorsque ce déphasage vaut  $\pi$ , la distance parcourue par l'onde incidente  $L$  est égale à un nombre impair de fois la longueur de cohérence  $l_c$ . Quand l'épaisseur  $L$  de solution traversée correspond à un nombre pair de fois la longueur de cohérence, la réponse ONL est annulée au niveau macroscopique dans le cas où le milieu est non absorbant.

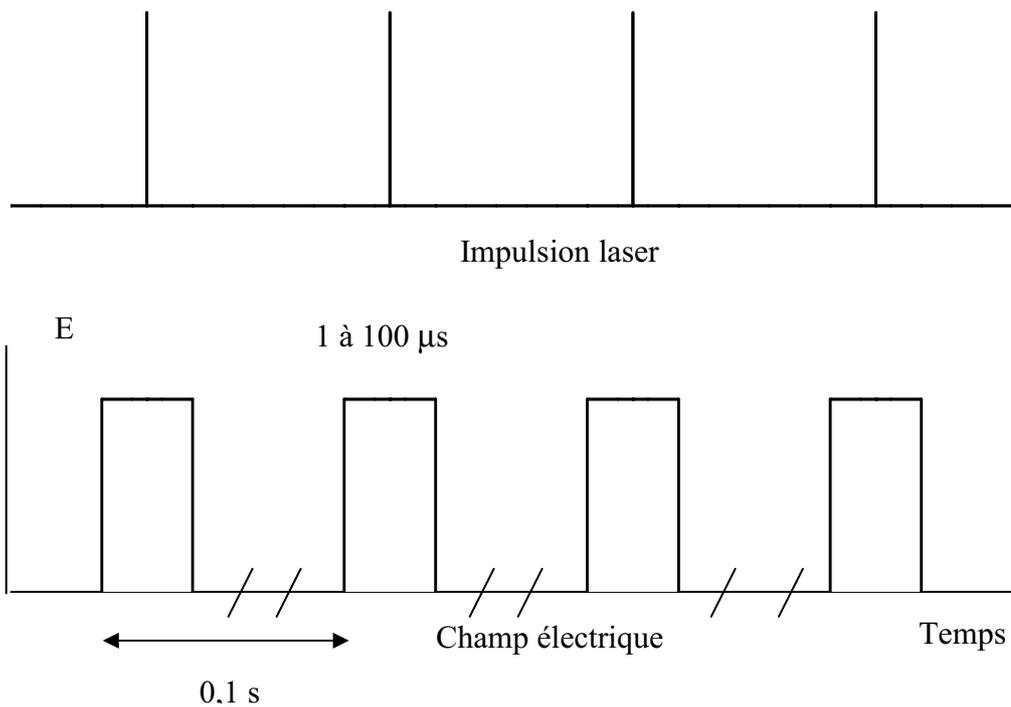


Fig. 3 : Synchronisation des pulses laser avec ceux du champ électrique

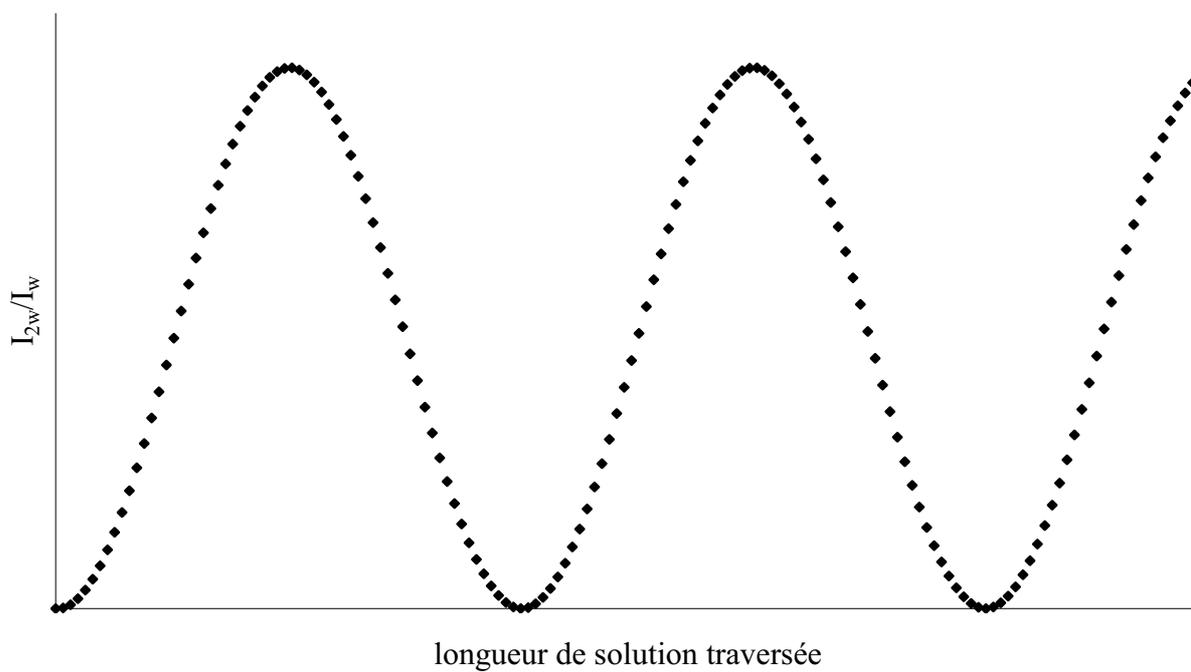


Fig. 4 : Franges de Maker générées par la variation de la longueur de solution traversée

L'amplitude des franges  $I$  ainsi que la longueur de cohérence  $l_c$  sont liées à la susceptibilité d'ordre 3  $\chi^{(3)}$  telle que

$$\chi^{(3)}(\text{solution}) = \frac{1}{l_c} \left[ \chi^{(3)}(\text{solvant}) l_c(\text{solvant}) + k \left( \sqrt{\frac{I}{I(\text{solvant})}} - 1 \right) \right] \quad (1)$$

$k$  est une fonction d'appareil et elle est déterminée à partir des signaux obtenus avec le solvant et le composé de référence.  $\chi^{(3)}(\text{solution})$  peut s'écrire aussi comme :

$$\chi^{(3)}(\text{solution}) = \chi^{(3)}(\text{solvant}) + x \times \chi^{(3)}(\text{soluté}) \quad (2)$$

$x$  étant la fraction massique du composé étudié.

