



**HAL**  
open science

# Synthèse et étude de nouveaux di(hétéroaryl)éthènes pour la commutation optique

Gildas Gavrel

► **To cite this version:**

Gildas Gavrel. Synthèse et étude de nouveaux di(hétéroaryl)éthènes pour la commutation optique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112056 . tel-00805808

**HAL Id: tel-00805808**

**<https://theses.hal.science/tel-00805808>**

Submitted on 29 Mar 2013

**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 PARIS-SUD**

**UFR Scientifique d'Orsay**

ED Chimie Paris Sud

## **THÈSE**

Présentée pour obtenir

**LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11 ORSAY  
DISCIPLINE : CHIMIE**

Par

**Gildas GAVREL**

## **Synthèse et étude de nouveaux di(hétéroaryl)éthènes pour la commutation optique**

Soutenue le 28/03/2012 devant la commission d'examen

Pr. Corinne Moustrou

Rapporteur

Pr. Jean-Luc Pozzo

Rapporteur

Pr. Stéphanie Delbaere

Pr. Keitaro Nakatani

Dr. Marie-Laure Boillot

Dr. Pei Yu

Directeur

Dr. Anne Léaustic



## – Abréviations utilisées –

### • Spectroscopies-Physico-Chimie :

<b>Abs.</b> : Absorbance	<b>HRMS</b> : High Resolution Mass Spectroscopy
<b>AM</b> : Amplitude la Modulation	<b>HSQC</b> : Heteronuclear Single-Quantum Coherence
<b>CCD</b> : Charged-Coupled Device	<b>P<sub>MO</sub></b> : Puissance des Micro-Ondes
<b>DO</b> : Densité Optique	<b>ppm</b> : Partie Par Million
<b>E<sub>a</sub></b> : Energie d'Activation	<b>RMN</b> : Résonance Magnétique Nucléaire
<b>EP</b> : Etat Photostationnaire	<b>RPE</b> : Résonance Paramagnétique Electronique
<b>ESI</b> : Electrospray Ionization	<b>t<sub>1/2</sub></b> : Temps de demi-vie
<b>FF</b> : Forme Fermée	<b>T<sub>amb.</sub></b> : Température ambiante
<b>FM</b> : Fréquence de la Modulation	<b>UV-Vis</b> : Ultra-Violet-Visible
<b>FO</b> : Forme Ouverte	

### • Synthèses-Chimie :

<b>AcOEt</b> : Acétate d'éthyle	<b>HPLC</b> : High Performance Liquid Chromatography
<b>AcOH</b> : Acide acétique	<b>i-Pr</b> : Isopropyle
<b>AIBN</b> : Azoisobutyronitrile	<b>LDA</b> : Di-isopropylamidure de lithium
<b>CCM</b> : Chromatographie sur Couche Mince	<b>MeOH</b> : Méthanol
<b>DCM</b> : Dichlorométhane	<b>M.M.</b> : Masse Molaire
<b>DMF</b> : Diméthylformamide	<b>NBS</b> : N-Bromosuccinimide
<b>DMSO</b> : Diméthylsulfoxyde	<b>PMMA</b> : Polyméthacrylate de méthyle
<b>EtOH</b> : Ethanol	<b>SFC</b> : Supercritical Fluid Chromatography
<b>F.B.</b> : Formule Brute	<b>TFA</b> : Acide trifluoroacétique
<b>Het</b> : Hétéroaryle	<b>THF</b> : Tetrahydrofurane
<b>Hfac</b> : Hexafluoroacétylacétonate	



## **– Sommaire –**

### **Chapitre 1 : Photochromisme et photocommutation à l'échelle moléculaire**

---

<b>I. Le Photochromisme</b>	<b>5</b>
<b>A. Définition</b>	<b>5</b>
<b>B. Différentes familles de photochromes</b>	<b>6</b>
1. Photochromisme par isomérisation cis-trans	6
2. Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire	7
3. Isomérisation par ouverture ou fermeture de cycle	7
<b>C. Intérêt des photochromes</b>	<b>9</b>
1. Importance de la matrice d'accueil	10
2. Applications	11
<b>II. Les diaryléthènes</b>	<b>11</b>
<b>A. Présentation</b>	<b>12</b>
1. Mécanisme de la réaction photochimique	12
2. Propriétés	13
3. Nature de la double liaison éthylénique	13
<b>B. Photochimie des diaryléthènes et ingénierie moléculaire</b>	<b>14</b>
1. Stabilité thermique de la forme fermée	14
2. Maxima d'absorption	15
3. Rendements quantiques	16
4. Photorésistance	17
<b>C. Aspects photophysiques</b>	<b>17</b>
<b>D. Photochromisme à l'état cristallin</b>	<b>18</b>

<b>III. Utilisation du photochromisme pour la synthèse de systèmes commutables</b>	<b>19</b>
<b>A. Propriétés optiques</b>	<b>20</b>
1. Modulation de la fluorescence	20
2. Modulation de la chiralité	22
<i>a) Systèmes chiraux diastéréoisomériques</i>	<i>22</i>
<i>b) Changements de phase photoinduits dans des cristaux liquides</i>	<i>23</i>
3. Modulation de l'indice de réfraction	24
<b>B. Propriétés mécaniques</b>	<b>25</b>
<b>C. Propriétés magnétiques</b>	<b>27</b>
<b>D. Propriétés photo-électrochimiques</b>	<b>29</b>
<b>E. Interactions « hôte-invité »</b>	<b>30</b>
<b>F. Conclusion</b>	<b>31</b>
<b>IV. Objectif du travail</b>	<b>32</b>

## **Chapitre 2 : De nouveaux diaryléthènes photochromes : les Tétrarylènes**

---

<b>I. Synthèse des tétrarylènes</b>	<b>45</b>
<b>A. Stratégie de synthèse</b>	<b>46</b>
1. Synthèse du cœur	47
2. Synthèse des bras	48
3. Formation des molécules photochromes	51
<b>B. Synthèse des terarylènes dissymétriques</b>	<b>52</b>
<b>II. Etude photochimique et photophysique des tétrarylènes</b>	<b>54</b>
<b>A. Etude d'un tétrarylène à cœur phénylthiazole</b>	<b>54</b>
1. Spectroscopie UV-Visible	55
2. Etude de la stabilité thermique de la forme fermée	60
3. Etude de la photorésistance	63

4.	Détermination des rendements quantiques	65
5.	Photochromisme à l'état cristallin	67
<b>B.</b>	<b>Propriétés spectroscopiques et mesures photophysiques</b>	<b>68</b>
1.	Modification de la partie basse du photochrome	68
	<i>a) Etude spectroscopique UV-Visible</i>	<i>69</i>
	<i>b) Rendements quantiques</i>	<i>71</i>
2.	Modification des substituants sur le bisthiazole central	72
	<i>a) Synthèse des tétrarylènes fluorés</i>	<i>73</i>
	<i>b) Etude spectroscopique UV-Visible</i>	<i>74</i>
	<i>c) Rendements quantiques</i>	<i>75</i>
3.	Etude comparative avec les terarylènes dissymétriques	77
<b>C.</b>	<b>Etude de la stabilité thermique</b>	<b>82</b>
1.	Première approche	82
2.	Influence du facteur stérique	83
3.	Influence de l'énergie de stabilisation aromatique	85
4.	Influence du facteur électronique	86
<b>D.</b>	<b>Etude de la photorésistance</b>	<b>87</b>
<b>III.</b>	<b>Comportements photochimiques particuliers...</b>	<b>89</b>
<b>A.</b>	<b>Photochromisme rapide</b>	<b>89</b>
1.	Présentation des molécules	89
2.	Spectroscopie UV-Visible	90
3.	Spectroscopie transitoire nanoseconde	92
	<i>a) Etude comparée de Tetry-16 et Tetry-5</i>	<i>92</i>
	<i>b) Etude de Tetry-17</i>	<i>94</i>
<b>B.</b>	<b>Tétrarylènes fluorescents</b>	<b>96</b>
1.	Présentation des molécules	96
2.	Spectroscopie de fluorescence	97
3.	Spectroscopie transitoire nanoseconde	98
<b>IV.</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>99</b>



## Chapitre 3 : Synthèse et étude de tétrarylènes dissymétriques

---

<b>I. Présentation générale</b>	<b>107</b>
A. De nouveaux systèmes bi-photochromiques	108
B. Stratégie de synthèse	108
C. Les molécules cibles	110
<b>II. Etude de Tetryary-A et Tetryary-B</b>	<b>112</b>
A. Synthèse et caractérisation	112
B. Séparation des deux formes fermées par SFC	115
1. Présentation de la technique de séparation	115
2. Etude des chromatogrammes	116
C. Spectroscopie UV-visible et propriétés photochimiques	117
D. Conclusion	120
<b>III. Etude de Tetryary-C</b>	<b>120</b>
A. Synthèse et caractérisation	120
B. Spectroscopie UV-visible et propriétés photochimiques	124
1. Spectroscopie UV-visible	124
2. Propriétés photochimiques	126
a) <i>Etude de la Photorésistance</i>	126
b) <i>Stabilité thermique</i>	127
C. Conclusion	128
<b>IV. Etude de Tetryary-D</b>	<b>129</b>
A. Synthèse et caractérisation	129
B. Spectroscopie UV-Visible et propriétés photochimiques	132
1. Spectroscopie UV-Visible	132
2. Propriétés photochimiques	135
a) <i>Etude de la Photorésistance</i>	135
b) <i>Stabilité thermique</i>	136

<b>V. Détermination des rendements quantiques</b>	<b>137</b>
<b>A. Présentation de l'étude</b>	<b>137</b>
<b>B. Mesures et analyses des rendements quantiques</b>	<b>138</b>
1. Etude de Tetryary-C	138
2. Etude de Tetryary-D	141
<b>VI. Conclusion</b>	<b>143</b>

## **Chapitre 4 : Etude de la complexation de tétrarylènes photochromes et interaction hôte-invité**

---

<b>I. Etude comparée de deux monomères de Cu<sup>II</sup></b>	<b>148</b>
<b>A. Synthèse et caractérisation</b>	<b>148</b>
1. Synthèse des monomères de type Cu-Tetryary	149
2. Spectroscopie UV-Visible de Cu-Tetryary-1	150
3. Etude structurale comparée des deux monomères formés	152
<b>B. Etude comparative des propriétés physico-chimiques</b>	<b>154</b>
<b>C. Etude RPE de Cu-Tetryary-1</b>	<b>155</b>
<b>D. Conclusion</b>	<b>156</b>
<b>II. Synthèse et caractérisation d'un dimère de Cu<sup>II</sup></b>	<b>157</b>
<b>A. Synthèse et caractérisation de Cu<sub>x</sub>-Tetryary-9</b>	<b>157</b>
<b>B. Spectroscopie RPE de Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9</b>	<b>159</b>
<b>III. Conclusion</b>	<b>160</b>

<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>165</b>
<b>Annexes</b>	<b>169</b>
1. Mesures physiques et spectroscopies	171
2. Partie expérimentale	175
3. Données de spectroscopie UV-Visible et de Fluorescence	233
4. Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde	249
5. Données cristallographiques	250

**- CHAPITRE 1 -**

Photochromisme et photocommutation à  
l'échelle moléculaire



Depuis ces dernières années, un intérêt grandissant est porté aux matériaux multifonctionnels et aux commutateurs moléculaires permettant la modulation de diverses propriétés physiques. L'enjeu de ce genre de systèmes est le développement de nouveaux dispositifs dans le domaine de la nano-électronique et de la photonique<sup>1</sup>. Dans un souci de miniaturisation des technologies, notamment pour les dispositifs de mémoires optiques et du traitement de l'information, les recherches actuelles doivent œuvrer suivant trois axes complémentaires, à savoir :

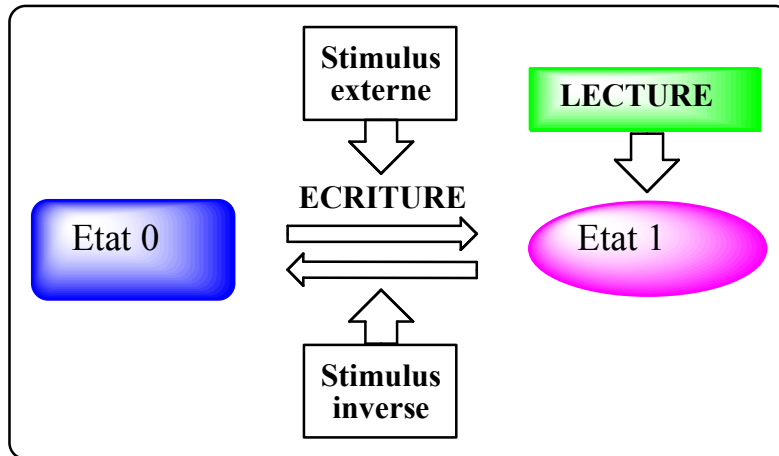
- Le développement de dispositifs électroniques comme les transistors, les commutateurs, les photodiodes ou les fils à échelle moléculaire. L'objectif est de parvenir à la maîtrise des phénomènes de transfert d'électrons, de communication électronique ainsi qu'à la vitesse de ces phénomènes afin de pouvoir « manipuler » les électrons à sa convenance.
- L'élaboration d'unités de stockage d'information de plus en plus performantes. L'enjeu important de l'industrie électronique est de mettre au point des dispositifs à très grande densité de stockage qui soit de plus en plus durables et/ou de plus en plus souples. Pour satisfaire à ces conditions, il faut réussir à miniaturiser les supports de stockage et concevoir des systèmes bistables dont le processus de commutation soit très reproductible.
- La mise en place de processus de lecture de l'information qui soient non destructifs.

Ainsi, les chercheurs tentent d'inscrire et de lire des informations sur des particules de taille nanométrique voire à l'échelle de la molécule unique<sup>2</sup>.

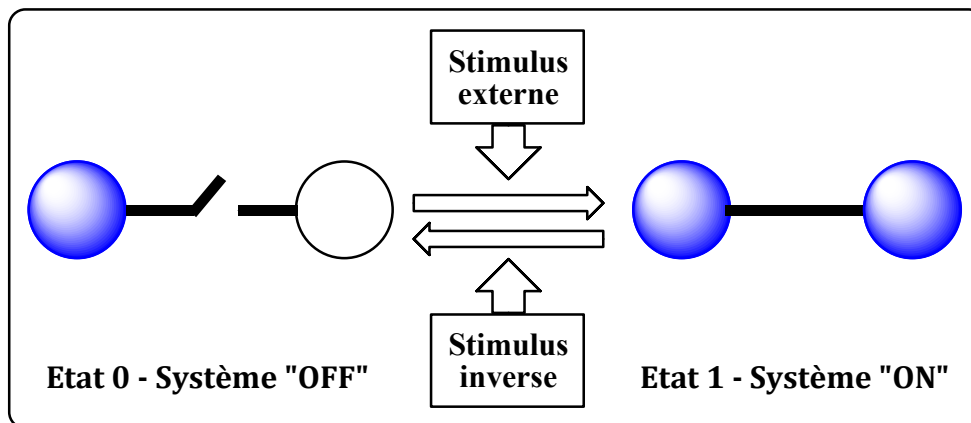
Les différentes concrétisations de ce projet vont de la recherche fondamentale, visant à mieux discerner les phénomènes quantiques<sup>3</sup> impliqués, à des succès technologiques dans le domaine de la recherche appliquée.

Parmi ces réalisations, les commutateurs moléculaires se révèlent être les plus prometteurs pour jouer ce rôle de porteurs de l'information. En effet, ces composés sont des molécules et/ou des édifices moléculaires, voire supramoléculaires, dont les propriétés physico-chimiques se voient modulées sous l'action d'un stimulus externe<sup>4</sup>. Ainsi, dans le cas où ce phénomène est réversible (un stimulus « inverse » permet de restaurer l'état initial), il est possible de détecter les deux états du système ; celui-ci étant bistable. L'état initial est alors appelé « état 0 » et la forme après action du stimulus,

« état 1 », en référence au chiffrement binaire de l'information. Ces commutateurs peuvent donc être potentiellement utilisés comme unité de stockage de l'information (figure I-1) mais également, comme des modulateurs, voire interrupteurs, si l'action du stimulus exalte, ou au contraire inhibe, une propriété particulière dans le système (figure I-2).



*Figure I-1 : Système binaire modulable pour le stockage*



*Figure I-2 : Commutateur comme interrupteur*

La détermination de l'état 0 et de l'état 1 d'un système de même que la stimulation employée pour le faire transiter entre ces deux états peut être de différentes natures telles que la variation de température, la pression, le potentiel redox, le champ magnétique, la lumière...

Parmi tous ces stimuli externes, la lumière se dégage comme le plus attractif notamment par le très bon contrôle que l'on peut avoir sur ses caractéristiques (longueurs d'onde, intensité, taille de faisceau, polarité, etc...) et qu'il est alors possible d'ajuster en fonction des besoins.

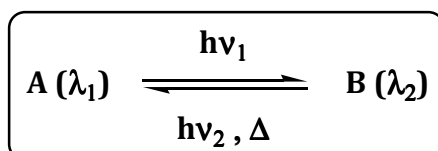
Les systèmes photosensibles les plus prometteurs pour développer ce genre de mémoires et de commutateurs optiques sont les composés photochromes. Ce chapitre est donc consacré dans une première partie au phénomène de photochromisme d'une manière générale en présentant les différentes familles de photochromes et leurs applications. Dans la seconde partie, nous mettons l'accent sur les propriétés de la famille des diaryléthènes qui ont fait l'objet de ce travail de thèse puis nous verrons comment l'utilisation des propriétés photochromes de certains systèmes a été une stratégie très employée pour la synthèse de systèmes photocommutables.

## I. Le Photochromisme

Le premier phénomène de photochromisme en solution a été observé en 1867 par Fritsche avec le tétracène orange suivi en 1876 par Meer avec la première observation de photochromisme à l'état solide sur un sel de dinitroéthane de potassium<sup>5</sup>. Cependant, la recherche sur les photochromes organiques ne connaît un véritable essor qu'à partir des années 40. Le terme de « photochromisme », quant à lui, ne fait son apparition dans la littérature qu'en 1950 sur une suggestion de Hirshberg<sup>6</sup>.

### A. Définition

Le photochromisme est défini comme la transformation photo-induite et réversible entre deux formes A et B d'une espèce chimique différant par leur spectre d'absorption<sup>7,8</sup>.



*Figure I-3 : équation du processus photochrome*

En général, les molécules photochromiques sont initialement sous une forme incolore ou jaune pâle (A) et sont converties en une forme colorée (B) par



photoirradiation. Ainsi, la radiation  $h\nu_1$  qui induit la transformation de A vers B se situe soit dans l'U.V. ou le proche U.V. (250 à 400nm), soit dans le visible (400 à 750nm). Le processus de transformation inverse de B vers A, ou blanchiment, se déroule le plus souvent par voie photochimique et/ou thermique. Suivant la nature du composé, son environnement, la température, le photo-produit aura une durée vie pouvant varier de la picoseconde au million d'années ; on parle dans ce dernier cas de bistabilité. A ce niveau se distingue deux types de photochromes : ceux dont le retour se fait spontanément seront dit de type « T » (retour Thermique), et ceux dont la forme B, suffisamment stable, nécessite au contraire une irradiation appropriée pour revenir à la forme de départ qui seront alors dit de type « P » (retour Photochimique).

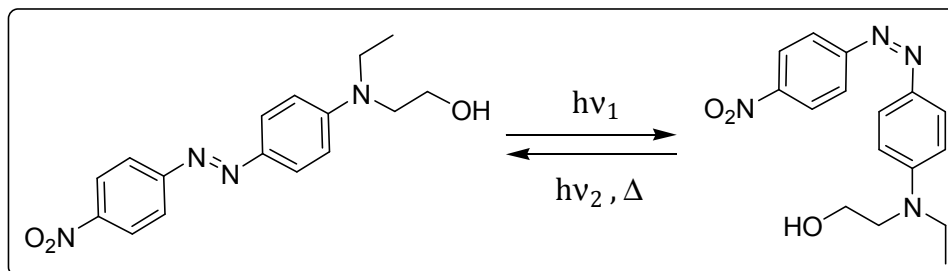
Dans le cas de photochromes organiques, l'absorption est le plus souvent associée à une transition de type  $\pi-\pi^*$  ou  $n-\pi^*$ <sup>9</sup>.

## B. Différentes familles de photochromes

Les changements photo-induits ne conduisant qu'à la formation d'isomères, nous avons choisi de présenter les différents types de photochromes organiques en les classant par mode d'isomérisation. Les principaux changements structuraux conséquents au photochromisme sont reportés ici<sup>7,8</sup>.

### 1. Photochromisme par isomérisation cis-trans

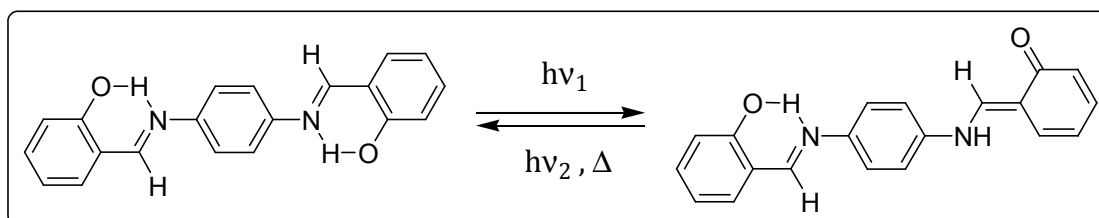
Les dérivés de stilbène et d'azo-benzène présentent une isomérisation cis-trans de leur double liaison C=C ou N=N sous irradiation UV<sup>7,8</sup>. La modification du système  $\pi$  délocalisé étant ici minime, le changement de couleur photoinduit n'est que très peu prononcé. Ces composés sont néanmoins très utilisés pour leurs propriétés de dichroïsme et de biréfringence photo-induite, ainsi que pour leurs propriétés en optique non-linéaire (ONL)<sup>10</sup>. De plus, l'important changement structural engendré par cette isomérisation permet, lorsque les photochromes sont insérés dans une matrice polymère, d'engendrer des propriétés mécaniques telles que le transport de matière (Surface Relief Grating)<sup>11</sup>.



**Figure I-4** : Isomérisation cis-trans d'un dérivé d'Azobenzène

## 2. Isomérisation par transfert de proton intramoléculaire

Cette famille de photochromes est majoritairement représentée par les molécules de type base de Schiff aromatique, que sont les salicylidène-anilines ou salicylidène-aminopyridines (appelés « anils »). Ces composés présentent un photochromisme basé sur une tautomérie céto-énolique qui se manifeste aussi bien en solution qu'à l'état solide. Le processus de photo-isomérisation à l'état solide de ces composés, faisant partie des photochromes de types T, est particulièrement étudié *via* la spectroscopie résolue en temps<sup>12</sup>.



**Figure I-5** : Photo-tautomérisation d'un anil <sup>12</sup>.

## 3. Isomérisation par ouverture ou fermeture de cycle

Les composés utilisant ce type de photo-isomérisation sont les plus répandus dans le milieu du photochromisme et sont séparés en deux classes de molécules : celles thermiquement instables, définies précédemment de type T, comme les 2H-chromènes ou les spiropyranes et spiroxazines (Figure I-6),<sup>13</sup> et celles stables thermiquement (de type P) comme les fulgides et les diaryléthènes (figure I-7).

Le photochromisme observé pour les composés de type « spiro », déjà largement étudiés, procède par l'ouverture du cycle à six chaînons au niveau du carbone  $sp^3$  spiro consécutive à son irradiation par un rayonnement UV.

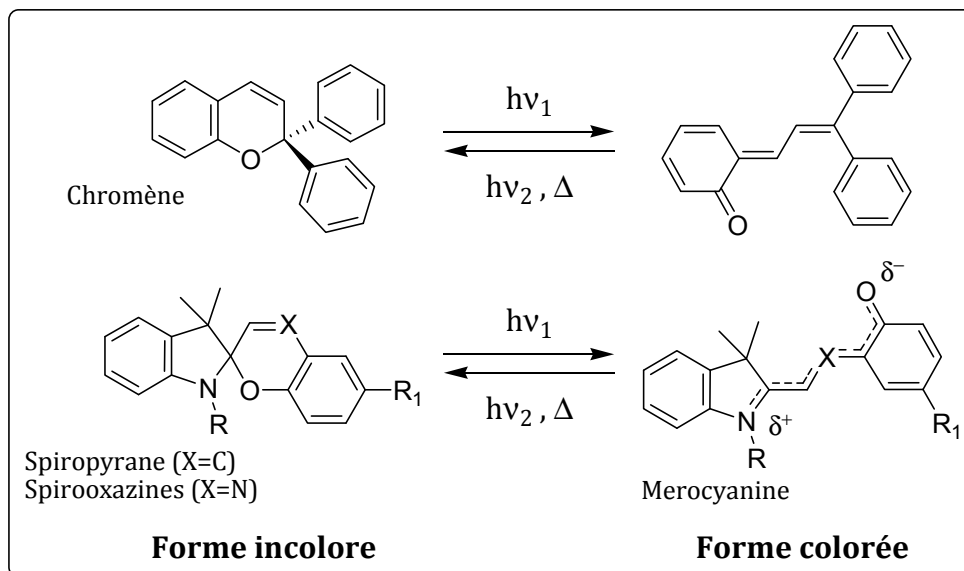
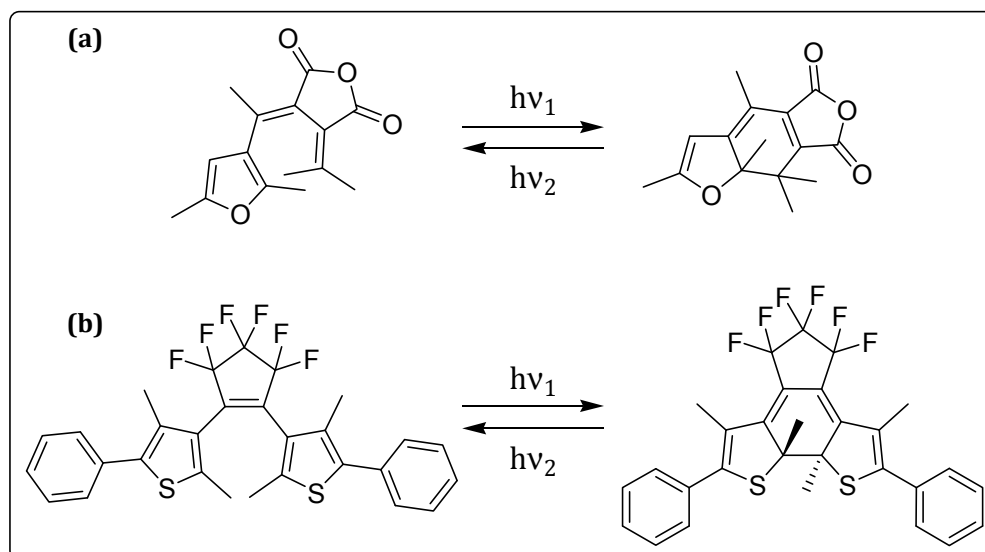


Figure I-6 : Photochromisme de composés « spiro » et chromènes.

Il y a dans un premier temps rupture de la liaison carbone oxygène entraînant la formation d'un intermédiaire neutre de type méthylènequinone de courte durée de vie. Ce dernier conduit dans un second temps à une forme mérocyanine zwitterionique colorée par réarrangement conformationnel rapide. Parmi ces photochromes, les spirooxazines ont montré une bonne photorésistance, contrairement à leurs homologues structuraux spiropyranes, permettant de réaliser un grand nombre de cycles coloration/décoloration sans altération des propriétés d'absorption UV-visible de la molécule. De plus, quelques rares cas de photochromisme à l'état cristallin ont pu être observés avec des spiropyranes et spirooxazines cationiques<sup>14</sup>.

Les fulgides, dérivés de l'anhydride-1,3-butadiène-2,3-dioïque, ont été baptisés ainsi par Stobbe au début du XXe siècle pour la variété de couleurs obtenus à la lumière pour certains d'entre eux<sup>15</sup>. En effet, un photochromisme est observé lorsque les carbones *exo* méthylènes sont substitués par au moins un groupement aryle, formant ainsi un motif 1,3,5-hexatriène pouvant intervenir dans une réaction photoinduite d'électrocyclisation à 6 électrons  $\pi$ <sup>16</sup>. Ce n'est cependant qu'à partir des années 80 que la stabilité thermique a été atteinte en utilisant, d'une part, des hétéroaryles à la place des aryles et, d'autre part,

en remplaçant les hydrogènes des carbones du cycle du photo-produit par d'autres substituants<sup>17</sup>.



**Figure I-7 :** Photoisomérisation du furylfulgide ou Aberchrome 540® (a) et du di[3,5-diméthyl-2-phénylthiophenyl]perfluorocyclopentène (b).

Certains fulgides, et leurs dérivés (fulgimides, fulgenolides,...), présentent de surcroît une très bonne photorésistance, ce qui a permis leur utilisation dans des dispositifs de stockage optique réinscriptible de l'information ainsi que dans divers autres systèmes de commutation optique. Ainsi, en employant le 5-diméthylaminoindolylfulgide inséré dans une matrice polymère de PMMA, l'équipe de Matsui a pu mettre au point un prototype de CD à lecture non destructive basé sur la dépendance du rendement quantique de décoloration par rapport à la longueur d'onde d'irradiation. Le système alors obtenu est très performant puisqu'après  $10^5$  lectures, l'enregistrement est encore à 80% de son absorption initiale<sup>18</sup>.

La seconde partie de ce chapitre mettra en avant, de façon plus détaillée, l'étude des diaryléthènes.

### C. Intérêt des photochromes

Au-delà de la simple variation de couleur, c'est par leur rôle de photo-commutateur que les photochromes organiques trouvent tout leur intérêt. En effet, les

changements structuraux et électroniques photoinduits vont s'accompagner d'une modification ou modulation d'un grand nombre de propriétés physico-chimiques des molécules, comme nous le verrons dans la troisième partie. Cela étant, la mise en forme de ces molécules dans des applications technologiques concrètes requiert par dessus tout d'accéder à ces propriétés photochromes à l'état solide, c'est-à-dire en phase cristalline, ou dans une matrice solide où le photochrome sera soit dispersé soit greffé. La souplesse structurale et fonctionnelle de ce type de composé a permis leur étude dans divers supports et le développement rapide des applications. Néanmoins, un certain nombre de conditions vient se poser lorsqu'on envisage l'utilisation éventuelle de photochromes dans des dispositifs photoniques. Premièrement, les deux isomères doivent présenter une bonne stabilité thermique ainsi qu'une grande photorésistance pour que le passage d'une forme à l'autre puisse être réalisé un très grand nombre de fois. Deuxièmement, le temps de réponse à la stimulation photonique doit être court et les photochromes doivent présenter une grande sensibilité. Enfin, la détection de l'état (0 ou 1) des molécules, autrement dit, la lecture du système doit pouvoir être effectuée de manière non destructive.

## 1. Importance de la matrice d'accueil

Par commodité, les composés sont le plus souvent étudiés en solution. Dans la littérature est également reportée l'étude de photochromes dans diverses matrices polymères<sup>19</sup>, sols-gels<sup>20</sup> (incorporés ou sous forme de nanocristallites), composés d'intercalation lamellaires<sup>21</sup> (phase oxalates, phases MPS<sub>3</sub>,...) ou cristaux liquides<sup>22</sup>.

Le rôle de la matrice d'accueil est ici double. Outre, la facilité de mise en forme du matériau photochrome ainsi obtenu, les interactions molécules-phase d'accueil entraînent une modification de leurs propriétés intrinsèques respectives. Ainsi, peut être observé un déplacement des maxima d'absorption des espèces formées, ou une modification des cinétiques de retour thermique conjointement à une variation de viscosité, des temps de gélation, des températures de transition vitreuse de polymères, ou encore des interactions magnétiques ; propriétés inhérentes à la matrice d'accueil.

## 2. Applications

La synergie entre les molécules photochromes et leur environnement a permis de développer toute une gamme d'applications qui peuvent être regroupées en deux catégories :

- (i) Les applications uniquement liées au changement de couleur et autres propriétés du photochrome même, parmi lesquels on peut citer :
  - les matériaux ophtalmiques à transmission variables (verres ou lentilles ophtalmiques photochromes)
  - les systèmes d'identification (encre pour impression sécurisée,...)
  - les cosmétiques photosensibles
  - Divers articles « gadgets »: jouets, T-shirts,...
- (ii) Les applications basées sur les modifications physico-chimiques associées à la réaction photochrome. On peut ainsi envisager :
  - les systèmes holographiques réversibles et autres systèmes de stockage optique de l'information<sup>23</sup>
  - les commutateurs optiques
  - les matériaux en optique non linéaire
  - les applications en biologie: systèmes enzymatiques modulables photochimiquement, libération de médicaments *in vivo* déclenchée par la lumière.

## II. Les diaryléthènes

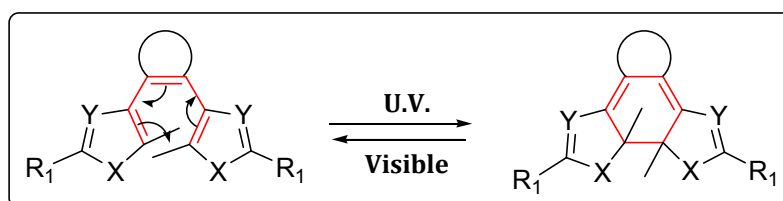
Les diaryléthènes, dont les premiers exemples de photochromisme réversible remontent à 1988 avec Irie et Mohri<sup>24</sup>, sont actuellement les molécules photochromes les plus prometteuses pour le développement de systèmes photocommutables.

## A. Présentation

Depuis ces deux dernières décennies, les diaryléthènes possédant des hétérocycles aromatiques sont omniprésents dans le domaine du photochromisme. L'intérêt porté à ces composés provient de leur bonne stabilité thermique et leur grande photorésistance, qui en font des composés de choix pour des applications telles que les systèmes de mémoire optiques ou la photo-commutation optique de diverses propriétés physico-chimiques (magnétisme, potentiel RedOx, luminescence,...)<sup>25</sup>.

### 1. Mécanisme de la réaction photochimique

La réaction photochrome des diaryléthènes repose sur une réaction d'électrocyclisation [1,6] du motif 1,3,5-hexatriène formé par l'enchaînement Aryle-Ethylène-Aryle (figure I-8). Notons ici, que la liaison éthylénique est dessinée avec un cycle indéfini, représentant les différentes natures possibles de cette double liaison. Celle-ci, bien souvent purement éthylénique (perfluorocyclopentènes, éthylènes substitués, anhydride maléique ou maléimides),<sup>25,26</sup> peut également provenir d'un hétéroaryle (thiophène, thiazole, benzothiophène,...); ces derniers constituant une famille particulière de diaryléthènes baptisée terarylènes<sup>27</sup>.



**Figure I-8 :** Réaction d'électrocyclisation des diaryléthènes

Cette réaction obéit aux règles de sélection de Woodward-Hoffmann<sup>28</sup>, résumées dans le tableau I-1.

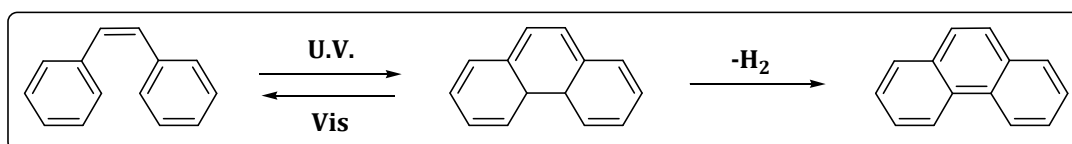
Systèmes d'électrons	Processus thermique	Processus photochimique
4n	conrotatoire	disrotatoire
4n+2	disrotatoire	<b>conrotatoire</b>

**Tableau I-1** : Règles de « sélection » de Woodward-Hoffmann. ( $n \in \mathbb{N}$ )

Ainsi, dans le cas des diaryléthènes, la réaction impliquant 6 électrons, un processus thermique conduit à un mécanisme disrotatoire, et à un mécanisme conrotatoire par voie photochimique<sup>27</sup>. Cela étant, les calculs révèlent que la grande barrière énergétique entre le réactif et le produit inhibe la cyclisation par voie thermique<sup>29</sup>. Seule la voie photochimique permet donc d'accéder au produit de cyclisation de manière efficace.

## 2. Propriétés

Le *cis*-stilbène constitue le modèle le plus simple de diaryléthène. En effet, il conduit par électrocyclisation photoinduite à la formation du dihydrophénanthrène (figure I-9). Cette forme, très instable, revient au produit de départ en à peine plus d'une minute sous atmosphère inerte. En présence d'oxygène, ce composé s'oxyde spontanément pour former de façon irréversible le phénanthrène, ce dernier étant très stable du fait de sa plus grande aromaticité.



**Figure I-9** : Réaction du *cis*-stilbène sous irradiation U.V. et évolution en présence de dioxygène

## 3. Nature de la double liaison éthylénique

Outre les groupements « classiques » cités précédemment, le caractère très modulable de la structure des diaryléthènes, dont la seule contrainte est la présence du motif hexatriène, a permis à de nombreuses équipes d'employer une grande variété de



groupements éthyléniques plus exotiques. Ainsi, l'utilisation de diverses fonctions chimiques entraîne premièrement la modification des propriétés photochromes, notamment dans le cas de groupements azaindoles, acénaphtylène, naphthalimides ou indénone.<sup>30</sup> D'autre part, l'emploi de groupements comme le phénanthrène<sup>31</sup> ou le bisbenzothiadiazole<sup>32</sup> a révélé la possibilité d'induire une photomodulation plus efficace de diverses propriétés au niveau de la double liaison éthylénique telles que la chiralité, ou la fluorescence. Ainsi les travaux de l'équipe de Yokoyama<sup>33</sup> ont très récemment montré de meilleurs résultats en termes de modulation photochimique de la fluorescence pour un bithiazolylcoumarine par rapport à la structure hexatriène possédant une coumarine terminale rapportée par Traven *et al.*<sup>34</sup>

D'un point de vue structural, l'équipe de Yam a développé la complexation de métaux de transition sur les diaryléthènes au niveau de la liaison éthylénique par le biais de groupements tels que la phénanthroline, et les dérivés d'imidazolium.<sup>35</sup> L'équipe de Kawai, puis l'équipe de Yam, ont par ailleurs rapporté la photomodulation de la réactivité de ces derniers vis-à-vis de la réaction d'addition nucléophile.<sup>36</sup> Cette propriété de modulation et de contrôle photochimique de la réactivité a été particulièrement étudiée par Branda *et al.*, en montrant notamment le photo-contrôle d'une réaction de Bergman au niveau du groupement éthylénique ou la modulation de l'acidité de Lewis d'un dioxaborolane.<sup>37</sup>

## B. Photochimie des diaryléthènes et ingénierie moléculaire

### 1. Stabilité thermique de la forme fermée

Afin d'atteindre la bistabilité recherchée chez ce type de composés, les chimistes ont développé des systèmes réversibles offrant une plus grande stabilité thermique. Ainsi, des substituants ont été introduits au niveau des carbones actifs afin d'annihiler la réaction de déshydrogénation. De plus, en jouant sur la nature des groupements aryles employés, il est possible de rendre la forme fermée plus stable thermiquement. Cela s'explique aisément si l'on observe les modifications électroniques engendrées par la réaction de photo-cyclisation au niveau des aryles (figure I-8).

On constate alors que la réorganisation électronique conduisant à la forme cyclisée entraîne la perte d'aromaticité des groupements aryles. L'aromaticité est ici la clé de la plus ou moins bonne faisabilité de la réaction de cyclisation. Ainsi, la stabilité de la forme fermée va varier de façon inversement proportionnelle à l'énergie de stabilisation aromatique. C'est dans cette optique que les cycles à six chaînons, connus pour leur plus grande énergie de stabilisation aromatique, ont été remplacés au profit de ceux à cinq chaînons<sup>38</sup>. De plus, il a été montré que l'introduction d'hétérocycles a pour effet de réduire l'écart énergétique entre les formes ouverte et fermée tout en augmentant l'énergie d'activation de la réaction retour<sup>39</sup>.

## 2. Maxima d'absorption

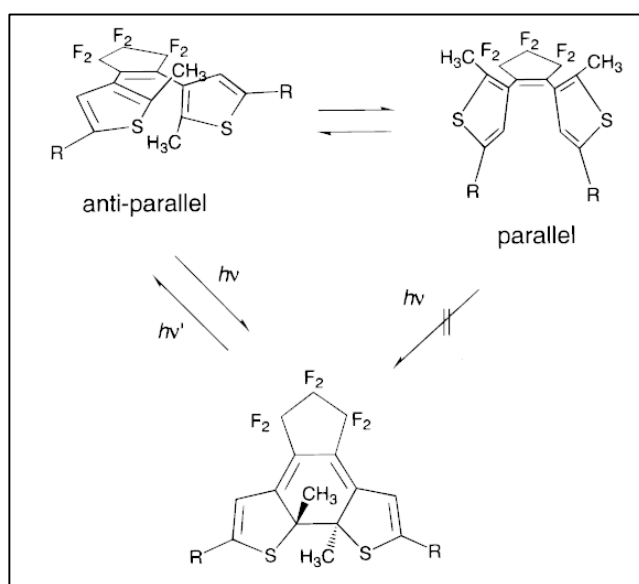
Les propriétés optiques des diaryléthènes sont directement liées à la nature des groupements chimiques qui les constituent. Le type d'hétérocycles employé, de même que leurs substituants vont jouer un rôle important sur les rendements quantiques en solution et les longueurs d'onde d'absorption<sup>40,41,42</sup>. Ce comportement a pu être mis en évidence de façon empirique en faisant varier les hétérocycles terminaux ainsi que la nature de la double liaison éthylénique.

Ainsi, l'intercalation d'hétéro-éléments dans le système  $\pi$ -conjugué entraîne un effet hypsochrome des maxima d'absorption du composé.<sup>43,44</sup> En effet, les atomes d'azotes plus électronégatifs sont un obstacle à une délocalisation électronique optimale réduisant ainsi les  $\lambda_{\max}$ . Savoir maîtriser cet aspect du photochromisme offre la possibilité d'obtenir plus facilement le meilleur compromis  $\lambda_{\max}$  forme fermée élevé/rendement quantique de retour élevé afin d'atteindre la bistabilité du système par une irradiation de la forme fermée rendue sélective et un retour facile à l'état initial.

La présence d'un cycle pour la partie centrale du photochrome permet aussi d'assurer la planéité à la molécule fermée et par suite une conjugaison  $\pi$  plus étendue. De ce fait, le motif perfluorocyclopentène, très approprié, a déjà été largement employé, de même que les hétérocycles; les terarylènes étant en plein essor depuis quelques années<sup>42-45</sup>.