Les mesures effectuées sur des solutions de différentes concentrations permettent d'obtenir  $\chi^{(3)}(\text{soluté})$  qui est égale à :

$$\chi^{(3)}(\text{soluté}) = \frac{Nd}{M} f_{2\omega} f_{\omega} f_0 \left( \frac{1}{5} \frac{\mu\beta_{vec}}{kT} + \gamma \right) \quad (3)$$

$N$  nombre d'Avogadro

$d$  densité du solvant

$M$  masse molaire du soluté

$f_0, f_{\omega}$  et  $f_{2\omega}$  facteurs de champs locaux (dépendants essentiellement du solvant)

$\beta_{vec}$  projection de l'hyperpolarisabilité quadratique  $\beta$  selon la direction du moment dipolaire

$\gamma$  hyperpolarisabilité cubique

$k$  constante de Boltzmann

$T$  température de la solution

Dans le cas de molécules à caractère donneur-accepteur,  $\gamma$  est négligeable devant  $\frac{1}{5} \frac{\mu\beta_{vec}}{kT}$  et

donc on a :

$$\chi^{(3)}(\text{soluté}) = \frac{Nd}{M} f_{2\omega} f_{\omega} f_0 \frac{1}{5} \frac{\mu\beta_{vec}}{kT} \quad (4)$$

On peut ainsi déterminer le produit  $\mu\beta$  d'un composé en utilisant le rapport  $\frac{\chi^{(3)}(\text{soluté})}{\chi^{(3)}(\text{référence})}$ .

La méthode de Guggenheim <sup>(8)</sup> permet en passant par une mesure de la constante diélectrique de la solution contenant le composé étudiée de déterminer le moment dipolaire  $\mu$ . On peut alors obtenir la valeur de  $\beta_{vec}$ .

## **A I-3 La diffusion hyper Rayleigh (HRS)**

### **3 a) Principe**

La technique EFISH ne permet pas de mesurer l'hyperpolarisabilité quadratique dans le cas des molécules ioniques ou ne présentant pas de moments dipolaires. Une autre technique a donc été mise au point permettant de mesurer tous les types de molécules. <sup>(4, 5)</sup> Cette méthode appelée diffusion hyper Rayleigh est basée sur le phénomène de diffusion de deuxième ordre. Elle consiste à mesurer l'intensité de l'onde de fréquence double diffusée de manière incohérente, onde générée par un faisceau laser intense traversant une solution isotrope.

### **3 b) Mise en œuvre**

Pour déterminer l'hyperpolarisabilité, la diffusion hyper Rayleigh est basée sur la mesure de l'intensité de l'onde générée à  $2\omega$  en fonction de l'onde incidente à  $\omega$ . L'intensité diffusée d'une molécule à la fréquence double peut être calculée en opérant une moyenne suivant l'orientation de  $\beta$ .

$$I_{2\omega} = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^3\lambda^4r^2} \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_{\omega}^2 \quad (5)$$

$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  représente le  $\beta$  moyen,  $\lambda$  la longueur d'onde fondamental et  $r$  la distance par rapport à la molécule diffusante,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

En considérant que les molécules diffusantes sont indépendantes les unes par aux autres, l'intensité totale est proportionnelle à la somme des intensités diffusées par les molécules seules :

$$I_{2\omega} = \frac{32\pi^2}{c\epsilon_0^3\lambda^4 r^2} N f_\omega^4 f_{2\omega}^2 \langle \beta_{HRS}^2 \rangle I_\omega^2 \quad (6)$$

N étant la concentration en chromophores,  $f_\omega$  et  $f_{2\omega}$  étant les facteurs de champ local.

$$f_\omega = \frac{n_\omega^2 + 2}{3} \quad (7) \quad f_{2\omega} = \frac{n_{2\omega}^2 + 2}{3} \quad (8)$$

La relation entre  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle$  et les composantes du tenseur  $\beta_{ijk}$  sont dépendantes de l'état de polarisation à la fois de la lumière incidente, de son harmonique et de la géométrie du montage. Dans les expériences HRS classiques, le montage est fait de telle manière que le faisceau de l'onde incidente se propage dans une direction et que l'onde diffusée est collectée à 90 ° de celle-ci (Fig. 5). Le miroir concave sert à réfléchir l'onde de fréquence double vers le détecteur.

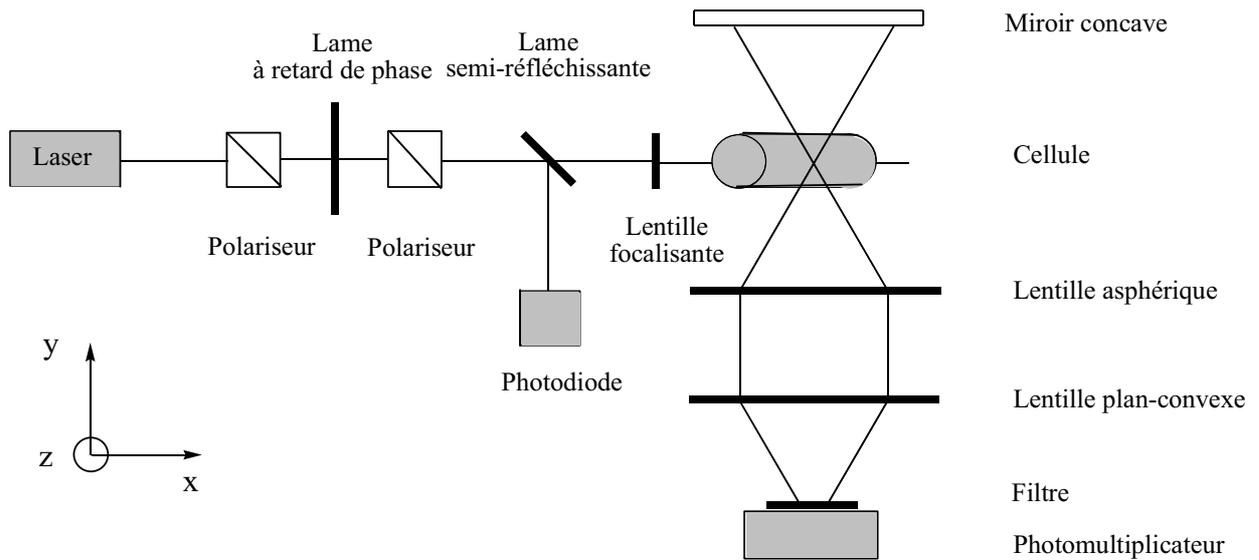


Fig. 5 : Montage HRS

Dans un tel système, on a :

$$\langle \beta_{HRS}^2 \rangle = \langle \beta_{ZZZ}^2 \rangle + \langle \beta_{XZZ}^2 \rangle \quad (9)$$

Le premier indice (X ou Z) correspond à la polarisation de l'onde de fréquence double dans le système de coordonnées du laboratoire.

Pour déterminer l'hyperpolarisabilité, on place des solutions de différentes concentrations dans une cellule. On fait varier alors l'intensité de l'onde incidente qui traverse la cellule en utilisant une lame à retard de phase. On obtient une courbe  $I(2\omega) = f(I(\omega))$  pour chaque concentration (Fig. 6). On détermine alors un coefficient appelé coefficient quadratique Q.C. défini comme :

$$Q.C. = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}^2} = G(N_s \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_s + N_x \langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x) \quad (10)$$

G comprend toutes les constantes et les facteurs de champs locaux  
s et x représentent respectivement le solvant et le composé étudié

Q.C. peut être considéré comme une fonction linéaire de la concentration en chromophore.

Si on effectue alors le rapport entre le coefficient quadratique d'un composé de référence et celui du chromophore étudié, on a alors :

$$\frac{Q.C._{réf}}{Q.C._x} = \frac{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_{réf}}{\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x} \quad (11)$$

d'où on peut extraire  $\langle \beta_{HRS}^2 \rangle_x$

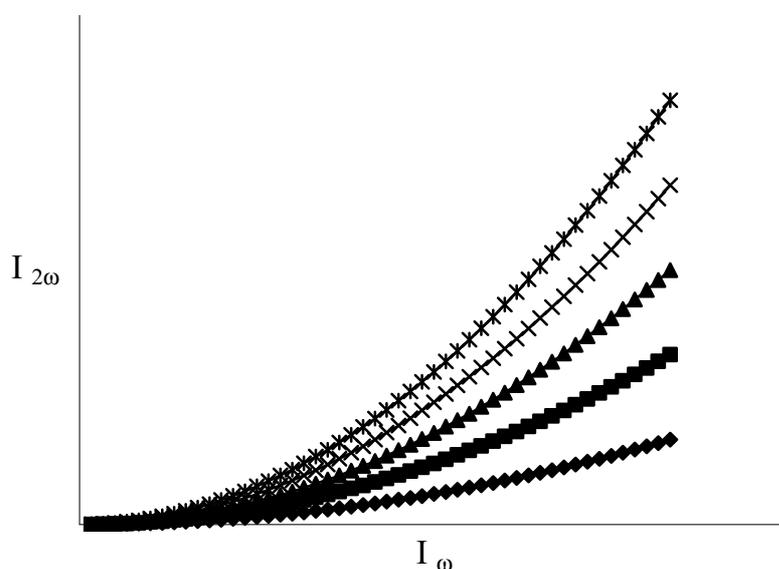


Fig. 6 : Variation de l'intensité de l'onde à  $2\omega$  en fonction de celle de l'onde à  $\omega$  pour différentes concentrations de composés étudiés

### Traitement de la fluorescence multiphoton

Les premières mesures de diffusion hyper Rayleigh surestimaient les valeurs d'hyperpolarisabilité de certains composés. <sup>(9)</sup> Ce phénomène était dû à la présence dans le signal recueilli de fluorescence multiphoton (MPF). La fluorescence multiphoton correspond à l'absorption de plusieurs photons par une molécule qui se désexcite par un processus de fluorescence (Fig. 7).

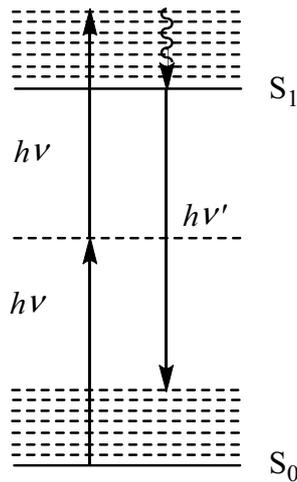


Fig. 7 : Représentation schématique d'un phénomène de fluorescence excitée à deux photons

Le doublement de fréquence est un phénomène immédiat contrairement à la fluorescence qui présente un temps de vie  $\tau$  de quelques nanosecondes. Pour séparer la MPF du doublement de fréquence, une technique basée sur le fait que la fluorescence possède un temps de vie a été mise au point. <sup>(10, 11)</sup> Elle consiste à opérer une démodulation du signal en fonction de la fréquence des pulses du laser.

En effectuant les mesures pour différentes fréquences de modulation des pulses laser. On peut tracer une courbe représentant le signal recueilli en fonction de la fréquence de modulation. Dans le cas où il n'y a pas de contribution de la fluorescence multiphoton, on obtient une droite horizontale. Dans le cas où la MPF contribue au signal (Fig. 8), la courbe peut être décomposée en trois parties :

- Pour des fréquences inférieures à  $1/\tau$ , le signal ne varie pas et est composé des contributions du doublement de fréquence et de la fluorescence multiphoton.
- Pour des fréquences de l'ordre de  $1/\tau$ , le signal décroît rapidement.
- Pour des fréquences supérieures à  $1/\tau$ , le signal ne varie pas et est uniquement composé de la contribution du doublement de fréquence.