### 3. Rendements quantiques

Afin de rendre compte des variations de rendements quantiques, et en premier lieu, celui de cyclisation, notons, tout d'abord le paramètre conformationnel auquel est soumis toute forme ouverte de diaryléthènes en solution. En effet, ceux-ci se présentent sous deux conformations, une parallèle (ou *cis*) et un anti-parallèle (ou *trans*) (figure I-10).



**Figure I-10** : Conformations parallèle et anti-parallèle des diaryléthènes en solution, d'après la référence 25.

Suivant les règles de Woodward-Hoffmann,<sup>28</sup> la réaction de photocyclisation ne peut se produire qu'à partir de la conformation anti-parallèle. D'une manière générale, la proportion de chacun des conformères en solution est proche de 50%, notamment pour les diaryléthènes faiblement encombrés au niveau des carbones photo-actifs. Le rendement quantique de cyclisation ne pourrait alors théoriquement pas dépasser 0,5. Il est néanmoins possible de déplacer cet équilibre conformationnel en faveur du conformère anti-parallèle en introduisant des groupements encombrants au niveau des sites actifs. La gêne stérique ainsi créée contribue à l'éloignement maximal de ces groupes et donc à la formation de l'espèce *trans*. Ainsi, dans le cas, du dibenzothiophenyl-perfluorocyclopentène, la substitution en position 2 et 2' par un groupement isopropyle a permis d'augmenter la proportion en isomère *trans*, améliorant ainsi le rendement quantique de cyclisation de près de 20%.<sup>46</sup> Concernant les terarylènes, l'équipe de Kawai a pu mettre en évidence l'existence d'une interaction CH/N stabilisant la forme ouverte

dans sa conformation photo-inactive à l'état solide pour les terthiazoles. Cette interaction persisterait alors en solution entraînant la diminution du rendement quantique de cyclisation par rapport à celui du dithiophenylthiazole correspondant.<sup>45</sup>

Les rendements quantiques de cycloréversion, n'excédant que très rarement les 0,1, sont, quant à eux, nettement moins bons que ceux de cyclisation. Ce rendement peut même être abaissé considérablement (inférieurs à  $10^{-4}$ ) en substituant les méthyles des carbones actifs par des groupements alcoxy<sup>47</sup>.

#### 4. Photorésistance

Outre leur stabilité thermique, le second atout majeur des diaryléthènes est leur très grande photorésistance ; certains d'entre eux pouvant supporter jusqu'à  $10^4$  cycles fermeture/ouverture sans altération de leurs propriétés optiques (étude réalisée par suivi UV-Visible en solution)<sup>25</sup>. En revanche, un phénomène de photodégradation a pu être mis en évidence par Irie *et al.* pour un dithiényléthène, lorsque les thiophènes ne sont pas substitués en position 4 et 4'. Le sous produit du réarrangement photo-induit a alors pu être isolé et identifié comme étant un isomère du composé initial. Kobatake *et al.* sont également parvenus à mettre en évidence une autre voie de dégradation des dithiényléthènes passant par la formation d'un phényle en lieu et place du cyclohexadiène obtenu par photocyclisation, par ouverture d'un des thiophènes de la structure.<sup>48</sup>

#### C. Aspects photophysiques

Des études sur les dynamiques de cyclisation et de cycloréversion des dithiényléthènes ont été menées aussi bien par des calculs théoriques que par des expériences en photolyse par laser pulsé femto et picoseconde. De ces recherches, il ressort que l'excitation de la forme ouverte vers un état singulet  $S_1$  par absorption d'un photon et la relaxation de la molécule vers un état de transition dans le quel le photochrome est très déformé se déroulent dans des temps extrêmement court (échelle subpicoseconde jusqu'à 1 ou 2 ps)<sup>49,50,51</sup>. Depuis cet état transitoire, le système évolue de façon spontanée vers la fermeture de cycle par formation de la liaison C-C. Ce processus

est également très rapide (d'environ 10 ps voire moins) puisqu'il n'existe pas de barrière d'activation à la réaction de cyclisation.

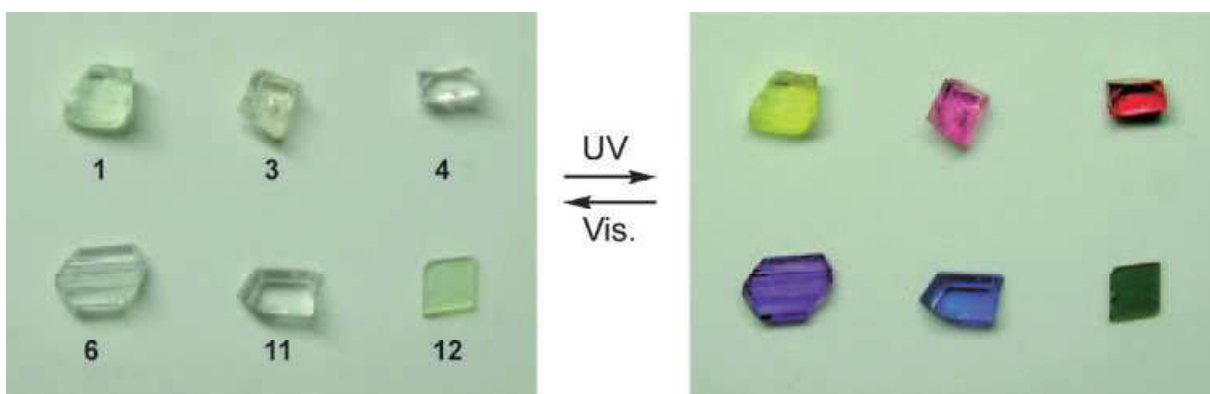
La réaction de cycloréversion bien que plus lente que la cyclisation reste dans des domaines de temps très court puisqu'il reste aux alentours de la dizaine (voire la centaine) de picosecondes<sup>51,52</sup>.

## D. Photochromisme à l'état cristallin

Conserver les propriétés photochromes à l'état solide est primordial pour mettre en application ces composés dans divers dispositifs. De plus, à l'état cristallin, les photochromes présentent le gros avantage d'avoir une plus grande efficacité de coloration ainsi qu'une plus grande durée de vie de la forme fermée colorée, du fait de la contrainte structurale qui augmente la barrière énergétique de la réaction retour. Cette propriété a notamment déjà permis la réalisation de systèmes de stockage multimode et montre également la possibilité d'accéder à des dispositifs de mémoire 3D par absorption à deux photons ; ce qui permettrait d'accroître de façon importante la quantité d'information.<sup>23,53,54</sup> De plus, les changements structuraux photoinduits par la cyclisation ont pu mettre en évidence divers phénomènes mécaniques réversibles comme l'apparition de marches nanométriques à la surface d'un cristal<sup>55</sup>.

De l'étude de diaryléthènes photochromes à l'état cristallin<sup>56</sup> (figure I-11), deux critères, quant aux conditions requises pour observer ce phénomène, se dégagent :

- Les molécules doivent cristalliser en conformation anti-parallèle. Autrement dit, les substituants des carbones photo-actifs doivent être en *trans* l'un par rapport à l'autre.
- La distance entre les deux carbones réactifs doit être nécessairement inférieure à 4,2 Å pour que le recouvrement orbitalaire p soit suffisant pour conduire à la formation de la liaison simple carbone-carbone.<sup>57</sup>



**Figure I-11** : Photographie de monocristaux de dithiényléthènes et dibenzothiényléthènes (11) avant (gauche) et après irradiation (issue de la référence 49).

La distance entre les carbones réactifs apparaît comme étant un critère déterminant du photochromisme à l'état cristallin contrairement aux effets électroniques ou stériques au niveau de ces carbones qui ne semblent pas entrer en compte<sup>58</sup>.

Notons toutefois que ces quelques paramètres ne peuvent justifier à eux seuls, l'existence de ce phénomène ; l'organisation des molécules dans la maille ainsi que les diverses interactions envisageables entre elles (liaisons hydrogènes,  $\pi$ -stacking,...) pouvant suffire à inhiber le photochromisme<sup>43</sup>.

### III. Utilisation du photochromisme pour la synthèse de systèmes commutables

L'élaboration de systèmes combinant plusieurs propriétés attire tout particulièrement l'attention des chercheurs pour le développement de nouvelles technologies. En effet, l'association dans un même édifice moléculaire de propriétés interdépendantes devrait permettre d'en moduler une en agissant de façon contrôlée sur l'autre, créant ainsi des molécules intelligentes.

Pour la mise en place de tels systèmes, l'utilisation de la lumière, *via* le photochromisme, comme vecteur de cette modulation s'est révélée déterminante<sup>59</sup>. En effet, la bonne connaissance des modifications induites par la lumière sur les systèmes envisagés, couplée à la maîtrise précise de ce paramètre, permet de contrôler et de prévoir l'influence de la photo-isomérisation sur les propriétés du système.

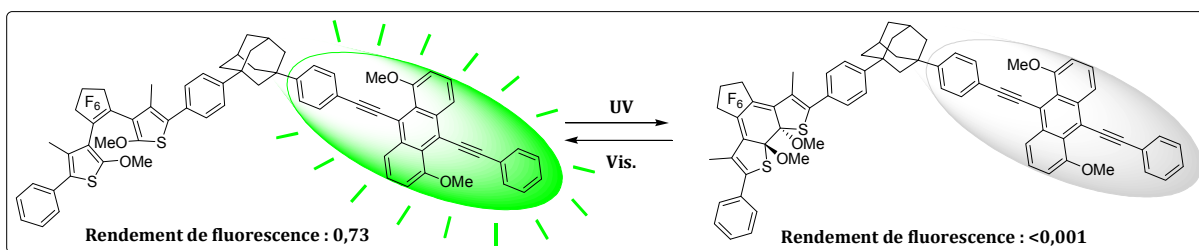
Les différents composés déjà synthétisés se trouvent aussi bien sous la forme de molécules purement organiques que de complexes métalliques. Dès lors, la diversité structurale et fonctionnelle des différents systèmes mis au point a rendu possible la modulation d'un large panel de propriétés (magnétiques, mécaniques, optiques,...) que nous allons développer dans cette partie au travers d'exemples notables impliquant des diaryléthènes.

## A. Propriétés optiques

Il existe bon nombre de composés associant propriétés optiques et photochromisme. L'avantage de la plupart de ces systèmes, dont nous allons présenter un florilège ci-après, est qu'ils permettent la lecture non-destructive de l'état (forme ouverte ou fermée) de la molécule ; paramètre très important pour les dispositifs de mémoire optique. L'accent sera notamment mis ici sur la modulation de la fluorescence et de la chiralité.

### 1. Modulation de la fluorescence

Depuis ces dernières années, le domaine du photochromisme connaît un engouement grandissant pour les systèmes associant photochromisme et fluorescence<sup>60,61,62</sup>. Cet enthousiasme est né de la possibilité de lire des données sans les détruire en mesurant la variation d'intensité de la fluorescence. De plus, la fluorescence étant connue pour avoir un seuil de détection extrêmement bas (jusqu'à la molécule unique)<sup>63,64,65</sup>, son utilisation dans un système photocommutable permettrait d'accéder au dispositif ultime de stockage de l'information ; à savoir, un système stockant un bit d'information sur un nm<sup>3</sup> (volume moyen occupé par une molécule). La potentialité d'un tel phénomène a ainsi été mise en évidence par Irie *et al.* en 2002, avec une molécule composé d'un photochrome, de type diaryléthène, lié à une sonde fluorescente, dérivée d'anthracène, de façon covalente (figure I-12), incorporé dans un film polymère.<sup>2,66</sup>



**Figure I-12** : équilibre photo-induit du diaryléthène employé pour la modulation de la fluorescence<sup>59</sup>

Le greffage de sonde fluorescente connue pour améliorer la luminescence des composés est apparu comme une nécessité dans les systèmes organiques, la grande majorité des photochromes synthétisés et étudiés présentant de faibles rendements quantique de fluorescence du fait de l'existence de plusieurs voies de relaxation compétitives avec la voie radiative. Comme explicité sur la figure I-12, et ce de façon général pour les diaryléthènes, les composés alors obtenus fluorescent dans leur forme ouverte et voient cette luminescence « quenchée » par effet FRET (Förster Resonant Energy Transfert) dans leur forme fermée du fait du recouvrement du spectre d'émission du fluorophore par le spectre d'absorption du diaryléthène. L'étude menée par l'équipe de Irie, a permis de montrer, en procédant à des cycles d'irradiation UV-visible, la réversibilité du processus de variation de la fluorescence par microscopie confocale.

La modulation de la fluorescence peut également s'opérer *via* des systèmes inorganiques incorporant des métaux luminescents. L'insertion de porphyrines ou de métaux lourds tels le tungstène ou le rhénium sur des systèmes diaryléthènes ont permis l'observation de tels phénomènes.<sup>61,67,68</sup> Récemment, l'équipe de Kawai a rapporté dans la littérature le premier cas de complexe de lanthanides fluorescent à ligands photochromes.<sup>69</sup> La réversibilité de ce processus de modulation de la luminescence a ainsi été montrée pour un complexe d'Europium III portant deux ligands terarylènes photochromes.

De la même manière, L'équipe de Yi<sup>70</sup> a montré la photomodulation de la luminescence de film polymère de type PMMA incorporant un système hybride diaryléthènes/nanoparticules de lanthanides. La photocyclisation des diaryléthènes entraîne alors l'extinction de la fluorescence par transfert d'énergie, la bande d'absorption du photoproduit recouvrant celle d'émission des nanocristaux. De plus, la faible sensibilité photochrome à la longueur d'onde de mesure de la fluorescence ( $DO <$



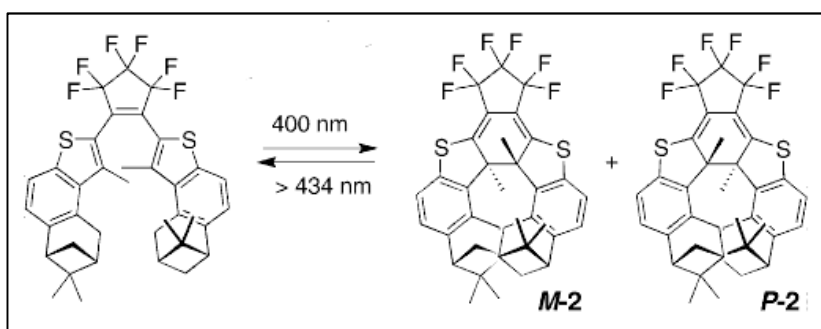
0,1) permet sa lecture de façon non-destructive, faisant de ce composé un bon candidat pour l'élaboration de matériaux de stockage optique de l'information.

## 2. Modulation de la chiralité

Toujours dans une optique de lecture non-destructive des systèmes, la photomodulation de la chiralité apparaît également comme une solution de choix puisque la modification peut être simplement détectée par enregistrement de spectre de dichroïsme circulaire. En effet, la photocyclisation de diaryléthènes entraîne un changement de l'hybridation des carbones réactifs de  $sp^2$  à  $sp^3$ . Cette modification induit alors la formation de deux centres stéréogènes par voie photochimique et donc de deux isomères, sous la forme d'énantiomères en l'absence de copule chirale. Ainsi, plusieurs groupes de recherche s'investissent pour trouver des moyens efficaces de contrôle de la stéréochimie des carbones  $sp^3$  photogénérés non seulement pour la portée scientifique mais aussi pour la multitude d'application qui peut en découler (biologique, cristaux liquides, systèmes supramoléculaires,...).<sup>71,72</sup>

### a) *Systèmes chiraux diastéréoisomériques*

Dans la littérature sont identifiés trois types de commutateurs chiraux : les énantiomériques, les diastéréoisomériques et enfin ceux d'organisation supramoléculaire.<sup>73,74</sup> La formation diastéréosélective d'hélicènes à partir de diaryléthènes apparaît alors comme une alternative prometteuse pour les applications de stockage de l'information.<sup>75,76</sup> En effet, la modification du pouvoir rotatoire pourrait alors être utilisée comme méthode de lecture de dispositifs de mémoire « tout-optique » dans lesquels la commutation s'opèrerait uniquement par irradiation dans l'UV ou le visible. Ainsi, Les travaux de Branda *et al.* dans ce domaine ont notamment abouti à l'obtention de systèmes à cyclisation diastéréosélective par la formation de 7-thiahélicènes (figure I-13).<sup>76</sup>



**Figure I-13** : Exemple de photo-cyclisation diastéréosélective (extrait de la référence 76).

La gêne stérique occasionnée aux extrémités de la molécule par les bras thiényles force la forme ouverte à exister sous la forme de deux atropisomères s'interconvertissant rapidement. Lors de la cyclisation, il a été montré par dichroïsme circulaire que l'encombrement induit au niveau des cycles pontés terminaux impose au système la formation exclusive de l'isomère **M-2**.

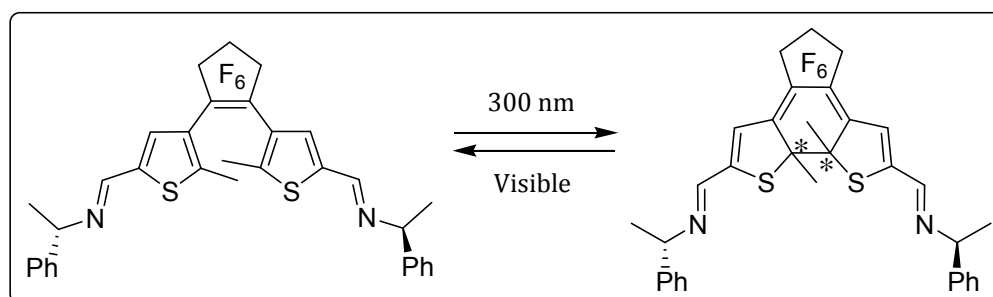
Un autre procédé, permettant d'accéder à une diastéréosélectivité totale de la réaction de cyclisation, a été reporté très récemment dans la littérature par l'équipe de Yokoyama.<sup>77</sup> La méthode employée ici joue sur la chiralité faciale d'un dithiénylperfluorocyclopentène générée par l'ajout d'un pont TriEthylèneGlycol sur un des hétéroaryles. La stéréosélectivité s'opère alors dès la forme ouverte dans la mesure où la molécule ne peut se cycliser qu'à partir d'une seule des deux conformations anti-parallèles, induisant ainsi la formation d'un seul diastéréoisomère.

### ***b) Changements de phase photoinduits dans des cristaux liquides***

Le contrôle optique des propriétés des cristaux liquides et notamment le changement de l'alignement des monomères ou de la phase cristal liquide a déjà fait l'objet de nombreuses recherches.<sup>78</sup> La modification de leur propriété est alors assurée par le photochrome inséré soit par dopage du cristal<sup>79</sup> soit directement dans la chaîne de façon covalente<sup>80</sup>. Nombre de ces dispositifs, renfermant initialement des azobenzènes<sup>74,81</sup> ou des naphthopyranes ne permettait pas de rendre compte de l'influence du photochromisme sur les propriétés de la phase mésogène considérée. L'introduction de la chiralité dans des systèmes par le biais des dérivés fulgides ou

stilbéniques chiraux a permis de maîtriser le modulation de la structure du cristal entre la phase nématique et la phase cholestérique chirale.

Les diaryléthènes, dont les performances en matière de modulation de chiralité ont été montrées dans le point précédent, ont tout naturellement joué un rôle déterminant dans ce domaine. Ainsi, le composé présenté à la figure I-14, et ses dérivés, sont énantiomériquement purs dans leur forme ouverte et conduisent à l'obtention de deux diastéréoisomères par cyclisation.<sup>82</sup>



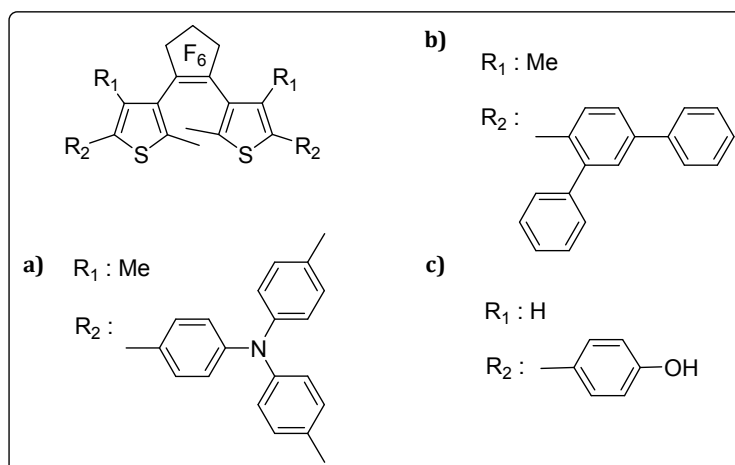
**Figure I-14 :** Photochrome utilisé pour le changement de phase photoinduit de cristaux liquides

Ainsi, des cristaux liquides en phase nématique forment une phase cholestérique par dopage avec ce photochrome. Cette phase cholestérique passe en phase nématique sous l'action d'une irradiation UV et revient à l'état initial par irradiation dans le visible.

### 3. Modulation de l'indice de réfraction

La notion d'indice de réfraction d'un milieu est reliée de façon directe à sa permittivité par tous les mécanismes de polarisation électronique qui existent au sein du matériau. La modification de la structure électronique par photocyclisation d'une molécule photochrome va donc avoir pour conséquence une différence de polarisabilité entre les deux formes du composé et donc une variation de l'indice de réfraction en fonction de l'irradiation.

La grande majorité d'exemples reportés dans la littérature utilisent des diaryléthènes. Ceux-ci sont principalement organisés sous trois formes : soit en phase amorphe<sup>83,84</sup>, du fait de la substitution par des groupements encombrants, soit en films élaborés par procédé sol-gel<sup>85</sup> (figure I-15), soit dans des polymères<sup>86,87</sup>.



**Figure I-15** : Schéma des diaryléthènes utilisés pour la modulation d'indice de réfraction  
a) référence 83, b) référence 84, c) référence 86.

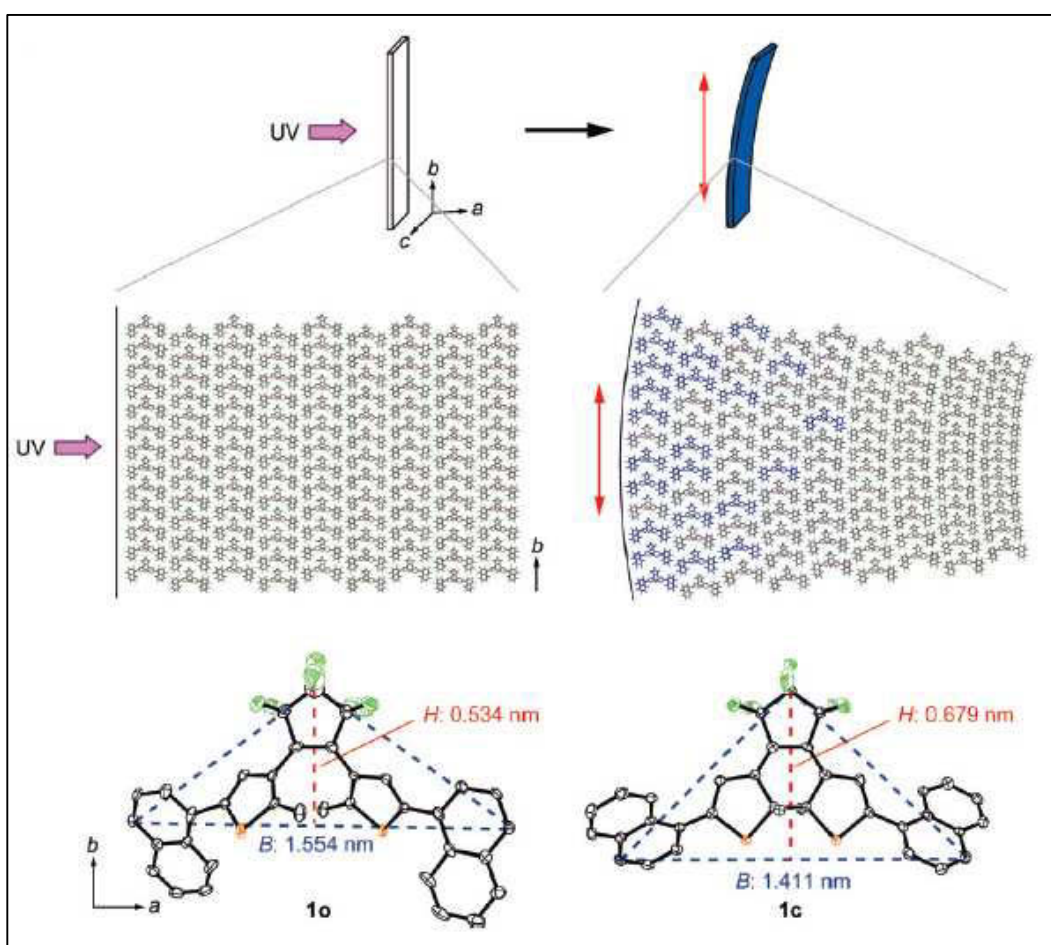
Dans cet exemple, le matériau étudié présente l'avantage de conserver d'importantes variations d'indice de réfraction sur une large gamme de longueurs d'onde, et notamment pour celles employées dans les applications en télécommunication (1300 nm, 1550nm). Ces composés peuvent donc potentiellement entrer en compte dans la fabrication de composants pour l'optique guidée à partir d'un seul matériau, irradié judicieusement ou incorporant plusieurs photochromes.

## B. Propriétés mécaniques

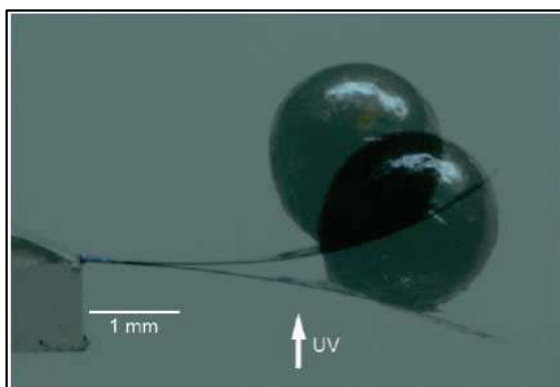
Le changement de structure inhérent à la photo-isomérisation des molécules photochromes va se manifester de façons différentes selon la nature des composés envisagés. Aussi, à l'échelle moléculaire, passera-t-on d'une forme allongée à une forme plus courte dans le cas des stilbènes et azobenzènes, ou d'un système volumineux tétraédrique à un système plus plan pour les composés de type « spiro » ou encore d'une molécule étendue à une molécule plus contractée après cyclisation dans le cas des diaryléthènes. Ces modifications photo-induites vont alors permettre la réalisation de systèmes convertissant l'énergie lumineuse en énergie mécanique.<sup>88</sup>

Le conditionnement de ces composés photochromes, sous forme de phase cristalline ou par incorporation dans des matrices polymères, confère au matériau ces propriétés de photostructuration induisant ainsi un changement de géométrie à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'équipe d'Irie a très récemment préparé un cocrystal renfermant

un dithienyléthène comme unité photochrome et un perfluoronaphtalène (FN).<sup>89</sup> Les cristaux obtenus, long de 1 à 5 mm, présentent un phénomène de courbure par irradiation dans l'UV, réversible à la lumière visible, reproductible plus de 250 fois (Figure I-16). Le changement structural au niveau moléculaire a pu être transformé en mouvement à l'échelle macroscopique et même fournir un travail mécanique (Figure I-17), montrant alors la possibilité d'employer de tels matériaux pour l'élaboration de machines moléculaires. De plus, la tension maximale générée par irradiation UV estimée à 44 MPa, soit 100 fois supérieur aux muscles ( $\sim 0,3$  MPa), permet d'envisager l'utilisation de ce type de matériau dans des applications dans le domaine médical, par exemple pour l'élaboration de muscles artificiels.



**Figure I-16 :** (haut) Illustration schématique de la courbure photoinduite (les molécules bleues sont forme fermée photogénérées dans le cristal), (bas) Représentation ORTEP de la forme ouverte dans le cocrystal (gauche) et de la forme fermée recristallisée indépendamment.  $H$  est la hauteur de la forme triangulaire considérée (pointillés bleus) et  $B$  la longueur de sa base.



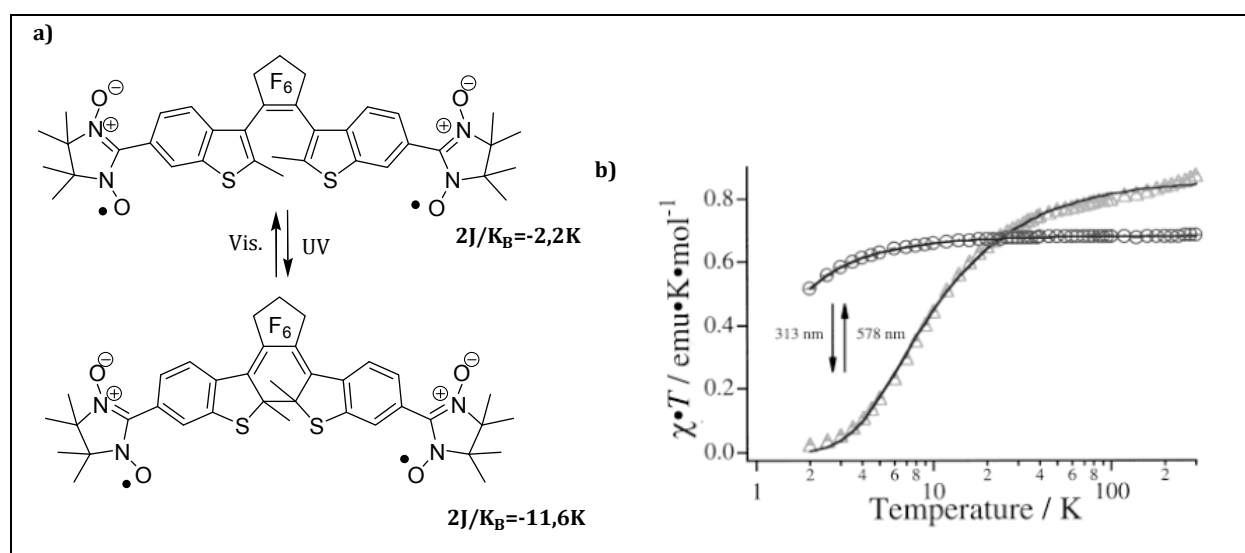
**Figure I-17 :** Superposition de deux photographies d'un cocristal moléculaire de dithiénylène-FN portant une bille de plomb de 2 mm de diamètre avant et après irradiation dans l'UV (365 nm).

### C. Propriétés magnétiques

Les avancées dans le domaine du magnétisme moléculaire ont permis sa meilleure compréhension, et par conséquent un meilleur contrôle des propriétés des objets magnétiques.<sup>90</sup> L'objectif actuel de la recherche en la matière est de parvenir à créer des systèmes modulant ces propriétés magnétiques par la lumière. Parmi les diverses stratégies optées par les chercheurs, l'association du photochromisme et du magnétisme apparaît comme la solution la plus prometteuse ; les composés déjà synthétisés ayant, de plus, permis de mettre en évidence de nouveaux phénomènes photomagnétiques. La modulation des propriétés magnétiques peut s'effectuer principalement de deux façons : soit par une transition de spin photoinduite d'un centre métallique unique, en particulier par effet LD-LISC (Ligand Driven Light Induced Spin Crossover)<sup>91</sup>, soit en modulant le couplage magnétique entre deux centres paramagnétiques (organiques ou complexes dinucléaires).

La modulation de couplage entre deux centres paramagnétiques, qu'il s'agisse de radicaux organiques ou de centres métalliques<sup>92</sup>, est très dépendante de la nature du ligand pontant et de leur orientation respective l'un par rapport à l'autre. Ainsi, les premières molécules réalisant un couplage magnétique entre deux radicaux organiques ( $S=1/2$ ) développées par Iwamura *et al.* étaient pontées de façon covalente par un azobenzène.<sup>93</sup> Cela étant, face au manque de compréhension du processus de commutation magnétique de ces systèmes, l'équipe d'Irie a opté pour un pontage employant les diaryléthènes et particulièrement les benzothiényléthènes.<sup>94</sup> Le composé synthétisé a révélé un accroissement de la constante de couplage antiferromagnétique

consécutif à la fermeture de cycle. En effet, les spins des radicaux, quasi-indépendants pour la forme ouverte, se retrouvent plus fortement couplés suite à l'électrocyclisation photo-induite (Figure I-18). Conjointement, à ce phénomène, l'introduction de radicaux dans la structure du diaryléthène a permis de maximiser le taux de photoconversion malgré une diminution des rendements quantiques.



**Figure I-18 :** Photocyclisation du radical (a) et variation du produit  $\chi_M T$  en fonction de  $T$  (b) avant (cercles évidés) et après irradiation à 313 nm (triangles), d'après la référence 94.

Avec ce genre de systèmes, facilement modulable, il a été possible de jouer sur les propriétés photochimiques tout en optimisant le couplage antiferromagnétique (jusqu'à un facteur 150 entre forme ouverte et fermée) en allongeant la taille du bras espaceur entre l'hétéroaryle et le radical.<sup>95,96,97</sup>

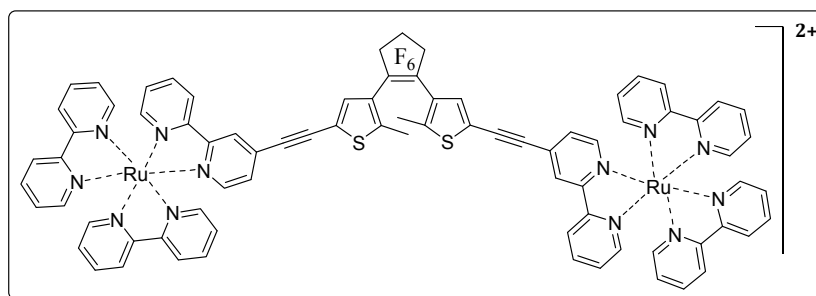
Depuis quelques années, de nouveaux systèmes photomagnétiques, composés de clusters métalliques liés à un ou plusieurs ligands photochromes, voient le jour.<sup>98,99</sup> L'intérêt porté à ces composés est lié à leur comportement magnétique très spécifique caractérisé par des temps de relaxation de magnétisation lent et un effet tunnel de la magnétisation. De tels systèmes pourraient alors trouver leurs applications dans les dispositifs de mémoires et les ordinateurs quantiques.<sup>100</sup> Ce n'est que très récemment que l'équipe de Miyasaka a introduit les diaryléthènes dans ces systèmes tout d'abord sous la forme de complexes de coordination en chaîne<sup>101</sup>, puis, dernièrement, en réseau de type échelle<sup>102</sup>.

La réalisation d'aimants moléculaires photomodulables par insertion de composés photochromes dans des réseaux magnétiques bidimensionnels de type oxalates ou dans des phases lamellaires magnétiques  $MnPS_3$  constitue également un axe de recherche dans le domaine du photomagnétisme.<sup>21,103,104</sup>

## D. Propriétés photo-électrochimiques

Les modifications au niveau des spectres d'absorption des deux isomères d'un composé photochrome sont la conséquence d'une réorganisation électronique de la molécule par voie photoinduite. L'utilisation du photochromisme pour la modulation réversible de propriétés électrochimiques par la lumière semble alors des plus prometteuses pour le développement de dispositifs en électronique moléculaire. La propriété la plus intéressante à moduler est ici le transfert d'électrons entre un donneur et un accepteur, soit par voie photochimique, soit par voie oxydo-reductive, notamment en formant des systèmes d'intervalence aussi bien à partir de composés purement organiques que de complexes métalliques de diaryléthènes.<sup>105,106</sup>

Ainsi, l'équipe de Fraysse est parvenu à générer un couplage électronique métal-métal au sein d'un dimère de ruthénium (III-II) par la photocyclisation du diaryléthène pontant (Figure I-19).<sup>107</sup> Alors nul pour la forme ouverte, dans un état localisé, la fermeture de cycle crée un couplage électronique de 0,025 eV entre les deux ruthénium.

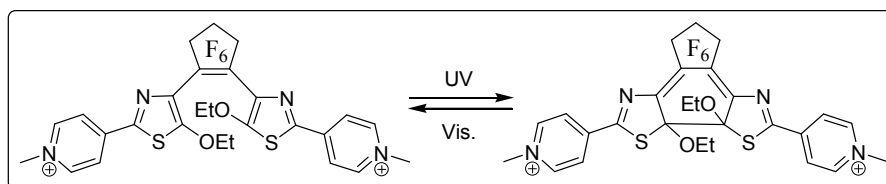


**Figure I-19** : Dimère de ruthénium (II-II) ponté par un diaryléthène pour la modulation du couplage électronique entre les deux centres (lorsque le composé est à l'état II-III).

Le premier exemple de réaction de fermeture de cycle réductrice avait été observé pour un dithiényléthène dicationique. C'est en se basant sur cet exemple que, très récemment, Léaustic *et al.* ont synthétisé un système organique réducteur photocommutable (Figure I-20).<sup>108</sup> Celui-ci, constitué de deux groupements terminaux



électroattracteurs pyridinium reliés par un dithiazolyléthène, a montré, par voie photochimique, une forte modulation du potentiel redox, conjointement à celle des propriétés photochromes.



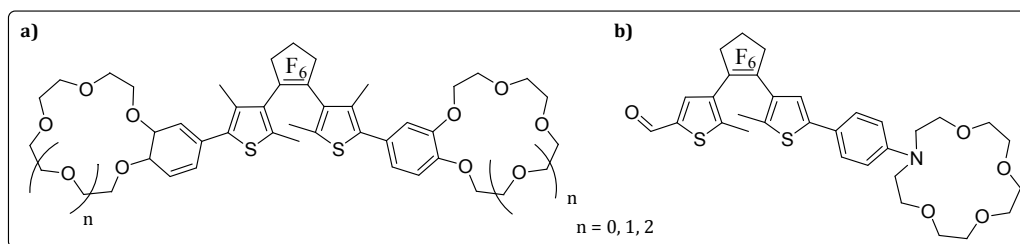
**Figure I-20** : Dithiazolyléthène utilisé pour la commutation par voie photochimique et électrochimique

En effet, une variation de potentiel d'environ 1V a été mesurée entre la forme ouverte et la forme fermée. La très importante modulation du potentiel redox mesurée entre les deux photoisomères, à laquelle vient s'ajouter le caractère fortement électro-attracteur de la forme fermée, fait de ce composé un très bon candidat en tant qu'accepteur d'électrons photocommutable efficace.

## E. Interactions « hôte-invité »

Les systèmes de type « hôte-invité » peuvent avoir des applications dans le domaine de la biologie. En effet, de telles interactions photomodulables sont utiles pour le transport de molécules d'intérêt biologique (molécules thérapeutiques, ions essentiels,...) dans la zone d'action voulue et le relargage de manière photocontrôlée. La plupart des systèmes conçus jusqu'à présent sont constitués d'une unité photochrome, jouant le rôle d'antenne, associée à une unité de reconnaissance choisie pour ses propriétés de complexation sélective, tels que les éther-couronnes.<sup>109,110,111</sup>

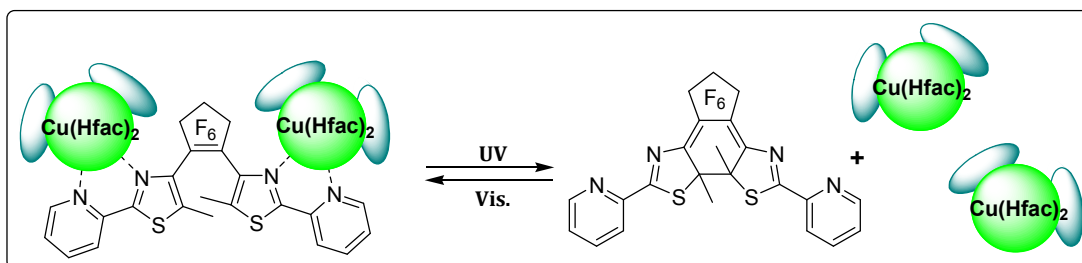
Dans ce domaine, les diaryléthènes ont pu être utilisés de différentes façons. Ainsi, en premier lieu, Irie *et al.* ont mis en évidence l'utilisation de la molécule (a) (Figure I-21) comme « pince » moléculaire. En effet, dans sa forme ouverte, les deux bras chélates de manière coopérative un cation alcalin par le biais des deux éther-couronnes terminaux. La rigidité occasionnée par la fermeture de cycle empêche alors les deux bras de se replier, libérant par conséquent le métal. La taille de l'ion complexé est directement proportionnelle à celle de l'éther-couronne.



**Figure I-21 :** Exemples de composés pour la reconnaissance moléculaire photocommutable associant un éther couronne et une unité photochrome. a) référence 110, b) référence 111.

Pour le composé (b) de la figure I-21, préparé par l'équipe de Lapouyade, le relargage d'un ion  $\text{Ca}^{2+}$  est observé après irradiation lumineuse dans l'acétonitrile. Ce phénomène est ici lié à une forte diminution de la constante de complexation de la forme fermée (trois ordres de grandeurs plus faible que la forme ouverte).

Enfin, plus récemment, l'équipe de Yu est parvenu à mettre au point un système permettant le relargage et la captation réversible d'unités  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2$  en solution. Le système synthétisé est composé de deux unités  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2$  pontées par un dithiazolyléthène complexant les cuivres par les azotes de ses bras 2-pyridinylthiazole (Figure I-22).<sup>112</sup>



**Figure I-22 :** Dithiazolyléthène employé pour la captation et le relargage de cuivre en solution.

## F. Conclusion

Le développement de nouveaux systèmes dans le domaine de la commutation à l'échelle moléculaire est actuellement en plein essor. Dans ce domaine, le photochromisme se dégage comme pouvant jouer un rôle important dans la conception de futures applications. L'élaboration d'édifices moléculaires renfermant une unité photochrome bistable optiquement a déjà permis de nombreuses réalisations fructueuses dans la synthèse de nouveaux matériaux, notamment en optoélectronique et

dans le stockage de l'information. La création du dispositif de mémoire optique ultime, offrant une densité de stockage maximum reste, à l'heure actuelle, un des enjeux majeurs de la recherche dans ce domaine. Le challenge auquel les chercheurs doivent alors faire face est le développement de systèmes optiques à lecture non destructive. Une grande variété de solutions a déjà été envisagée par les différentes équipes mobilisées sur ce sujet, telles que le blocage du système dans un état (puis re-libération du système), la lecture par mesure de la variation de luminescence, du pouvoir rotatoire ou encore de l'indice de réfraction.