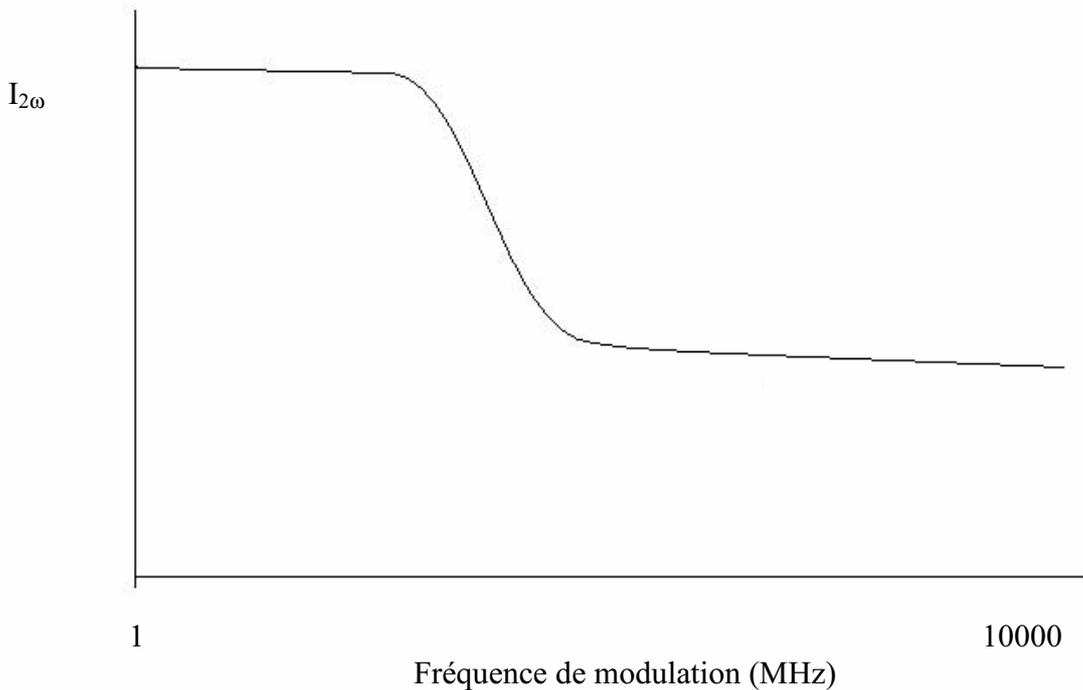


Fig. 8 : Signal recueilli à la fréquence double en fonction de la fréquence des pulses laser

#### **A I-4 Méthode de Kurtz-Perry <sup>(6)</sup>**

Contrairement aux deux autres techniques, cette méthode permet d'estimer les propriétés ONL de poudres microcristallines. La mesure est fortement dépendante de la cristallinité du composé étudié. Les composés sont broyés et tamisés. Les poudres ainsi obtenues sont placées entre 2 plaques de verre. Un faisceau laser, non focalisé pour éviter la détérioration du composé, est alors utilisé pour comparer l'intensité des ondes de fréquence  $2\omega$  générées par un échantillon de référence (de l'urée par exemple) et l'échantillon étudié.

Le tamisage des poudres étudiées est rendu nécessaire par le fait que l'efficacité des échantillons dépend fortement de la taille des cristallites. L'indice de réfraction d'un matériau est fonction de la fréquence de l'onde lumineuse qui le traverse. Une onde incidente  $\omega$  et l'onde générée  $2\omega$  se déplacent donc généralement à des vitesses différentes dans le matériau. Ce phénomène, qui est à l'origine des franges de Maker en EFISH, a également un effet lors de la mesure de poudre. Les cristaux noncentrosymétriques, de par leur ordre tridimensionnel

à longue distance, sont des matériaux dont les propriétés optiques sont anisotropes. L'indice de réfraction du cristal dépend de la direction de propagation de l'onde qui le traverse. Certains cristaux ont des propriétés de biréfringence, c'est-à-dire qu'ils possèdent deux indices de réfraction appelés indice ordinaire  $n_0$  et indice extraordinaire  $n_e$  pour une même direction de propagation des ondes. La biréfringence peut conduire à une situation dite d'accord de phase.

Sans accord de phase, l'intensité de l'onde générée à  $2\omega$  par un cristal passe par un maximum pour une taille moyenne égale à la longueur de cohérence  $l_c$ . Pour une taille moyenne inférieure à  $l_c$ , les signaux générés par chaque chromophore au sein des cristallites s'additionnent jusqu'à atteindre leur maximum d'intensité pour la longueur de cohérence. L'intensité du signal diminue alors jusqu'à devenir nulle pour une taille moyenne égale à  $2l_c$  et augmente ensuite pour un atteindre un nouveau maximum plus faible que le suivant. Ce phénomène s'explique par le fait qu'un cristal de taille  $3l_c$  génère le même signal qu'un cristal trois fois plus petit. Dans ce cas, 1/3 seulement de l'échantillon contribue efficacement au doublement de fréquence. Expérimentalement, la dispersion en taille des cristallites ne nous permet de voir qu'un signal enveloppe décroissant après que la taille des cristallites ait dépassé la longueur de cohérence (Fig. 9) au lieu d'un signal présentant une succession de maximum et de minimum.

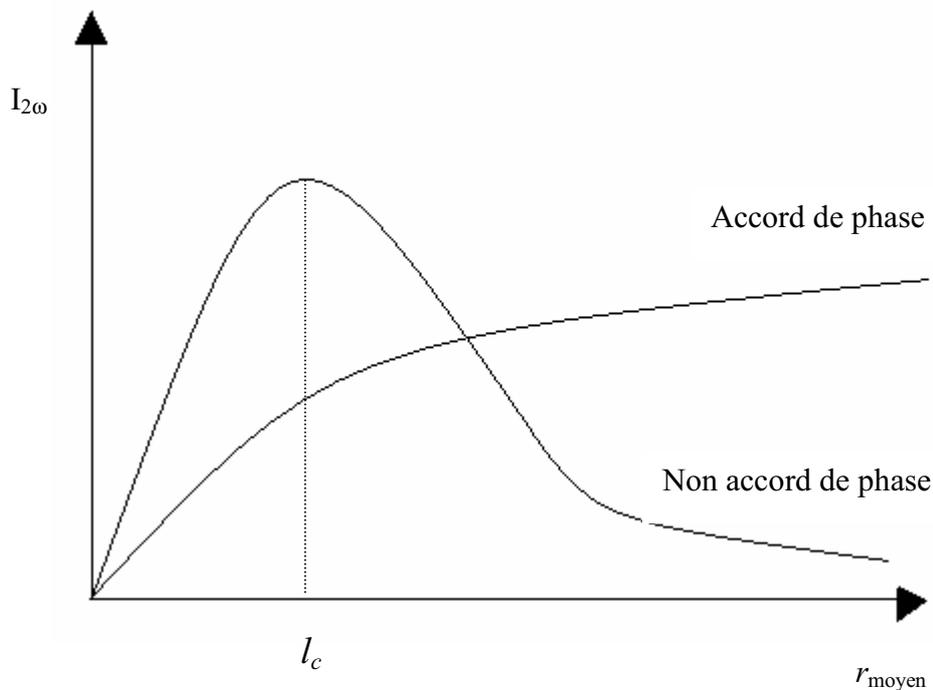


Fig. 9 : Variation de l'intensité de l'onde générée à  $2\omega$  par des cristaux en fonction de leurs tailles moyennes ( $r_{moyen}$ ).  $l_c$  représente la longueur de cohérence du cristal.