#### IV. Objectif du travail

L'objectif principal de ce travail a consisté en l'élaboration d'une nouvelle famille de photochromes dont la structure des molécules cibles envisagées offre un ou plusieurs sites chélatants. Outre l'étude des propriétés photochromes propres à ces nouveaux diaryléthènes, on s'attend, par insertion de métaux au squelette organique de la molécule, à une altération du photochromisme conjointement à une photomodulation des propriétés du métal par interactions réciproques métal/ligand photochrome.<sup>113</sup>

Les composés synthétisés pour la réalisation de ces systèmes sont principalement des dérivés de terthiazoles, choisis pour le caractère chélatant de leurs atomes d'azotes déjà reporté dans la littérature.<sup>69,112</sup> Le premier aspect majeur de ce travail repose donc sur l'élaboration d'une nouvelle famille de diaryléthènes, dérivés de terarylènes, et plus particulièrement de terthiazoles, présentant un aryle supplémentaire en lieu et place d'un des méthyles des bras. La finalité est ici de rationaliser leur comportement photochrome propre par l'étude d'un large échantillonnage de composés symétriques avant de procéder à l'étude plus délicate de composés dissymétriques.

Les différentes cavités complexantes proposées par nos composés vont nous permettre d'élaborer de nouveaux systèmes de coordination photochromes. En plus de l'influence de la proximité d'un métal sur le photochromisme, la modulation photoinduite du système va entraîner une modification des propriétés physico-chimiques liées à la présence d'un ou plusieurs centres métalliques. Ainsi, la réalisation de complexes de cuivre (II) mono ou dinucléaire devrait conduire à la modification d'un

éventuel couplage magnétique entre les centres métalliques du fait des changements dans la structure du pont photochrome aussi bien d'un point de vue géométrique qu'électronique. De plus, Les résultats déjà obtenus sur des dithiazolyléthènes, en matière de complexation et de relargage de cuivre au niveau de groupements pyridinylthiazoles,<sup>112</sup> nous laissent supposer que ces phénomènes pourraient être observés en utilisant ces nouvelles molécules.

## – Références bibliographiques –

- [1] (a) Garnier F., *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 209. (b) Kraft A., Grimsdale A.C., Holmes A.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 402. (c) Roncali J., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173.
- [2] Irie M., Fukaminato T., Sasaki T., Tamai N., Kawai T., *Nature*, **2002**, 420, 759-760.
- [3] Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M. A., *Nature*, **1993**, 365, 141.
- [4] *Molecular Switches*, Feringa B. L. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [5] (a) Fritsche M., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1867**, 64, 1035. (b) Meer E. T., *Ann. Chem.*, **1876**, 181, 1.
- [6] Hirshberg Y., *Compt. Rend. Acad. Sci.*, **1950**, 231, 903.
- [7] *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, Crano J. C., Guglielmetti R. J. ed., Plenum Plebisher, New York, **1999**.
- [8] *Photochromism : Molecules and systems*, Dürr H., Bouas-Laurent H., Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [9] *Modern Molecular Photochemistry*, Turro N. J., The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, **1978**.
- [10] Delaire J. A., Nakatani K., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1817-1845.
- [11] (a) Rochon P., Batalla E., Natansohn A., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 66, 136. (b) Barrett C. J., Natansohn A. L., Rochon P., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 8836. (c) Nakano H., *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 2174-2176.
- [12] (a) Asahi T., Masuhara H., Nakatani K., Sliwa M., *Molecular Cryst. Liq. Cryst.*, **2005**, 431, 541-548. (b) Ruckebush C., Sliwa M., Réhault J., Naumov P., Huvenne J. P., Buntinx G., *Anal. Chem. Acta*, **2009**, 228-234. (c) Hadjoudis E., Yannakopoulou K., Chatziefthimiou S. D., Paulidou A., Mavridis I. M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2011**, 293-298.
- [13] (a) Berkovic, G., Krongauz, V., Weiss, V., *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1741-1753. (b) Coelho P. J., Carvalho L. M., Rodrigues S., Oliveira-Campos A. M. F., Dubest R., Aubard J., Samat A., Guglielmetti R., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 925-931. (c) Ortica F., Bougdid L., Moustrou C., Mazzucato U., Favaro G., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2008**, 287-293.
- [14] (a) Bénard S., Yu P., *Chem. Comm.*, **2001**, 13, 1411-1413. (b) Bénard S., Yu P., *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 48-50.
- [15] (a) Stobbe, H., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1905**, 38, 3673-3682; (b) Stobbe, H., *Liebigs Ann. Chem.* **1911**, 380, 1-129
- [16] Yokoyama Y., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1717-1739.
- [17] (a) Heller H. G., Oliver S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1981**, 197-201. (b) Darcy P. J., Heller H. G., Strydom P. J., Whittall J., *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. I*, **1981**, 202-205.
- [18] Matsui F., Taniguchi H., Yokoyama Y., Sugiyama K., Kurita K., *Chem. Lett.*, **1994**, 1869-1872.

- [19] (a) Sudesh Kumar G., Neckers D. C., *Chem. Rev.*, **1989**, *89*, 1915-1925. (b) Wigglesworth T. J., Myles A. J., Branda N. R., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 1233-1238. (c) Ryo S., Ishibashi Y., Murakami M., *J. Phys. Org. Chem.*, **2007**, *20*, 953-959. (d) Gushiken T., Saito M., Ubukata T., Yokoyama Y., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 162-171.
- [20] (a) Léaustic A., Dupont A., Yu P., Clément R., *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 1297-1301. (b) Lafuma A., Chodorowski-Kimmes S., Quinn F. X., Sanchez C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 331-338. (c) Spagnoli S., Block D., Botzung-Appert E., Colombier I., Baldeck P. L., Ibanez A., Corval A., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 8587-8591. (d) Ide T., Ozama Y., Matsui K., *J. Non-Cryst. Sol.*, **2011**, *357*, 100-104.
- [21] (a) Bénard S., Yu P., Coradin T., Rivière E., Nakatani K., Clément R., *Adv. Mater.*, **1997**, *92*, 981-984. (b) Bénard S., Yu P., Audière J.-P., Rivière E., Clément R., Guilhem J., Tchertanov L., Nakatani K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9444-9454. (c) Bénard S., Léaustic A., Rivière E., Yu P., Clément R., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3709-3716.
- [22] Ikeda T., Kanazawa A., "Liquid crystal photonics : Opto-chemical effects in photoresponsive liquid crystals" in *Molecular Switches*, Feringa B. L., *op. cit.* 4.
- [23] Kawata S., Kawata Y., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1777-1788.
- [24] Irie M., Mohri M., *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 803.
- [25] Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1685.
- [26] Corredor C. C., Belfield K. D., Bondar M. V., Przhonska O. V., Hernandez E. F., Kachkovsky O. D., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **2006**, *184*, 177-183.
- [27] (a) Kawai T., Iseda T., Irie M., *Chem. Commun.*, **2004**, 72-73. (b) Nakashima T., Atsumi K., Kawai S., Nakagawa T., Hasegawa Y., Kawai T., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3212-3218.
- [28] (a) Woodward R. B., Hoffmann R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 395-397. (b) *Orbitales frontiers*, Trong Ahn N., CNRS Éditions, Paris, **1995**.
- [29] Nakamura S., Irie M., *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 6136-6138.
- [30] (a) Fukumoto S., Nakashima T., Kawai T., *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 5047-5053. (b) Fukumoto S., Nakagawa T., Kawai S., Nakashima T., Kawai T., *Dyes & Pigments*, **2011**, *89*, 297-304. (c) Meng X., Zhu W., Zhang Q., Feng Y., Tan W., Tian H., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 15636-15645. (d) Morinaka K., Ubukata T., Yokoyama Y., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3890-3893.
- [31] Walko M., Feringa B. L., *Chem. Commun.*, **2007**, 1745-1747.
- [32] (a) Zhu W., Meng X., Yang Y., Zhang Q., Xie Y., Tian H., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 899-906. (b) Zhu W., Yang Y., Métivier R., Zhang Q., Guillot R., Xie Y., Tian H., Nakatani K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 10986-10990.
- [33] Suzuki K., Ubukata T., Yokoyama Y., *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 765-767.
- [34] Traven V. F., Bochkov A. Y., Krayushkin M. M., Yarovenko V. N., Nabatov B. V., Dolotov S. M., Barachevsky V. A., Beletskaya I. P., *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 1319-1322.
- [35] (a) Ko C.-C., Kwok W.-M., Yam V. W.-W., Phillips D. L., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 5840-5848. (b) Ngan T.-W., Ko C.-C., Zhu N., Yam V. W.-W., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 1144-1152. (c) Duan G., Yam V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 12642-12649.
- [36] (a) Nakashima T., Goto M., Kawai S., Kawai T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14570-14575. (b) Duan G., Zhu N., Yam V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 13199-13209.

- [37] (a) Sud D., Wigglesworth T. J., Branda N. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8017-8019. (b) Lemieux V., Spantulescu M. D., Baldrige K. K., Branda N. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5034-5037.
- [38] Hanazawa, M., Sumiya, R., Horikawa, Y., Irie, M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1992**, 206.
- [39] *Heterocyclic chemistry*, Gilchrist T. L., John Wiley & Sons Inc., New York, **1985**.
- [40] Muszkat K. A., Sharafy S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, *93*, 4119.
- [41] Hohlneicher G., Müller M., Demmer M., Lex J., Penn J. H., Gan L.-X., Loesel P. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4483.
- [42] Frederick J. H., Fujiwara Y., Penn J. H., Yoshihara K. Petek H., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 2845.
- [43] Jeong Y.-C., Gao C., Lee I. S., Yang S. I., Ahn K.-H., *Tet. Lett.*, **2009**, *50*, 5288-5290.
- [44] Giraud M., Léaustic A., Charlot M.-F., Yu P., Césario M., Philouze C., Pansu R., Nakatani K., Ishow E., *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 439-446.
- [45] (a) Nakagawa H., Kawai S., Nakashima T., Kawai T., *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 1475-1478. (b) Kawai S., Nakashima T., Kutsunugi Y., Nakagawa H., Nakano H., Kawai T., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3606-3611.
- [46] Uchida K., Tsuchida E., Aoi Y., Nakamura S., Irie M., *Chem. Lett.*, **1999**, 63.
- [47] (a) Shibata K., Kobatake S., Irie M., *Chem. Lett.*, **2001**, *67*, 618-619 (b) Morimitsu K., Shibata K., Kobatake S., Irie M., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 4574-4578. (c) Takami S., Kawai T., Irie M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 3796-3800. (d) Giraud M., Léaustic A., Guillot R., Yu P., Lacroix P. G., Nakatani K., Pansu R., Maurel F., *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 4414-4425.
- [48] Kitagawa D., Kobatake S., *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 93-95.
- [49] Irie M., Lifka T., Uchida K., Kobatake S., Shindo Y., *Chem. Comm.*, **1999**, 747.
- [50] Hania P.R., Telesca R., Lucas L. N., Pugzlys A., Van Esch J., Feringa B. L., Snijders J. G., Duppen K., *J. Phys Chem. A*, **2002**, *106*, 8498-8507.
- [51] (a) Ern J., Bens A. T., Martin H.-D., Mukamel S., Schmid D., Tretiak S., Tsiper E., Kryschi C., *J. Lumin.*, **2000**, *87&89*, 742-744. (b) Ern J., Bens A. T., Martin H.-D., Kuldova K., Trommsdoff H. P., Kryschi C., *J. Phys Chem. A*, **2002**, *106*, 1654-1660.
- [52] (a) Miyasaka H., Arai S., Tabata A., Nobuto T., Mataga N., Irie M., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, *230*, 249. (b) Ern J., Bens A. T., Bock A., Martin H.-D., Kryschi C., *J. Lumin.*, **1998**, *76&77*, 90. (c) Ern J., Bens A. T., Martin H.-D., Mukamel S., Schmid D., Tretiak S., Tsiper E., Kryschi C., *Chem. Phys.*, **1999**, *246*, 115. (d) Ishibashi Y., Mukaida M., Falkenström M., Miyasaka H., Kobatake S., Irie M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 2640-2648.
- [53] (a) Morimoto M., Kobatake S., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11080-11087. (b) Morimoto M., Kobatake S., Irie M., *adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1027-1029.
- [54] (a) Corredor C. C., Huang Z.-L., Belfield K. D., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2910-2914. (b) Corredor C. C., Huang Z.-L., Belfield K. D., Morales A. R., Bondar M. V., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5165-5173.
- [55] Irie M., Kobatake S., Horichi M., *Science*, **2001**, *291*, 1769-1772.
- [56] (a) Irie M., *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **2010**, *86*, 472-483. (b) Ohara H., Morimoto M., Irie M., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2010**, *9*, 1079-1081. (c) Takami S., Kuroki L.,

- Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 7319-7326. (d) Morimoto M., Irie M., *Chem. Commun.*, **2005**, 3895-3905.
- [57] Kobatake S., Uchida K., Tsuchida E., Irie M., *Chem. Commun.*, **2002**, 2804-2805.
- [58] Morimitsu K., Kobatake S., Irie M., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 1155-1158.
- [59] Tian H., Yang S., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 85.
- [60] (a) Matsuda K., Irie M., *J. Photochem. Photobiol. C*, **2004**, *5*, 169-182. (b) Belfield K. D., Bondar M. V., Corredor C. C., Hernandez F. E., Przhonska O. V., Yao S., *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 2514-2519. (c) Fukaminato T., Irie M., *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2910-2914. (d) Bossi M., Belov V., Polyakova S., Hell W., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7462-7465. (e) Golovkova T. A., Kozlov D. V., Neckers D. C., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 5545-5549.
- [61] (a) Davis R., Tamaoki N., *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 626-631. (b) Moorthy J. N., Venkatakrishnan P., Sengupta S., Baidya M., *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 4891-4894. (c) Kinashi K., Ono Y., Naitoh Y., Otomo A., Ueda Y., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **2011**, *217*, 35-39.
- [62] (a) Fernandez-Acebes A., Lehn J.-M., *Chem. Eur. J.*, **1998**, *10*, 1519. (b) Fernandes-Acebes A., Lehn J.-M., *Adv. Mater.*, **1999**, *5*, 3285.
- [63] Rahav S., Mukamel S., *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, art. 244106.
- [64] Koberling F., Mews A., Philipp G., Kolb U., Potapova I., Burghard M., Basche T., *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *81*, 217-224.
- [65] Gensch T., Hofkens J., Heirmann K., Tsuda K., VerHeijen W., Vosch T., Christ T., Basche T., Müllen K., De Schryver F. C., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3752-3756. (b) Metivier R., Christ T., Kulzer F., Weil T., Müllen K., Basche T., *J. Lumin.*, **2004**, *110*, 217-224.
- [66] Fukaminato T., Sasaki T., Kawai T., Tamai T., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14843-14849.
- [67] Tian H., Chen B., Tu H., Müllen K., *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 918-923.
- [68] (a) Norsten T. B., Branda N. R., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 347-349. (b) Norsten T. B., Branda N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1784-1785. (c) Zhao H., Al-Atar U., Pace T. C. S., Bohne C., Branda N. R., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **2008**, *200*, 74-82.
- [69] Nakagawa T., Atsumi K., Nakashima T., Hasegawa Y., Kawai T., *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 372-373.
- [70] Zhou Z., Hu H., Yang H., Yi T., Huang K., Yu M., Li F., Huang C., *Chem. Commun.*, **2008**, 4786-4788.
- [71] (a) Feringa B. L., Van Delden R. A., Koumura N., Geertsema E. N., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1789-1816. (b) Walko M., Feringa B. L., *Chem. Commun.*, **2007**, 1745-1747.
- [72] Sud D., Norsten T. B., Branda N. R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 2019-2021.
- [73] (a) Yokoyama Y., Shiraishi H., Tani Y., Yokoyama Y., Yamaguchi Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 7194. (b) Yokoyama Y., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4389. (c) Yokoyama Y., *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1314-1319. (d) Takeshita M., Jin-Nouchi H., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 3994-3995.



- [74] « *Chiroptical Molecular Switches* », Feringa B. L., Van Delden R. A., ter Wiel M. K. J., in “*Molecular Switches*” Feringa B. L. Ed, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim.
- [75] Okuyama T., Tani Y., Miyake K., Yokoyama Y., *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 1634-1638.
- [76] Wigglesworth T. J., Sud D., Norsten T. B., Lekhi V. S., Branda N. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7272-7273.
- [77] Shiozawa T., Hossain M. K., Ubukata T., Yokoyama Y., *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4785-4787.
- [78] Ichimura K., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1847.
- [79] (a) Romani A., Chidichimo G., Formoso P., Manfredi S., Favaro G., Mazzucato U., *J. Phys Chem.*, **2002**, *106*, 9490-9495. (b) Van Delden R. A., Mecca T., Rosini C., Feringa B. L., *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 61-70. (c) Hrozhyk U. A., Serak S. V., Tabiryan N. V., Bunning T. J., *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 3244. (d) Kausar A., Nagao H., Ogata T., Nonaka T., Kurihara S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2144. (e) Tamaoki N., Kamei T., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2010**, *11*, 47-61.
- [80] Zebger I., Rutloh M., Hoffmann U., Stumpe J., Siesler H. W., Hvilsted S., *J. Phys Chem. A*, **2002**, *106*, 3454-3462.
- [81] (a) Ichimura K., *Supramolec. Sci.*, **1996**, *3*, 67. (b) Ikeda T., Tsutsumi O., *Science*, **1995**, *268*, 268.
- [82] (a) Denekamp C., Feringa B. L., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 1080. (b) Van Leeuwen T., Pijper T. C., Areephong J., Feringa B. L., Browne W. R., Katsonis N., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 3142-3146.
- [83] Fukudome M., Kamiyama K., Kawai T., Irie M., *Chem. Lett.*, **2001**, 70-71.
- [84] Kim M.-S., Maruyama H., Kawai T., Irie M., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4539-4543.
- [85] Biteau J., Chaput F., Lahlil K., Boilot J.-P., Tsvigoulis G. M., Lehn J.-M., Darracq B., Marois C., Levy Y., *Chem. Of Mater.*, **1998**, *10*, 1945-1950.
- [86] Kim E., Choi Y.-K., Lee M.-H., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4855-4860.
- [87] Adami N., Fazzi D., Bianco A., Bertarelli C., Castiglioni C., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2010**, 61-68.
- [88] (a) Irie M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2008**, *81*, 917-926. (b) Kobatake S., Takami S., Muto H., Ishikawa T., Irie M., *Nature*, **2007**, *446*, 778-781. (c) Yamada M., Kondo M., Mamiya J.-I., Yu Y., Kinoshita M., Barrett C. J., Ikeda T., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4986-4988.
- [89] Morimoto M., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 14172-14178.
- [90] (a) Decurtins S., Gütlich P., Kölher C. P., Spiering H., Hauser A., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, *105*, 1-4. (b) Decurtins S., Gütlich P., Hasselbach M. K., Hauser A., Spiering H., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2174-2178. (c) Sato O., Iyoda T., Fujishima A., Hashimoto K., *Science*, **1996**, *272*, 704-705.
- [91] (a) Roux C., Zarembovitch J., Gallois B., Granier T., Claude R., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2273-2279. (b) “*Spin Crossover In Transition Metal Compounds II*”, Boillot M.-L., Zarembovitch J., Sour A., in *Topics In Current Chemistry*, **2004**, *234*, 261-276. (c) Boillot M.-L., Pillet S., Tissot A., Rivière E., Claiser N., Lecomte C., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4729-4736.

- [92] (a) Takayama K., Matsuda K., Irie M., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5605-5609. (b) Kojima N., Okubo M., Shimizu H., Enomoto M., *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2665-2673. (c) Kopelman R. A., Paquette M. M., Frank N. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, *361*, 3670-3676.
- [93] Hamachi K., Matsuda K., Itoh T., Iwamura H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 2937.
- [94] (a) Matsuda K., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7195-7201. (b) Matsuda K., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8309-8310.
- [95] Matsuda K., Irie M., *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 3466-3473.
- [96] Matsuda K., Matsuo M., Irie M., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8799-8803.
- [97] (a) Matsuda K., Matsuo M., Mizoguti S., Higashiguchi K., Irie M., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11218-11225. (b) Yokojima S., Kobayashi T., Shinoda K., Matsuda K., Higashiguchi K., Nakamura S., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 5685-5692.
- [98] (a) Akitsu T., Nishijo J., *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **2007**, *315*, 95-100. (b) Akitsu T., Nishijo J., *J. of Magnetism and Magnetic Mater.*, **2008**, *320*, 1586-1590.
- [99] George S. M., Kim J., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **2009**, *30*, 1143-1146.
- [100] Miyasaka H., Yamashita M., *Dalton Trans.*, **2007**, 399.
- [101] Morimoto M., Miyasaka H., Yamashita M., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 9823-9835.
- [102] Shiga T., Miyasaka H., Yamashita M., Morimoto M., Irie M., *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 2275-2282.
- [103] (a) Nakatani K., Yu P., *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1411-1413. (b) Bénard S., Rivière E., Yu P., Nakatani K., Delouis J.-F., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 159-162.
- [104] (a) Léaustic A., Rivière E., Clément R., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4784-4789. (b) Léaustic A., Sour A., Rivière E., Clément R., *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/Chemistry*, **2001**, *4*, 91-95. (c) Zhang H., Yi T., Li F., Delahaye E., Yu P., Clément R., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, **2007**, *186*, 173-177.
- [105] (a) Gilat S. L., Kawai S. H., Lehn J.-M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1439. (b) Endtner J. M., Effenberg F., Hartschuh A., Port H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3037-3046. (c) Motoyama K., Koike T., Akita M., *Chem. Comm.*, **2008**, 5812-5814. (d) Tanaka Y., Ishisaka T., Inagaki A., Koike T., Lapinte C., Akita M., *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 4762-4776.
- [106] (a) Guirado G., Coudret C., Hliwa M., Launay J.-P., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17445-17459. (b) Xie N., Chen Y., *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1595-1598. (c) Xie N., Zeng D. X., Chen Y., *J. Electro. Chem.*, **2007**, *609*, 27-30. (d) He B., Wenger O. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17027-17036.
- [107] Fraysse S., Coudret C., Launay J.-P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1581-1590.
- [108] Léaustic A., Anxolabéhère-Mallart E., Maurel F., Midelton S., Guillot R., Métivier R., Nakatani K., Yu P., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 2246-2255.
- [109] (a) Shinkai S., Ogawa T., Nakajima T., Kusano Y., Manabe O., *Tetrahedron Lett.*, **1979**, *20*, 4569. (b) Shinkai S., Nakaji T., Kusano Y., Nishida Y., Ogawa T., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5860.

- [110] (a) Takeshita M., Irie M., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 613. (b) Nakashima N., Nakanishi T., Nakatani A., Deguchi Y., Murakami M., Sagara T., Irie M., *Chem. Lett.*, **1997**, 597.
- [111] Malval J.-P., Gosse I., Morand J.-P., Lapouyade R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 904-905.
- [112] Giraud M., Léaustic A., Guillot R., Yu P., Dorlet P., Métivier R., Nakatani K., *New J. Chem.*, **2009**, 33, 1380-1385.
- [113] (a) Qin B., Yao R., Zhao X., Tian H., *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 2187-2191. (b) Uchida K., Inagaki A., Akita M., *Organometallics*, **2007**, 26, 5030-5041. (c) Duan G., Yam V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 12642-12649. (d) Wong H.-L., Tao C.-H., Zhu N., Yam V. W.-W., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 471-481.

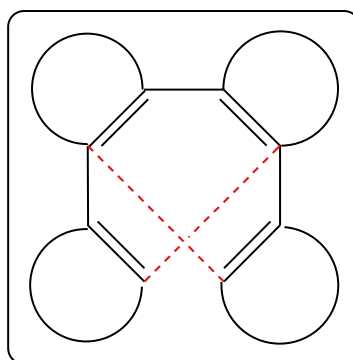
**- CHAPITRE 2 -**

De nouveaux diaryléthènes photochromes :  
les Tétrarylènes



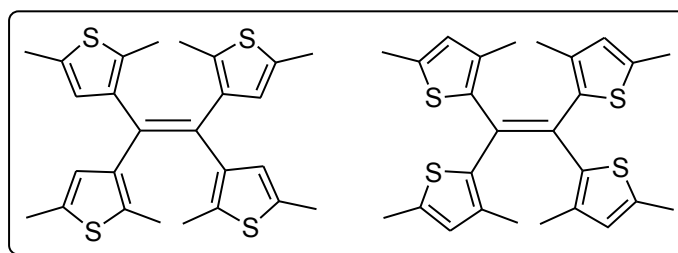
Ce deuxième chapitre est consacré à la synthèse et l'étude d'une nouvelle famille de diaryléthènes constitués de quatre hétérocycles que nous avons baptisés « tétrarylènes carrés » par analogie avec les « terarylènes triangulaires »<sup>1</sup> dont ils sont l'extension. Ces composés, constitués exclusivement d'hétéroaryles substitués offrent un plus grand nombre de possibilités que les diaryléthènes à cœur fluoré, notamment en termes de post-fonctionnalisation et du nombre de sites chélatants. En outre, le fait d'avoir un cycle aromatique au niveau du cœur entraîne, par photocyclisation, un basculement de la délocalisation du système  $\pi$  conjugué. Le système se comporte alors comme un routeur pouvant servir de porte logique photocommutable.<sup>2</sup>

Les nouveaux photochromes que nous avons entrepris de synthétiser peuvent être représentés très schématiquement par un motif octaédraène, où les double-liaisons sont portées par des hétéroaryles (figure II-1).



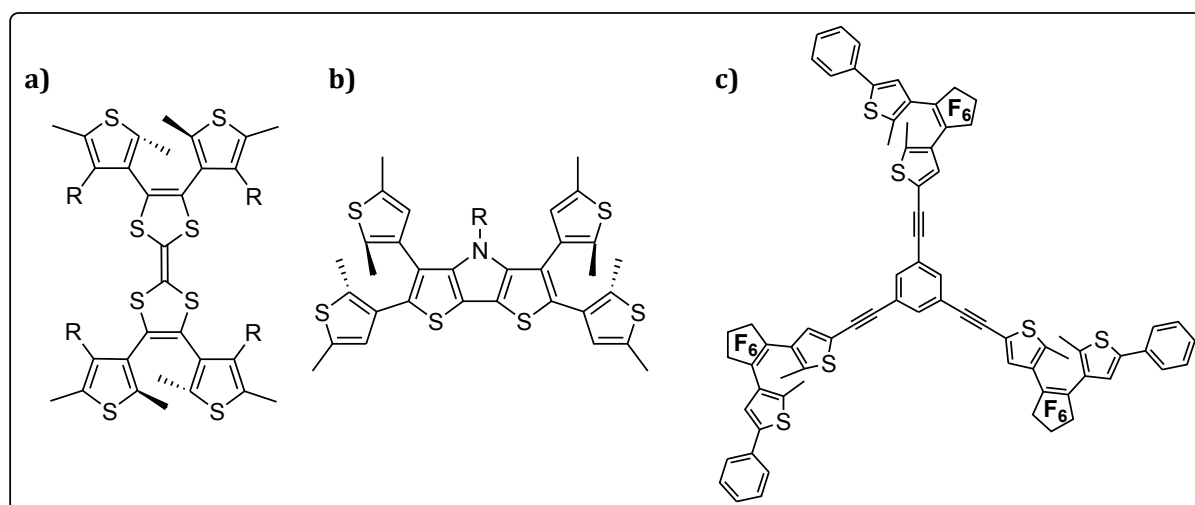
**Figure II-1** : Représentation schématique des tétrarylènes

Le centre de photocyclisation de nos photochromes est ainsi formé par un squelette conjugué dans lequel se trouvent imbriqués deux systèmes hexatriènes. L'irradiation du composé offre ainsi la possibilité de deux voies de cyclisation (pointillés rouges). L'emploi d'hétéroaryles différents (ou différemment substitués) durant la synthèse du tétrarylène pourrait alors conduire à un bi-photochromisme que l'on qualifiera d'« exclusif » puisque la première cyclisation interdit la seconde d'un point de vue structural. En ce sens, seuls les tétrathienyléthènes, premièrement synthétisés par l'équipe de Belen'kii<sup>3</sup> avant d'être repris par celle d'Ikeda,<sup>4</sup> partagent cette similitude, malgré leur parfaite symétrie rendant les deux voies de cyclisation équivalente (Figure II-2).



**Figure II-2 :** Schéma des tetrathiényléthènes de la référence 3

Dans les différents exemples de systèmes multiphotochromiques conjugués décrits dans la littérature<sup>5</sup>, généralement des dimères ou trimères de diaryléthènes pontés par différents groupements (tetrathiafulvalène, dithiényrrole, phényle,...), la photocyclisation du premier motif hexatriène inhibe plus ou moins fortement la (ou les) cyclisation(s) suivante(s) (Figure II-3). Cette inhibition n'est alors pas d'ordre structural mais serait d'origines plus complexes. En effet, la désactivation des autres voies de cyclisation serait essentiellement due au transfert d'énergie de la seconde forme ouverte excitée vers la première forme fermée.



**Figure II-3 :** Exemples de systèmes multiphotochromiques à pont tetrarthafulvalène (a), dithiényrrole (b) et phényle (c).

Les différents points évoqués montrent déjà le potentiel sous-jacent de cette nouvelle famille de composés photochromes. Ainsi, nos tétrarylènes peuvent offrir les mêmes possibilités de photo-modulation que les terarylènes tout en présentant plusieurs avantages majeurs par rapport à leurs homologues comportant trois aryles :

- Une grande modulabilité, d'un point de vue synthétique, qui va permettre de développer aisément tout un panel de composés.

- Systèmes présentant deux voies de cyclisation exclusives, pouvant donc conduire à la formation réversible de deux produits différents par voie photochimique.
- Introduction d'atomes d'azote par le biais de cycles thiazoles (potentiellement substitués d'hétérocycles azotés) offrant une plus grande variété de sites chélatants de par leur nombre et leur disposition. Il va en découler la possibilité d'obtenir diverses formes complexées de nos ligands photochromes (Cf. chapitre IV).

L'introduction de ce quatrième hétérocycle pourrait induire d'importants changements d'un point de vue structural et électronique entraînant une modification des propriétés photochromiques intrinsèques de ces diaryléthènes. Ainsi, face à une nouvelle famille de composé, il est nécessaire avant toute chose de procéder à une étude systématique approfondie de leurs propriétés photochimiques et photophysiques afin de pouvoir rationaliser le photochromisme en fonction de la nature des hétérocycles mis en jeu et de leur substitution.

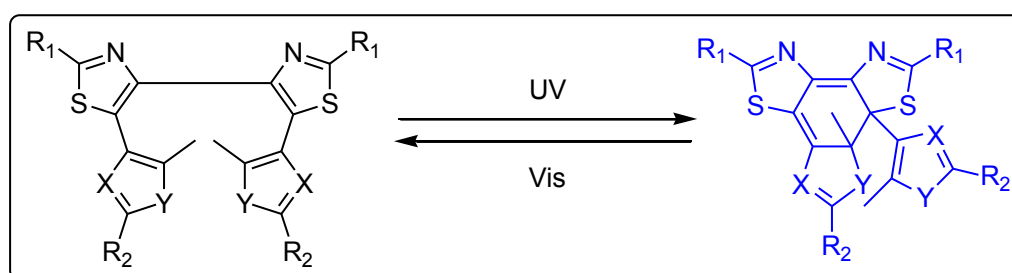
Dans ce chapitre seront donc présentées la synthèse et l'étude des propriétés photochromes de tétrarylènes symétriques. Au cours de celle-ci, nous procéderons notamment à une étude comparative avec les terarylènes dissymétriques dont une nouvelle voie de synthèse à également été explorée.

## I. Synthèse des tétrarylènes

Les diverses molécules symétriques que nous avons tout d'abord entrepris de synthétiser sont des composés de type « 4,4-bis(5-hétéroaryl)thiazole » (figure II-4). Quatre raisons principales ont motivé le choix des cycles thiazoles comme partie centrale de nos photochromes. Premièrement, le 4,4'-dithiazole est facilement accessible parce que les produits de départ sont commerciaux (thioamide et  $(\text{COCH}_2\text{Br})_2$ ). Deuxièmement, les deux atomes d'azote du bis-thiazole forment un ligand bidentate dont le caractère chélatant vis-à-vis de divers métaux de transition a déjà été démontré dans la littérature.<sup>6,7</sup> Troisièmement, d'un point de vue thermodynamique, la faible aromaticité



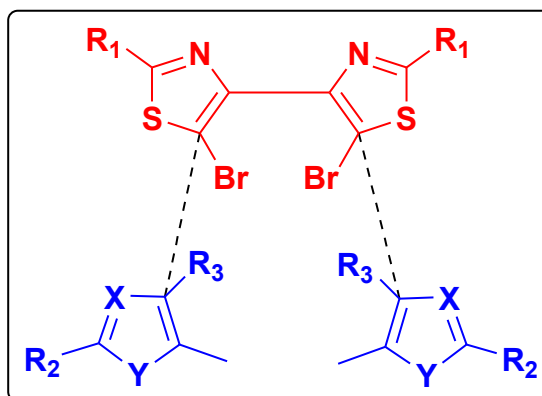
de cet hétérocycle<sup>8</sup> confère une plus grande stabilité à la forme cyclisée du diaryléthène ; la réaction de photocyclisation entraînant une perte d'aromaticité des cycles aromatiques mis en jeu. Quatrièmement, d'un point de vue photochimique, les travaux de Kawai *et al.* sur les terthiazoles<sup>1</sup> ont montré une très bonne photorésistance de ces composés, notamment du fait de leur plus grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation, par rapport aux équivalents terthiophènes, ainsi que leur important rendement quantique de photocyclisation.



**Figure II-4 :** Schéma générale des tétrarylènes  
 $X=C, N; Y=S, O; R_1, R_2=Me, Ar, Het.$

## A. Stratégie de synthèse

Le caractère plus symétrique de nos nouveaux édifices moléculaires par rapport aux terarylènes triangulaires, nous a permis de mettre au point une nouvelle méthode de synthèse passant par la préparation d'un bis-thiazole dibromé particulièrement facile d'accès. Ainsi, comme explicité par la Figure II-5, nos composés photochromes sont obtenus par couplage de deux fragments principaux : en rouge, ceux que nous allons appeler le « cœur » du photochrome qui est notre motif 4,4-bisthiazole dibromé, et en bleu, la partie basse, appelée « bras », qui est un hétérocycle substitué en position 4 (ou 5) par un acide boronique (ou un ester boronate) ou un dérivé stannylé en vue, respectivement, d'un couplage de Suzuki ou de Stille ; une grande variété de groupes fonctionnels pouvant tolérer ces conditions de réaction.

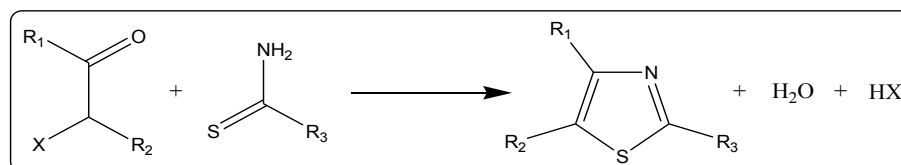


**Figure II-5 :** Approche synthétique des tétrarylènes  
 $X=C, N; Y=S, O; R_1, R_2=Me, Ar, Het; R_3=B(OH)_2, \text{ ester pinacol boronique, } SnBu_3$ .

Il est intéressant de noter ici que le mode de synthèse envisagé montre déjà la possibilité de « dissymétriser » le système avec un minimum de contraintes synthétiques dans la mesure où il pourrait être envisagé d'utiliser deux acides boroniques (ou équivalents) différents lors du couplage final.

## 1. Synthèse du cœur

La méthode la plus couramment utilisée pour l'obtention de cycles thiazoles est la synthèse de Hantzsch.<sup>9</sup> Celle-ci consiste en une condensation d'un thioamide sur un composé  $\alpha$ -halocarbonylé (figure II-6).



**Figure II-6 :** Equation bilan de la synthèse de Hantzsch

A partir de ces considérations, les 4,4-bisthiazoles bromés ont alors pu être synthétisés en deux étapes (Figure II-7).

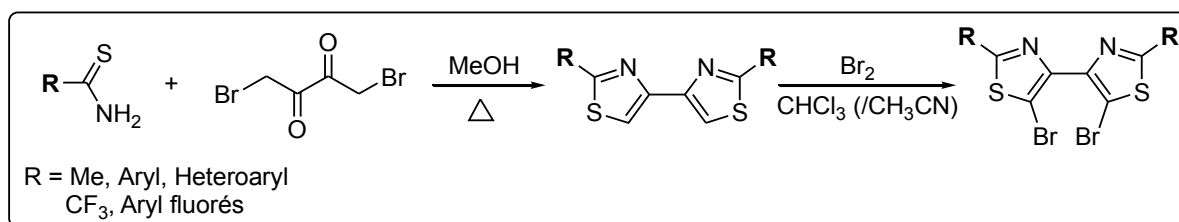


Figure II-7 : Synthèse du cœur des tétrarylènes

Lors de la synthèse de ces précurseurs, l'utilisation d'une  $\alpha$ -dicétone-dibromée permet, par une double réaction de Hantzsch, de former un 4,4-bisthiazole en une seule étape et ce avec de très bons rendements.

La deuxième étape est la bromation des deux sites restants des cycles thiazoles. Elle est réalisée, pour la plupart de nos produits, par ajout de quatre équivalents de Br<sub>2</sub> sur un équivalent de bis-thiazole dans un mélange de CHCl<sub>3</sub> et de CH<sub>3</sub>CN. Dans quelques autres cas, où le thiazole est substitué par des groupements plus électroattracteurs, notamment le trifluorométhyle, ces conditions ne suffisent plus pour bromer nos cycles thiazoles désactivés du fait d'un appauvrissement en électron. La méthode alors utilisée, faisant appel cette fois-ci à la NBS comme agent de bromation, consiste à effectuer la réaction dans l'acide trifluoroacétique en présence d'acide sulfurique concentré.<sup>10</sup> Dans tous les cas, l'obtention du bon produit, avec généralement de bons rendements, est confirmée par la disparition totale du singulet du proton du thiazole en RMN <sup>1</sup>H.

## 2. Synthèse des bras

Le fait d'avoir remplacé le perfluorocyclopentène du cœur de nos diaryléthènes par des cycles thiazoles, nous contraint à envisager un double-couplage de Suzuki (ou de Stille) pour l'étape finale de la synthèse et par conséquent à rajouter une étape de borylation ou de stannylation. Compte tenu de la nature très variée des hétérocycles employés dans l'élaboration de nos précurseurs, entraînant une diversité notable dans le mode de synthèse pour les premières étapes, nous allons ici aborder la formation des bras d'un point de vue rétrosynthétique.

L'objectif étant de préparer des acides boroniques (ou esters boronates) ou des stannanes, la dernière étape est naturellement la formation de ces espèces par deux réactions successives sur un 4-(ou 5)-bromohétéroaryle<sup>11</sup> : la première est la lithiation

par échange avec l'atome de brome, suivie de l'attaque électrophile *in situ* d'un borate ou d'un chlorure d'étain (Figure II-8), fournissant les produits avec de bons rendements.

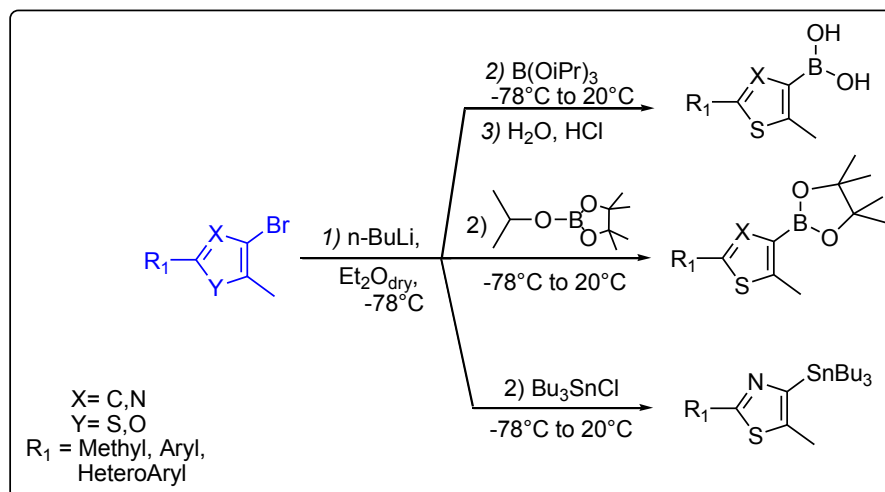


Figure II-8 : Etape finale de la synthèse des bras

Durant la synthèse, nous nous sommes orientés préférentiellement vers l'utilisation des esters boronates pour leur meilleure stabilité vis-à-vis de la réaction de couplage de Suzuki. En effet, ces derniers ont montré, d'une manière générale, de meilleurs rendements que les acides boroniques correspondants. L'utilisation de l'une ou l'autre méthode de couplage pour la synthèse de nos tétrarylènes sera développée au paragraphe I.A.3.

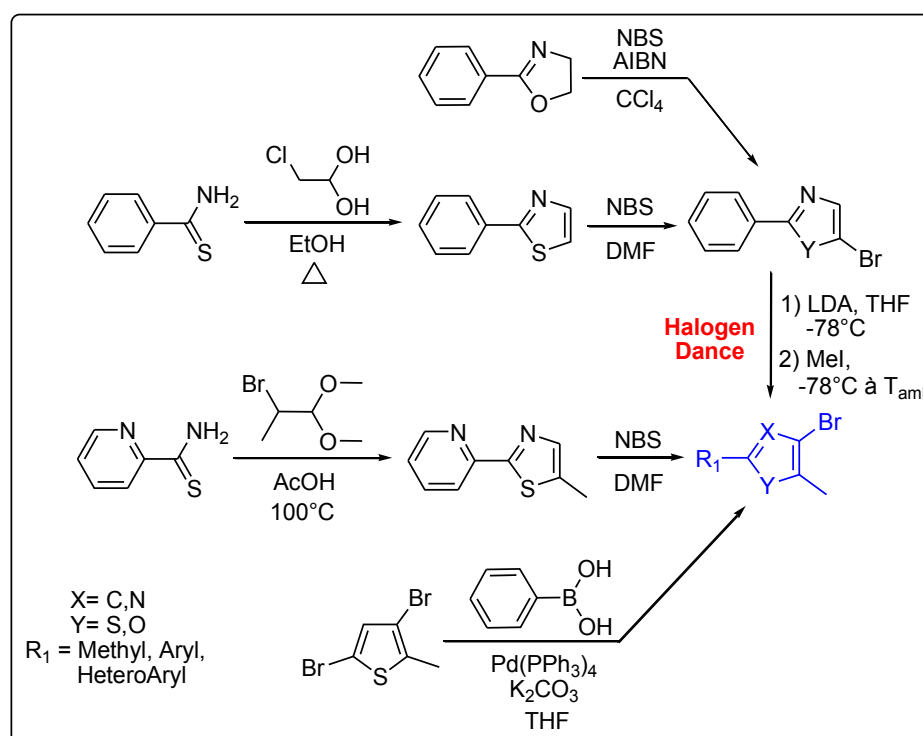
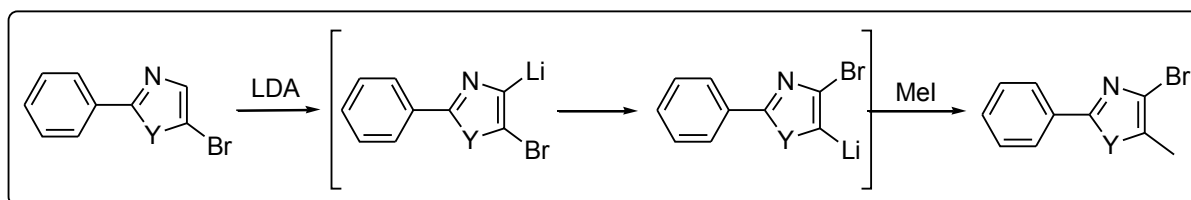


Figure II-9 : Schéma de synthèse des intermédiaires bromés

L'obtention des intermédiaires bromés se fait différemment selon la nature de l'hétérocycle envisagé mais aussi en fonction de sa substitution ; aussi il n'est pas possible de détacher une seule voie de synthèse principale.

Bien qu'étant tous deux obtenus par réaction de Hantzsch dans un premier temps, les 2-phenylthiazole et 2-pyridinylthiazole ont été préparés suivant deux voies distinctes (Figure II-9). Le 4-bromo-5-méthyl-2-pyridinylthiazole<sup>12</sup> a pu être synthétisé en 2 étapes ; la première étant la réaction de Hantzsch sur le 2-Bromopropan-diméthylacétal dans l'acide acétique, pour former le 5-méthyl-2-pyridinylthiazole, et la seconde est sa bromation par la N-bromosuccinimide dans le DMF.



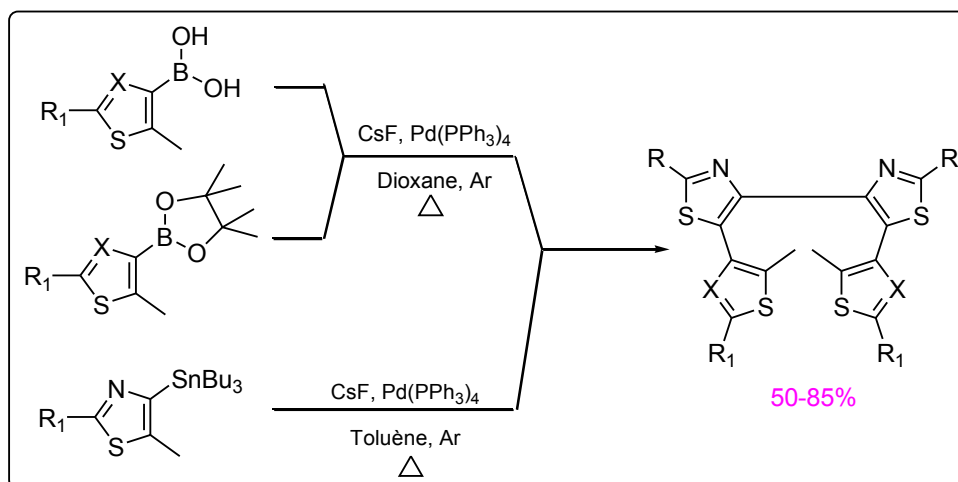
**Figure II-10** : Equation bilan de la réaction d'Halogen-Dance ( $Y = S, O$ )

En revanche, la bromation sur le 5-méthyl-2-phenylthiazole en position 4, de même que son équivalent oxazole, s'est avérée moins efficace par les méthodes classiques de bromation. Pour palier à cette contrainte, nous nous sommes orientés vers une réaction d'Halogen Dance.<sup>13</sup> Ainsi, la réaction de Hantzsch avec le 2-chloroacétaldehyde<sup>14</sup> suivie de la bromation du produit obtenu conduit au 5-bromo-2-phenylthiazole. L'objectif étant désormais de méthyler en position 5, tout en bromant la position 4, la réaction d'Halogen Dance, par multiples échanges halogène-métal (figure II-10), conduit au dérivé lithié souhaité. Ce dernier donne le produit voulu par substitution électrophile avec l'iodométhane. Notons par ailleurs que le 5-bromo-2-phenyloxazole n'est pas obtenu par une réaction de Hantzsch mais par bromation oxydante de l'oxazoline.<sup>15</sup>

Enfin, une troisième méthode, utilisée notamment pour le 5-méthyl-2-phenylthiophène, consiste en un couplage de Suzuki sur le 2,4-dibromo-5-méthylthiophène. Ce couplage s'opère dans des conditions classiques de façon régiosélective sur la position 2 du fait de sa plus grande électrophilie.<sup>16</sup>

### 3. Formation des molécules photochromes

A partir de ces deux types de fragments, dont nous venons de décrire les différentes voies de synthèse, il va être possible par divers couplages de Suzuki ou de Stille de développer tout un panel de composé photochromes.



**Figure II-11** : équation bilan des couplages de Suzuki et Stille ( $X = C, N$ )

Ces deux équations générales (Figure II-11) résultent des diverses études déjà menées sur les couplages organométalliques, aboutissant à l'optimisation de ceux mettant en jeu des hétérocycles.<sup>17</sup> Ces améliorations résident premièrement dans le choix de la base (CsF) qui va avoir pour rôle d'exalter la nucléophilie de l'acide boronique (ou équivalent ester boronate et stannane) pour l'étape de transmétallation constituant l'étape clé du couplage.

Cette dernière étape de synthèse s'est révélée peu efficace pour certains tétrarylènes pour lesquels le bis-thiazole du cœur a montré une réactivité plus faible vis-à-vis de la réaction de couplage. Cette difficulté a pu être surmontée en passant par la réaction de couplage de Stille. Cette méthode de couplage, certes plus longue (2-3 jours), a ainsi permis d'obtenir de meilleurs résultats, notamment dans le cas de certains tétrarylènes à cœurs thiazoles fluorés.

## B. Synthèse des terarylènes dissymétriques

Le terme de terarylènes dissymétrique est employé lorsque la molécule possède deux bras différents. Ce type de composé, déjà connu depuis quelques années, permet d'envisager la possibilité de post-fonctionnaliser, de manière sélective, un bras de la molécule en vue, par exemple, d'un greffage sur un matériau ou d'une complexation sélective sur une partie du photochrome. Les terarylènes dissymétriques, formes simplifiées des tétrarylènes, vont également pouvoir jouer le rôle de référence pour une meilleure compréhension du photochromisme de ces derniers.

La méthode utilisée jusqu'à présent pour synthétiser ces terarylènes consistait en deux couplages de Suzuki successifs sur un dibromohétéroaryle. L'avantage majeur de cette méthode réside dans la différence de réactivité des positions 4 et 5 de l'hétérocycle. Elle offre ainsi la possibilité de réaliser deux couplages de Suzuki successifs, permettant alors la formation d'une large gamme de terarylènes dotés de trois hétéroaryles différents. Néanmoins, la faible réactivité du carbone en  $\beta$  du soufre vis-à-vis d'une seconde réaction de bromation entraîne une diminution, parfois conséquente, du rendement de la réaction de double bromation sur le thiazole central.<sup>1,18</sup>

Nous avons alors mis au point une nouvelle voie de synthèse de ces composés qui, bien que passant par deux étapes de synthèse supplémentaires, se révèle plus efficace. En effet, cette méthode, décrite à la figure II-12, ne nécessite pas de purification autre que par cristallisation et filtration pour les produits intermédiaires, tout cela pour des rendements du même ordre de grandeurs qu'avec la méthode précédente (environ 30% global).

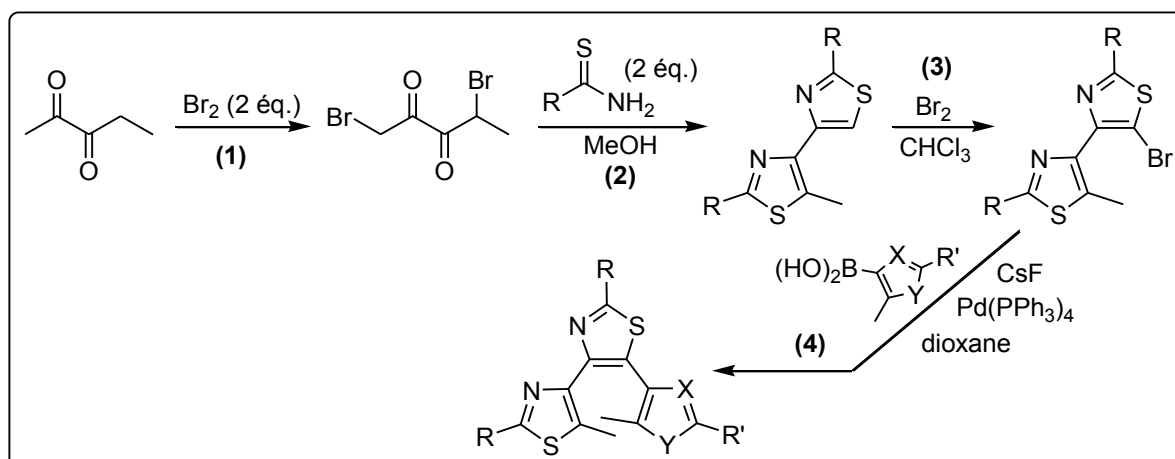


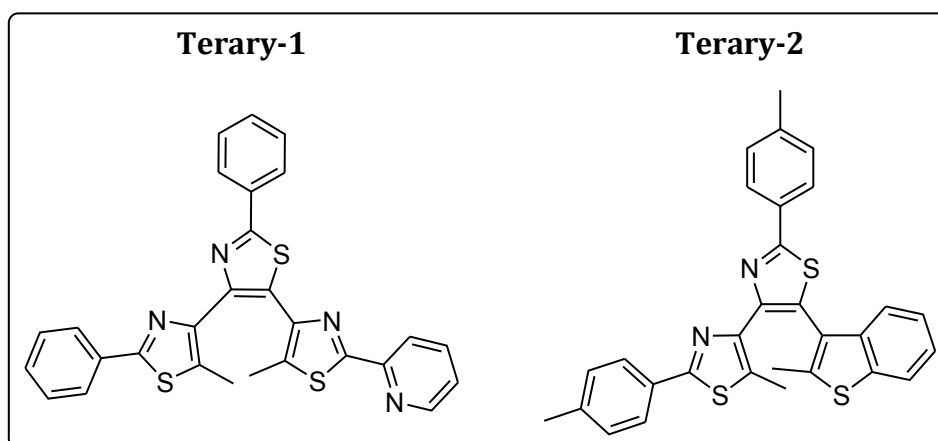
Figure II-12 : Schéma de synthèse des térarylènes dissymétriques.

Le cas présenté montre néanmoins la limitation de notre méthode de synthèse dans la mesure où elle impose que l'hétéroaryle du cœur et de l'un des bras soient identiques.

La première étape de double bromation de l' $\alpha$ -dicétone (1) conduit à l'obtention d'un mélange de produits parmi lesquels le composé souhaité. Ce dernier ne peut pas être facilement purifié. Néanmoins, le fait que le produit de l'étape suivante soit peu soluble permet de le séparer de ce mélange. Ainsi, la double réaction de Hantzsch (2) peut ensuite être réalisée sur le composé brut. Le bithiazole pur précipite alors en solution et est récupéré par filtration avec un rendement dépassant les 50% en deux étapes. Les deux dernières étapes sont, quant à elles, les étapes « classiques » de bromation (3) et couplage (4) déjà décrites pour la synthèse des térarylènes. Leurs rendements sont ici sensiblement les mêmes, de l'ordre de 75%.

Pour notre étude, nous avons synthétisé deux molécules possédant un motif bis-phenylthiazole comme base structurale, le bis-thiazole étant commun à tous nos térarylènes. Pour le second bras, nous avons premièrement choisi un groupement polyazoté souple très utilisé pour la synthèse des térarylènes, à savoir le 2-(2'-pyridinyl)-5-methylthiazole. Dans un deuxième temps, notre choix s'est porté vers un groupement plus encombrant et plus rigide dépourvu d'atomes d'azote chélatants : le 5-methylbenzothiophène. Les deux composés respectivement appelés **Terary-1** et **Terary-2** sont représentés sur la figure II-13.





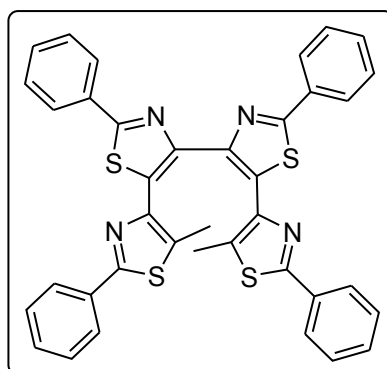
**Figure II-13 : Schéma de Terary-1 et Terary-2**

L'étude des propriétés photochromes de ces composés sera abordée lors de l'étude comparative avec les tétrarylènes.

## II. Etude photochimique et photophysique des tétrarylènes

### A. Etude d'un tétrarylène à cœur phénylthiazole

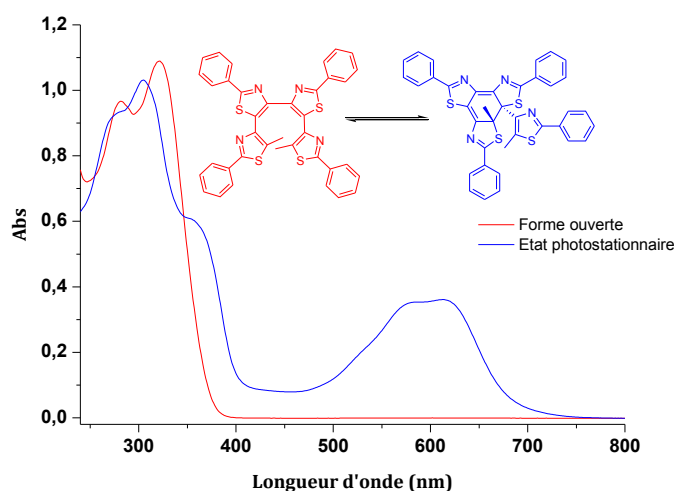
Pour être à même de comprendre et de rationaliser les propriétés photochimiques et photophysiques observées, les molécules ont été analysées de manière comparative en ne faisant varier qu'un seul paramètre structural à la fois. Ainsi, préalablement, le composé **Tetary-1** (figure II-14) va nous servir de référence pour présenter de façon plus détaillée l'ensemble du processus analytique de nos tétrarylènes. De plus, il servira également de référence dans le cadre de l'étude comparée avec plusieurs tétrarylènes à cœur phénylthiazole (ou *p*-Me-phénylthiazole) présentée dans la section suivante.



**Figure II-14 : Schéma de Tetary-1**

## 1. Spectroscopie UV-Visible

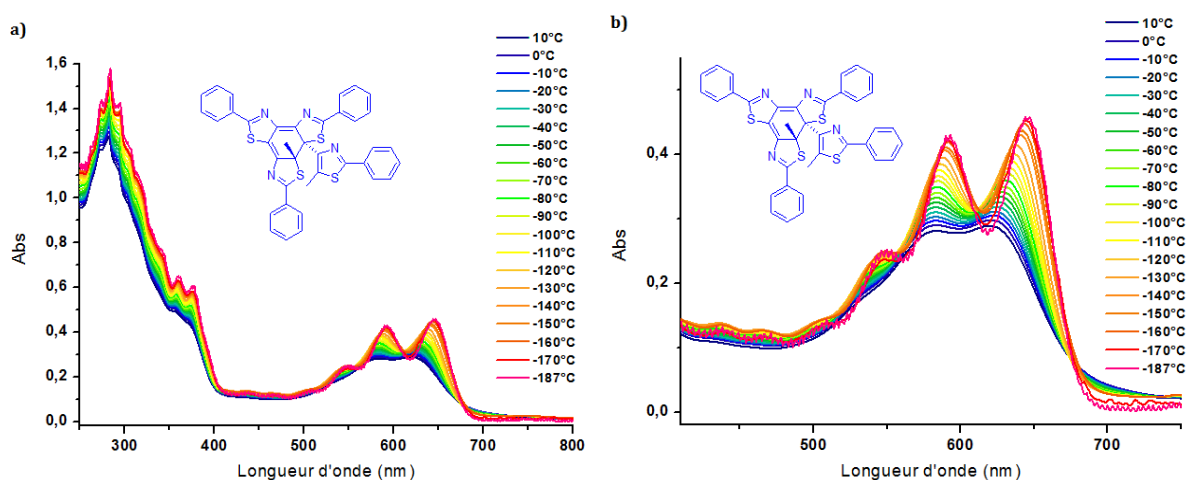
La figure II-15 présente les spectres d'absorption électronique d'une solution de **Tetry-1** dans l'acétonitrile, enregistrés à température ambiante, avant et après irradiation à 320 nm.



**Figure II-15** : Spectre d'absorption de **Tetry-1** dans l'acétonitrile. ( $T_{amb}$ , irr. à 320 nm,  $C = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

Initialement incolore, la solution de **Tetry-1** prend une teinte bleue nuit suite à une irradiation dans la bande d'absorption à 320 nm. Cette couleur est due à l'apparition d'une bande d'absorption centrée à 600nm et attribuable à la forme fermée (FF) du composé. L'état photo-stationnaire est atteint au bout de 3 min d'irradiation. Le retour total à la forme ouverte (FO) est obtenu par irradiation à 600 nm ; la solution retrouve alors son spectre initial.

L'allure particulière de la bande d'absorption dans le visible de la forme fermée, en forme de plateau, déjà observée pour certains térarylènes,<sup>1</sup> apparait de façon quasi-systématique pour l'ensemble de nos térarylènes. L'étude à très basse température (Figure II-16) permet d'affiner l'enveloppe spectrale de cette large bande et ainsi de mettre en évidence deux bandes principales, d'intensité équivalente (590 et 633 nm), ainsi qu'un épaulement (547nm) mais également d'en faire apparaître d'autres de plus faible intensité entre 550 et 420 nm. L'intérêt d'une telle mesure est d'étayer, en partie, l'hypothèse consistant à dire que la bande multiple observée dans le visible correspond à plusieurs niveaux vibrationnels d'une même transition électronique.



**Figure II-16** : Etude en spectroscopie UV-Visible de **Tetrary-1** à très basse température, spectre total **(a)**, zoom entre 410 et 750 nm **(b)** réalisée dans un mélange méthylcyclohexane-2-methylpentane (1 : 1).

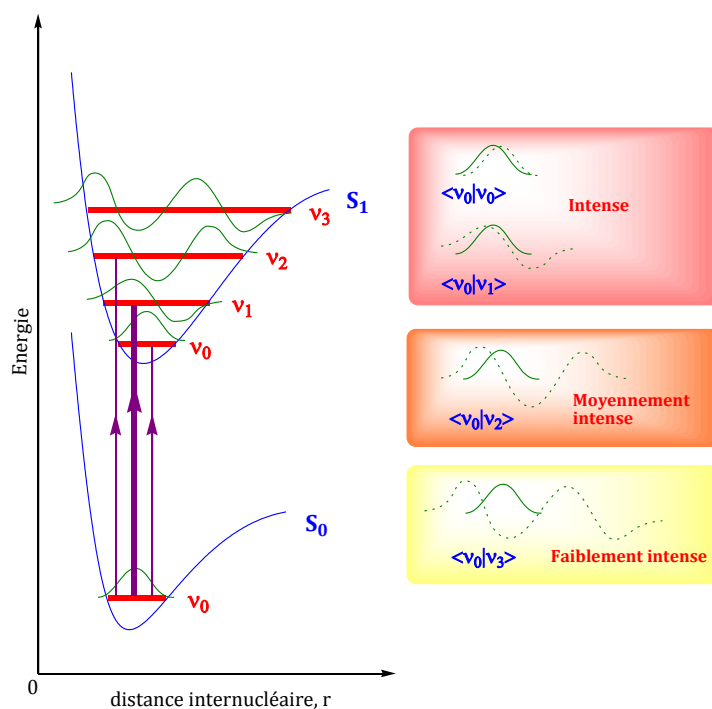
Les spectres présentés ici ont pu être obtenus expérimentalement grâce au montage de spectroscopie à très basse température du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) de l'ENS Cachan en collaboration avec le Dr. Rémi Métivier. Le système employé est constitué d'un vase Dewar jouant le rôle de porte échantillon dans le spectromètre. La cavité comportant la cuve UV est alors lentement refroidie jusqu'à température de l'azote liquide par contrôle du flux d'azote froid entre le réservoir d'azote liquide et la cavité de l'échantillon. L'allure très bruitée du spectre mesuré à  $-187^{\circ}\text{C}$  est due à la présence d'azote liquide au niveau de la cellule contenant la solution gelée. Son ébullition à la surface entraîne un frémissement du faisceau lumineux le traversant.

Plusieurs observations sont à noter concernant l'évolution des spectres au fil de la descente en température :

- Premièrement, un effet hyperchrome est obtenu sur l'ensemble du spectre et plus particulièrement pour les deux bandes proches de 600 nm.
- Deuxièmement, comme escompté, une meilleure résolution des deux bandes d'absorption ainsi que leur épaulement dans le visible est observé. Nous notons également, l'apparition de trois bandes, d'intensité très faible, entre 410 et 520nm.

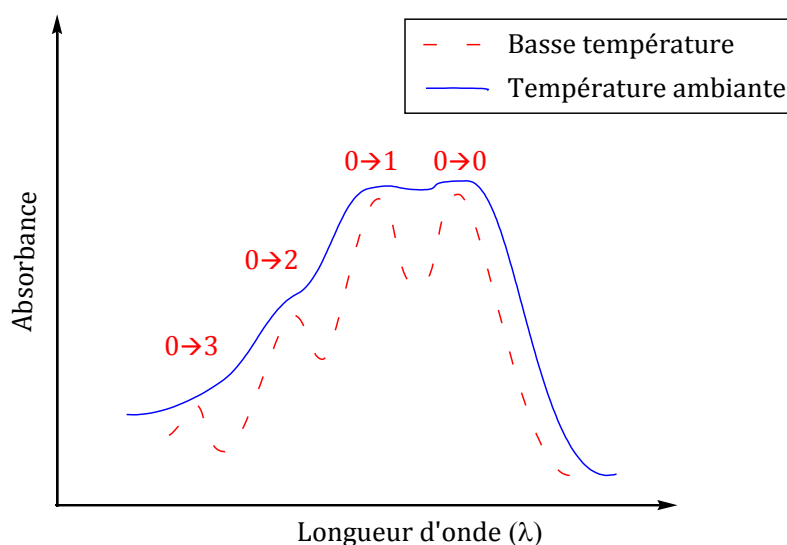
- Troisièmement, un effet bathochrome assez prononcé (26nm) est observé pour la bande de plus basse énergie, et dans une moindre mesure pour les autres bandes du spectre.

La démultiplication observée de la large bande d'absorption dans le visible laisse apparaître un jeu de bande d'intensité variable s'apparentant à des bandes vibroniques. D'après le principe de Franck-Condon<sup>19</sup>, les noyaux ayant une masse beaucoup plus grande que les électrons, une transition électronique se produit plus rapidement que la réponse des noyaux à la variation de la densité électronique qui en résulte. Ainsi, lors de notre transformation, l'excitation d'un niveau  $S_0$  à un niveau  $S_1$  peut être représentée par une droite verticale. Durant cette transition, il y a donc conservation de l'énergie cinétique vibrationnelle. De ce fait, l'intensité relative des différentes sous-bandes associées aux transitions vibrationnelles va dépendre des valeurs de la fonction d'onde des différents niveaux vibrationnels de l'état excité. Ainsi, une transition est favorisée si le recouvrement de l'état fondamental et de l'état excité est important. Par le biais du diagramme de Morse suivant, est proposée une explication à l'allure du spectre obtenu pour la forme cyclisée (Figure II-17) basée sur les règles inhérentes à ces transitions vibrationnelles.



**Figure II-17** : Diagramme de Morse proposé de l'état fondamental  $S_0$  et de l'état excité  $S_1$  de la forme cyclisée d'un tétrarylène

Sur ce diagramme d'énergie potentielle de Morse, sont représentées, par des lignes verticales, les quelques transitions électroniques les plus intenses. De plus, il n'y a pas de variation de la distance internucléaire durant la transition conformément à la théorie. La position relative des deux puits de potentielle a été définie par rapport aux deux bandes d'absorption de plus forte intensité observées dans le visible. En effet, ces deux bandes, correspondant aux longueurs d'onde les plus élevées sont, de fait, associées aux transitions électroniques vers les niveaux vibrationnels de plus faible énergie (à savoir  $v_0 \rightarrow v_0$  et  $v_0 \rightarrow v_1$ ). De plus, l'intensité équivalente de ces bandes montre que le maximum de la fonction d'onde de l'état fondamentale doit coïncider simultanément avec des maxima des niveaux  $v_0$  et  $v_1$  dans l'état excité. Ainsi, le simple respect de cette condition impose la disposition proposée à la figure II-17 et permet, de plus, de justifier la présence de l'épaulement de plus faible intensité relatif à la transition  $v_0 \rightarrow v_2$ . L'allure schématique du spectre UV-visible de la forme fermée du tétrarylène, tirée de ce diagramme, serait alors la suivante :

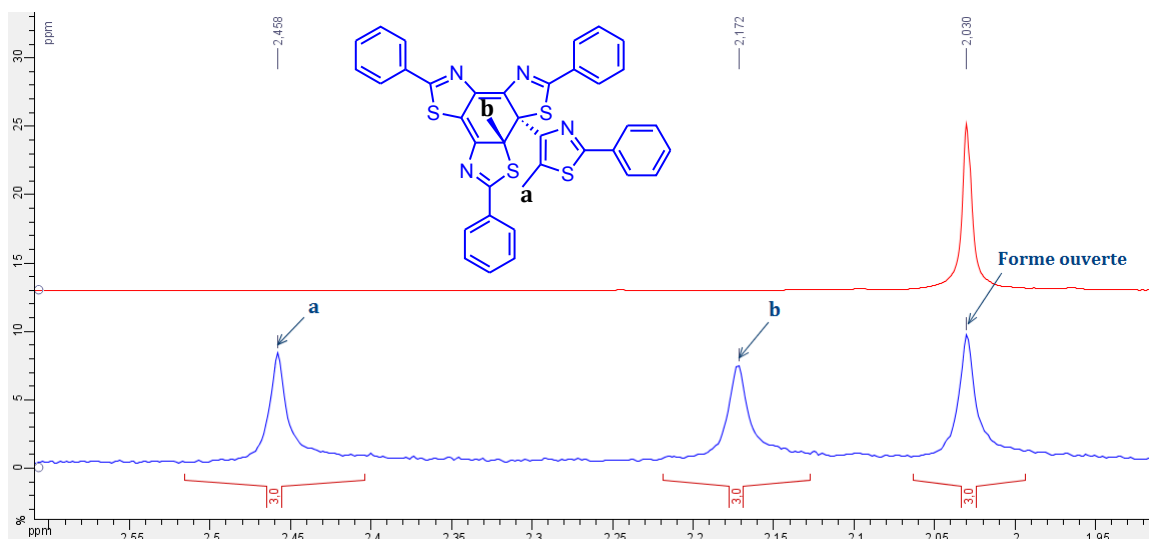


**Figure II-18** : Spectre UV-Visible schématique d'un tétrarylène dans la partie visible tracé d'après le diagramme d'énergie potentielle de la figure II-15.

En respectant les intensités relatives des différentes transitions vibroniques ainsi que leur distribution spectrale en termes de longueur d'onde, l'allure du spectre tracé correspond parfaitement au spectre mesuré expérimentalement à température ambiante.

### Détermination du taux de conversion :

Le spectre d'absorption UV-Visible de la forme irradiée est ici celui de l'état photostationnaire (EP), donc d'un mélange de forme fermée et de forme ouverte. Le taux de conversion correspondant a alors pu être estimé par RMN  $^1\text{H}$  dans une première approche. Pour ce faire, une solution de **Tetary-1** dans le chloroforme deutéré est irradiée à 320nm jusqu'à atteindre l'équilibre photochimique. Cet état est contrôlé en réalisant un spectre UV-visible d'un prélèvement de la solution dilué dix fois dans une cuve de 1 mm ; les concentrations requises pour la RMN et la spectroscopie UV-Visible étant différentes d'un facteur 100. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé irradié est alors enregistré (figure II-19). Compte tenu du grand nombre de proton aromatique, nous ne nous intéressons qu'à la partie en haut champ, comportant les signaux des protons des groupements méthyles, dont la bonne lisibilité permet d'identifier clairement les formes ouverte et fermée de nos composés.



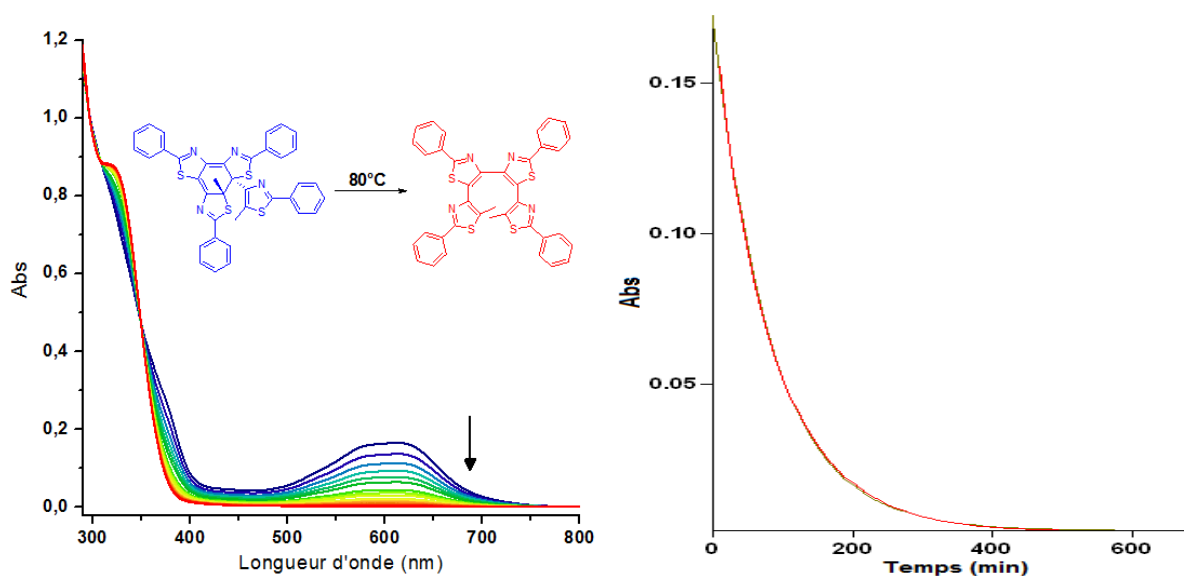
**Figure II-19 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'état photostationnaire (bleu) et de la forme ouverte (rouge) de **Tetary-1** entre 1,9 et 2,7 ppm dans  $\text{CDCl}_3$ .

Le spectre de la solution irradiée (en bleu) révèle la présence de trois signaux. Le singulet à plus haut champ (2,030 ppm) est identifié comme étant celui des deux méthyles équivalents de la forme ouverte de départ. Les deux autres singulets proviennent donc de la forme cyclisée pour laquelle les deux méthyles, notés (a) et (b),

sont différenciés. Le méthyle (a) a pu être attribué par comparaison avec le déplacement chimique du méthyle de l'ester 4-pinacol-5-méthyl-2-phenylthiazole boronate dont le singulet sort à 2,71 ppm. Le taux de conversion est alors déterminé à partir du rapport de l'intégration des signaux des groupements méthyles des deux espèces en présence. Dans le cas de **Tetry-1**, l'intégration indique que nous avons trois protons pour la forme ouverte et deux fois plus pour la forme fermée (3H et 3H pour chaque singulet), soit un rapport FF/FO de 2 : 1. Son taux de conversion est donc estimé ainsi à 66%. Cette valeur permet dans un premier de temps de calculer les coefficients d'extinction molaire de la forme fermée. Les taux de conversion pourront ensuite être recalculés par les mesures de rendements quantiques. En effet, durant ces mesures, les conditions d'irradiation optimales entraînent une augmentation de la proportion de forme fermée. Durant la suite de l'étude des tétrarylènes, nous ne discuterons plus à propos des taux de conversion dont les valeurs se sont toutes révélées homogènes ; comprises entre 65 et 80%.

## 2. Etude de la stabilité thermique de la forme fermée

La stabilité thermique de la forme cyclisée d'un composé photochrome est un paramètre très important pour pouvoir envisager son utilisation dans des applications concrètes telles que les mémoires optiques et les interrupteurs moléculaires. La stabilité thermique de **Tetry-1**, de même que celle de tous nos tétrarylènes, a été étudiée, sauf précision contraire, dans le toluène à des températures allant de 45°C à 95°C. Le spectre UV-Visible d'une solution de photochrome irradié à 320 nm est mesuré à température ambiante avant que la cuve ne soit chauffée dans le spectromètre. Ainsi, à différentes températures, sont programmés des cycles de mesures durant lesquels sont effectués, à intervalles réguliers de temps, un nombre défini de spectres UV-Visible jusqu'à retour complet à la forme ouverte. La figure II-20 présente les spectres UV-Visible obtenus pour le retour de **Tetry-1** à 80°C.



**Figure II-20** : Spectres UV-Visible du retour thermique de **Tetrarry-1** à 80°C dans le toluène ( $c=1,6 \cdot 10^{-5}$  M) (à gauche) et profil d'absorbance en fonction du temps à  $\lambda = 612$  nm (à droite)

La diminution de l'absorbance au fil des spectres, correspond ici à un retour thermique vers la forme ouverte. Le retour, mesuré dans ce cas précis entre 60°C et 90°C, est d'autant plus rapide que la température est élevée.

A partir des valeurs recueillies, une estimation de la barrière d'énergie d'activation pour la réaction de retour a pu être calculée pour nos composés ainsi que d'autres données thermodynamiques. Les profils d'absorbance en fonction du temps pour chaque température, tracés à partir des spectres UV-Visible des cycles de retour thermique, à une longueur d'onde donnée, révèlent des courbes présentant une décroissance exponentielle (figure II-20), significative d'une cinétique du premier ordre. La décroissance peut alors être exprimée de la façon suivante :

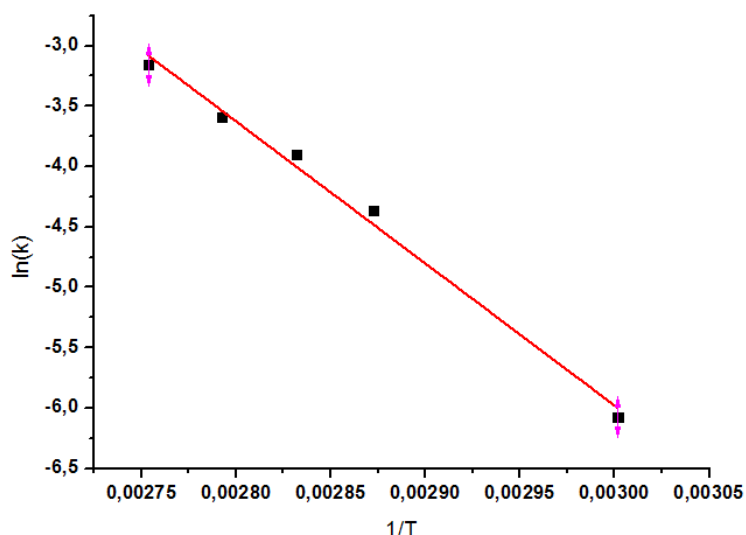
$$A = A^{\circ} * e^{-kt}$$

Il est donc possible d'en tirer une première loi cinétique de type Arrhenius, en supposant le facteur pré-exponentielle constant sur la gamme de température :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Cette loi permet, en linéarisant l'équation (figure II-21), de tracer la droite d'Arrhenius et ainsi de remonter à la valeur de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel.





**Figure II-21** : Droite d'Arrhenius de **Tetry-1**

A partir de cette droite, sont obtenues les données suivantes pour **Tetry-1** :

$E_a$ (kJ/mol)	Facteur Pré-exponentiel ( $10^{12}\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$
97,8	$3,17 \cdot 10^{-2}$	24j

**Tableau II-1** : Données thermodynamiques de **Tetry-1**

Dans un premier temps, la valeur la plus parlante permettant de caractériser la stabilité thermique de nos composés est le temps de demi-vie à température ambiante ( $t_{1/2}$ ) ; temps nécessaire pour perdre la moitié de l'absorbance de l'état photo-stationnaire dans l'obscurité. Cette valeur est calculée à partir de la loi de décroissance du premier ordre :

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

Force est de constater ici que malgré un temps de demi-vie correct de 24 jours, cela demeure loin de la stabilité thermique évaluée à quelques années pour certains diaryléthènes à cœur perfluoré, maléimides ou même à cœur thiazole.<sup>1,20</sup> Cette différence peut être imputée à l'encombrement stérique généré par le second bras thiazole pour la forme fermée du composé, favorisant ainsi la réouverture du cycle. En effet, l'étude menée par Kobatake *et al.* sur le processus de cycloréversion thermique<sup>21</sup> a montré la

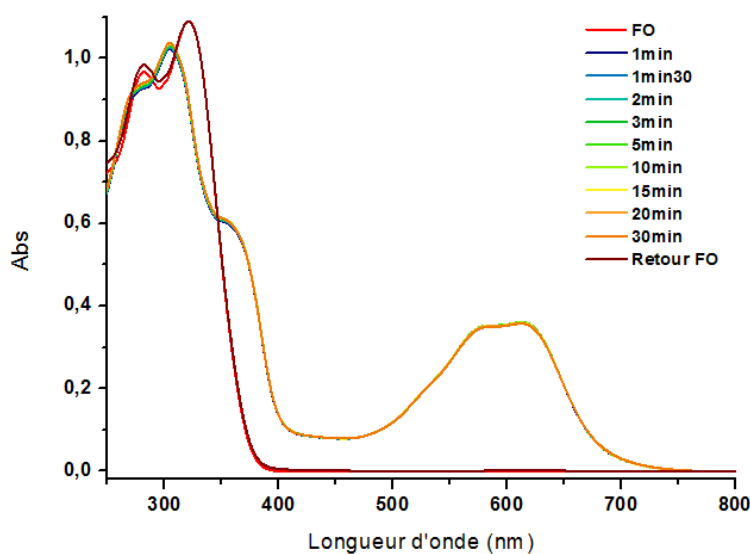
corrélation entre l'augmentation de la gêne stérique, induite par les substituants des sites actifs, et la diminution temps de demi-vie de la forme fermée.

### 3. Etude de la photorésistance

Cette étude menée sur nos composés repose sur deux aspects de la photorésistance : d'une part, la photorésistance en irradiation continue et, d'autre part, la résistance aux cycles d'irradiation Ouverture/Fermeture. Par ailleurs, des essais réalisés sous argon et à l'air n'ont pas montré de différence de photorésistance importante.

- En irradiation continue :

La photorésistance en irradiation continue est mesurée en terme de perte d'absorbance au niveau du maximum d'absorption dans le visible à l'état photostationnaire, accompagné d'une perte du (ou des) point isobestique. Cette diminution de l'absorbance et la disparition de ces points traduit la dégradation du photoproduit. Cette étude a été réalisée pour l'ensemble de nos composés dans l'acétonitrile non-distillée avec une irradiation à 320 nm fournie par la même lampe d'irradiation (Voir Annexe) dotée du même filtre interférentiel. Ainsi, pour **Tetry-1**, nous avons pu constater une excellente photorésistance puisque la perte représente seulement 1% de l'absorbance à 612 nm après 30 min d'irradiation (figure II-22). De plus, la superposition quasi-parfaite du spectre UV-Visible après irradiation retour à 600 nm avec le spectre de la forme ouverte de départ témoigne bien de la conservation de l'intégrité structurale de notre produit.



**Figure II-22** : spectres d'absorption de photorésistance en irradiation continue de **Tetrarary-1** à température ambiante. ( $c=2,4 \cdot 10^{-5} M$ )

- Par cycles Ouverture/Fermeture :

Cette seconde étude relative à la photorésistance consiste à irradier notre échantillon successivement dans l'UV puis dans le visible. Le but est ici de tester la résistance de la molécule à l'enchaînement d'un grand nombre de fermetures et d'ouvertures, respectivement des motifs hexatriène et cyclohexadiène.

Toujours dans l'acétonitrile, sont enchaînées dix séries d'irradiation « aller-retour », correspondant chacune à une fermeture et une ouverture de cycle. L'irradiation « aller » est réalisée à 320 nm et le « retour » à 600 nm. Durant l'expérience, suivie par spectroscopie UV-Visible (figure II-23), la variation de l'absorbance dans l'UV et le visible des deux formes du photochrome est mesurée à 321 nm et 610 nm. Ces deux longueurs d'onde correspondent, respectivement, au  $\lambda_{\max}$  de la forme ouverte dans l'UV et au  $\lambda_{\max}$  de la forme fermée dans le visible ; l'amplitude de possibles variations d'absorbance allant être plus grandes au niveau des maxima.