Dans le cas d'un accord de phase, le signal généré croît de façon monotone. Le cristal possède alors des directions selon lesquelles l'onde incidente à  $\omega$  et l'onde générée à  $2\omega$  se propagent à la même vitesse. Cette situation est obtenue quand l'indice extraordinaire  $n_e$  pour l'onde à  $2\omega$  est égal à l'indice ordinaire pour une onde à  $\omega$ . L'intensité de l'onde générée à  $2\omega$  augmente alors selon ces directions de propagation et si on considère un échantillon isotrope conduit au signal représenté en figure 9.



## Références

1. Levine, B. F.; Bethea, C. G., *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2666.
2. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 446.
3. Meredith, G. R.; Van Dusen, J. G.; Williams, D. J., *Macromolecules* **1982**, *15*, 1385.
4. Clays, K.; Persoons, A., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, (23), 2980.
5. Clays, K.; Persoons, A., *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, *63*, (6), 3285.
6. Kurtz, S. K.; Perry, T. T., *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 3798.
7. Maker, P. D.; Terhune, R. W.; Nisenoff, M.; Savage, C. M., *Phys. Rev. Letters* **1962**, *8*, 21.
8. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 714.
9. Flipse, M. C.; de Jonge, R.; Woudenberg, R. H.; Marsman, A.; van Walree, C. A.; Jenneskens, L. W., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 297.
10. Olbrechts, G.; Strobbe, R.; Clays, K.; Persoons, A., *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, (6), 2233.
11. Olbrechts, G.; Wostyn, K.; Clays, K.; Persoons, A., *Optics Letters* **1999**, *24*, (6), 403.



# Annexe II

## Méthodes de calcul



## **A II-1 Introduction**

Contrairement à d'autres propriétés électroniques, il est possible de calculer facilement l'hyperpolarisabilité. Dans nos travaux, nous avons utilisé deux types de calcul :

- la méthode ZINDO (Zerner Intermediate Neglect Differential Overlap) couplée à une technique de perturbations <sup>(1)</sup> de calcul de l'hyperpolarisabilité appelée méthode SOS (Sum-Over-States ou somme sur tous les états).
- une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) <sup>(2)</sup> couplée à une technique dérivative de calcul de l'hyperpolarisabilité appelée méthode du champ fini (FF).

La méthode semi-empirique ZINDO/SOS reproduit convenablement les résultats expérimentaux avec un temps de calcul de l'ordre de 1 à 30 minutes. <sup>(3, 4)</sup> Elle donne les non linéarités optiques pour différentes valeurs de fréquence de laser à partir de la sommation des termes de mélanges entre les états excités. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'analyser le résultat à partir des différents paramètres des transitions électroniques. Elle présente néanmoins le désavantage de n'être paramétrée que pour certains éléments de la classification périodique et de ne pouvoir calculer l'hyperpolarisabilité que dans le cas de molécules à couches fermées dans la version commerciale utilisée au laboratoire.

La méthode DFT présente l'avantage de permettre de faire des calculs pour de très nombreuses molécules. Elle a néanmoins le désavantage de ne fournir que peu de renseignements autres que la valeur de l'hyperpolarisabilité statique et de ses composantes car elle est basée sur la dérivation successive de l'énergie du système soumis à un champ électrique externe. De plus, un calcul qui prend 1 minute par la méthode ZINDO prend plusieurs heures par DFT.

En pratique la méthode DFT a été utilisée dans nos travaux pour le calcul de l'hyperpolarisabilité seulement dans les cas où la méthode ZINDO ne permettait pas de le faire et pour les optimisations de géométries.

## A II-2 Méthode ZINDO/SOS

### 2 a) Méthode ZINDO

La méthode INDO <sup>(5)</sup> modifiée par Zerner <sup>(6, 7)</sup> se place dans le cadre de l'approximation Hartree-Fock (HF).<sup>(8, 9)</sup> Elle a été spécialement paramétrée pour des systèmes moléculaires possédant des métaux de transition. La détermination de l'énergie d'une molécule revient à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

où l'Hamiltonien  $H$  est l'opérateur énergie et  $E$  l'énergie de l'état décrit par la fonction spin-orbitale polyélectronique et polynucléaire  $\Psi$ .

$H$  présente cinq composantes :

$$H = T_e + T_n + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} \quad (2)$$

- où
- $T_e$  représente l'énergie cinétique des électrons,
  - $T_n$  représente l'énergie cinétique des noyaux,
  - $V_{en}$  représente l'énergie potentielle due aux interactions électrons-noyaux,
  - $V_{ee}$  représente l'énergie potentielle due aux interactions électrons-électrons
  - $V_{nn}$  représente l'énergie potentielle due aux interactions noyaux-noyaux

Born et Oppenheimer <sup>(10)</sup> ont proposé une approche qui consiste à considérer que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux. On peut alors dire que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique ;

$$H^e \Psi_R^e(r) = E_R^e \Psi_R^e(r) \quad (3)$$

où :

$$H^e = T_e + V_{en} + V_{ee} \quad (4)$$

et  $E_R^e$  représente l'énergie électronique du système décrit par la fonction spin-orbitale polyélectronique  $\Psi_R^e(r)$  pour une configuration nucléaire R.

Il n'existe pas de solutions analytique à l'équation ci-dessus, sauf dans le cas des hydrogénoïdes, le terme  $V_{ee}$  n'étant pas évaluable précisément. La méthode proposée par Hartree et Fock consiste à considérer que chaque électron se trouve dans un champ moyen créée par les autres électrons. La fonction d'onde polyélectronique  $\Psi_R^e(r)$  est alors construite à partir de fonctions d'onde monoélectroniques. Pour assurer son antisymétrie, la fonction d'onde  $\Psi_R^e(r)$  est définie comme étant le déterminant de Slater des orbitales monoélectroniques  $\psi_i$ . Les orbitales monoélectroniques  $\psi_i$  sont construites par combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode LCAO) :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (5)$$

Les coefficients  $c_{\mu i}$  sont obtenus par la méthode itérative des équations de Roothan-Hall<sup>(11, 12)</sup>.

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (6)$$

où  $S_{\mu\nu}$  représente l'intégrale de recouvrement des orbitales atomiques  $\Phi_{\mu}$  et  $\Phi_{\nu}$   
 $\varepsilon_i$  représente l'énergie de l'orbitale  $\psi_i$ .