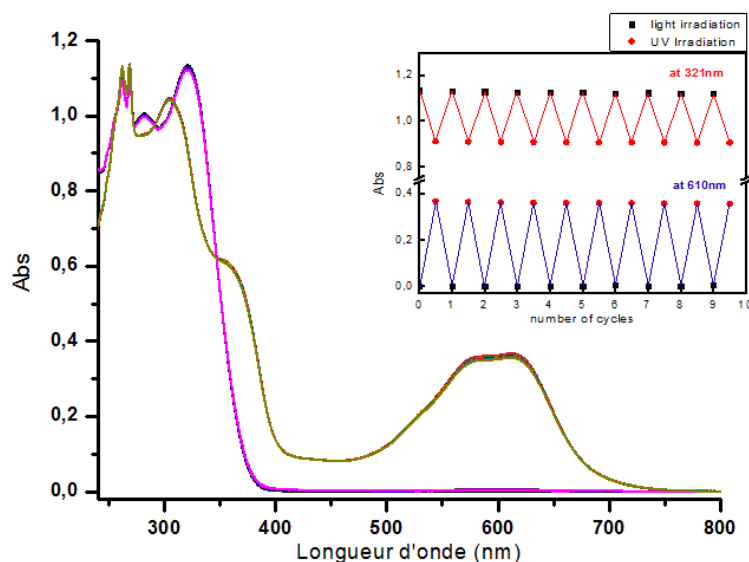


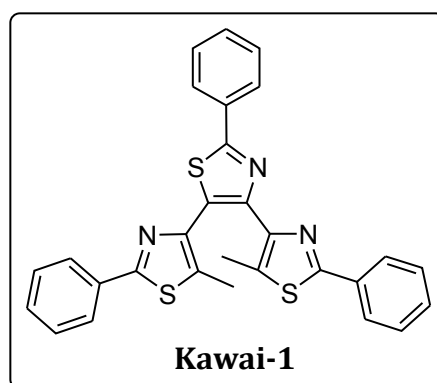
Figure II-23 : Spectre d'absorption de photorésistance aux cycles Aller-Retour de **Tetry-1**

Les résultats alors obtenus pour **Tetry-1** font état d'une excellente photorésistance après dix cycles. En effet, comme le montre le profil d'évolution de l'absorbance en fonction du nombre de cycles sur la figure II-23, la variation peut être considérée comme nulle. Aussi, le composé ne souffre donc d'aucune forme de dégradation au fil des irradiations subies.

#### 4. Détermination des rendements quantiques

Les rendements quantiques sont obtenus expérimentalement à l'aide du montage de photolyse continue du laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaire et Macromoléculaire (PPSM) de l'ENS Cachan en collaboration avec le Pr. Keitaro Nakatani et le Dr. Rémi Métivier. Ce montage (décrit en annexe) permet d'accéder aux cinétiques de coloration et de décoloration et ainsi de remonter aux rendements quantiques de photochimie désirés *via* un traitement des données cinétiques.

Afin d'observer l'influence de l'ajout d'un quatrième cycle thiazole sur la réaction de photocyclisation, nous avons comparé les valeurs des données spectroscopiques (maxima d'absorption/coefficients d'extinction molaire ( $\lambda_{\max}/\epsilon_{\max}$ ) et des rendements quantiques de **Tetry-1** avec celles du terarylène équivalent synthétisé par Kawai *et al.* que nous noterons **Kawai-1**, représenté figure II-24.<sup>1</sup>



**Figure II-24** : Composé de référence **Kawai-1**

Ces valeurs, ainsi que les coefficients d'extinction molaires associés aux bandes observés, sont regroupés dans le tableau II-2.

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	$\Phi_{o \rightarrow f}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)	$\Phi_{f \rightarrow o}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)
<b>Tetrary-1 (o)<sup>a</sup></b>	321	45000	0,55 (334 nm)	-
<b>Tetrary-1 (f)<sup>a</sup></b>	612	23000	-	0,03 (657 nm)
<b>Kawai-1 (o)<sup>b</sup></b>	315	30000	0,40	-
<b>Kawai-1 (f)<sup>b</sup></b>	587	16000	-	0,03

**Tableau II-2** : Maxima d'absorption, coefficients d'extinction molaire des formes ouvertes (o) et fermées (f) de **Tetrary-1** et **Kawai-1**, rendements quantiques de fermeture et d'ouverture de cycle ((a) dans l'acétonitrile, (b) dans l'hexane, ( $\lambda_{irr}$ ) longueur d'onde d'irradiation)

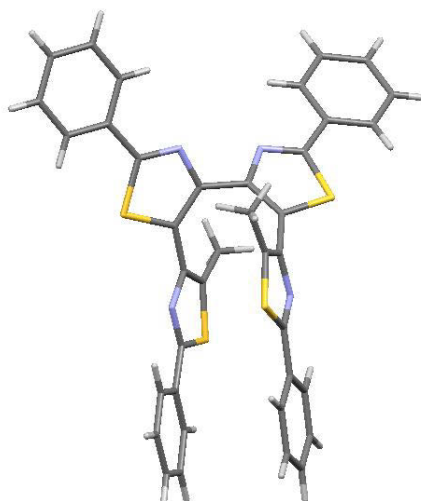
Nous pouvons noter, dans un premier temps, que l'introduction de l'hétéroaryle supplémentaire pour **Tetrary-1** par rapport à **Kawai-1** entraîne un déplacement bathochrome des valeurs des maxima d'absorption, notamment dans le visible.

D'autre part, le rendement quantique de photocyclisation calculé pour **Tetrary-1** s'avère être plus grand que ceux de son analogue tetrarylène **Kawai-1**. Ainsi, d'un point de vue structural, il se pourrait que l'ajout d'un quatrième hétéroaryle favorise l'orientation des hétéroaryles réactifs en conformation anti-parallèle. Ce résultat rejoindrait alors l'étude menée par l'équipe d'Irie montrant que l'introduction de groupements volumineux sur les carbones photo-actifs entraîne une amélioration significative des rendements quantiques de coloration.<sup>22</sup> De plus, nous constatons une augmentation des coefficients d'extinction molaire de **Tetrary-1** par rapport à **Kawai-1**, cohérente avec l'élongation du système  $\pi$  par l'ajout d'un hétérocycle.

## 5. Photochromisme à l'état cristallin

Certains diaryléthènes constitués d'hétéroaryles sont photochromes à l'état cristallin si leur structure de la molécule dans le cristal répond à certaines conditions. Il est nécessaire que les groupements sur les carbones photo-actifs soient en *trans* et que la distance séparant ces deux atomes soit inférieure à 4,2 Å.<sup>23</sup> Ainsi, Le composé **Tetry-1** présente un photochromisme à l'état cristallin.

Sous irradiation UV à 365 nm, un cristal de **Tetry-1** prend une teinte bleue, stable dans l'obscurité. Ainsi conformément à ce qui a été décrit précédemment, la structure de la forme ouverte, obtenue par diffraction X (figure II-25), révèle bien que notre composé présente toutes les caractéristiques nécessaire au photochromisme à l'état cristallin.



**Figure II-25** : Structure cristalline de **Tetry-1**

Groupe d'espace	Paramètres de maille ( $a, b, c$ en Å et $\alpha, \beta, \gamma$ en degré)						Distances C-C actifs (en Å)
	$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
P 2 <sub>1</sub> /n	11,931	13,597	19,910	90	95,933	90	3,441/3,467

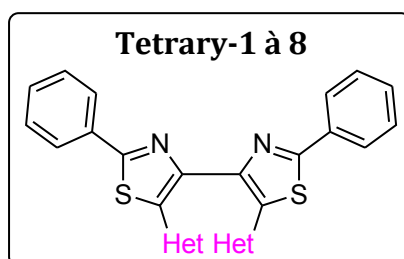
**Tableau II-3** : Données cristallographiques de **Tetry-1**.

## B. Propriétés spectroscopiques et mesures photophysiques

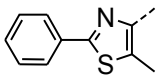
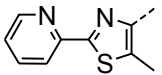
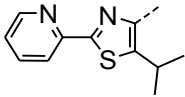
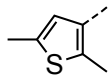
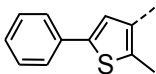
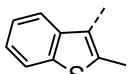
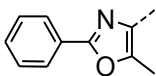
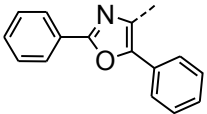
Compte tenu du grand nombre de composés synthétisés, nous les avons regroupés en deux principaux groupes : les tétrarylènes possédant un cœur bis-phénylthiazole et ceux dotés de 2-pyridinylthiazole comme hétéroaryles terminaux. En procédant de la sorte et en ne faisant varier qu'un seul paramètre structural à la fois, il nous est alors plus facile de rationaliser les différentes propriétés photochromes étudiées.

### 1. Modification de la partie basse du photochrome

Les modifications fonctionnelles sur nos composés s'opèrent au niveau des hétéroaryles terminaux dont nous avons fait varier la nature ainsi que la substitution sur les positions 2 et 5 des hétéroaryles afin de jouer sur les paramètres électroniques et stériques pouvant influencer les propriétés photochromes de la molécule. L'ensemble des spectres UV-Visible (fournis en annexes) et des mesures de photolyse continue sont réalisés dans l'acétonitrile. Dans le tableau ci-dessous (Tableau II-4) sont regroupés les données spectroscopiques UV-Visible ( $\lambda_{\max}$  et coefficients d'extinction molaire) ainsi que les rendements quantiques de photocyclisation et de cycloréversion de ces tétrarylènes à cœur bis-phénylthiazole.



**Figure II-26** : Schéma du squelette commun aux composés **Tetry-1** à **Tetry-8**.

Composé	Het	$\lambda_{\max}/\varepsilon$ (nm/ $10^4 M^{-1}.cm^{-1}$ )		Rendements quantiques	
		FO	FF	$\Phi_{o \rightarrow f}$	$\Phi_{f \rightarrow o}$
<b>Tetryary-1</b>		321/4,5	303/3,9 366/3,1 612/2,3	0,37 (334 nm)	0,03 (657 nm)
<b>Tetryary-2</b>		329/4,1	319/3,7 369/2,1 632/1,4	0,67 (334 nm)	0,04 (657 nm)
<b>Tetryary-3</b>		323/3,7	317/3,8 368/2,2 653/1,3	0,17 (334 nm)	0,10 (657 nm)
<b>Tetryary-4</b>		326/3,3	306/2,9 355/3,3 609/1,7	0,41 (334 nm)	0,06 (657 nm)
<b>Tetryary-5</b>		299/4,8	303/3,7 384/4,0 634/2,3	0,41 (334 nm)	0,03 (550 nm)
<b>Tetryary-6(a)</b>		319/3,4	319/3,4 389/0,6 546/0,9	0,39 (334 nm)	0,23 (550 nm)
<b>Tetryary-7</b>		279/4,3	277/4,2 343/3,2 574/1,6	0,59 (313 nm)	0,03 (550 nm)
<b>Tetryary-8</b>		311/5,3	280/3,8 350/2,2 603/1,1	0,13 (313 nm)	0,10 (547 nm)

**Tableau II-4 :** Données spectroscopiques des tétrarylènes à cœur bis-phénylthiazole (mesurées dans l'acétonitrile ; EP atteint par irradiation à 320 nm.) (a) avec un cœur bis-[(para)methylphenyl]thiazole

### a) Etude spectroscopique UV-Visible

Les résultats obtenus en termes de données spectroscopiques se trouvent être tout à fait cohérents avec ceux décrits jusqu'à présent dans la littérature notamment en terme de longueur d'onde des maxima d'absorbance dans le visible.<sup>20</sup> Ainsi, nous mesurons tout d'abord un effet bathochrome des bandes d'absorption, aussi bien pour la FO que pour la FF, en substituant le phényle de **Tetryary-1** par un pyridinyle dans **Tetryary-2**. Cette variation demeure en accord avec ce qui a déjà été observé pour d'autres dithiazolyléthènes.<sup>12,20</sup>

Par ailleurs, en comparant **Tetryary-1** et **Tetryary-5**, nous constatons un décalage hypsochrome de la bande d'absorption de la FO en passant du thiazole au thiophène. A



l'inverse, la meilleure délocalisation générée dans la FF par l'absence de l'atome d'azote, entraîne un effet bathochrome sur l'ensemble du spectre pour **Tetryary-4**. En effet, la présence d'un hétéroatome, plus électronégatif, constitue une gêne à la délocalisation des électrons  $\pi$  dans le système qui va donc se traduire par une diminution du  $\lambda_{\max}$  de la FF. Une évolution similaire des maxima des bandes d'absorption a également été observée en comparant **Tetryary-5** et **Tetryary-6**. Les deux variations spectroscopiques mesurées ici sont cohérentes avec celles enregistrées par Kawai *et al.* avec les tetryarylènes analogues.<sup>1,24</sup>

Les valeurs des coefficients d'extinction molaire suivent également cette tendance mais de façon beaucoup moins prononcée. En effet, les epsilons mesurés demeurent très homogènes, de l'ordre de  $3-4 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Néanmoins, l'appauvrissement électronique de la forme ouverte de **Tetryary-2**, associée à l'introduction des azotes électronégatifs des pyridines, conduit à une diminution de ses coefficients d'extinction molaire par rapport à **Tetryary-1** et **Tetryary-5**.

D'un point de vue structural, la substitution du méthyle en position 2 sur les thiophènes de **Tetryary-4** par un phényle dans **Tetryary-5** entraîne un allongement du système  $\pi$  conjugué, notamment dans la forme fermée de la molécule. Cette extension de la délocalisation électronique s'accompagne d'un effet bathochrome sur les bandes d'absorption dans le visible de **Tetryary-5** ainsi qu'une augmentation de ses coefficients d'extinction molaire.

D'autre part, la substitution des méthyles de **Tetryary-2** et **Tetryary-7** respectivement par des isopropyles et des phényles dans **Tetryary-3** et **Tetryary-8**, conduit à l'augmentation des longueurs d'onde des maxima d'absorption, aussi bien pour la forme ouverte que la forme fermée, phénomène déjà observé par Pu *et al.*<sup>25</sup> L'étude théorique menée par l'équipe de Chen<sup>26</sup> nous apprend alors que l'introduction de groupements plus électro-donneurs au niveau des sites actifs induit une diminution de l'écart énergétique entre les orbitales frontières du photochrome. Il en résulte donc une augmentation de la longueur d'onde d'absorption dans le visible du photoproduit associée à cette transition HOMO-LUMO ( $\pi-\pi^*$ ). Les coefficients d'extinction molaire conservent quant à eux des valeurs proches.

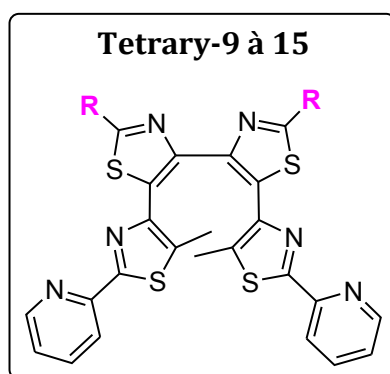
### b) Rendements quantiques

Nous constatons d'une manière générale que l'ensemble de nos tétrarylènes présente de bons rendements quantiques de photocyclisation, compris entre 0,4 et 0,9. De tels rendements sont cohérents avec l'étude menée par Irie *et al*<sup>22</sup> montrant que l'introduction de groupements volumineux sur les sites actifs améliore le rendement quantique de photocyclisation en favorisant la conformation anti-parallèle de la forme ouverte. Il serait donc possible que l'introduction d'un hétéroaryle supplémentaire sur l'un des sites photo-actifs permette d'orienter la conformation de nos tétrarylènes en faveur de la forme anti-parallèle. La diminution de rendement quantique de photocyclisation mesurée pour **Tetryary-3** et **Tetryary-8** suite à l'introduction de groupements isopropyles et phényles semble alors aller à l'encontre de cette règle. Cela étant, dans le cas présenté par l'équipe d'Irie,<sup>22</sup> le composé étudié était un dibenzothiényléthène à cœur perfluoré et l'encombrement stérique n'était généré que par l'introduction de groupements isopropyles à la place de méthyles. Pour nos photochromes, le problème est légèrement différent du fait de l'ajout d'un bras supplémentaire à la structure de la molécule. Ainsi, compte tenu de la forte diminution de la distance entre les carbones réactifs durant le processus photochimique de formation de la liaison, l'ajout d'un second facteur stérique à ces positions, notamment par l'introduction d'un phényle pour **Tetryary-8**, rendrait défavorable d'un point de vue énergétique la fermeture du cycle.

Les rendements de cycloréversion sont, quant à eux, bien plus faibles avec des valeurs autour de 0,04. L'augmentation de ces rendements quantiques observée pour **Tetryary-3**, **Tetryary-6** et **Tetryary-8** pourrait également être expliquée en prenant en compte le facteur d'encombrement stérique généré autour de la liaison formée lors de la photocyclisation. Le retour à la forme ouverte serait alors facilité par la fragilisation de la liaison C-C du fait de ces contraintes stériques. Ce phénomène sera à nouveau évoqué lors de l'étude comparative avec les terarylènes au paragraphe 3.




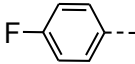
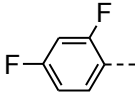
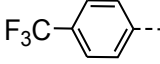
## 2. Modification des substituants sur le bisthiazole central

En suivant le même cheminement analytique pour le cœur de nos nouvelles molécules photochromes, nous avons étudié l'influence des substituants de ces thiazoles sur le photochromisme. L'intérêt étant ici de créer une série qui couvrira une large gamme de longueur d'onde dans le visible, nous avons fait varier la substitution sur la position 2 des thiazoles du cœur (Figure II-27) en employant des groupements alkyles, aryles, hétéroaryles (mono et bi-azotés) et fluorés (alkyles et aryles). Pour cette étude, le choix du bras pyridinylthiazole a été motivé par les bons résultats obtenus en termes de rendements quantiques pour **Tetryary-2** ainsi que par les meilleures photorésistances et stabilité thermique qu'offre généralement cet hétérocycle.



**Figure II-27** : Schéma du squelette commun aux composés **Tetryary-9** à **Tetryary-15**. (voir tableau II-4 pour la nature de R).

Les données spectroscopiques UV visible en solution dans l'acétonitrile ainsi que les rendements quantiques de ces composés, mesurés dans ce même solvant, figurent dans le tableau suivant (Tableau II-5).

Composé	R	$\lambda_{max}/\epsilon$ (nm/10 <sup>4</sup> M <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )		Rendements quantiques	
		FO	FF	$\Phi_{0 \rightarrow f}$	$\Phi_{f \rightarrow 0}$
<b>Tetry-9</b>	Me	320/3,0	300/4,2 539/1,3	0,84 (334 nm)	0,18 (657 nm)
<b>Tetry-2</b>		329/4,1	319/3,7 369/2,1 632/1,4	0,67 (334 nm)	0,04 (657 nm)
<b>Tetry-10</b>		334/3,8	316/3,4 365/2,1 647/1,5	0,68 (334 nm)	0,02 (550 nm)
<b>Tetry-11</b>		337/3,1	311/3,4 375/1,9 667/1,5	0,18 (334 nm)	0,01 (550 nm)
<b>Tetry-12</b>	CF <sub>3</sub>	315/2,8	309/2,3 348/1,0 594/0,9	0,78 (334 nm)	0,05 (550 nm)
<b>Tetry-13</b>		329/3,7	310/3,5 369/2,1 629/1,4	0,53 (334 nm)	0,04 (657 nm)
<b>Tetry-14</b>		328/--	312/-- 361/-- 642/--	--	--
<b>Tetry-15</b>		335/4,4	304/4,3 381/2,5 651/2,0	0,21 (334 nm)	0,01 (657 nm)

**Tableau II-5** : Données spectroscopiques des tétrarylènes à bras pyridinylthiazole (mesurées dans l'acétonitrile ; EP atteint par irradiation à 320 nm).

### a) Synthèse des tétrarylènes fluorés

Comme cela avait été évoqué dans la présentation générale de la synthèse des tétrarylènes (I.A.1. et I.A.3.), une difficulté apparaît du fait de l'intégration de groupements fluorés à nos structures. En effet, leur importante électronégativité modifie la réactivité habituelle de bons nombres de systèmes. Ce phénomène a notamment été observé lors de la synthèse de **Tetry-12**. A la différence des trois autres tétrarylènes fluorés, dont le phényle joue le rôle d'espaceur, le groupement trifluorométhyle de **Tetry-12** est directement lié au thiazole en position 2. Les effets électroniques sont donc plus prononcés pour ce composé. Ainsi, l'appauvrissement électronique du thiazole va à l'encontre de la double réaction d'halogénéation conduisant au cœur dibromé. La bromation est alors faite au moyen de la NBS dans de l'acide trifluoroacétique (TFA) et catalysée à l'acide sulfurique concentré (Figure II-28).<sup>10</sup>

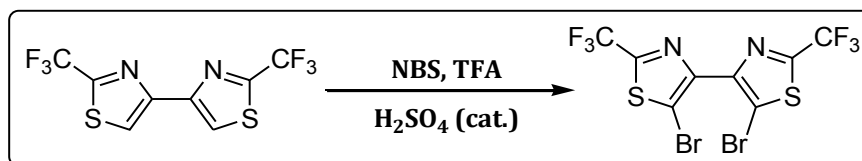


Figure II-28 : Schéma de synthèse du 4,4'-bis[5-bromo-2-trifluorométhyl]thiazole.

En revanche, la réaction de couplage de Suzuki (Cf. I.A.3.) avec l'acide boronique pyridinylthiazole a pu être effectuée dans les conditions classiques pour **Tetry-13**, **Tetry-15**, et **Tetry-12**. Le rendement est néanmoins un peu plus faible qu'à l'ordinaire pour ce dernier (30%), très certainement à cause de l'effet inductif attracteur du trifluorométhyle qui altère la réactivité habituel de nos bithiazoles dibromés vis-à-vis du couplage pallado-catalysé. Concernant le composé **Tetry-14**, bien que le synthon dibromé ait été préparé avec de bons rendements sans modifier la procédure opératoire, la réaction finale de couplage de Suzuki s'est révélée inopérante, vraisemblablement pour des raisons de solubilité dans le dioxane. Le composé a alors pu être obtenu par couplage de Stille, le réactif stannylé étant beaucoup plus stable que l'acide boronique. Notons également, la très faible solubilité de **Tetry-14** dans la plupart des solvants organiques utilisés. Cette contrainte ne nous a pas permis de réaliser une solution de concentration connue de ce composé. En conséquence, nous n'avons pas pu accéder aux valeurs de ses coefficients d'extinction molaire et *a fortiori* de ses rendements quantiques.

### b) Etude spectroscopique UV-Visible

Les données spectrales recueillies pour ces huit composés (tableau II-4) suivent la tendance observée jusqu'à présent pour nos tétrarylènes. En comparant séparément les séries fluorées et non-fluorées, nous mesurons un effet bathochrome lié d'une part, à l'extension de la délocalisation des électrons  $\pi$  et d'autre part, à l'introduction d'hétéroéléments (azote ou fluor) électroattracteurs. Il est néanmoins important de noter l'évolution des longueurs d'onde des maxima d'absorption dans le visible de la forme fermée. En effet, ces dernières couvrent une plage de 128 nm, en allant du groupement méthyle de **Tetry-9** au groupement pyrazinyle de **Tetry-11**, là où cette même

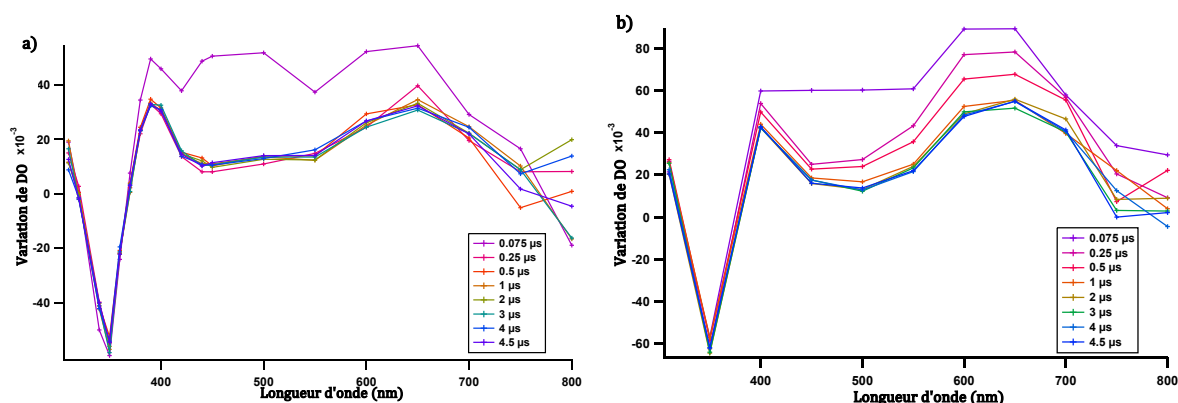
amplitude n'était que de 70 nm en modifiant les hétéroaryles terminaux du tétrarylène. Ce phénomène est cohérent avec nos attentes puisque les deux hétérocycles du cœur interviennent dans la cyclisation et entraînent un doublement des effets électroniques sur le système photo-actif. Ainsi, nous constatons un décalage de 55 nm de la bande d'absorption située dans le visible en substituant le groupement méthyle de **Tetryary-9** par un groupement trifluorométhyle dans **Tetryary-12**. Cette dernière voit sa longueur d'onde maximale d'absorption augmenter de 55 nm supplémentaires en espaçant le trifluorométhyle par un phényle dans **Tetryary-15**. Par ailleurs, les variations mesurées suite à l'addition d'atomes de fluor sur le groupement phényle (**Tetryary-13** et **Tetryary-14**), ainsi que la substitution de celui-ci par des hétérocycles mono (**Tetryary-10**) et bi-azotés (**Tetryary-11**), sont de plus faible amplitude, voire même inexistantes, aussi bien en termes de longueurs d'onde que de coefficients d'extinction molaire.

### *c) Rendements quantiques*

Nous obtenons des rendements quantiques de photocyclisation et de cycloréversion du même ordre de grandeur que ceux des composés étudiés jusqu'à présent. Le rendement quantique de cycloréversion de **Tetryary-9** se trouve être particulièrement élevé puisqu'il approche les 0,2 là où les composés équivalents ne dépassent que rarement les quelques centièmes. Ce résultat est cohérent avec la diminution de la délocalisation du système  $\pi$ -conjugué par l'introduction de groupements méthyles à la place d'aryles.<sup>17</sup> D'autre part, le point qui interpelle davantage est la faiblesse des rendements quantiques mesurés pour **Tetryary-11**. En effet, ce résultat surprend quelque peu dans la mesure où la nature chimique des substituants du composé ne diffère pas radicalement d'avec les autres tétrarylènes. Afin d'expliquer les raisons de cette perte d'efficacité lors du processus de cyclisation par voie photochimique, nous avons réalisé, en collaboration avec le Dr. Michel Sliwa du LASIR (Université Lille 1), des mesures de spectroscopie résolue en temps à l'échelle nanoseconde.

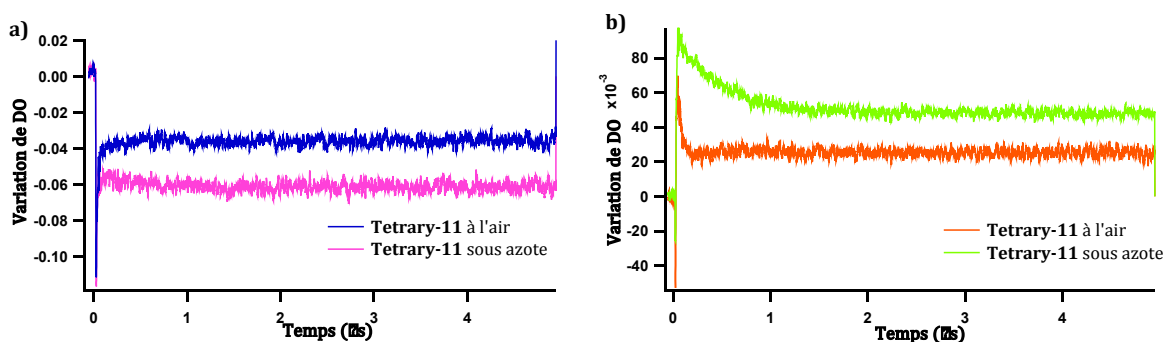
- Spectroscopie transitoire nanoseconde de **Tetryary-11** :

Cette étude a été effectuée en temps court par excitation laser pulsé nanoseconde à 330 nm à l'air et sous azote. Les deux séries de spectres, mesurées dans l'acétonitrile, sont représentées à la figure suivante :



**Figure II-29** : Mesures de spectroscopie transitoire nanoseconde en temps court de **Tetryary-11**, réalisées à l'air (a) et sous azote (b) (la concentration est ajustée telle que l'absorbance soit proche de 1 à la longueur d'onde d'excitation).

Les spectres obtenus présentent la bande de dépopulation de l'état S<sub>0</sub> de la forme ouverte centrée sur 350 nm ainsi que la large bande d'absorption entre 500 et 750 nm correspondant au photoproduit. La mesure à l'air présente un déclin rapide de la bande d'absorption dans le visible pour des retards inférieurs à 0,1 µs. Ce temps de déclin se trouve décuplé suite au dégazage de la solution comme l'explicitent clairement les profils cinétiques à 600nm des deux spectres (figure II-30). Cette évolution observée après s'être placé sous atmosphère inerte est caractéristique de la stabilisation d'un état triplet lors de l'excitation lumineuse.<sup>27</sup>



**Figure II-30** : Profil en temps à 350 nm (a) et à 600 nm (b) des spectres d'absorption transitoire de **Tetryary-11** à l'air et sous azote.

Sur ces profils, nous observons que nous formons le photoproduit instantanément du fait de l'absence de temps de montée de la bande dépopulation à 350 nm. Cette information tendrait à indiquer que la formation du photoproduit est indépendante de l'état triplet, dans la mesure où il n'y a pas de corrélation entre le temps de déclin de la bande du triplet et le temps de montée de la bande de dépopulation. Cela étant, nous constatons une augmentation de la quantité de photoproduit formé sous azote, de l'ordre d'un facteur 1,5. Cette observation montrerait à l'inverse que la stabilisation de l'état triplet, du fait de l'absence d'oxygène, entraîne une augmentation du rendement quantique de photocyclisation. Ce deuxième point suggère donc que l'état triplet serait néanmoins impliqué dans le processus de photocyclisation. Un tel phénomène a déjà été observé pour plusieurs dérivés de dithienyléthènes.<sup>28</sup> Il a ainsi été montré dans ces cas là que la formation du photoproduit pouvait se faire *via* un état triplet  $T_1$  plus bas en énergie, en plus de l'état excité  $S_1$  de la forme ouverte. Ainsi, en présence d'oxygène, la forme  $T_1$  déstabilisé retournerait alors au fondamental de la forme ouverte. Dans notre cas, l'état triplet se désexciterait vraisemblablement soit vers l'état fondamental  $S_0$  de la forme ouverte soit vers celui de la forme fermée puisque nous ne constatons pas l'apparition d'une troisième espèce en solution et que la quantité de photoproduit formé est dépendante de la stabilisation de ce triplet.

Ainsi, lors de l'irradiation de **Tetary-11** dans l'UV, deux processus photochimiques de cyclisation complémentaires entrent en jeu. La diminution du rendement quantique mesurée à l'air pour la réaction de photocyclisation pourrait alors provenir de la déperdition d'une partie de l'irradiation lumineuse *via* un croisement intersystème conduisant à un état triplet intermédiaire pouvant se désexciter vers l'état fondamental de la forme ouverte. La stabilisation de cet état induit une augmentation de la quantité de photoproduit formé et implique par conséquent une augmentation proportionnelle du rendement quantique de photocyclisation. Le composé **Tetary-11** présenterait alors sous azote un rendement proche de 0,3, plus en adéquation avec ceux mesurés pour nos tétrarylènes.



### 3. Etude comparative avec les terarylènes dissymétriques

Outre l'influence de la nature des hétéroaryles employés et de leurs substituants sur les propriétés photochromes des tétrarylènes, il est intéressant d'étudier les modifications induites sur le photochromisme de nos composés du fait de l'ajout d'un hétéroaryles. Ainsi, nous allons procéder dans ce paragraphe à l'étude comparée de **Terary-2** et **Tetry-6** avec les terarylènes dissymétriques dont la synthèse est présentée au I.B. (**Terary-1** et **Terary-2**) et dont les schémas sont rappelés à la figure II-31.

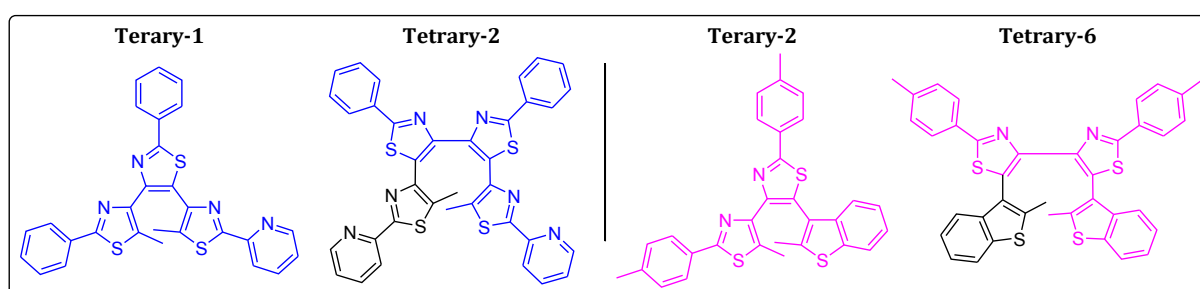


Figure II-31 : Schéma de **Terary-1** avec **Tetry-2** et de **Terary-2** avec **Tetry-6**

Les données spectroscopiques comparées de ces composés sont alors présentées dans le tableau II-6 avec leurs rendements quantiques de photocyclisation et de cycloréversion. Les spectres UV-Visible sont toujours mesurés dans l'acétonitrile et l'état photostationnaire est atteint par irradiation à 320 nm.

Composé	$\lambda_{max}/\epsilon$ (nm/ $10^4 M^{-1}.cm^{-1}$ )		Rendements quantiques	
	FO	FF	$\Phi_{0 \rightarrow f}$	$\Phi_{f \rightarrow 0}$
<b>Terary-1</b>	321/4,2	313/3,3 376/3,5 628/2,3	0,24 (334 nm)	0,01 (632 nm)
<b>Tetry-2</b>	329/4,1	319/3,7 369/2,1 632/1,4	0,67 (334 nm)	0,04 (657 nm)
<b>Terary-2</b>	312/2,7	326/4,0 387/1,3 568/1,6	0,56 (334 nm)	0,04 (550 nm)
<b>Tetry-6</b>	319/3,4	319/3,4 389/0,6 546/0,9	0,39 (334 nm)	0,23 (550 nm)

Tableau II-6 : Données spectroscopiques comparées de tétrarylènes avec les terarylènes.

Ce qui ressort en premier lieu de ce comparatif est la faible influence du quatrième hétéroaryle sur le déplacement des bandes d'absorption des formes ouvertes comme des formes fermées. La différenciation des deux photochromes se fait au niveau des coefficients d'extinction molaire de la forme fermée, et plus particulièrement ceux de la bande située dans le visible. En effet, nous obtenons pour les terarylènes des valeurs d'épsilon nettement supérieures à celles de leurs tétrarylènes équivalents. Nous constatons par ailleurs une disparité de comportement entre la variation des coefficients d'extinction molaire de la forme fermée et l'invariabilité des longueurs d'onde de ses bandes d'absorption entre **Terary-1** et **Tetry-2**, et ce, bien que l'évolution de ces valeurs soit liée aux mêmes phénomènes électroniques.

Concernant les rendements quantiques, nous observons deux comportements antagonistes en passant du terarylène au tétrarylène. Ainsi, nous mesurons une nette augmentation du rendement quantique de photocyclisation de **Tetry-2** par rapport à celui de **Terary-1**, pour des rendements de cycloréversion semblables. A l'inverse, ce dernier augmente radicalement pour **Tetry-6** par rapport à celui de **Terary-2** ; leurs rendements de photocyclisation demeurant proches. Pour ces deux derniers photochromes, une explication pourrait être trouvée en considérant l'encombrement stérique généré par les groupements benzothiophène, particulièrement volumineux. La contrainte stérique imposée pour la forme fermée au niveau de la liaison carbone-carbone formée devrait déstabiliser énergétiquement cet état de la molécule dont le retour par voie photochimique serait favorisé ; expliquant ainsi l'augmentation du rendement quantique de cycloréversion.

Pour tenter d'expliquer la différence mesurée entre les rendements quantiques de photocyclisation de **Terary-1** et de **Tetry-2**, nous avons comparé leurs structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X. Ces deux structures sont rassemblées à la figure II-32.

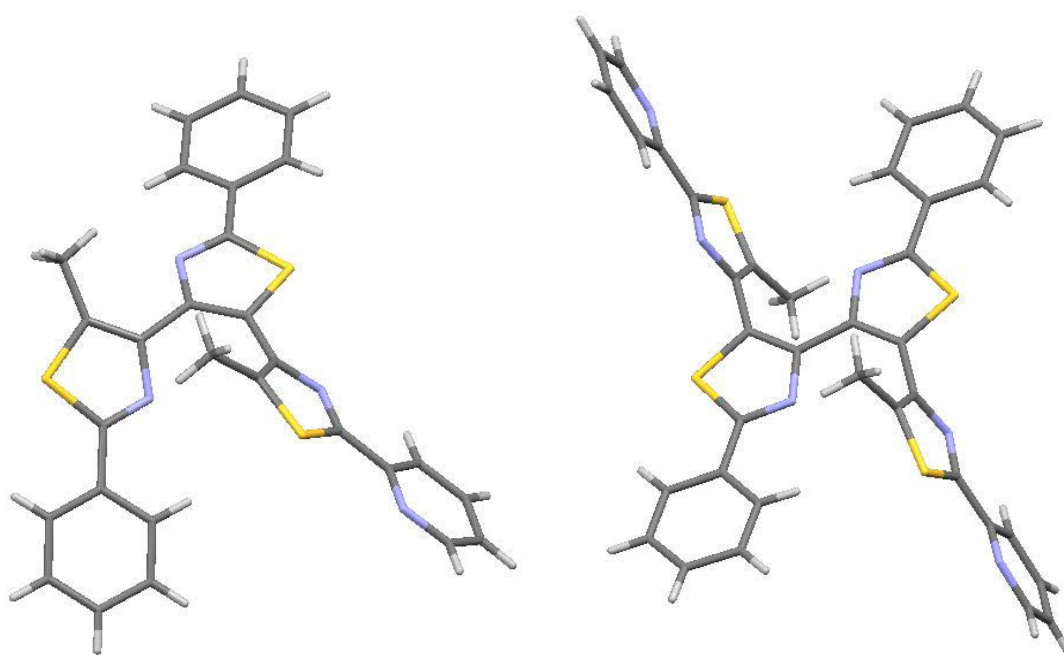


Figure II-32 : Structure cristalline de **Terary-1** (gauche) et de **Tetry-2** (droite).

Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille ( $a, b, c$ en Å et $\alpha, \beta, \gamma$ en degré)						Distances C-C actifs (en Å)
		$a$	$b$	$c$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
<b>Terary-1</b>	C 2/c	20,034	7,5967	32,4853	90	96,213	90	4,418
<b>Tetry-2</b>	C 2/c	19,321	9,839	17,555	90	107,09	90	5,063

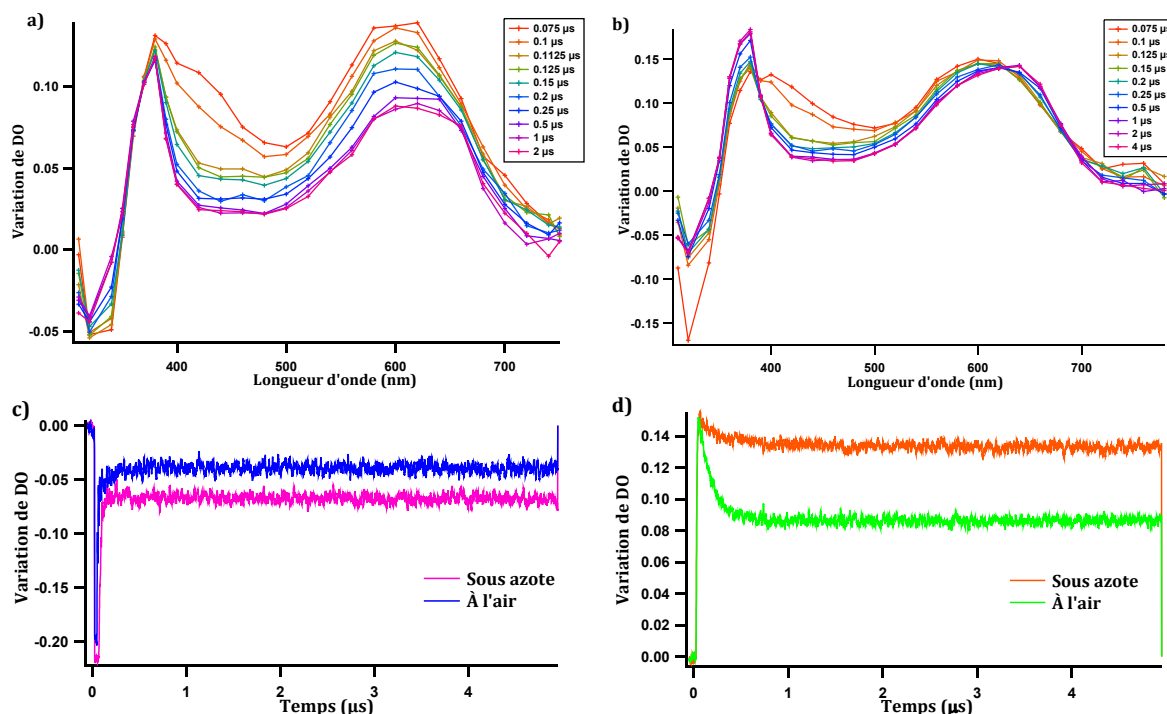
Tableau II-7 : Données cristallographiques de **Tetry-1** et de **Tetry-2**

En observant ces deux structures, nous sommes frappés par la surprenante similitude entre celles-ci et par conséquent de la faible influence du quatrième hétéroaryle sur l'organisation structurale des différents groupements. Ainsi, afin d'identifier les raisons de la diminution du rendement quantique de photocyclisation de **Terary-1**, nous avons étudié ce composé en spectroscopie transitoire nanoseconde, de la même manière que **Tetry-11**. Ces mesures, effectuées rapidement à l'air sur **Tetry-5**, ont montré, dans un premier temps, exclusivement la formation du photoproduit comme processus photochimique intervenant lors de l'irradiation sous UV.

- **Spectroscopie transitoire nanoseconde de Terary-1 :**

Cette étude est réalisée en temps court à l'air et sous azote pour une concentration de  $2,5 \cdot 10^{-5}$  M dans le toluène. Nous procédons au dégazage par  $N_2$  (ou  $O_2$ ) par bullage

pendant une quinzaine de minutes dans la cuve d'échantillon. Les spectres d'absorption transitoire ainsi que les cinétiques dans l'UV et le visible extraites de ces spectres sont rassemblés à la figure II-33.



**Figure II-33** : Spectres d'absorption transitoire nanoseconde de **Terary-1** à l'air (a) et sous azote (b) et profils cinétiques extraits à 320 nm (c) et 600 nm (d).