La matrice de Fock  $F_{\mu\nu}$  est définie comme :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (7)$$

où  $P_{\lambda\sigma}$  représente la matrice densité comme étant :  $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i}$

$H_{\mu\nu}$  représente la matrice énergie d'un électron soumis au champ nucléaire en l'absence d'autres électrons.

Le terme  $c_{\nu i}$  entrant dans l'expression de  $F$  et  $S$ , une résolution par méthode itérative de type champ auto-cohérent ou Self-Consistent Field (SCF) est nécessaire.

Pour résoudre ces équations, un certain nombre d'approximations sont faites dans le formalisme INDO :

- Seuls les électrons de valence sont considérés explicitement.
- $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$
- Toutes les intégrales  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  sont négligées sauf les intégrales de type :  $\langle \mu\mu | \mu\mu \rangle$ ,  $\langle \mu\mu | \nu\nu \rangle$  et  $\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle$ .

Les composantes  $H_{\mu\nu}$  de la matrice de Fock ainsi que les intégrales retenues sont alors déterminées à partir de données expérimentales ou empiriques.

## **2 b) L'interaction de configuration (CI)**

Le fait de nous placer dans l'approximation Hartree-Fock pour résoudre les équations de Roothan, nous a amené à négliger la corrélation électronique, c'est-à-dire la non-indépendance des électrons dans leurs mouvements. Pour pouvoir calculer des spectres électroniques, il va être nécessaire de traiter la corrélation électronique via des méthodes post-Hartree-Fock. L'interaction de configuration (CI) est une de ces méthodes.

Dans la méthode des CI, la fonction d'onde n-électronique est définie comme une somme de déterminants de Slater :

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \sum_I C_I \Psi_I(1,2,\dots,n) \quad (8)$$

où en plus de la configuration de l'état fondamental obtenu par la méthode SCF, sont ajoutés les déterminants de Slater  $\Psi_I$  correspondant aux états excités obtenus en transférant des électrons des orbitales moléculaires occupées vers des orbitales moléculaires vacantes. Les coefficients  $C_I$  sont obtenus par méthode itérative de façon à minimiser l'énergie  $E_{CI}$  définie ainsi :

$$E_{CI} = \langle \Psi(1,2,\dots,n) | H^e | \Psi(1,2,\dots,n) \rangle \quad (9)$$

où  $H^e$  est l'Hamiltonien électronique défini dans l'approximation Hartree-Fock.

### **2 c) Somme sur tous les états (SOS) <sup>(13)</sup>**

Les données spectrales (énergies de transition, forces d'oscillateur, moments dipolaires) obtenues via les calculs de CI vont en effet être injectées dans les calculs de type SOS. La technique SOS utilise la théorie des perturbations. A l'Hamiltonien  $H^e$  classique est ajouté un Hamiltonien de perturbation dépendant du temps rendant compte du mouvement électronique dans un champ électrique oscillant  $E^\omega$  :

$$H' = -eE^\omega r \sin \omega t \quad (10)$$

La nouvelle fonction d'onde  $\Psi$  associée à l'état fondamental de la molécule sous la présence de la perturbation  $H'$  s'exprime :

$$|\Psi\rangle = \sum_{n,s} a_n^{(s)} |n\rangle \text{ avec } |n\rangle = e^{-i\omega_n t} |\psi_n\rangle \quad (11)$$

où  $s$  représente l'ordre de perturbation et  $|\psi_n\rangle$  représente une des fonctions d'onde  $\Psi$ , déterminée lors du calcul des interactions de configuration. Les coefficients  $a_n^{(s)}$  sont déterminés de manière récursive :

$$a_n^{(s+1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n'} \langle n | H' | n' \rangle a_n^{(s)} \text{ avec la condition initiale } a_n^{(0)} = \delta_{ng} \quad (12)$$

Pour la détermination de l'hyperpolarisabilité quadratique, les termes perturbatifs  $(a_n^{(s)})$  doivent être pris jusqu'au deuxième ordre :

$$|\Psi\rangle = \sum_n (\delta_{ng} + a_n^{(1)} + a_n^{(2)}) |n\rangle \quad (13)$$

Dans l'expression de  $a_n^{(2)}$  figure un terme en  $E^2$  ( $\langle n | E^\omega r | n' \rangle \langle n' | E^\omega r | g \rangle$ ) qui correspond aux propriétés ONL de second ordre :

$$a_n^{(2)} = \dots - \frac{e^2}{4\hbar^2} \sum_{n'} \langle n | E^\omega r | n' \rangle \langle n' | E^\omega r | g \rangle \times \left[ \frac{\exp(2i\omega t) - \exp(-i\omega_{ng} t)}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} + \frac{\exp(-2i\omega t) - \exp(-i\omega_{ng} t)}{(\omega_{ng} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} \right] \quad (14)$$

Les termes du tenseur  $\beta$  obtenus peuvent être séparés en deux contributions  $\beta_{ijk,2L}$  et  $\beta_{ijk,3L}$  présentées ci-dessous :

$$\beta_{ijk,2L} = -\frac{e^3}{2\hbar^2} \sum_{n \neq g} \left\{ \left[ r_{gn}^j r_{gn}^k \Delta_n^i (\omega_{ng}^2 - 4\omega^2) + r_n^i (r_{gn}^k \Delta_n^i + r_{gn}^j \Delta_n^k) (\omega_{ng}^2 + 2\omega^2) \right] \times \frac{1}{(\omega_{ng}^2 - \omega^2)(\omega_{ng}^2 - 4\omega^2)} \right\} \quad (15)$$

$$\beta_{ijk,3L} = -\frac{e^3}{8\hbar^2} \sum_{\substack{n \neq g \\ n' \neq n}} \sum_{\substack{n' \neq g \\ n' \neq n}} \left\{ (r_{gn}^j r_{n'n}^i r_{gn}^k + r_{gn}^k r_{n'n}^i r_{gn}^j) \times \left( \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{gn} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{gn} - \omega)} \right) \right\} +$$

$$\begin{aligned}
& \left( r_{gn}^i r_{n'n}^j r_{gn}^k + r_{gn}^i r_{n'n}^k r_{gn}^j \right) \times \left( \frac{1}{(\omega_{n'g} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) + \\
& \left( r_{gn}^j r_{n'n}^k r_{gn}^i + r_{gn}^k r_{n'n}^j r_{gn}^i \right) \times \left( \frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right) \Bigg\} \\
& \qquad \qquad \qquad (16)
\end{aligned}$$

- où  $r_{gn}^i = \langle g | r | n \rangle$  représente la composante  $i$  du moment de transition entre l'état excité  $n$  et l'état fondamental  $g$ .
- $\Delta r_n^i = r_{nn}^i - r_{gg}^i$  représente la composante  $i$  de la variation du moment dipolaire entre l'état excité  $n$  et l'état fondamental  $g$ .
- $\omega$  représente la pulsation du laser incident
- $\omega_{gn}$  représente la pulsation de la transition  $g \rightarrow n$ .