Lors de cette étude, les spectres d'absorption transitoire obtenus présentent une bande de dépopulation entre 300 et 400 nm ainsi que la bande d'absorption du photoproduit entre 500 et 700 nm. Les profils cinétiques extraits de ces spectres montrent que, suite à l'impulsion laser, la bande de dépopulation croît dans l'UV et que celle du produit de cyclisation décroît inversement pour des retards inférieurs à 1 μs. Au delà de ce temps, les bandes observées n'évoluent plus et subsistent dans le domaine microseconde. Cette corrélation entre les temps de montée et de déclin, mesurés respectivement dans l'UV et le visible, traduit le passage par un état triplet lors de la formation de la forme fermée. De plus, nous constatons que le dégazage de la solution entraîne une augmentation non-négligeable de la quantité de photoproduit formé. En effet, la variation de densité optique passe à 600 nm de 0,09 à l'air à 0,14 sous azote, soit une augmentation d'un facteur 1,5. Cette observation conforte le fait que la formation de la forme cyclisée passe par un état triplet intermédiaire, stabilisé sous atmosphère inerte, qui se désexciterait vers la forme fermée. Ainsi, les spectres UV-visible en

stationnaire n'ayant pas révélé de variation de l'absorbance à 330 nm avant et après dégazage, le rendement de quantique de photocyclisation augmenterait donc d'un facteur 1,5 lorsque nous nous plaçons sous azote ; les deux mesures étant de ce fait réalisées dans des conditions similaires. Ce dernier s'élèverait alors à 0,4, valeur semblable à celles mesurées par Kawai pour ses tétrarylènes à cœur thiazole.<sup>1</sup>

Néanmoins, ce rendement quantique de photocyclisation demeure inférieur à celui de **Tetryary-5** (proche de 0,7). Il se pourrait alors que cette différence soit liée à l'augmentation des coefficients d'extinction molaire, et donc de la quantité de photons absorbé, inhérente à l'ajout d'un quatrième hétéroaryle.

## C. Etude de la stabilité thermique

### 1. Première approche

La procédure analytique, présentée au III.A.1.b, mise en place pour l'étude de la stabilité thermique de la forme fermée, nous permet d'accéder à trois données thermodynamiques concernant la réaction de retour thermique à la forme ouverte que sont l'énergie d'activation, le facteur pré-exponentiel et le temps de demi-vie. Nous pensions de prime abord pouvoir rationaliser la cinétique de retour thermique de nos tétrarylènes, caractérisée par leur temps de demi-vie, en nous basant sur l'évolution des valeurs des énergies d'activation. L'impossibilité de tirer partie de cette donnée est devenue rapidement évidente en comparant les composés possédant une  $E_a$  proche (Tableau II-8).

Composé	$E_a$ (kJ/mol)	Facteur Pré-exponentiel ( $10^{12} \text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$
<b>Tetryary-1</b>	97,8	$3,17 \cdot 10^{-2}$	24 j
<b>Tetryary-7</b>	97,3	1,44	91 j
<b>Tetryary-8</b>	96,5	$1,15 \cdot 10^{-1}$	6,6 j
<b>Tetryary-12</b>	93,0	32,6	13,6 h
<b>Tetryary-2</b>	105	1,26	16,5 j
<b>Tetryary-10</b>	110	237,6	8,8 j
<b>Tetryary-11</b>	107	364,8	1 j
<b>Tetryary-13</b>	108	263,7	39 j

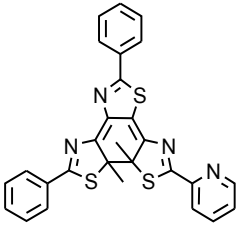
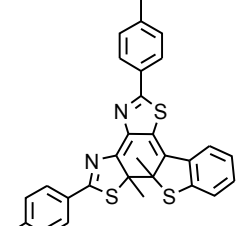
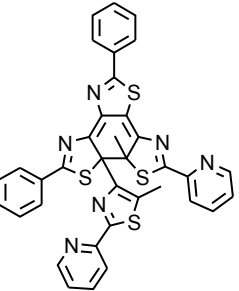
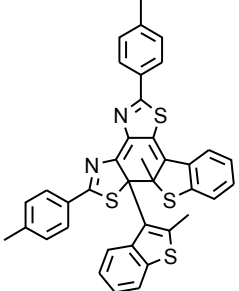
**Tableau II-8** : Comparatif des temps de demi-vie de quelques tétrarylènes dont l' $E_a$  est voisine.

Ainsi, pour des énergies d'activation proches, nous mesurons des temps de demi-vie très différents qui ne nous permettent pas d'identifier une quelconque corrélation entre ces grandeurs. Une des raisons qui expliquerait les valeurs obtenues proviendrait de la correction apportée par le facteur pré-exponentiel. En effet, ce facteur très fluctuant, dépendant de nombreux paramètres physico-chimiques, influence de façon non négligeable la cinétique de la réaction et pourrait ainsi justifier l'incohérence apparente des valeurs d' $E_a$  mesurées.

Ainsi, nous ne nous appuyerons que sur les temps de demi-vie pour comparer la qualité de la stabilité thermique des différentes formes fermées. En conséquence, pour réaliser cette étude, nous avons choisi de confronter un nombre limité de tétrarylènes en ne jouant que sur les trois paramètres connus pour influencer de manière significative la stabilité thermique,<sup>20,21</sup> à savoir, l'encombrement stérique, l'énergie de stabilisation aromatique et l'introduction de groupements électro-attracteurs.

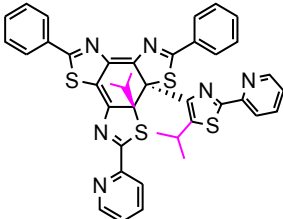
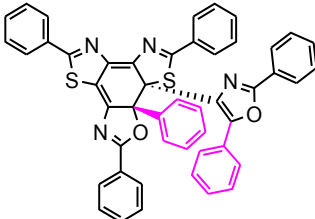
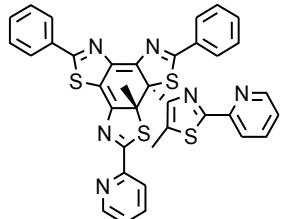
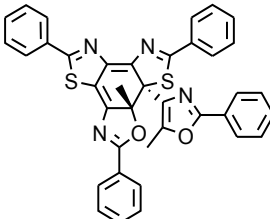
## 2. Influence du facteur stérique

Le premier facteur stérique intervenant lors de l'élaboration de nos tétrarylènes concerne l'ajout du quatrième hétéroaryle. Dans le tableau suivant sont donc regroupés les temps de demi-vie, mesurés dans le toluène à température ambiante, des tétrarylènes et terarylènes présentés précédemment (tableau II-9).

Composé	$t_{1/2}$	Composé	$t_{1/2}$
	<b>Terary-1</b> 133 j		<b>Terary-2</b> 88 j
	<b>Tetry-2</b> 16,5 j		<b>Tetry-6</b> 26 j

**Tableau II-9 :** Stabilité thermique comparées des formes fermées des terarylènes et des tétrarylènes

La tendance observée ici montre une diminution des temps de demi-vie lorsque l'on passe du terarylène au tétrarylène. Cette perte de stabilité thermique est tout à fait cohérente avec la gêne stérique créée au niveau des carbones actifs qui a pour effet d'affaiblir la liaison photo-générée entre ces derniers. Le même phénomène est observé en introduisant des groupements plus volumineux sur la position 5 des hétéroaryles terminaux.<sup>20</sup> Les valeurs de  $t_{1/2}$  ainsi mesurées dans le toluène à température ambiante pour **Tetryary-3** et **Tetryary-8** sont comparées respectivement à celles de **Tetryary-2** et **Tetryary-7** dans le tableau suivant.

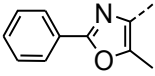
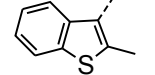
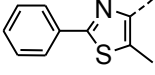
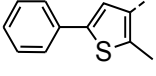
Composé	$t_{1/2}$	Composé	$t_{1/2}$
	<b>Tetryary-3</b> 9 h		<b>Tetryary-8</b> 6,6 j
	<b>Tetryary-2</b> 16,5 j		<b>Tetryary-7</b> 91 j

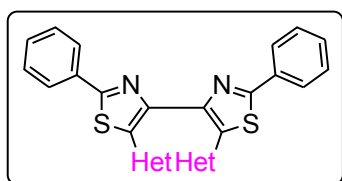
**Tableau II-10** : Stabilité thermique comparées des formes fermées **Tetryary-3** avec **Tetryary-2** et de **Tetryary-8** avec **Tetryary-7**.

Une chute drastique des temps de demi-vie est à nouveau constatée suite à l'ajout d'un isopropyle en position 5 pour **Tetryary-3** et d'un phényle pour **Tetryary-8** à la place de groupements méthyles. Cette évolution de la stabilité thermique est conforme aux résultats apportés par l'équipe de Kobatake montrant la variation proportionnelle des cinétiques de cycloréversion par rapport au facteur stérique du groupement sur le carbone actif.<sup>21</sup> Nous ne pouvons néanmoins pas retrouver le même impact dans notre cas dans la mesure où nos composés présentent quatre hétéroaryles et où, par conséquent, seul un des bras intervient dans la cyclisation.

### 3. Influence de l'énergie de stabilisation aromatique

Afin de montrer l'influence de ce paramètre dans la modification de la stabilité thermique de la forme cyclisée de nos tétrarylènes, nous confrontons les valeurs des temps demi-vie obtenues dans le toluène à température ambiante pour quatre hétérocycles terminaux différents (tableau II-11).

Composé	Het	$t_{1/2}$	Energie de stabilisation aromatique <sup>8</sup> (en kcal/mol)
<b>Tetry-7</b>		91 j	18,1
<b>Tetry-6(a)</b>		26 j	-
<b>Tetry-1</b>		24 j	21,3
<b>Tetry-5</b>		5,4 h	22,4



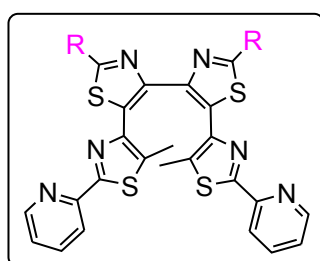
**Tableau II-11** : Influence de l'énergie de stabilisation aromatique sur la stabilité thermique.

La variation de  $t_{1/2}$ , mise en évidence dans le tableau ci-dessus, montre une diminution de la stabilité thermique avec l'augmentation de l'aromaticité des hétérocycles terminaux. Ce phénomène est tout à fait en accord avec les résultats décrits dans la littérature.<sup>21,29</sup> Compte tenu de la faible variation de l'énergie de stabilisation aromatique par rapport à la grande amplitude des temps de demi-vie, ce paramètre n'influence pas de manière prépondérante la stabilité thermique de nos tétrarylènes. Le temps de demi-vie de **Tetry-6**, bien inférieur à celui de **Tetry-7**, pourrait être mis sur le compte d'un facteur d'encombrement stérique plus important pour ce groupement par rapport aux autres hétéroaryles.



#### 4. Influence du facteur électronique

Le troisième facteur influant sur la stabilité thermique est la présence de groupements électroattracteurs à proximité du centre de photocyclisation. En effet, il a été montré que l'introduction de substituants électroattracteurs sur les groupements aryles des diaryléthènes conduisait à la déstabilisation de la forme cyclisée en affaiblissant la liaison carbone-carbone photogénérée.<sup>20,21</sup> Cette propriété a pu également être vérifiée pour nos tétrarylènes dont nous avons fait varier les substituants du cœur. Ainsi, une série de cinq composés, suivant cette tendance, a notamment pu être mise en évidence (Tableau II-12).



Composé	R	$t_{1/2}$
<b>Tetary-9</b>	Me	36 j
<b>Tetary-2</b>		16,5 j
<b>Tetary-10</b>		9 j
<b>Tetary-11</b>		1 j
<b>Tetary-12</b>	CF <sub>3</sub>	13,6 h

**Tableau II-12 :** Influence de la substitution sur la stabilité thermique.

Les valeurs des temps de demi-vie rassemblées ci-dessus montrent une diminution régulière à mesure que le caractère électroattracteur des substituants augmente. De plus, force est de constater que l'influence du facteur électronique sur la stabilité thermique de la forme fermée est, dans le cas de nos tétrarylènes, un facteur particulièrement important. Cela étant, cette règle montre ses limites lorsque nous essayons de comparer le composé phényle **Tetary-2** avec ses analogues mono et bi-fluorés **Tetary-13** et **Tetary-14**. En effet, nous aurions pu nous attendre à mesurer une diminution du temps de demi-vie à mesure que le nombre d'atomes de fluor, fortement électronégatifs, sur l'aryle augmentait. Or, l'ajout du premier atome de fluor, en para, fait grimper le  $t_{1/2}$  à 39 jours tandis que l'introduction d'un second atome en ortho le fait chuter à 2,1 jours. De telles observations s'avèrent être assez surprenantes et ne trouvent à ce jour pas d'explication.

## D. Etude de la photorésistance

Comme précisé dans la présentation de l'étude de **Tetry-1**, la mesure de la photorésistance a été réalisée en procédant à l'irradiation continue à 320 nm pendant 30 minutes d'une solution de photochrome dans l'acétonitrile à une concentration comprise entre  $1.10^{-5}$  M et  $3.10^{-5}$  M. Cette propriété est alors quantifiée en calculant la perte d'absorbance au niveau du maximum d'absorption dans le visible de l'état photostationnaire. L'ensemble des valeurs obtenues pour nos tétrarylènes sont rassemblées dans le tableau suivant. Les composés **Tetry-13** et **Tetry-14** n'ont pas de données de photorésistance comparables aux autres tétrarylènes ; les mesures ayant été effectuées dans un autre solvant pour des raisons de solubilité.

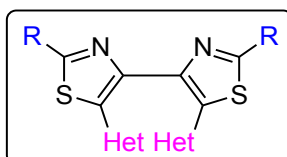


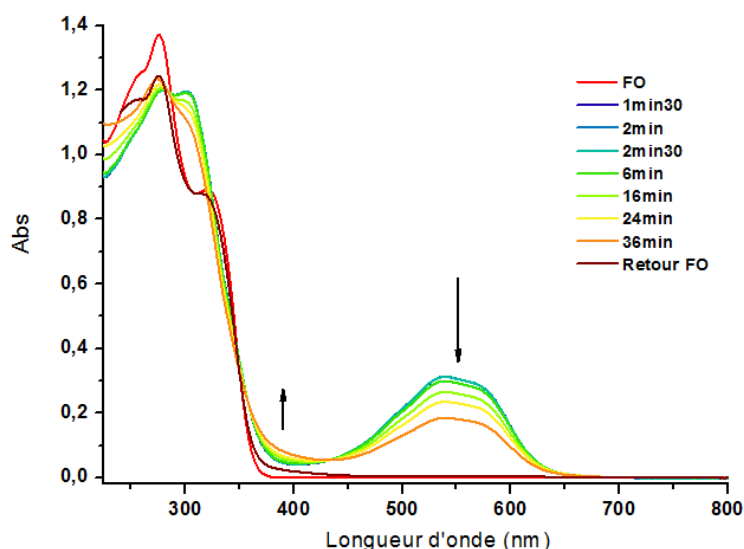
Figure II-34 : Rappel de la structure de commune à nos tétrarylènes

Composé	Het <sup>(a)</sup>	Perte d'Abs.	Composé	R <sup>(c)</sup>	Perte d'Abs.
<b>Tetry-1</b>		1%	<b>Tetry-9</b>	Me	41%
<b>Tetry-3</b>		20%	<b>Tetry-2</b>		4%
<b>Tetry-4</b>		46%	<b>Tetry-10</b>		4%
<b>Tetry-5</b>		9%	<b>Tetry-11</b>		11%
<b>Tetry-6<sup>(b)</sup></b>		11%	<b>Tetry-12</b>	CF <sub>3</sub>	10%
<b>Tetry-7</b>		38%	<b>Tetry-15</b>	F <sub>3</sub> C-	25%
<b>Tetry-8</b>		76%	(a) R = Phényle ; (b) R = <i>p</i> -méthylphényl (c) Het = 2-(2'-pyridinyl)thiazole		

Tableau II-13 : Photorésistances de nos tétrarylènes et tetrylènes mesurées dans l'acétonitrile par irradiation continue à 320 nm pendant 30 min.

En observant l'influence de la nature de l'hétérocycle sur la photorésistance, nous constatons d'une manière générale une bonne photorésistance pour l'ensemble de nos tétrarylènes. En effet, après 30 minutes d'irradiation à 320 nm, ils conservent 90%, ou plus, de l'absorbance maximum de l'état photostationnaire. Cela étant, ils s'avèrent que les composés dotés de bras oxazoles font exceptions et se dégradent beaucoup plus rapidement (38% pour **Tetryary-7** et 76% pour **Tetryary-8**). Ce résultat est assez surprenant; d'autant plus que les diaryléthènes perfluorés, qu'ils soient à bras thiophènes oxazoles ou thiazoles, sont connus pour avoir une bonne photorésistance. Les raisons de cette modification de comportement photochrome chez les tétrarylènes demeurent inexplicées. De plus, conformément aux observations de Irie sur les diaryléthènes<sup>20</sup>, nous remarquons une importante augmentation de la photorésistance lorsqu'il y a extension du système  $\pi$ -conjugué. Ainsi, la substitution des méthyles en position 2 du thiazole de **Tetryary-4** et **Tetryary-9** par des phényles, respectivement pour **Tetryary-5** et **Tetryary-2**, réduit considérablement le processus de photodégradation de la forme ouverte. Par ailleurs, notons que l'ajout d'un quatrième hétéroaryle n'a pas d'incidence sur la photorésistance de nos composés dans la mesure où la photorésistance mesurée pour **Tetryary-1** et **Tetryary-2** est sensiblement la même que celle des tétrarylènes correspondant (**Tetryary-2** et **Tetryary-6**).

D'autre part, dans les cas de photodégradation avancée, nous constatons systématiquement l'apparition d'une bande de faible intensité vers 400 nm qui pourrait être attribuée à un ou plusieurs produits de dégradation (Cf. spectres UV-visible en annexe). Le fait de générer cette bande d'absorption dans le proche UV, quelle que soit la nature des groupements sur nos tétrarylènes suggère que leur photodégradation conduirait à des espèces photochimiquement très proches. Parmi nos tétrarylènes, seuls les spectres UV-visible de **Tetryary-9** ont montré une particularité par rapport aux autres composés étudiés. Les spectres résultants de cette étude sont présentés à la figure II-35.



**Figure II-35** : Mesure de la photorésistance de **Tetry-9** (Dans  $CH_3CN$ , à  $T_{amb}$ ,  $c = 2,2 \cdot 10^{-5} M$ ).

Nous observons ainsi, au fil de l'irradiation, la diminution du photochromisme avec apparition de trois nouveaux points isobestiques (283, 357 et 432 nm). Ces points isobestiques traduiraient la formation d'un troisième composé en équilibre avec la forme cyclisée du photochrome, notamment celui à 432 nm ; longueur d'onde où seule la forme fermée présente une absorbance. Il reste néanmoins délicat de se prononcer quant à la nature du processus de photodégradation subit par la molécule. De plus, malgré des tentatives d'irradiations prolongées de solutions plus concentrées de **Tetry-9**, il ne nous a pas été possible de mettre clairement en évidence un sous-produit.

### III. Comportements photochimiques particuliers...

#### A. Photochromisme rapide

##### 1. Présentation des molécules

Au cours de notre étude, deux tétrarylènes synthétisés, **Tetry-16** et **Tetry-17** (figure II-36), ont montré un comportement photochimique particulier malgré leur apparente similarité avec tous ceux présentés jusqu'à présent. Ces derniers montrent une forte diminution de la stabilité thermique de leur forme fermée en présence d'oxygène, au point de ne pas laisser apparaître de photochromisme visible dans ces conditions. L'existence d'un photochromisme n'a alors pu être observée initialement que

sur CCM ; les phénomènes d'adsorption sur la silice devant être à l'origine de la stabilisation de la forme fermée.

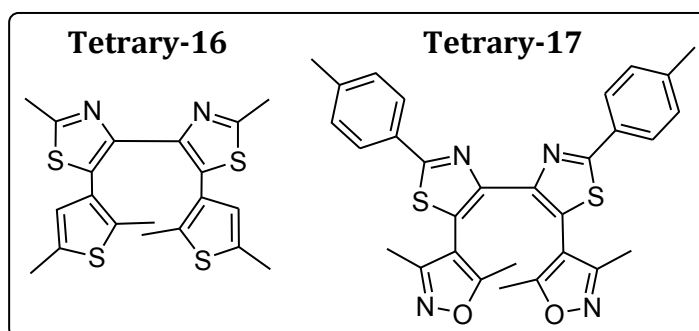
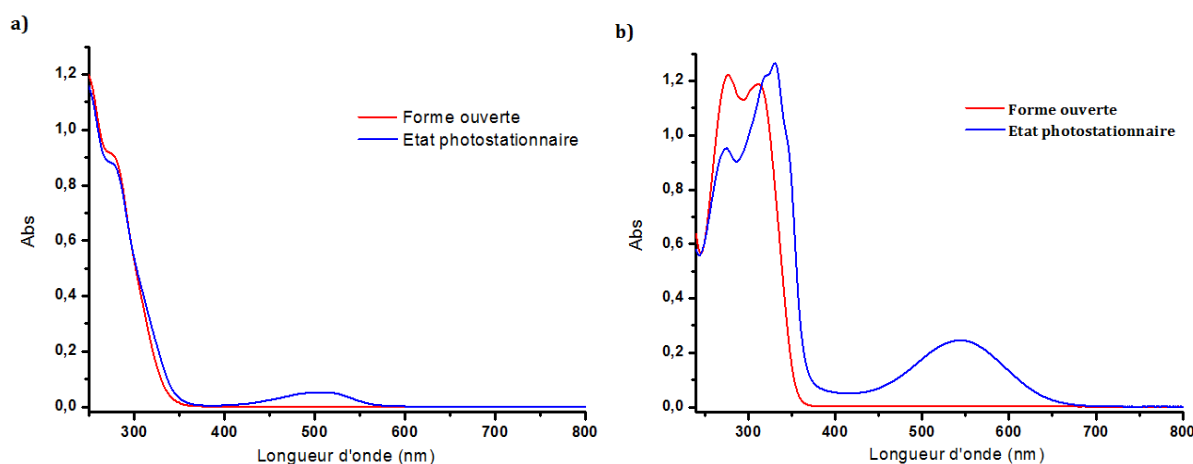


Figure II-36 : Schéma de **Tetrary-16** et **Tetrary-17**.

## 2. Spectroscopie UV-Visible

Le comportement photochimique atypique de ces composés parmi tous ceux présentés jusqu'à maintenant ne nous permet pas de réaliser toutes les analyses de spectroscopie UV-Visible classiques. En effet, compte tenu de l'instabilité des formes fermées de **Tetrary-16** et **Tetrary-17**, aucune mesure de photorésistance ou de stabilité thermique n'est possible en présence d'oxygène. D'autre part, ne disposant pas de cuves UV-visible étanche, le dégazage des cuves d'échantillon n'a pu être que partiel et nous a alors simplement permis d'accéder aux spectres des états photostationnaires (figure II-37). Le retour thermique particulièrement rapide de ces composés fausse également les cinétiques photochimiques de cyclisation et de cycloréversion, permettant de calculer les rendements quantiques, dans la mesure où le temps de demi-vie (non calculé) de la forme fermée est du même ordre de grandeur que le temps d'acquisition, à savoir quelques minutes. le retour thermique rapide constaté pour la forme fermée demeure cohérent avec l'augmentation de l'énergie de stabilisation aromatique de la forme ouverte induite par l'introduction de groupements iso-oxazole pour **Tetrary-17**. En effet ces groupements présentent une énergie de stabilisation aromatique de 24,1 kcal/mol, supérieure à celle du thiophène.<sup>8</sup>

Les spectres de **Tetrary-16** et **Tetrary-17** présentés ici sont tous deux réalisés dans l'acétonitrile sous atmosphère d'argon (obtenue par bullage pendant quinze minutes). Les états photostationnaires sont obtenus respectivement par irradiation à 313 nm et à 320 nm.



**Figure II-37** : Spectres UV-visible de **Tetry-16** (a) ( $c = 2,6 \cdot 10^{-5} M$ ) et **Tetry-17** (b) ( $c = 2,4 \cdot 10^{-5} M$ ), mesurés sous argon dans l'acétonitrile.

De manière cohérente avec tout ce qui est connu jusqu'à présent pour les diaryléthènes, les maxima d'absorption dans le visible des formes fermées sont tous deux très peu décalés vers le rouge, notamment pour **Tetry-16** dont la substitution exclusive par des méthyles réduit au minimum la délocalisation des électrons  $\pi$ . La forme ouverte de **Tetry-16** présente ainsi une bande d'absorption dans l'UV en dessous de 300 nm, bande que l'on retrouve pour la forme fermée. La réaction de photocyclisation est réalisée par irradiation à la longueur d'onde minimale disponible, à savoir 313 nm. Cette longueur d'onde, qui d'après le spectre UV n'est pas optimale, ainsi que le faible temps de demi-vie du composé permettent de justifier la faible intensité de la bande d'absorption du photoproduit centrée à 508 nm. En revanche, l'état photostationnaire est atteint après deux minutes d'irradiation à 320 nm pour **Tetry-17**. La présence des phényles au niveau du cœur du photochrome engendre un effet bathochrome sur l'ensemble des bandes d'absorption du système, favorisant ainsi l'excitation de la forme ouverte lors de l'irradiation à 320 nm et donc la formation du produit de photocyclisation. Ce dernier présente un maximum d'absorption dans le visible à 545 nm.

L'instabilité de la forme fermée ainsi que la faible quantité de produit de photocyclisation formée, et plus particulièrement prononcée en présence d'oxygène, laissent supposer l'existence de processus de relaxation compétitifs à celui de cyclisation suite à l'excitation lumineuse de ces deux tétrarylènes. Afin d'identifier les processus mis

en jeu, les mesures effectuées en spectroscopie transitoire nanoseconde sont présentés dans le point suivant.

### 3. Spectroscopie transitoire nanoseconde

Pour tenter de déterminer les raisons de cette modification importante du comportement photochimique, nous avons essayé de comparer les données de spectroscopie transitoire nanoseconde recueillies avec celles d'autres tétrarylènes. Ainsi, nous présentons dans un premier temps l'étude comparée de **Tetryary-16** avec **Tetryary-5**. Etant le seul de nos tétrarylènes à posséder des bras de type iso-oxazole, le composé **Tetryary-17** sera, quant à lui, étudié séparément.

#### a) Etude comparée de **Tetryary-16** et **Tetryary-5**

Le composé **Tetryary-5** se trouve être le tétrarylène le plus proche, structuralement parlant, de **Tetryary-16**. En effet, il ne diffère de ce dernier que par la substitution de ses hétéroaryles dont les groupements phényles sont remplacés par des groupements méthyles (Figure II-38).

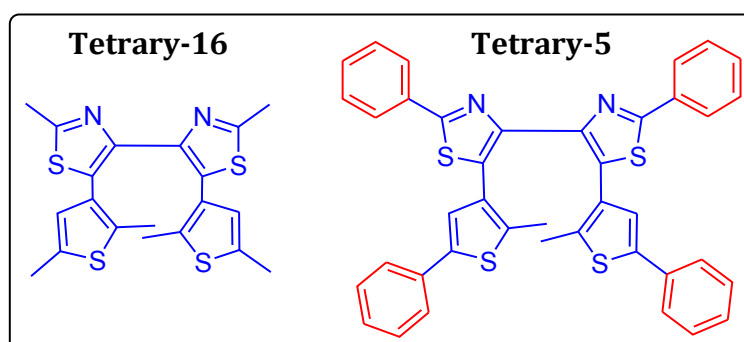
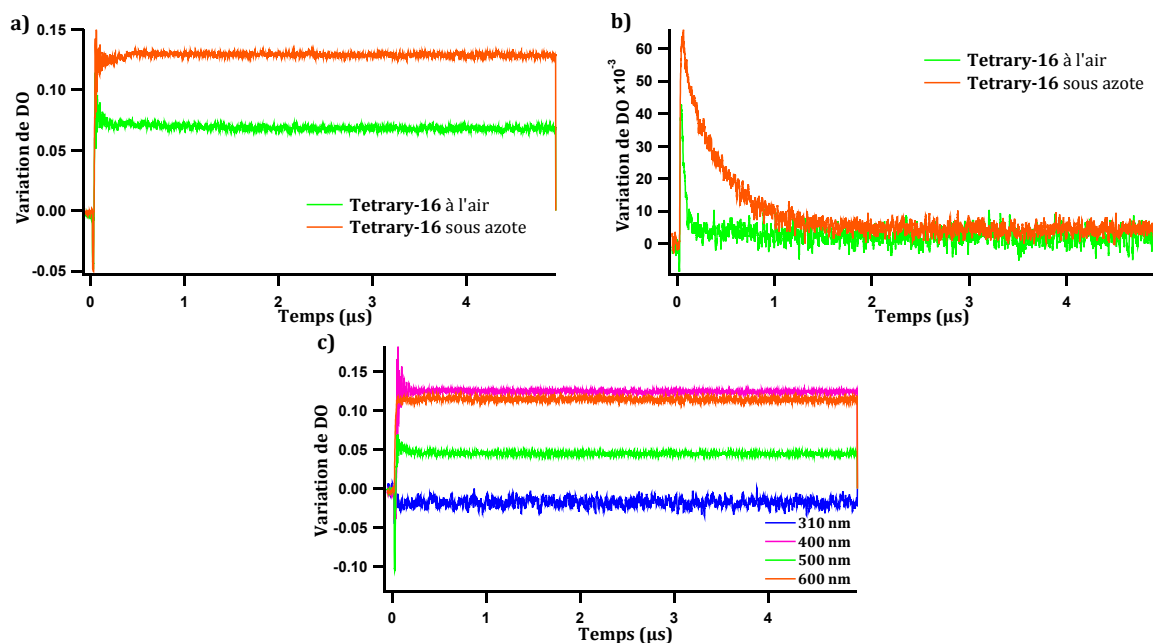


Figure II-38 : Schéma de **Tetryary-16** et **Tetryary-5**

Les mesures de spectroscopie transitoire de nos deux tétrarylènes ont été réalisées en temps court en solution dans l'acétonitrile. L'excitation par impulsion laser nanoseconde est effectuée à 330 nm. Les concentrations de nos solutions ont donc été ajustées pour que la DO à cette longueur d'onde soit de 1. La figure II-39 rassemble les

profils cinétiques extraits des spectres d'absorption transitoire nanoseconde (fournis en Annexes). Les deux composés ont été étudiés à l'air et sous azote. Cela étant n'ayant observé aucune différence entre les deux jeux de spectres pour **Tetryary-5**, nous ne présentons que ses cinétiques mesurées sous azote.



**Figure II-39 :** Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire nanoseconde de **Tetryary-16** à 500 nm (a), à 600 nm (b) et de **Tetryary-5** (c)

Avant toute chose, il est important de préciser que lors de l'étude des données de spectroscopie transitoire de **Tetryary-16**, nous n'avons pas observé la bande de dépopulation de l'état fondamental, généralement obtenu dans le proche UV (300-400 nm). Le raccourcissement du système  $\pi$ -conjugué, du fait de la substitution par des groupements méthyles, entraîne un déplacement hypsochrome de cette bande qui n'apparaît donc plus sur le spectre. En effet, les mesures réalisées sur **Tetryary-5**, substitué par des phényles, montrent une bande de dépopulation centrée vers 320 nm.

Nous constatons deux comportements photochimiques bien distincts entre **Tetryary-16** et **Tetryary-5**. En effet, les profils cinétiques de ce dernier ne montrent pas d'autre contribution que celle du composé photochrome, avec notamment la bande du photoproduit centrée à 600 nm dans le visible. En revanche, Nous observons deux contributions pour **Tetryary-16**. Ainsi, outre celle à 500 nm correspondant au photoproduit, une bande est observée à 600 nm. La cinétique enregistrée à cette longueur d'onde révèle alors un profil caractéristique d'un état triplet. Nous mesurons



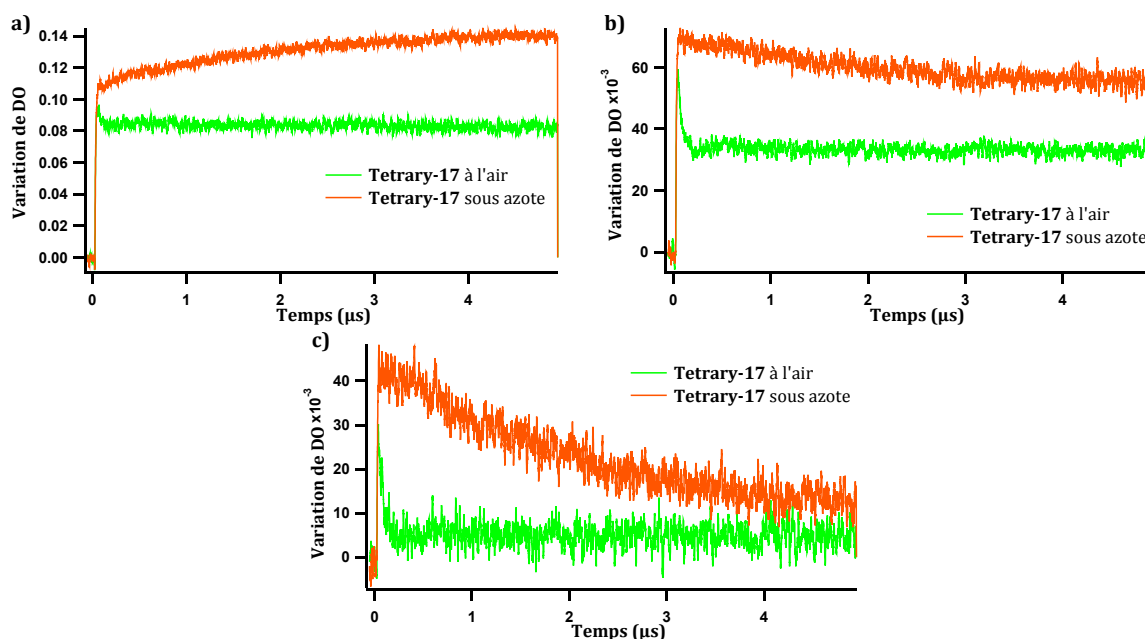
ainsi la stabilisation de cet état en se plaçant sous atmosphère inerte par l'allongement de son temps de déclin à un peu plus de 1  $\mu$ s contre environ 0,1  $\mu$ s en présence d'oxygène.

D'autre part, conjointement à la stabilisation du triplet, nous constatons une importante augmentation de la quantité de photoproduit formée sous azote sur le profil à 500 nm. La variation de DO passe de 0,7 en présence d'oxygène à 1,3 sous azote, soit une augmentation d'un facteur 2. Ce changement conséquent de comportement photochimique en fonction du dégazage de l'échantillon, semble indiquer le passage par l'état triplet lors de la formation du photoproduit. Ne pouvant observer l'évolution de la bande de dépopulation, nous ne pouvons néanmoins pas affirmer que la formation du photoproduit est liée à cet état triplet. En effet, le profil à 600 nm montrant le déclin jusqu'à une variation de DO nulle de la bande du triplet, il demeure donc également possible que le triplet se désexcite simplement en retournant à l'état fondamental de la forme ouverte. Il constituerait alors un chemin photochimique compétitif à celui de photocyclisation comme cela a été mesuré pour **Tetryary-11**.

Il a été montré que l'utilisation d'hétéroaryle plus volumineux favorisait l'orientation du photochrome en conformation anti-parallèle, permettant la photocyclisation.<sup>23</sup> Par ailleurs, Miyasaka *et al.* ont montré que l'état excité  $S_1$  de la forme ouverte parallèle relaxe vers un état triplet  $T_1$  qui se désexcite vers l'état fondamental  $S_0$  de la forme ouverte.<sup>30</sup> Il se pourrait alors que l'état triplet observé pour **Tetryary-16** provienne de la photo-excitation de la forme ouverte en conformation parallèle dont l'orientation se verrait favorisée par la diminution de l'encombrement stérique.

### *b) Etude de Tetryary-17*

De la même manière que pour **Tetryary-16**, les mesures de spectroscopie transitoire nanoseconde de **Tetryary-17** ont été réalisées dans l'acétonitrile à l'air et sous azote. L'impulsion laser d'excitation de l'échantillon est toujours choisie à 330 nm. Sur la figure II-40 sont présentées les cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire à trois longueurs d'onde précises (340, 550 et 700 nm) correspondant respectivement à la bande de dépopulation, à celle du photoproduit et à une troisième contribution.



**Figure II-40 :** Cinétiques extraites des spectres d'absorption transitoire nanoseconde de **Tetry-17** à 340 nm (a), à 550 nm (b) et 700 nm (c)

La troisième contribution observée à 700 nm présente un déclin de sa bande d'absorption. Son temps de vie initialement d'environ 0,2 μs se trouve allongé à un peu plus de 5 μs sous azote. Cette bande montre donc une stabilisation importante sous atmosphère inerte caractéristique d'un état triplet. Cette contribution vient également se superposer à la bande d'absorption du photoproduit à 550 nm. Le profil cinétique à cette longueur d'onde révèle par ailleurs une augmentation de la quantité de photoproduit formée d'un facteur 2 en se plaçant sous azote. D'autre part, le temps de montée observé au niveau de la bande de dépopulation à 340 nm coïncide avec le temps de déclin de l'état triplet. Ces différents éléments prouvent que le processus de photocyclisation passe par cet état triplet. De plus, notons la différence importante de comportement mesurée à 340 nm entre la solution à l'air et la solution dégazé. En effet, le faible déclin constaté en présence d'oxygène semble indiquer la part prépondérante de l'état triplet dans le processus photochimique.

## B. Tétrarylènes fluorescents

### 1. Présentation des molécules

Durant notre étude des tétrarylènes, deux autres composés dont les bras sont couplés au cœur par le carbone en position 5 de l'hétéroaryle ne présentent pas de photochromisme mais une faible fluorescence. Ces tétrarylènes sont représentés à la figure II-41.

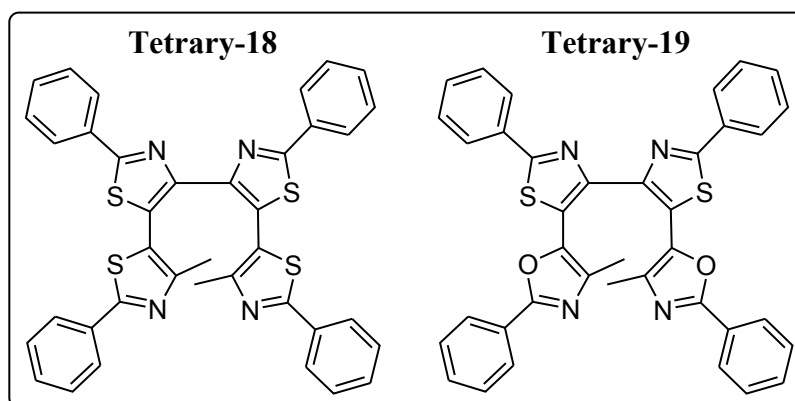


Figure II-41 : Schéma de **Tetry-18** et **Tetry-19**.

A la différence de tous les tétrarylènes présentés depuis le début de ce chapitre, ces deux composés fluorescents ont la particularité d'avoir leurs bras greffés par leur position 5. Cette différence a pour conséquence l'inversion de l'extension du système  $\pi$  conjugué entre la forme ouverte et la forme fermée. En effet, la conjugaison désormais très étendue pour la forme ouverte se voit réduite après cyclisation, celle-ci étant stoppée par la présence de l'atome de soufre pour **Tetry-18** ou de l'atome d'oxygène pour **Tetry-19** (Figure II-42).

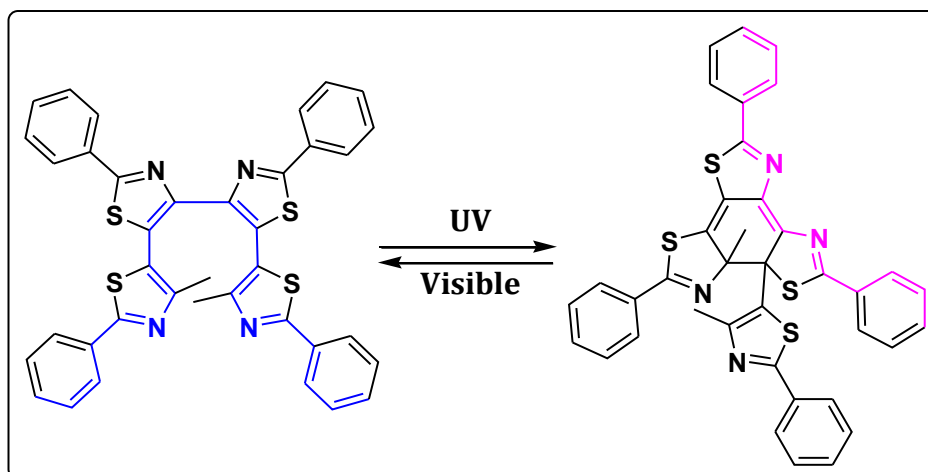


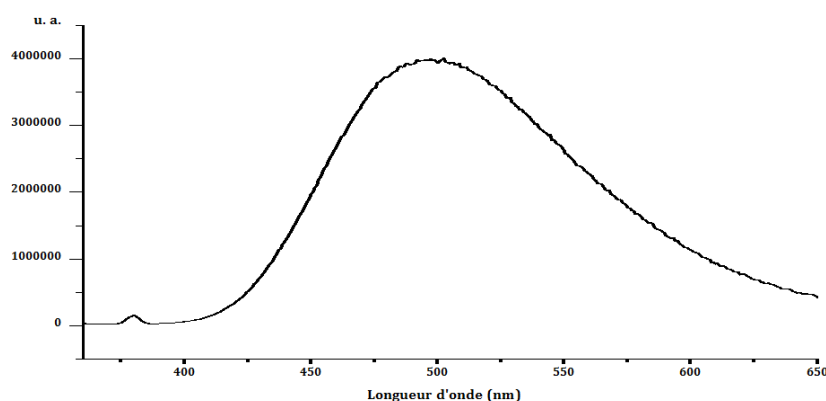
Figure II-42 : Réaction de photocyclisation de **Tetraryl-18**.

La synthèse de ces tétrarylènes a été motivée par la possibilité d'obtenir des systèmes à « photochromisme invisible », dans la même veine que ceux décrit par Irie *et al.*<sup>31</sup> Ainsi, l'important raccourcissement de la conjugaison de notre système par photocyclisation nous laissait alors escompter un effet hypsochrome prononcé, décalant la bande d'absorption du photoproduit jusque dans l'UV.

Les comportements photochimiques et photophysiques de ces deux espèces s'étant révélés similaires, nous avons choisi de présenter uniquement les résultats obtenus pour **Tetraryl-18**.

## 2. Spectroscopie de fluorescence

Dans un premier temps, afin de mettre en évidence une éventuelle influence du solvant, nous avons mesurés les spectres de fluorescence en émission et en excitation de **Tetraryl-18** dans trois solvants différents : le dichlorométhane, l'acétonitrile et le cyclohexane. Ces derniers n'ont montré aucune variation, que ce soit au niveau des longueurs d'onde des bandes d'émission et d'absorption que du rendement quantique de fluorescence. Le spectre d'émission de fluorescence présenté à la figure II-43 est celui enregistré dans l'acétonitrile.

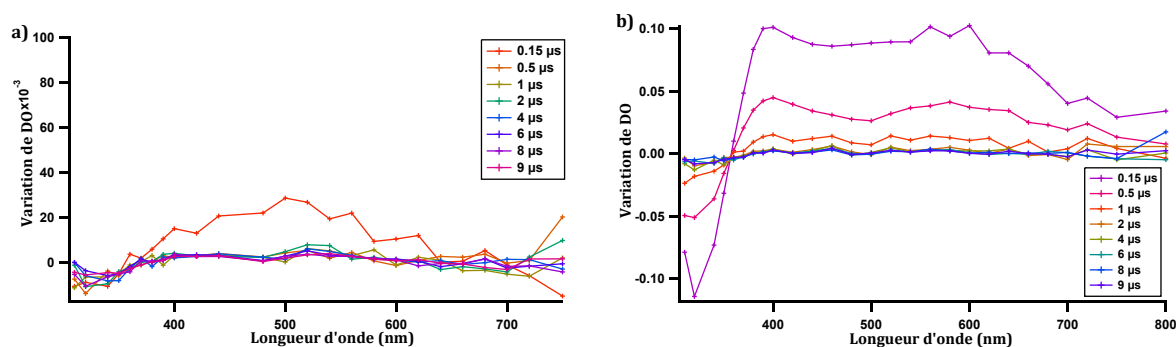


**Figure II-43** : Spectroscopie de fluorescence en émission de **Tetry-18** (excitation : 340 nm, largeur de fente : 3 nm, incrément : 0,75).

Le spectre, réalisé sur une gamme 360-650 nm, présente une bande d'émission centrée à 497 nm. Le rendement quantique de fluorescence associé est calculé en employant le 9,10-diphénylanthracène dans le cyclohexane comme référence, dont le rendement quantique est de 0,9.<sup>32</sup> Ainsi, en ajustant la concentration des deux échantillons telle que leurs absorbances à 340 nm soient identiques, ce rendement peut être calculé en employant la formule simplifiée.<sup>33</sup> Nous mesurons donc un faible rendement quantique de seulement 0,06 pour notre composé. Une valeur identique est calculée pour **Tetry-19**.

### 3. Spectroscopie transitoire nanoseconde

Afin d'étayer encore davantage les résultats de fluorescence présentés ci-dessus, quelques mesures de spectroscopie résolues en temps par laser pulsé nanoseconde ont été réalisées sur nos deux tétrarylènes fluorescents. Etant donné la grande similitude de comportement des deux composés, seuls les résultats de **Tetry-18** sont à nouveau étudiés ici. Sur la figure suivante sont rassemblés les spectres d'absorption transitoire nanoseconde mesurés à l'air et sous azote pour une solution de **Tetry-18** dans l'acétonitrile.



**Figure II-44** : Spectres d'absorption transitoire nanoseconde de **Tetry-18** enregistrés à l'air (a) et sous azote (b) (acétonitrile,  $T_{amb}$ )

Nous observons clairement la formation d'un état triplet dont la bande est centrée à 500 nm. Ce dernier décline en un peu plus d'une microseconde, conjointement au retour totale de la bande de dépopulation à 320 nm, lorsqu'il est stabilisé sous azote. Le spectre mesuré à l'air ne laisse apparaître qu'une bande de faible intensité déclinant en quelques dixièmes de microseconde. De plus, le retour à une variation de densité optique nulle après le stimulus lumineux traduit bien le fait qu'aucun photoproduit n'est formé.

#### IV. Conclusion et perspectives

Nous avons donc mis au point une voie de synthèse générale de cette nouvelle famille de diaryléthènes que constituent les tétrarylènes et plus particulièrement les tétrarylènes à cœur thiazole. La méthode employée, basée sur une synthèse modulaire, repose ainsi sur la préparation en parallèle des deux éléments structuraux constitutifs du composé que sont les bras et le cœur bis-thiazole. La fusion de ces groupements faite par couplage organométallique offre une grande modulabilité dans la mise en forme du photochrome permettant d'accéder rapidement à un large panel de molécules. La voie de synthèse élaborée présente de plus l'avantage majeur de recourir à un nombre limité de réactions et dont les produits intermédiaires sont relativement facilement purifiables.

Cette méthode de synthèse orientée vers un couplage de Suzuki en guise d'étape finale a néanmoins montré ses limites dans quelques rares cas. Les principales difficultés rencontrées ont concerné les diverses étapes de bromation ainsi que le couplage pallado-catalysé.

La réaction de bromation, sensible à la richesse électronique du carbone réactif, s'est révélée peu efficace, notamment dans le cas de la double-bromation des cœurs bis-thiazoles substitués par des groupements très électroattracteurs. Pour palier à cet effet électronique, nous avons opté avec succès pour une bromation activée par catalyse acide. De même, une autre voie de synthèse, faisant appel à la réaction d'halogène danse, a du être utilisée pour améliorer la bromation en position 4 du bras 5-méthyl-2-phenylthiazole. L'efficacité de la méthode employée nous a permis, malgré un nombre d'étape de synthèse supérieur, d'accéder à ce synthon avec un rendement global semblable à celui des autres bras.

Dans le cas des tétrarylènes dont le cœur est substitué par des groupements très électroattracteurs, et plus particulièrement fluorés, le double-couplage de Suzuki a été inopérant ou du moins, a donné de mauvais rendements. Ce problème a pu être contourné en optant pour un couplage de Stille. Malgré des temps de réactions doublés, voire triplés, nous obtenons les produits désirés avec des rendements semblables à ceux obtenus avec le couplage de Suzuki.

D'un point de vue synthétique, une amélioration a également été apportée à la synthèse des tétrarylènes dissymétriques dont la préparation était basée sur deux couplages de Suzuki successifs sur un cœur dibromé. Ainsi, en s'inspirant de la méthode employée pour la synthèse des bithiazoles centraux des tétrarylènes, une double réaction de Hantzsch sur la dicétone dibromée adéquate nous a permis d'accéder de façon propre et en un nombre minimum d'étape à un intermédiaire ne possédant qu'un bras thiazole. Après bromation de ce produit, il est alors possible de greffer un second bras de manière exclusive.

Concernant les propriétés photochimiques et photophysiques, on note d'une manière générale que l'évolution des différentes données spectrales ainsi que de photorésistances, de stabilités thermiques et de rendements quantiques restent cohérentes avec tout ce qui est connu sur les diaryléthènes.

D'un point de vue spectral, nous avons pu identifier pour la forme cyclisée de nos tétrarylènes à cœur bis-thiazole un profil de bande d'absorption dans le visible caractéristique. En effet, la bande d'absorption relative au photoproduit se présente sous la forme d'une bande multiple formant un plateau portant un ou plusieurs épaulements. L'explication la plus probable et permettant de s'approcher le plus de cette enveloppe de

bande par la théorie a été d'attribuer cette multiplicité aux transitions vibrationnelles. Cela étant, tous les aspects de l'étude menée afin de corroborer cette théorie, notamment par l'étude UV-visible à très basse température, ne permettent pas de tirer de conclusion avec certitude à ce sujet.

En termes de photorésistance, nos composés montrent une bonne résistance aussi bien aux cycles d'ouverture/fermeture qu'à l'irradiation continue dans l'UV. En revanche, nous avons observé pour un certain nombre d'entre eux l'apparition d'une bande d'absorption dans le proche UV dans de faibles proportions, attribuable à un (ou plusieurs) produit(s) de photodégradation. Nous ne sommes, par contre, pas parvenus à isoler le moindre produit. La nature du processus mécanistique mis en jeu lors de la dégradation peut alors difficilement être supposée, la complexité de la molécule offrant un grand nombre de possibilité d'aromatisation de cycle, d'ouverture de d'hétérocycle ou encore d'oxydations diverses.

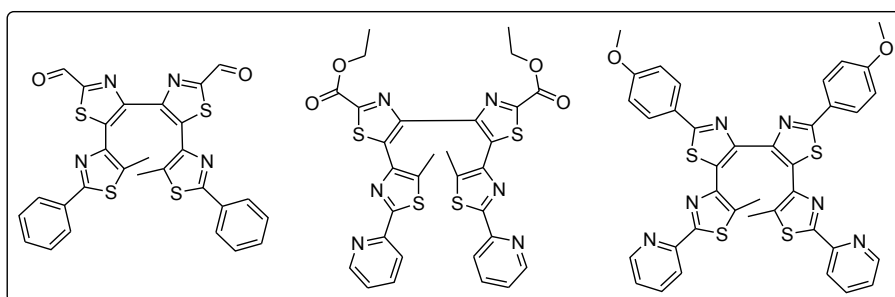
Consécutivement à l'ajout d'un quatrième hétéroaryle, l'encombrement de la structure entraîne logiquement une diminution de la stabilité thermique par rapport aux terarylènes. De plus, nous avons observé une évolution décroissante des temps de demi-vie conjointement à une augmentation du caractère électroattracteur des substituants des thiazoles du cœur. Ce phénomène permet néanmoins de justifier la variation de la stabilité thermique de seulement quelques tétrarylènes, d'autres paramètres influençant de manière plus significative l'évolution du temps de demi-vie, à commencer par le facteur d'encombrement stérique autour de la liaison carbone-carbone formée.

Nous mesurons pour la grande majorité des composés synthétisés des valeurs de rendements quantiques élevées ; aussi bien en cyclisation qu'en cycloréversion. Ces valeurs se trouvent être supérieures à celles des tétrarylènes équivalents. Il semblerait alors que l'ajout d'un quatrième hétéroaryle favorise l'orientation des groupements de nos molécules en conformation anti-parallèle. Quelques tétrarylènes, dont les rendements quantiques de cyclisation étaient plus faibles, ont révélé après étude en spectroscopie résolue en temps le passage par un état triplet compétitif à la réaction de photocyclisation au cours du processus photochimique. Les autres trouvent leurs explications dans des considérations purement structurales et conformationnelles (encombrement stérique défavorisant la formation de la liaison C-C et/ou proportion de forme anti-parallèle plus faible).



Un grand pas en avant a été réalisé en termes de rationalisation du comportement photochimique des tétrarylènes. Malgré tout, les quelques disparités inattendues que nous avons observées dans l'évolution des propriétés photochromes intrinsèques de certains composés (notamment **Tetryary-16** et **Tetryary-17**) nous montre qu'il n'est pas encore possible actuellement de prédire avec certitudes tous les aspects du photochromisme des tétrarylènes. Dans cette optique, il reste à compléter cette étude des tétrarylènes en faisant varier la nature des hétéroaryles du cœur, modification qui nécessitera sûrement de développer dans certain cas une nouvelle voie de synthèse.

Un des avantages des tétrarylènes (et des terarylènes) présentés en introduction était la possibilité de post-fonctionnaliser la molécule. Ce travail, en cours de réalisation au laboratoire, passe par l'introduction, au cours de la synthèse, de groupements fonctionnels réactifs tels que les aldéhydes, les esters, ou les alkoxy au niveau du cœur du photochrome ou encore par oxydation des pyridines des bras (figure II-50).



*Figure II-50 : Schéma de trois tétrarylènes en cours d'étude au laboratoire.*

Les études à mener dans ce domaine ont alors plusieurs objectifs :

- Etudier les modifications du photochromisme consécutives à l'ajout de ces groupements fonctionnels
- Développer le couplage d'autres composés sur nos photochromes (fluorophores), ou de points d'attache en vue d'un greffage sur divers matériaux, nanoparticules, ou molécules d'intérêt biologique.
- Mettre au point la formation de macrocycles chélatant comportant deux tétrarylènes (ou plus) par condensation de diamine sur les aldéhydes
- Diversifier la taille, la nature et la position des cavités complexantes des tétrarylènes, notamment en fonctionnalisant les pyridines des bras initialement oxydées.

**– Références bibliographiques –**

- [1] Nakashima T., Atsumi K., Kawai S., Nakagawa T., Hasegawa Y., Kawai T., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3212-3218.
- [2] Kawai T., Iseda T., Irie M., *Chem. Commun.*, **2004**, 72-73.
- [3] Belen'kii L. I., Gromanova G. P., Kolotaev A. V., Nabatov B. V., Krayushkin M. M., *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2005**, *54*, 1208-1213.
- [4] Ikeda H., Sakai A., Namai H., Kawabe A., Mizuno K., *Tetrahedron Lett.*, **2007**, *48*, 8338-8342
- [5] (a) Uchida K., Masuda G., Aoi Y., Nakayama K., Irie M., *Chem. Lett.*, **1999**, 1071-1072 (b) Higashiguchi K., Matsuda K., Tanifuji N., Irie M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8922-8923. (c) Choi H., Jung I., Song K. H., Song K., Shin D.-S., Kang S. O., Ko J., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 9059-9065. (d) Wong H.-L., Ko C.-C., Lam W. H., Zhu N., Yam V. W.-W., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *15*, 10005-10009 (e) Liu H.-H., Chen Y., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 1246-1249.
- [6] Torabi S. A. A., Jamali F., Koutsantonis G. A., Morsali A., Skelton B. W., White A. H., *Aust. J. Chem.*, **2003**, *56*, 949-952.
- [7] Nakagawa T., Atsumi K., Nakashima T., Hasegawa Y., Kawai T., *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 372-373.
- [8] Katritzky A. R., Karelson M., Sild S., Krygowski T. M., Jug K., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 5228.
- [9] Jagodzinski T. S., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 197-227.
- [10] Duan J., Zhang L. H., Dolbier Jr. W. R., *Synlett*, **1999**, 1245-1246.
- [11] Li W., Nelson D. P., Jensen M. S., Hoerrner R. S., Cai D., Larsen R. D., Reider P. J., *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 5394-5397.
- [12] Giraud M., Léaustic A., Charlot M.-F., Yu P., Césarío M., Philouze C., Pansu R., Nakatani K., Ishow E., *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 439-446.
- [13] (a) Holzweber M., Schnürch M., Stanetty P., *Synlett*, **2007**, *19*, 3016-3018. (b) Schnürch M., Khan A. F., Mihovilovic M. D., Stanetty P., *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 3228-3236.
- [14] Turner G. L., Morris J. A., Greaney M. F., *Angew. Chem.-Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7996-8000.
- [15] (a) Kashima C., Arao H., *Synthesis*, **1989**, 873. (b) Vedejs E., Monahan S. D., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4763-4769.
- [16] Schröter S., Stock C., Bach T., *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 2245-2267.
- [17] (a) Shorunov S. V., Kryaushkin M. M., Stoyanovich F. M., Irie M., *Rus. J. Org. Chem.*, **2006**, *42*, 1490-1497. (b) Hämmerle J., Schnürch M., Stanetty P., *Synlett*, **2007**, *19*, 2975-2978. (c) Littke A. F., Fu G. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 2411-2413.
- [18] Kawai S., Nakashima T., Kazuhiko A., Sakai T., Harigai M., Imamoto Y., Kamikubo H., Kataoka M., Kawai T., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 3479-3483.
- [19] *Molecular Quantum Mechanics*, Atkins P. W., Friedman R. S., **1997**, Oxford University Press, Oxford.
- [20] Irie M., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1685.
- [21] Kitagawa D., Sasaki K., Kobatake S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, 141-147.

- [22] Uchida K., Tsuchida E., Aoi Y., Nakamura S., Irie M., *Chem. Lett.*, **1999**, 63-64.
- [23] Kobatake S., Uchida K., Tsuchida E., Irie M., *Chem. Commun.*, **2002**, 2804-2805.
- [24] Kawai S., Nakashima T., Kutsunugi Y., Nakagawa H., Nakano H., Kawai T., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3606-3611.
- [25] Zheng C., Pu S., Xu J., Luo M., Huang D., Shen L., *Tetrahedron*, **2007**, *63*, 5437-5449.
- [26] Chen D., Wang Z., Zhang H., *J. Molec. Structure : Theochem.*, **2008**, *859*, 11-17.
- [27] (a) Kawaoka K., Khan A. U., Kearns D. R., *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 1842-1853. (b) Kearns D. R., Stone A. J., *J. Chem. Phys.*, **1971**, *55*, 3383-3389.
- [<sup>28</sup>] (a) Jukes R. T. F., Adamo V., Hartl F., Belser P., De Cola L., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 2779-2792. (b) Ko C.-C., Kwok W.-M., Yam V. W.-W., Phillips D. L., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 5840-5848. (c) Indelli M. T., Carli S., Ghirotti M., Chiorboli C., Ravaglia M., Garavelli M., Scandola F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 7286. (d) Brayshaw S. K., Schiffrers S., Stevenson A. J., Teat S. J., Warren M. R., Bennett R. D., Sazanovich I. V., Buckley A. R., Weinstein J. A., Raithby P. R., *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 4385-4395.
- [29] Kitagawa D., Kobatake S., *Chem. Lett.*, **2011**, *40*, 93-95.
- [30] Ishibashi Y., Fujiwara M., Umesato T., Saito H., Kobatake S., Irie M., Miyasaka H., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 4265-4272.
- [31] Fukaminato T., Tanaka M., Kuroki L., Irie M., *Chem. Commun.*, **2008**, *33*, 3924-3926.
- [32] (a) Hamai S., Hirayama F., *J. Phys. Chem.*, **1983**, *87*, 83. (b) Meech S. R., Phillips D., *J. Photochem.*, **1983**, *23*, 193.
- [33] *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*, Valeur B., **2001**, Wiley-VCH Verlag.

**- CHAPITRE 3 -**

Synthèse et étude de tétrarylènes  
dissymétriques



Dans le chapitre précédent, nous avons montré, d'une part, la grande modulabilité synthétique des tétrarylènes et, d'autre part, nous avons pu mettre en évidence d'importantes variations des comportements photochimiques tant du point de vue des déplacements des bandes d'absorption que de la photorésistance, de la stabilité thermique ou des rendements quantiques. Toutefois, malgré les deux voies de cyclisation proposées par nos composés, la symétrie axiale que nous nous imposions pour simplifier l'étude préliminaire des propriétés de cette nouvelle famille de photochromes, conduisait à la formation de deux produits de photocyclisation équivalents.

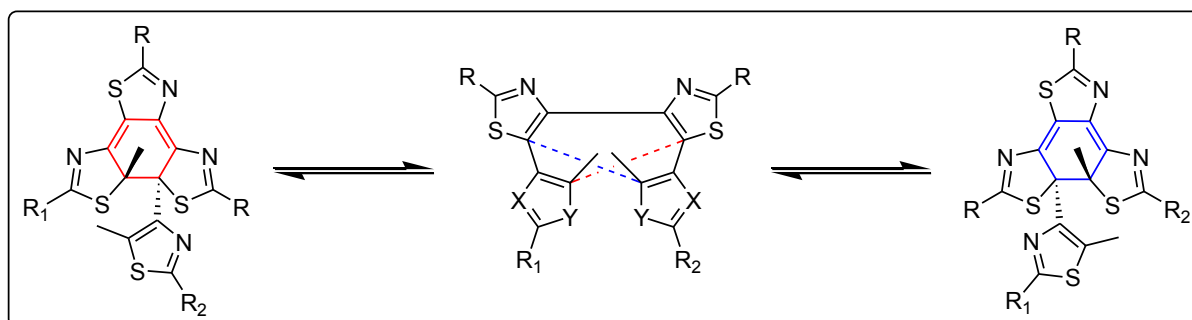
Nous avons donc cherché à dissymétriser la structure de nos tétrarylènes afin de pouvoir générer deux produits de cyclisation différents par irradiation UV. L'objectif principal ici est d'associer deux voies de cyclisation suffisamment différentes d'un point de vue électronique pour espérer pouvoir procéder sélectivement à l'une ou l'autre voie de cyclisation (ou cycloréversion). Dans ce chapitre, nous présentons donc en premier lieu la méthode de synthèse employée pour préparer ces tétrarylènes dissymétriques. Dans un deuxième temps, et en nous appuyant sur les informations tirées de l'étude des tétrarylènes symétriques du chapitre précédent, nous procédons à l'étude des propriétés photochimiques et photophysiques des composés synthétisés.

## I. Présentation générale

Compte tenu de leur organisation structurale, l'introduction de la dissymétrie de nos molécules va pouvoir se faire à différents niveaux. Aussi, on va pouvoir différencier principalement deux types de tétrarylènes dissymétriques : ceux possédant deux bras différents (hétérocycles et/ou substituants) et ceux présentant deux hétérocycles de cœur différant par leur substitution.

## A. De nouveaux systèmes bi-photochromiques

De par la structure plus complexe de nos molécules, la création d'un système dissymétrique va permettre de différencier deux hexatriènes partageant le diène central dans notre octatétrène. Ainsi, la présence de deux motifs photo-actifs distincts pourrait engendrer par irradiation UV deux formes cyclisées différentes (figure III-1).



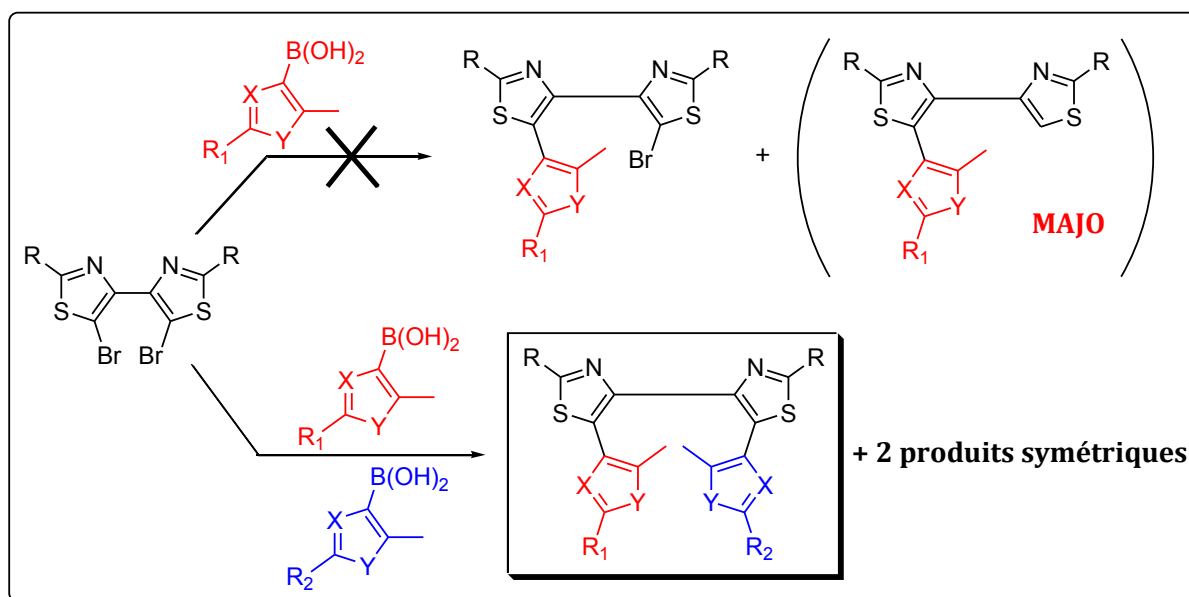
**Figure III-1** : équation de l'équilibre photochimique des tétrarylènes dissymétriques (cas de bras différents)

Nous nous retrouvons donc, non plus en présence d'un système bistable, mais d'un système « tristable », dans la mesure où l'état excité de la forme ouverte, obtenu par irradiation UV à une longueur d'onde donnée, peut évoluer vers l'une ou l'autre forme fermée. Il va donc être intéressant d'étudier ici l'évolution de la probabilité d'obtenir un produit cyclisé plutôt que l'autre en jouant aussi bien sur la nature des hétérocycles et des substituants mis en compétition pour la photo-cyclisation que sur la variation des longueurs d'onde d'irradiation (dans l'UV comme dans le visible). L'intérêt va être alors de préparer des composés présentant deux voies de cyclisation suffisamment différentes pour pouvoir espérer les former sélectivement par voie photochimique.

## B. Stratégie de synthèse

Comme précisé précédemment, deux types de tétrarylènes dissymétriques ont été mis au point, ce qui implique deux voies de synthèse différentes. Pour préparer les tétrarylènes dissymétriques montrés dans la figure III-1, nous avons tout d'abord tenté deux couplages de Suzuki successifs avec deux acides boroniques différents. Mais il s'est

avéré rapidement que cette approche n'est pas opérante puisque l'on n'a pas réussi à isoler le produit mono-couplé bromé avec un rendement acceptable. La seconde réaction de couplage n'est de ce fait pas réalisable sans une étape de bromation préliminaire réduisant encore davantage le rendement global de synthèse. Une seconde voie de synthèse a alors été explorée. Celle-ci consiste à réaliser les deux couplages organométalliques de façon simultanée en plaçant les deux acides boroniques dans le milieu réactionnel (Figure III-2).

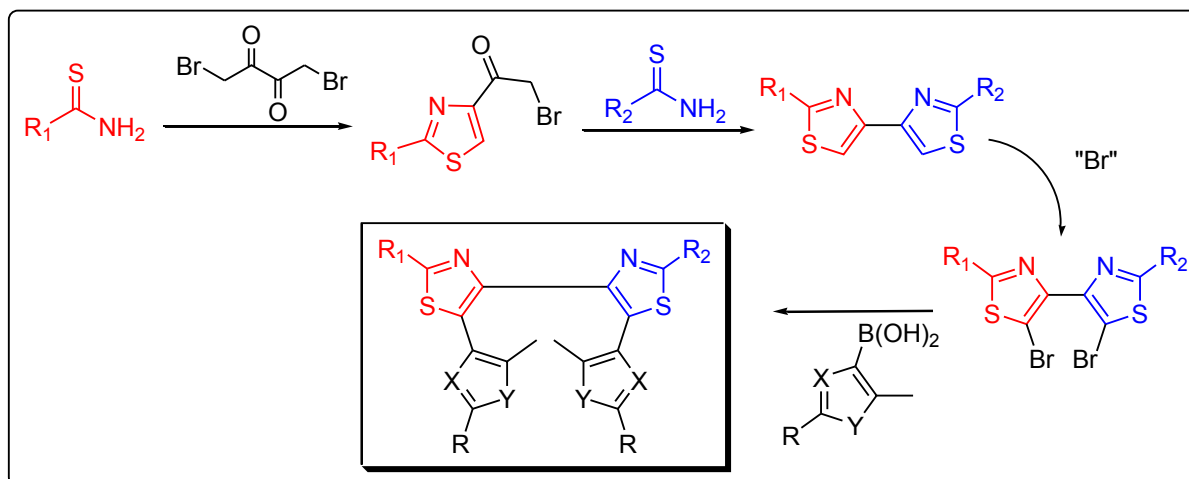


**Figure III-2 :** Schéma de synthèse des tétrarylènes dissymétriques par leur partie basse  
( $X=C, N$  ;  $Y=O, S$  ;  $R, R_1, R_2 = \text{Alk, Ar, HetAr}$ ).

Ainsi malgré la différence de réactivité des deux acides boroniques qui aurait pu faire prévaloir un couplage devant l'autre, cette réaction conduit certes à la formation des deux produits symétriques mais surtout à celle d'un troisième produit dissymétrique intégrant les deux hétérocycles introduits pendant le couplage. Cette voie de synthèse présente alors l'avantage d'accéder au produit dissymétrique souhaité avec des rendements corrects (compris entre 22% et 43% dans notre étude) tout en permettant également de récupérer lors de la purification les deux produits symétriques dans des proportions non-négligeables (de l'ordre de 20% de rendement).

L'autre possibilité pour former de telles molécules photochromes est de préparer un cœur bis-thiazole dissymétrique dibromé sur lequel viendront se coupler deux bras identiques. Quelques étapes supplémentaires doivent alors venir s'ajouter à la synthèse traditionnelle de nos cœurs (figure III-3).





**Figure III-3** : Schéma de synthèse des tétrarylènes dissymétriques par leur partie haute  
( $X=C, N$ ;  $Y=O, S$ ;  $R, R_1, R_2 = \text{Alk, Ar, HetAr}$ ).

Cette voie de synthèse, bien que plus longue et diminuant, de fait, légèrement le rendement global, présente l'avantage de fournir exclusivement le produit dissymétrique en ne produisant qu'une faible quantité de sous-produits. La création du motif bis-thiazole se fait désormais par deux réactions de Hantzsch successives : la première entre l' $\alpha$ -dibromo-dicétone et un équivalent de thioamide, la seconde entre le produit formé et un deuxième équivalent d'un autre thioamide. De cette façon, les bis-thiazoles souhaités sont obtenus en minimisant la formation d'une double condensation de Hantzsch sur le même thioamide. Les deux dernières étapes sont alors les mêmes que pour les composé classiques, à savoir, une bromation suivie d'un double couplage organométallique. Cela étant, le fait d'utiliser un bithiazole dissymétrique pourrait entraîner selon la nature des substituants une différence de réactivité non-négligeable des thiazoles, empêchant éventuellement l'obtention du produit dibromé (ou bi-couplé).

### C. Les molécules cibles

Pour procéder à notre étude, nous avons synthétisé, dans une première approche, les composés **Tetary-A** et **Tetary-B** (Figure III-4) afin de démontrer la faisabilité d'une dissymétrisation des tétrarylènes ainsi que la coexistence des deux voies de cyclisations lors de l'irradiation UV-Visible.

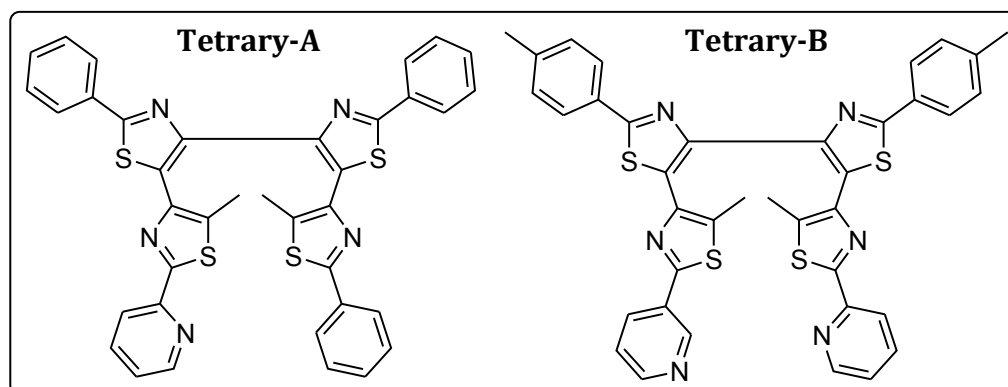


Figure III-4 : Schéma de Tetrary-A et Tetrary-B

Pour ce faire, nous réalisons la réaction de couplage de Suzuki en employant deux acides boroniques proches ayant montré de très bonnes propriétés photochromes pour les tétrarylènes symétriques : phenylthiazole et pyridinylthiazole pour **Tetrary-A** et (*ortho*)-pyridinylthiazole et (*meta*)-pyridinylthiazole pour **Tetrary-B**. Par rapport à l'objectif visé lors de l'élaboration de tétrarylènes dissymétriques, outre leur rôle de molécules-tests, ces composés présentent, néanmoins, un intérêt très limité d'un point de vue photochimique dans la mesure où nous n'attendons pas de grandes différences spectrales entre les deux formes cyclisées possibles.

Ainsi, en nous basant sur les propriétés photochimiques que nous avons pu faire ressortir de l'étude des tétrarylènes symétriques, nous avons synthétisé deux types de composés dissymétriques présentant deux voies de cyclisation suffisamment différenciables tout en conservant une bonne photorésistance de même qu'une stabilité thermique correcte. Ainsi les composés **Tetrary-C** et **Tetrary-D** ont été synthétisés dans un deuxième temps (figure III-5).

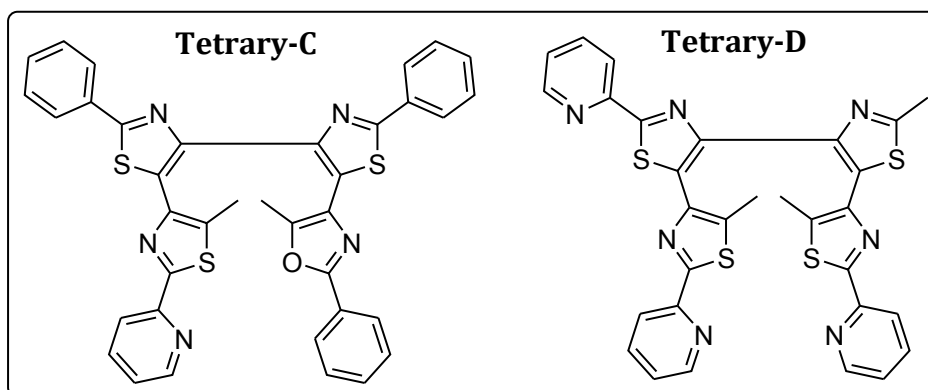


Figure III-5 : Schéma des composés Tetrary-C et Tetrary-D.

Dans le cas de **Tetryary-C**, nous augmentons la différence spectrale entre les deux formes cyclisées en mettant en compétition deux hétérocycles terminaux plus ou moins riches en électron : un oxazole et un thiazole. Dans la même optique, nous avons modulé la longueur du système  $\pi$  conjugué au niveau du cœur en associant un méthyle et une pyridine pour **Tetryary-D**.

Pour ces composés, le choix du bras pyridinylthiazole comme élément structural de base a été motivé par les très bons résultats obtenus en termes de photorésistance, stabilité thermique et rendement quantiques pour les tétrarylènes symétriques.

## II. Etude de Tetryary-A et Tetryary-B

Comme évoqué précédemment, ces deux composés ont été préparés dans le but de réaliser une étude préliminaire des tétrarylènes dissymétriques visant principalement à montrer que la réaction photochimique conduit bien à la formation de deux produits de photocyclisation. Au delà de ces considérations, ces tétrarylènes ne présentent pas d'intérêt majeur d'un point de vue photochimique dans la mesure où la structure électronique des deux hétéroaryles terminaux est très similaire. Dans cette partie, nous allons donc davantage nous intéresser à la caractérisation de ces deux composés et présenterons les mesures effectuées en spectroscopie UV-Visible plus succinctement que pour **Tetryary-C** et **Tetryary-D**.

### A. Synthèse et caractérisation

Les deux composés sont obtenus en suivant la méthode de double couplage de Suzuki décrite à la figure III-2. Après purification sur colonne, **Tetryary-A** et **Tetryary-B** sont récupérés avec des rendements respectifs (pour la réaction de couplage) de 22% et 43%. D'autre part, dans le cas de **Tetryary-B** les deux tétrarylènes symétriques ont également pu être isolés avec des rendements d'environ 20% (Figure III-6).

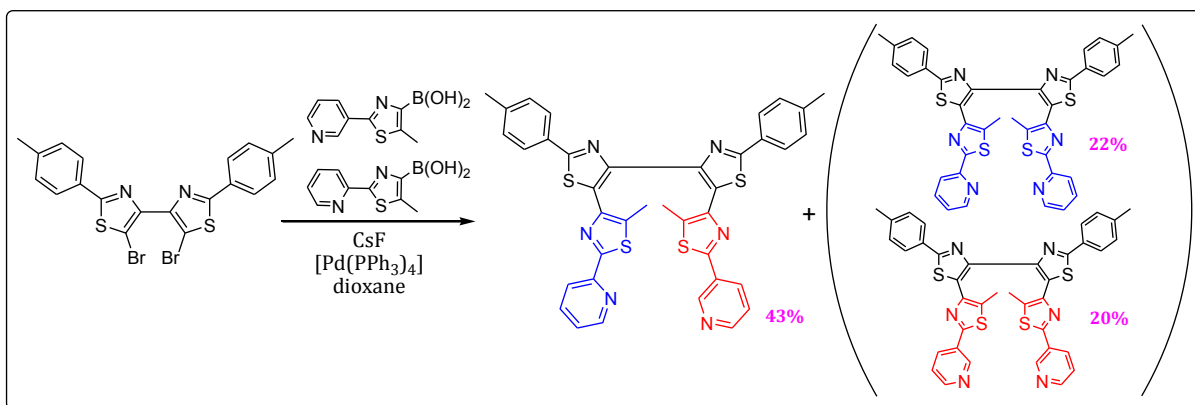


Figure III-6 : Schéma de synthèse de **Tetryry-B**

De plus, nous sommes parvenus à cristalliser ces deux tétrarylènes sous forme de monocristaux, nous permettant ainsi d'accéder à leur structure par rayons X, présentées à la figure suivante.

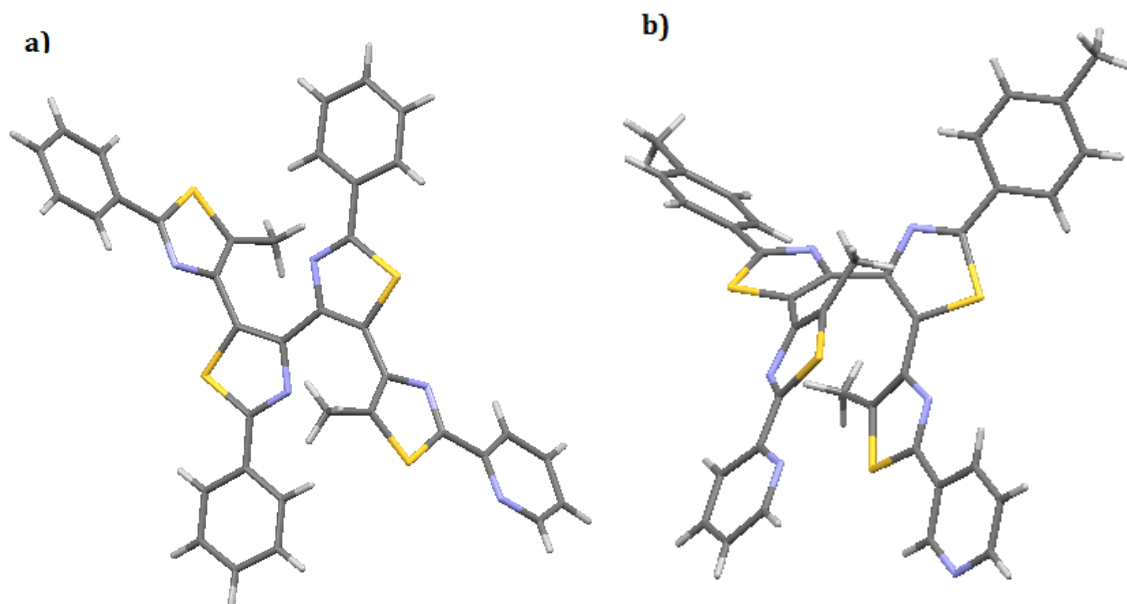


Figure III-7 : Structure cristalline de **Tetryry-A** (a) et de **Tetryry-B** (b).

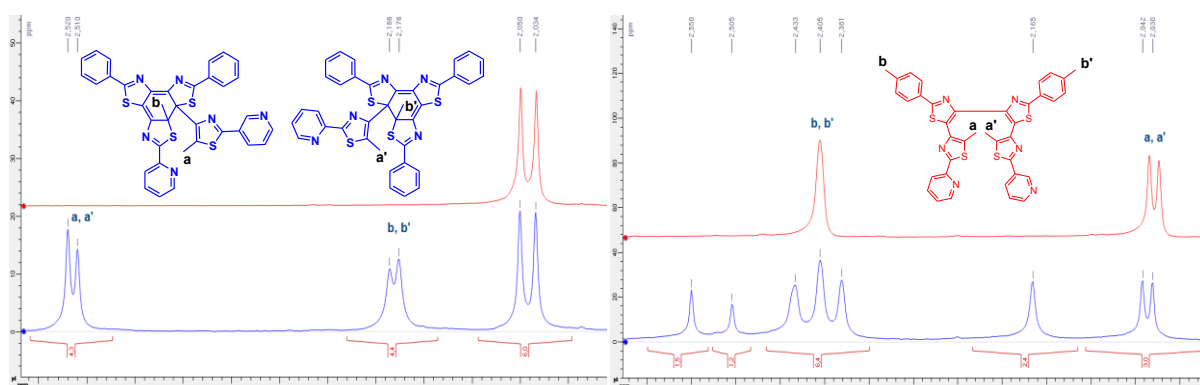
Composé	Groupe d'espace	Paramètres de maille ( <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> en Å et $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ en degré)						Distances C-C actifs (en Å)
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
<b>Tetryry-A</b>	C c	19,304	9,8292	17,281	90	107,22	90	5,060/5,061
<b>Tetryry-B</b>	P -1	10,257	12,933	13,796	83,195	74,813	69,679	3,448/3,488

Tableau III-1 : Données cristallographiques de **Tetryry-A** et **Tetryry-B**.

D'après les structures ci-dessus, nous observons pour ces deux tétrarylènes deux organisations structurales très différentes qui n'en restent pas moins comparables à

celles des tétrarylènes symétriques. De plus, comme le laisse supposer la disposition en *trans* des hétéroaryles couplée à une distance entre les sites actifs inférieure à 4,2 Å (3,5 Å), le composé **Tetryary-B**, dont la structure est semblable à celle de **Tetryary-1**, est lui aussi photochrome à l'état cristallin. Cela étant, n'ayant pas pu obtenir de structure de cristaux sous la forme fermée, nous ne sommes pas en mesure de nous prononcer quant à la nature de la (ou des) forme(s) cyclisée(s) présente(s) dans le cristal.

En revanche, l'étude en solution de ces composés va nous permettre de vérifier si les deux voies de cyclisation sont actives et dans quelles proportions. La méthode la plus efficace pour accéder à cette information est la mesure des spectres RMN  $^1\text{H}$  avant et après irradiation de nos tétrarylènes. En effet, outre la chromatographie de la solution irradiée qui permet d'identifier préalablement le nombre de photoproduits, la RMN offre l'avantage de quantifier les espèces en présence ; impliquant le taux de conversion et la proportion de chaque forme cyclisée. Ainsi, les spectres RMN  $^1\text{H}$  de **Tetryary-A** et **Tetryary-B** avant et après irradiation (*in situ* dans le tube RMN) sont présentés à la figure III-8.



**Figure III-8 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des formes ouverte (rouge) et irradiée (bleue) de **Tetryary-A** (gauche) et de **Tetryary-B** (droite) mesurés dans  $\text{CDCl}_3$  (irradiation à 365 nm pendant 1h). Zoom entre 2 et 3 ppm.