Cette formule est à rapprocher du modèle à 2 niveaux proposé par Oudar et Chemla dans le cas d'une molécule dipolaire. <sup>(14, 15)</sup> Cette approche peut se retrouver en estimant que la seule composante  $\beta_{iii}$  est responsable de l'intégralité de la réponse ONL et en ne considérant qu'un seul état excité  $n$ .

Nous obtenons alors l'expression suivante:

$$\beta = \beta_{iii,2L} \propto \frac{(\hbar\omega_{gn})^2 (r_{gn}^i)^2 \Delta\mu_{gn}^i}{\left( (\hbar\omega_{gn})^2 - (2\hbar\omega)^2 \right) \left( (\hbar\omega_{gn})^2 - (\hbar\omega)^2 \right)} \quad (17)$$

Comme la force d'oscillateur  $f_{gn}$  est proportionnelle à  $\hbar\omega_{gn} r_{gn}^2$ , nous retrouvons l'équation :

$$\beta \propto \frac{f_{gn} \Delta\mu_{gn}}{E_{gn}^3} \times \frac{E_{gn}^4}{\left( E_{gn}^2 - (2\hbar\omega)^2 \right) \left( E_{gn}^2 - (\hbar\omega)^2 \right)} \quad (18)$$

où  $f_{gn}$  représente la force d'oscillateur de la transition  $g \rightarrow n$ .

- $\Delta\mu_{gn}$  représente la variation du moment dipolaire entre l'état excité  $n$  et l'état fondamental  $g$ .
- $E_{gn}$  représente l'énergie de la transition  $g \rightarrow n$ .
- $\hbar\omega$  représente l'énergie du laser.

De par son expression, le terme  $\beta_{ijk,3L}$  (ou  $\beta_{3L}$ ) n'est pas interprétable facilement d'un point de vue chimique contrairement au terme  $\beta_{ijk,2L}$  (ou  $\beta_{2L}$ ). En pratique la contribution de  $\beta_{2L}$  est souvent plus importante que celle de  $\beta_{3L}$ . On calcule alors la contribution  $\beta_{2L,i}$  de chaque transition  $i$  et le  $\beta_{2L, total}$  résultant ainsi on peut déterminer quelles sont les transitions qui contribuent le plus à l'hyperpolarisabilité. Connaissant les différentes excitations qui composent la transition, on peut enfin avoir une représentation des orbitales impliquées ou du transfert de charge résultant de la transition. Ces données permettent de fournir une analyse satisfaisante des hyperpolarisabilités des molécules étudiées.

## **A II-3 Méthode DFT couplée à la méthode du champ fini**

### **3 a) Principe**

La densité électronique d'un système à  $n$  électrons associée à une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{\rho}(r) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad (19)$$

où  $\rho$  est normée à  $n$ .

La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn<sup>(2)</sup>, initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité  $\rho$  et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à  $\rho$ .

**Théorème 1 :** Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe  $v(\vec{r})$  (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.) ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point  $\rho(\vec{r})$ . En d'autres termes, il existe une fonctionnelle de la densité (indépendante de  $v(\vec{r})$ )  $F[\rho]$  telle que l'énergie du système peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (20)$$

**Théorème 2 :** L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho]$  :

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (21)$$

Notons que ces deux théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. Levy <sup>(16)</sup> puis Lieb <sup>(17)</sup> ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés mais leur définition de la fonctionnelle est strictement formelle et non applicable aux calculs. Ainsi les calculs s'effectuent toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn.

Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} \quad (22)$$

où le potentiel externe  $v(\vec{r})$  est le potentiel créé par les noyaux,  $T[\rho]$  est la fonctionnelle d'énergie cinétique et  $V_{ee}[\rho]$  la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle  $E[\rho]$  mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées.

La fonctionnelle  $E[\rho]$  est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique  $T_0[\rho]$  d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (23)$$

La fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$  est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle contient les effets d'échange, dont l'origine provient de la nature quantique des électrons, et de corrélation, mais aussi les contributions cinétiques et coulombiennes liées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (24)$$

La principale difficulté de la DFT réside dans la détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  dont l'expression analytique exacte n'est pas connue. On cherche donc des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées. Pour ce faire, on utilise, outre "le sens physique", un certain nombre de propriétés que doit satisfaire la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ .<sup>(18)</sup>

Différents types d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation ont été développés. On peut les regrouper essentiellement en trois générations.<sup>(19)</sup>

Nous ne parlerons ici que des fonctionnelles que nous avons utilisées c'est-à-dire des fonctionnelles hybrides qui font partie de la troisième génération. Elles sont basées sur la méthode de la connexion adiabatique.<sup>(20, 21)</sup> Ces fonctionnelles prennent mieux en compte l'énergie d'échange. Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange calculé en DFT et un terme d'échange exact.<sup>(22)</sup>

$$E_{XC} = a_0 E_{X(HF)} + a_1 E_{X(LSD)} + a_2 E_{X(GGA)} + a_3 E_C \quad (25)$$

Avec  $a_0 = 1 - a_1$

$E_{X(HF)}$  représente l'énergie d'échange de type Hartree-Fock calculée à partir des orbitales Kohn-Sham

$E_{X(LSD)}$  représente l'énergie d'échange dans l'approximation de la densité locale (LSD : Local Spin Density), la densité varie peu localement.

$E_{X(GGA)}$  représente les termes correctifs dus à la prise en compte du gradient de la densité dans l'expression de l'énergie d'échange (GGA : Generalized Gradient Approximation).

$E_C$  représente l'énergie de corrélation dans l'approximation de Lee-Yang-Parr ( $E_C = E_{C(LSD)} + E_{C(GGA)}$ ).

Les 3 paramètres indépendants  $a_0$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ont été ajustés par Becke<sup>(23)</sup> pour reproduire les énergies de liaisons de molécules de référence.

### **3 b) Méthode du champ fini (FF)**

Les méthodes dites perturbatives modélisent l'effet d'un champ électrique  $E$  sur l'énergie de la molécule puis calculent les dérivées successives de cette énergie afin d'atteindre les termes non linéaires. L'expression de l'énergie du système perturbé  $W(E)$  peut se définir ainsi :

$$W(E) = W_0 - \mu_i E_i - \alpha_{ij} E_i E_j - \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l \quad (26)$$

Dans cette expression, l'hyperpolarisabilité quadratique est la dérivée troisième de l'énergie pour un champ électrique nul (hyperpolarisabilité statique) :

$$\beta_{ijk} = - \left( \frac{\delta^3 W}{\delta E_i \delta E_j \delta E_k} \right)_{E=0} \quad (27)$$

L'obtention des différentes composantes  $\beta_{ijk}$  se fait par calculs successifs de l'énergie  $W(E)$  en appliquant des champs électriques  $E$  très faibles ( $10^{-3}$  u.a. pour le programme

GAUSSIAN) suivant les axes i, j et k puis dérivations successives de ces énergies  $W(E)$ . Des composantes du tenseur, on extrait les composantes d'un « vecteur » :

$$\begin{aligned}\beta_x^2 &= \beta_{xxx}^2 + \beta_{xyy}^2 + \beta_{xzz}^2 \\ \beta_y^2 &= \beta_{yxx}^2 + \beta_{yyy}^2 + \beta_{yzz}^2 \\ \beta_z^2 &= \beta_{zxx}^2 + \beta_{zyy}^2 + \beta_{zzz}^2\end{aligned}\quad (28)$$

d'où 
$$\beta = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (29)$$

## **A II-4 Conclusion**

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux méthodes pour déterminer l'hyperpolarisabilité qui présentent chacune des avantages et des inconvénients. Les calculs ZINDO permettent d'accéder en quelques minutes à l'hyperpolarisabilité pour n'importe quelle longueur d'onde, ainsi que de déterminer l'origine des propriétés à partir des spectres optiques calculés. Ils présentent pourtant des inconvénients. L'approche ZINDO est une méthode semi-empirique qui n'est pas paramétrée pour tous les atomes. De plus, dans sa version commerciale, il n'est pas possible de réaliser un calcul d'hyperpolarisabilité pour des molécules à couche ouverte. De son côté, la méthode DFT permet de réaliser des calculs sur toutes les molécules possibles mais avec des temps de calcul de plusieurs heures. De plus, seule l'hyperpolarisabilité statique et ses composantes sont accessibles ce qui n'autorise pas l'accès à l'origine des propriétés ONL. Néanmoins, la DFT dépendante du temps semble venir combler ces lacunes. Cette méthode, en émergence au niveau du calcul de l'hyperpolarisabilité, pourrait devenir une technique en ONL puisque l'utilisation de différentes fonctionnelles et bases peut permettre un rapprochement entre calcul et expérience qui n'est pas possible avec la méthode ZINDO dont les paramètres atomiques ne sont pas facilement modifiables par l'utilisateur.

## Références

1. Ward, J. F., *Rev. Mod. Phys.* **1965**, 37, (1), 1.
2. Hohenberg, P.; Kohn, W., *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
3. Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *Chem. Mater.* **1991**, 3, 19.
4. Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
5. Pople, J. A.; Beveridge, D. L.; Dobosh, P. A., *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
6. Ridley, J.; Zerner, M. C., *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* **1973**, 32, 111.
7. Kotzian, M.; Rösch, N.; Schröder, H.; Zerner, M. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7687.
8. Hartree, D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 426.
9. Fock, V., *Z. Physik* **1930**, 61, 126.
10. Born, M.; Oppenheimer, R., *Ann. Physik* **1927**, 84, 457.
11. Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69.
12. Hall, G. G., *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **1951**, 205, 541.
13. Ward, J. F., *Rev. Mod. Phys.* **1965**, 37, 1.
14. Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
15. Oudar, J. L.; Chemla, D. S., *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
16. Levy, M., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1979**, 76, 6062.
17. Lieb, E. H., *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 24, 243.

18. Filippi, C.; Gonze, X.; Umrigar, C. J., *Recent Developments and Applications of Density Functional Theory*. Elsevier: Amsterdam, **1996**.
19. Ziegler, T., *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 743.
20. Langreth, D. C.; Perdew, J. P., *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, (6), 2884.
21. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
22. Kohn, W.; Sham, L. J., *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
23. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.







UNIVERSITE PAUL SABATIER  
Thèse d'Université, spécialité Chimie moléculaire  
Date de soutenance : 23 Octobre 2006  
Nom du candidat : Jean-François LAMERE

### Commutation de la réponse ONL quadratique dans les matériaux moléculaires

Parmi les propriétés optiques non linéaires (ONL), le doublement de fréquence fait partie des plus étudiées. L'introduction de la commutation moléculaire pourrait élargir le domaine d'application des matériaux ONL.

Notre travail de thèse a consisté à trouver de nouvelles possibilités de commutation ONL à l'aide de calculs DFT et ZINDO.

Les commutations par processus chimique ont été étudiées dans le cas de la protonation de complexes de nickel, qui induit la rotation de l'hyperpolarisabilité et de l'oxydation partielle de tétrathiafulvalènes fonctionnalisés.

Les commutations par processus physique ont été envisagées dans le cas de la transition de spin de complexes de fer(III), de l'effet de la température sur l'équilibre acide-base de dérivés stilbènes et enfin d'un changement conformationnel d'un complexe de chrome et d'un composé diorganoboré.

#### Mots-clés :

- Optique non linéaire quadratique
- Calculs ZINDO et DFT
- Commutation moléculaire
- Mesures EFISH et HRS

Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 Route de Narbonne, 31077 TOULOUSE

### Switching of the quadratic NLO response in molecular materials

Amongst the nonlinear optical properties, the second harmonic generation is one of the most studied. The introduction of molecular switching might enlarge the application areas of NLO materials.

Our thesis work consisted in finding new possibilities of NLO switching with help of DFT and ZINDO calculations.

The commutations by chemical process were studied in the case of protonation of nickel complexes, which induces hyperpolarisability rotation and partial oxidation of functionalized tetrathiafulvalenes.

The commutations by physical process were envisioned in the case of spin-crossover of iron(III) complexes, temperature effect on acid-base equilibrium of stilbenes derivatives and finally conformational change of a chrome complex and a diorganoboronate compound.

#### Keywords :

- Quadratic nonlinear optics
- ZINDO and DFT calculations
- Molecular switching
- EFISH and HRS measurements

Laboratoire de Chimie de Coordination, 205 Route de Narbonne, 31077 TOULOUSE