Pour des raisons de lisibilité du spectre, nous ne nous intéressons ici qu'aux signaux compris entre 2 et 3 ppm, relatifs aux protons des groupements méthyles. Ainsi, par superposition de la forme ouverte sur la forme irradiée, nous observons l'apparition de deux jeux de signaux suite à la photocyclisation, mettant ainsi clairement en évidence la formation des deux photoproduits. Néanmoins, compte tenu de la nature chimique proche des bras de nos tétrarylènes, il est difficile d'attribuer les jeux de signaux à l'une ou l'autre forme cyclisée. Notons que l'irradiation retour de la solution deutérée dans le visible permet bien de retrouver le spectre initial de la forme ouverte pour nos deux

tétrarylènes. D'autre part, le taux de conversion mesuré ici à 40-45% est à prendre avec réserve dans la mesure où les conditions d'irradiation ne sont pas optimales.

## B. Séparation des deux formes fermées par SFC

Afin de disposer des données spectrales de chaque forme fermée et de pouvoir ainsi calculer par déconvolution les taux de conversion et les proportions de chaque forme fermée à l'état photostationnaire, nous réalisons préalablement la séparation des deux formes fermées en employant la technique de séparation la plus propre et la plus rapide à notre disposition : la SFC (Supercritical Fluid Chromatography).

### 1. Présentation de la technique de séparation

Dans ce mode de chromatographie, la phase mobile est un fluide « supercritique » obtenu en comprimant à basse température et à très haute pression un gaz (ici le  $\text{CO}_2$ ). Le solvant qui en résulte peut être modifié par adjonction d'un faible pourcentage de co-solvant (généralement le méthanol) pour faire varier le pouvoir d'élution et contrôler la solubilité. La phase stationnaire utilisée est une colonne classique d'HPLC à la sortie de laquelle les produits sont détectés au niveau du détecteur UV (figure III-9).

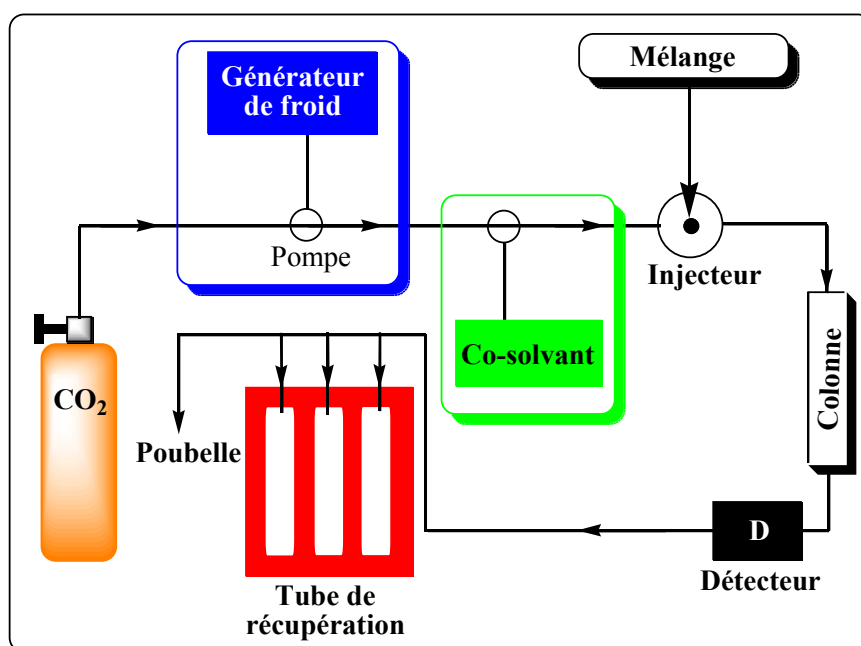


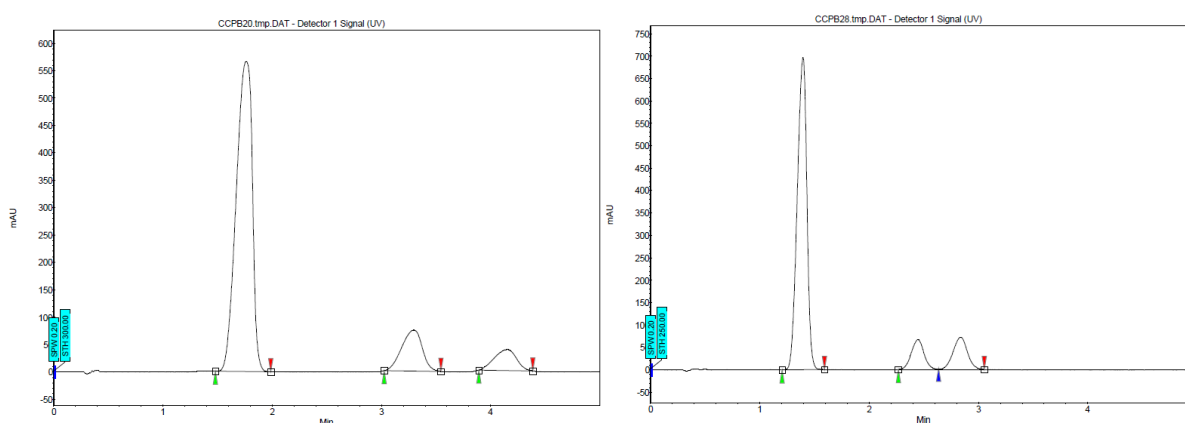
Figure III-9 : Schéma du montage de SFC

De la même manière qu'en HPLC, la SFC permet de réaliser des mesures aussi bien à l'échelle analytique que semi-préparative. De plus, la faible viscosité permet une bonne séparation à débit élevé permettant de récupérer les produits purs en quelques minutes. Ce dernier aspect est capital pour nos composés compte tenu de leur photosensibilité.

## 2. Etude des chromatogrammes

Pour réaliser une séparation efficace des deux formes fermées, nous optimisons premièrement les conditions expérimentales par une étude analytique avant de procéder à la chromatographie semi-préparative permettant de recueillir les deux fractions qui nous intéressent. Compte tenu de la faible quantité de solvant utilisée et pour s'assurer d'avoir suffisamment de solution pour mesurer les spectres UV-Visible, trois injections successives sont réalisées à des intervalles de temps précis afin de pouvoir programmer le collectage des fractions dans les bons tubes.

Etant donné la nature chimique des hétérocycles constituant nos tétrarylènes, la colonne « pyridine » s'est révélée la plus efficace pour séparer efficacement les deux photoproduits. Les chromatogrammes alors obtenus sur colonne semi-préparative pour **Tetryary-A** et **Tetryary-B** sont présentés à la figure III-10.



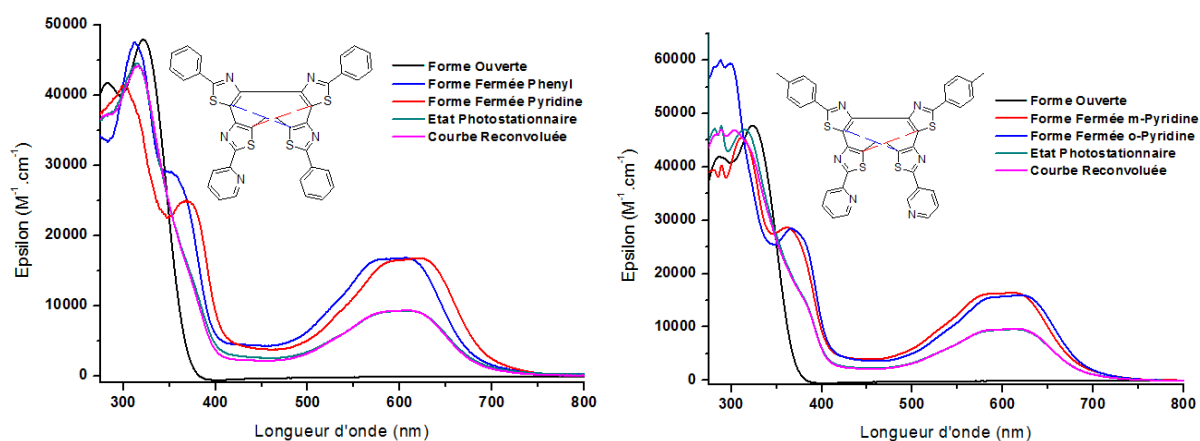
**Figure III-10** : Chromatogramme des solutions irradiées à 365 nm de **Tetryary-A** (gauche) et de **Tetryary-B** (droite) dans le méthanol (Colonne Silice/2-ethylpyridine, pression : 100 bars, débit : 10mL/min, éluant : 20% MeOH dans CO<sub>2</sub>).

Sur ces chromatogrammes, obtenus pour des solutions de **Tetryary-A** et de **Tetryary-B** dans un mélange dichlorométhane/méthanol (1 : 9), trois pics sont logiquement observés, correspondant respectivement, par ordre de sortie, à la forme ouverte suivie des deux formes fermées. On peut constater ici l'avantage majeur de cette technique de séparation par rapport à une HPLC classique au niveau des temps de rétention des trois espèces qui n'excèdent pas ici les quelques minutes. Notons également que l'état photostationnaire n'est pas atteint compte tenu du taux de conversion obtenu par l'intégration des pics et s'élevant à seulement 25%. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la solution préparée est assez concentrée (environ 10mg dans un peu moins de 2 mL) ; atteindre l'état photostationnaire nécessiterait alors des temps d'irradiation plus long. Ainsi, compte tenu des conditions expérimentales et malgré les précautions prises, le taux de conversion ainsi que les proportions relatives des formes cyclisées ne sont pas optimales et ne pourront être discutés qu'à partir des données de spectroscopies UV-Visible déconvoluées.

### C. Spectroscopie UV-visible et propriétés photochimiques

Les fractions recueillies nous ont permis d'accéder aux spectres UV-Visible des deux formes fermées. Afin d'être en mesure de tracer ces spectres en fonctions des coefficients d'extinction molaire, nous avons procédé à la réaction retour sous irradiation à 600nm. Connaissant l'épsilon de la forme ouverte, il est alors possible de remonter à la concentration de la solution et donc aux epsilons des formes fermées. Sur la figure suivante sont donc rassemblés les spectres de la forme ouverte et des formes fermées ainsi que de l'état photostationnaire après irradiation à 320 nm. De plus, nous avons reconstruit le spectre de l'état photostationnaire à partir de ceux des deux formes fermées et de la forme ouverte afin de déterminer plus précisément le taux de conversion ainsi que la proportion de chaque photoproduit formé. Pour l'étude de ces tétrarylènes ainsi que pour celle de **Tetryary-C** et **Tetryary-D**, les formes fermées seront identifiées par l'hétéroaryle distinctif sur lequel est réalisée la cyclisation.





**Figure III-11 :** Spectres UV-Visible de **Tetraryl-A** (gauche) et de **Tetraryl-B** (droite) mesurés dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (9 : 1) à température ambiante ; EP atteint par irradiation à 320 nm pendant 1 min.

D'une manière générale, les spectres enregistrés sont similaires à ceux obtenus jusqu'à présent pour nos tétrarylènes, aussi bien du point de vue du profil que des valeurs des coefficients d'extinction molaire. Conformément à ce que nous attendions, les spectres UV-visible des deux formes fermées présentent des bandes d'absorption dans le visible dont les maxima sont très proches en termes de longueurs d'onde. Celles-ci ont néanmoins pu être attribuées à chacune des deux formes cyclisées en nous appuyant sur les résultats obtenus pour nos tetrarylènes symétriques pour **Tetraryl-A** et sur la littérature pour distinguer la forme pyridine-ortho de la forme pyridine-méta de **Tetraryl-B**.<sup>1</sup>

La courbe reconstruite de l'état photostationnaire est obtenue par tâtonnement en faisant la somme pondérée des spectres des formes ouverte et fermées jusqu'à superposition parfaite avec le spectre de l'état photostationnaire. La superposition est atteinte dans les deux cas lorsque le taux de conversion est d'environ 60%. En revanche, les proportions relatives des formes fermées ainsi calculées sont à prendre avec réserve dans la mesure où le faible écart entre les bandes d'absorption de chaque photoproduit induit une plus grande marge d'erreur. Cela étant, l'obtention d'un rapport 2/3 : 1/3 entre les photoproduits de **Tetraryl-A** reste tout à fait plausible, et remet en avant le fait que la réaction de photocyclisation conduit à la formation de deux produits différents, impliquant par là des cinétiques de réactions photochimiques différentes, aussi bien pour la réaction aller que pour la réaction retour. Seule la mesure des rendements quantiques de chaque photoproduit, *via* la photolyse continue, peut nous permettre de quantifier ces cinétiques. Ces mesures ne pourront cependant pas être réalisées dans ce

<sup>1</sup> Irie M., Takami S., *J. Phys. Org. Chem.*, **2007**, *20*, 894-899.

cas ; la différence spectrale étant ici trop faible pour espérer déconvoluer proprement les spectres de photolyse continue.

- *Propriétés photochimiques :*

Pour les tétrarylènes dissymétriques présentés dans ce chapitre, les propriétés photochimiques de stabilité thermique et de photorésistance sont étudiées sur l'état photostationnaire par commodité. De plus, il s'est avéré, de manière inattendue, que les cinétiques de retour thermique sont assimilables à un processus unique du premier ordre bien qu'ils soient relatifs à deux processus de retour thermique distincts du premier ordre. En effet, l'ajustement du profil d'absorbance en fonction du temps continue de suivre une loi exponentielle pour tous nos tétrarylènes dissymétriques. Ainsi, les données thermodynamiques suivantes ont pu être calculées pour **Tetryary-A** et **Tetryary-B**.

<i>Composé</i>	<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<i>Facteur Pré-exponentiel (10<sup>12</sup>min<sup>-1</sup>)</i>	<i>t<sub>1/2</sub></i>
<b>Tetryary-A</b>	110	373	56 j
<b>Tetryary-B</b>	107	125	41 j

*Tableau III-2 : Données thermodynamiques de Tetryary-A et Tetryary-B.*

Nous constatons ici que nos tétrarylènes dissymétriques conservent une bonne stabilité thermique, comparable à celle des tétrarylènes symétriques étudiés dans le chapitre précédent. Les temps de demi-vie, mesurés à 56 jours et 41 jours pour **Tetryary-A** et **Tetryary-B**, s'avèrent même être légèrement supérieur. Cela étant, les valeurs calculées correspondent à une moyenne de deux processus thermiques de cycloréversion et ne peuvent de fait pas être rigoureusement d'ordre 1. En conséquence, les temps de demi-vie indiqués doivent être interprétés en termes d'ordre de grandeur.

Concernant la photorésistance, les spectres mesurés lors de l'irradiation continue à 320 nm des composés en solution dans l'acétonitrile (fournis en annexe) indiquent une

parfaite photorésistance par la conservation de l'état photostationnaire et le retour total à la forme ouverte de départ.

## D. Conclusion

Cette étude préliminaire des tétrarylènes dissymétriques nous a permis de mettre en évidence la possibilité de réaliser la réaction photochimique suivant les deux voies de cyclisation qu'offre la molécule. De plus, nous sommes parvenus à séparer les deux photoproduits formés et ainsi d'obtenir leur spectre UV-Visible respectifs. Bien que ces deux composés montrent de bons résultats en termes de stabilité thermique et de photorésistance, la faible différence spectrale entre les deux formes cyclisées ne nous permet pas d'envisager la cycloréversion sélective de l'une d'entre elles. Pour les mêmes raisons, il ne nous est pas possible de déterminer les rendements quantiques de chaque voie de cyclisation (et de cycloréversion).

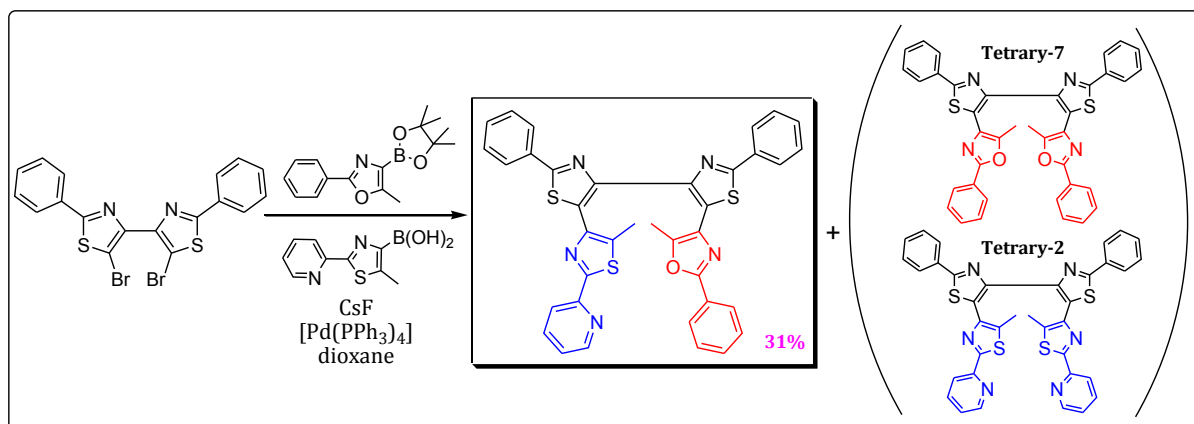
Ainsi, dans les deux points suivants, nous détaillons l'étude de **Tetryary-C** et **Tetryary-D**. L'objectif visé lors de la synthèse de ces tétrarylènes est l'augmentation de la différence spectrale, en jouant sur l'utilisation d'hétéroaryles plus ou moins riches en électrons (**Tetryary-C**) ou sur la longueur du système  $\pi$  délocalisé (**Tetryary-D**), pour ainsi accentuer la différence de comportement photochimique des deux voies de photocyclisation et éventuellement pouvoir contrôler sélectivement la formation des photoproduits.

## III. Etude de Tetryary-C

### A. Synthèse et caractérisation

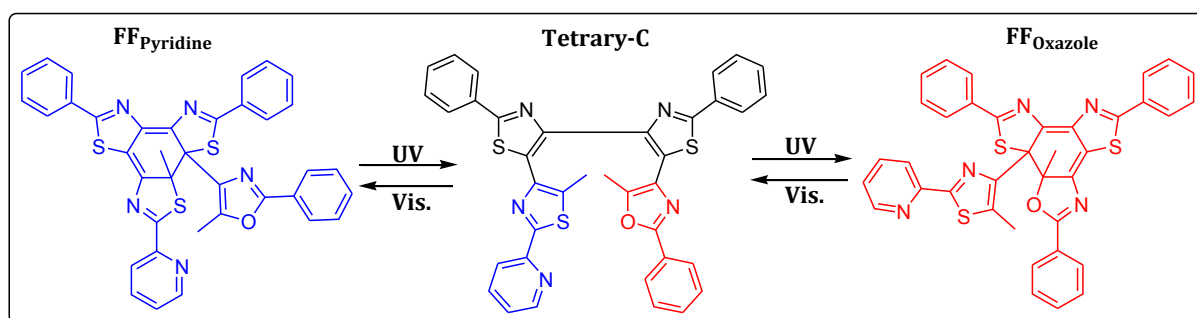
De la même manière que précédemment, ce tétrarylène est synthétisé en utilisant la méthode décrite à la figure III-2, et est obtenu avec un rendement de 31%. La réaction de couplage de Suzuki avec chacun des deux bras employés n'étant pas réalisée de manière successive, durant la purification sur colonne de gel de silice, sont également

isolés les produits de couplage symétrique, à savoir **Tetryary-2** et **Tetryary-7** (Figure III-12).



**Figure III-12** : Schéma de synthèse de *Tetryary-C*

L'irradiation UV de ce photochrome conduirait à la formation de deux photoproduits différents se rapprochant de ceux formés par la photocyclisation de **Tetryary-2** et **Tetryary-7** tant du point de vue de la structure que des propriétés photochimiques. Ces deux formes cyclisées, désignées par l'hétérocycle terminal sur lequel est réalisée la cyclisation, sont représentés sur la figure III-13.



**Figure III-13** : Schéma de la réaction de photocyclisation de *Tetryary-C*.

- *Caractérisation* :

Après purification sur colonne, le composé a pu être cristallisé sous la forme de monocristaux blancs dans un mélange dichlorométhane/Méthyl *tert*-butyl éther. La structure par diffraction des rayons X, attestant de l'obtention du tétrarylène souhaité, est présentée sur la figure III-14.

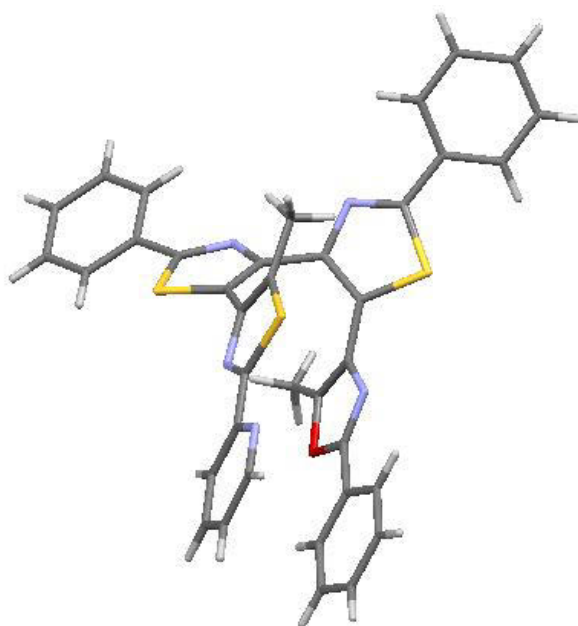


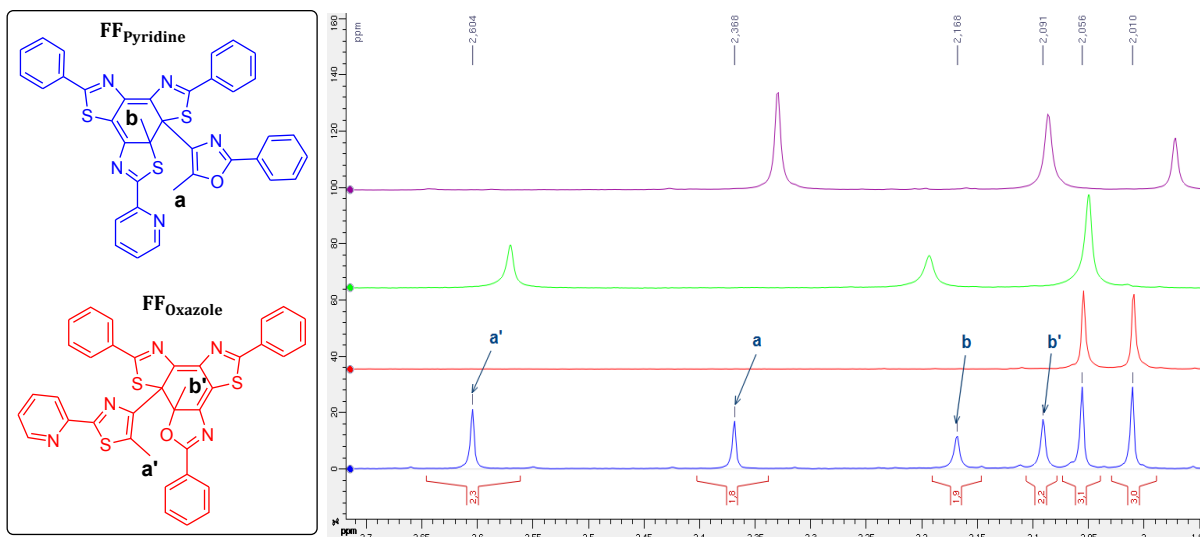
Figure III-14 : Structure cristalline de **Tetryry-C**.

Groupe d'espace	Paramètres de maille ( <i>a, b, c</i> en Å et $\alpha, \beta, \gamma$ en degré)				Distances C-C <sub>actifs</sub> (en Å)
P -1	<b>a</b>	9,7383	$\alpha$	93,571	3,423
	<b>b</b>	11,820	$\beta$	106,22	
	<b>c</b>	15,492	$\gamma$	112,54	3,445

Tableau III-3 : Données cristallographique de **Tetryry-C**.

**Tetryry-C** cristallise dans le groupe P-1 et montre une structure en accord avec le photochromisme à l'état cristallin que nous avons observé. En effet, la distance séparant les carbones actifs est de seulement 3,4 Å et les substituant sur ces carbones sont bien orientés en *trans*.

Compte tenu des deux possibilités de cyclisation qu'offre ce composé, l'autre point important lors de la caractérisation de **Tetryry-C** est de vérifier si les deux voies de cyclisation se produisent dans le processus photochimique et surtout dans quelles proportions. Outre la chromatographie de la solution irradiée qui permet d'identifier préalablement le nombre de photoproduits, la quantification des espèces en présence, impliquant le taux de conversion global et le pourcentage de chaque forme cyclisée, est accessible, dans un premier temps, par étude des spectres RMN <sup>1</sup>H de la forme ouverte et de l'état photostationnaire. Ces derniers sont présentés à la figure III-15.



**Figure III-15** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **Tetrary-C** (bleu) dans  $\text{CDCl}_3$  après 30 min d'irradiation à 365nm (entre 1,9 et 2,9 ppm.) Sont superposés les spectres de la forme ouverte de **Tetrary-C** (rouge) et de **Tetrary-2** (vert) et **Tetrary-7**(violet) après irradiation comme référence.

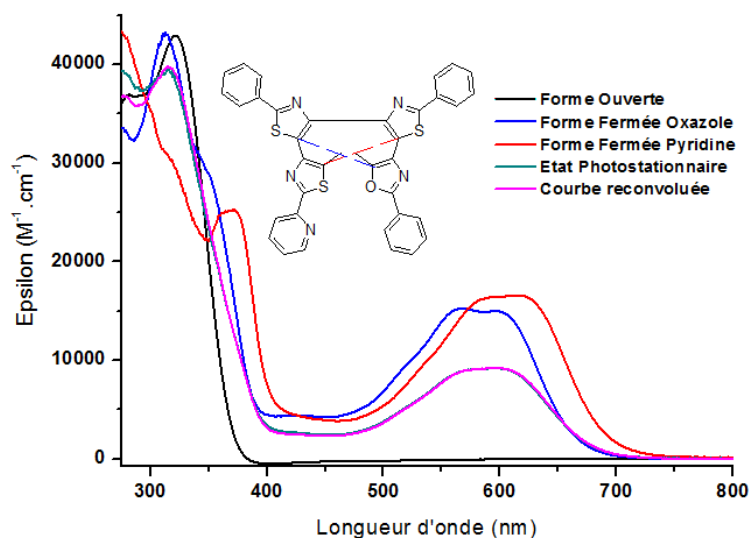
Compte tenu du grand nombre de protons aromatiques de la molécule, nous ne nous intéressons ici qu'aux signaux compris entre 2 et 3 ppm relatifs aux méthyles. Ainsi, sur le spectre ci-dessus, on retrouve six singulets présentant trois intégrations différentes. Ce premier indice montre déjà que les deux formes cyclisées sont bien formées. En isolant les deux signaux relatifs à la forme ouverte, situés à 2,01 et 2,056 ppm, on identifie ainsi les deux jeux de signaux de chacune des formes fermées. On note premièrement que les deux voies ne sont pas équivalentes puisqu'un produit majoritaire intégrant pour 2,2 H est obtenu (l'autre intégrant pour 1,8 H) soit une proportion de 55 : 45. Le taux de conversion global, de seulement 60%, est à prendre avec réserve compte tenu des conditions d'irradiation qui ne sont pas optimales. Enfin, afin de pouvoir attribuer les signaux, le spectre est comparé avec ceux de **Tetrary-2** et **Tetrary-7**. La différence électronique entre le thiazole et l'oxazole se révèle suffisamment importante pour clairement identifier le pic à 2,6 ppm comme étant celui du bras pyridinylthiazole pendant et celui à 2,37 ppm celui du phenyloxazole pendant. Le composé formé majoritairement est donc celui pour lequel la cyclisation se fait sur le bras oxazole. L'étude spectroscopique de **Tetrary-A** ainsi que les mesures de rendements quantiques devraient nous permettre d'apporter les premières explications justifiant les proportions des formes cyclisées mesurées par RMN.

## B. Spectroscopie UV-visible et propriétés photochimiques

De la même manière que pour **Tetryary-A** et **Tetryary-B**, nous obtenons les spectres de chaque forme fermée en réalisant préalablement leur séparation par SFC (les chromatogrammes sont fournis en annexe). Les taux de conversion sont à nouveau calculés en recombinaison des spectres de la forme ouverte et des formes fermées par tâtonnement jusqu'à superposition avec l'état photostationnaire.

### 1. Spectroscopie UV-visible

Sur la figure suivante sont rassemblés les spectres de la forme ouverte, des deux formes cyclisées, de l'état photostationnaire après irradiation à 320 nm et la courbe de l'état photostationnaire calculée par reconvolution.



**Figure III-16** : Spectre UV-Visible de **Tetryary-C** mesuré dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (9 : 1) à température ambiante ; EP atteint par irradiation à 320 nm pendant 1 min).

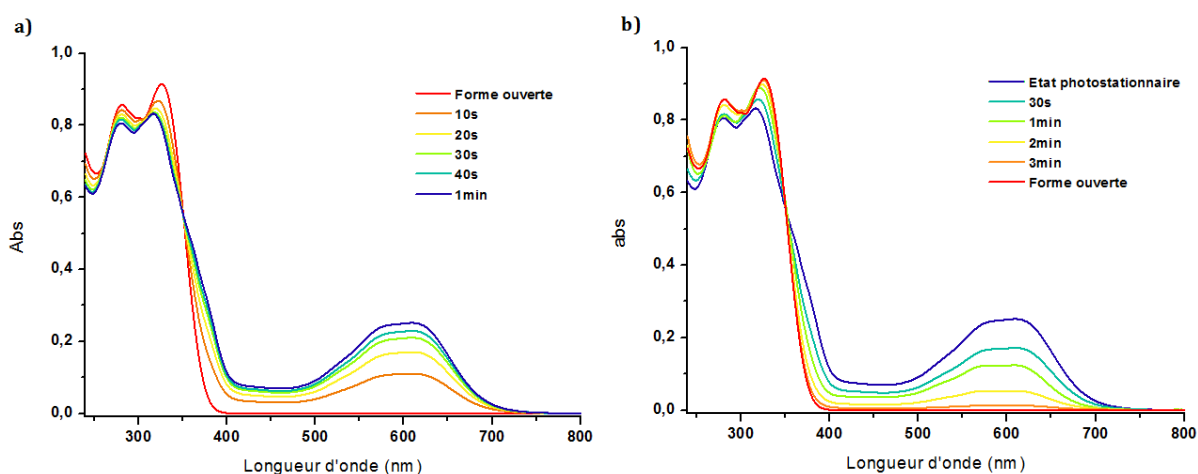
	FO		FF	
	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
<b>Tetary-C Pyridine Oxazole</b>	<b>321</b> (282)	<b>43000</b> (37000)	316 (ep. à <b>372</b> )	30500 ( <b>25200</b> )
			<b>616</b> (ep. à 597)	<b>16500</b> (16400)
			<b>313</b> (ep. à 345)	<b>43200</b> (30100)
			<b>568</b> (ep. à 596)	<b>15200</b> (15000)
<b>Tetary-2 (Pyridine)</b>	<b>329</b> 288	<b>40600</b> 33700	<b>319</b> (ep. 284; 369)	<b>36900</b> (29400; 20500)
			<b>632</b> (ep. à 604)	<b>13600</b> (13300)
<b>Tetary-7 (Oxazole)</b>	279 ep. à 324	43000 26000 (ep.)	277	41700
			<b>343</b>	<b>22600</b>
			<b>574</b> (ep. à 605)	<b>10700</b> (10600)

**Tableau III-4** : caractéristiques comparées de **Tetary-C** avec **Tetary-2** et **Tetary-7**

Concernant les longueurs d'onde des bandes d'absorption des photoproduits dans le visible, leur déplacement est cohérent avec les résultats obtenus pour les tétrarylènes symétriques. Ainsi, les bandes des photoproduits se présentent à nouveau sous la forme d'un plateau centré à 582 nm pour la forme fermée oxazole et à 604 nm pour la forme fermée pyridine. L'autre élément que l'on peut noter est la conservation de coefficients d'extinction molaire du même ordre de grandeur ( $15000 \text{ L.mol}^{-1}.cm^{-1}$ ) que ceux des tétrarylènes symétriques de référence **Tetary-2** et **Tetary-7**.

Nous parvenons à une superposition quasi-parfaite du spectre calculé avec celui de l'état photostationnaire lorsque le taux de conversion est de 59,5% avec un rapport  $FF_{\text{oxazole}}/FF_{\text{pyridine}}$  de 62 : 38. Ce taux de conversion coïncide précisément avec celui déterminé par RMN malgré une irradiation sous agitation à 320 nm. En revanche, nous observons une augmentation de la proportion relative de forme fermée oxazole par rapport à celle mesurée par RMN, cohérente avec la nature photochimique différente des deux photoproduits formés. Afin de clarifier la variation des quantités relatives des photoproduits présents en solution, il est intéressant dans un premier temps d'observer l'évolution de la bande d'absorption dans le visible au cours de l'irradiation à 365 nm jusqu'à l'état photostationnaire ainsi que lors de la réaction retour par irradiation à la lumière blanche. Ces deux jeux de spectres sont rassemblés à la figure III-17 :





**Figure III-17** : spectres UV-visible de **Tetraric-C** dans l'acétonitrile soumis à une irradiation progressive à 365 nm (a) et à une irradiation retour à 700 nm (b) à  $T_{amb}$ .

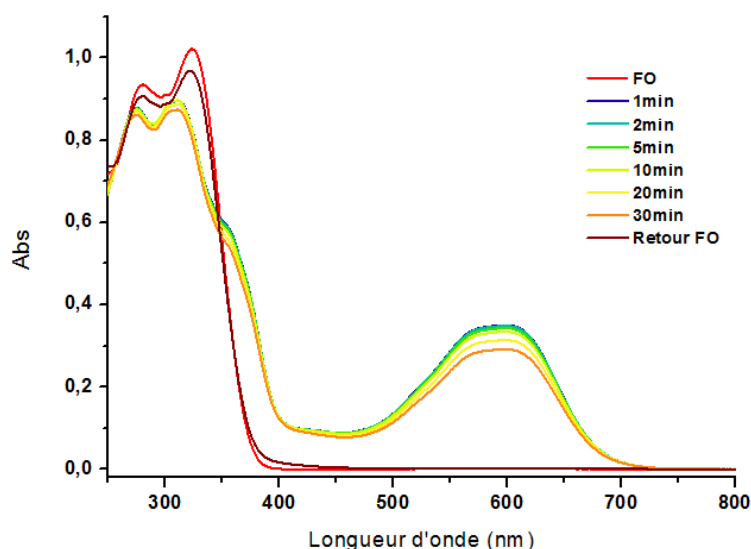
Lors de l'irradiation aller de **Tetraric-C**, on constate une croissance régulière de la bande d'absorption dans le visible sur toute sa largeur, indiquant que la proportion relative des deux formes cyclisées reste la même lors de la montée rapide à l'état photostationnaire. En revanche, lors de l'irradiation retour, on observe un léger affaissement de cette bande au delà de 600 nm. Cette variation semble indiquer une ouverture de cycle plus rapide pour la forme fermée pyridine, entraînant alors une augmentation de la proportion de forme oxazole en solution. Une meilleure quantification, plus fiable, par la mesure des rendements quantiques en photolyse continue à plusieurs longueurs d'onde (cf. IV) permettra d'étayer cette étude.

De plus, on peut remarquer sur ces deux spectres l'existence d'un point isobestique, et ce, malgré le fait que l'on ait, concrètement, deux équilibres photochimiques partageant la même forme ouverte. Ce phénomène ne serait *a priori* qu'une simple coïncidence dans la mesure où trois espèces sont en équilibre photochimique en solution.

## 2. Propriétés photochimiques

### a) Etude de la Photorésistance

Les mesures de photorésistance sont à nouveau réalisées dans l'acétonitrile par irradiation continue à 320 nm pendant 30 min. (figure III-18)



**Figure III-18** : spectres de mesure de la photorésistance de **Tetry-C** dans l'acétonitrile à  $T_{amb}$  (irradiation à 320 nm pendant 30 minutes,  $c = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Le spectre montre une diminution du maximum d'absorption dans le visible de 17% après 30 minutes d'irradiation à 320 nm. La photorésistance assez moyenne alors mesurée se révèle être intermédiaire à celles obtenues pour **Tetry-2** et **Tetry-7**. Ces derniers présentaient respectivement une perte d'absorbance de 4% et 38% après le même temps d'irradiation dans des conditions les plus proches possibles (lampe d'irradiation et filtre identiques, concentrations du même ordre de grandeur). De plus, on peut noter que la décroissance de la bande d'absorption est régulière et ne permet pas de conclure quant à une photodégradation plus prononcée pour l'une ou l'autre des formes cyclisées.

### *b) Stabilité thermique*

Lors de cette étude, compte tenu de la complexité de la méthode de séparation des formes fermées, les mesures de stabilité thermique n'ont pas pu être réalisées sur chaque forme cyclisée séparément. Par conséquent, les données thermodynamiques tirées de ces expériences ne reflètent que les valeurs moyennes de retour thermique de l'état photostationnaire. De plus, la cinétique de la réaction, bien qu'étant rigoureusement une somme de deux processus d'ordre 1, a pu à nouveau être considérée comme la moyenne d'un seul lors de l'ajustement des profils cinétiques obtenus induisant ainsi une approximation non négligeable des valeurs calculées. Celles-

ci devront donc être considérées en termes d'ordre de grandeur (notamment pour le temps de demi-vie).

Les données thermodynamiques issues du traitement des spectres UV-visible recueillis sont rassemblées dans le tableau ci-dessous et comparées à celles des tétrarylènes symétriques correspondant :

<i>Composé</i>	<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<i>Facteur Pré-exponentiel (10<sup>12</sup>min<sup>-1</sup>)</i>	<i>t<sub>1/2</sub></i>
<b>Tetary-C</b>	107	70,4	88 j
<b>Tetary-2</b>	105	1,26	16,5 j
<b>Tetary-7</b>	97,3	1,44	91 j

**Tableau III-5** : Données thermodynamiques comparées de **Tetary-C** avec **Tetary-2** et **Tetary-7**.

Nous observons ici une très bonne stabilité thermique de 88 jours à température ambiante. Le temps de demi-vie mesuré est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour le tétrarylène symétrique à bras phenyloxazole. Cependant, il ne se dégage pas encore de tendance quant à l'évolution de la stabilité thermique du fait de la dissymétrisation des tétrarylènes.

### C. Conclusion

Nous avons synthétisé et caractérisé en détail un tétrarylène dissymétrique par la nature de ses hétérocycles terminaux. L'étude spectroscopique des propriétés photochimiques du composé a montré une évolution des bandes d'absorption de spectre UV-visible conforme à l'analyse faite au chapitre II pour les tétrarylènes symétriques. En revanche, les autres propriétés photochromes subissent des variations plus complexes qui ne permettent pas encore de conclure quant à l'influence de la dissymétrisation du tétrarylène.

Comme nous avons pu le noter dans le chapitre précédent, les modifications structurales au niveau du cœur du tétrarylène, mettant en jeu deux hétéroaryles impliqués dans la cyclisation, entraînent une plus grande amplitude des variations des

propriétés photochimiques mesurées. Ainsi, l'étude de **Tetary-D**, dissymétrique par son motif bithiazole central, devrait nous permettre, dans le point suivant, d'apporter les premiers éléments de réponse aux différents problèmes posés.

## IV. Etude de Tetary-D

### A. Synthèse et caractérisation

Le composé est synthétisé en suivant la voie de synthèse générale présentée sur la figure III-3. La première étape est la formation du premier thiazole du cœur, portant le groupement pyridinyle, suivie de celle du second thiazole portant un groupement méthyle. La bromation du bithiazole obtenue est réalisée par adjonction de dibrome à la solution dans un mélange chloroforme/acétonitrile (1 : 1) à reflux. La dernière étape est finalement le greffage des deux bras 2-Pyridinyl-5-methylthiazole par couplage de Suzuki dans les conditions générales décrites en annexes (Figure III-19).

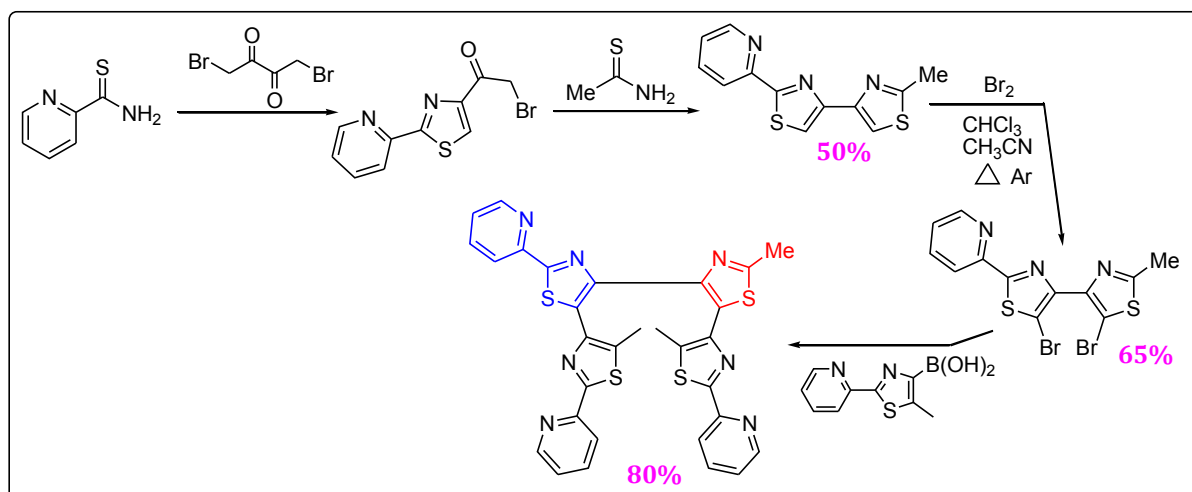


Figure III-19 : Schéma de synthèse de **Tetary-D**.

Lors de cette synthèse, le composé photochrome dissymétrique est bien obtenu mais avec un rendement global inférieur à ceux obtenus pour les tétrarylènes symétriques. Cette baisse de rendement provient premièrement de l'étape de formation du bithiazole, réalisée en deux temps pour introduire la dissymétrie. La seconde raison, déjà évoquée dans la présentation de la stratégie de synthèse, est liée à la baisse du

rendement de l'étape de bromation. En effet, conformément à ce que nous attendions, du fait de la différence de réactivité du bisthiazole, la réaction à température ambiante a conduit à la formation majoritaire du produit de mono-bromation. C'est en portant la réaction à reflux sous argon que nous formons finalement le bon produit. La molécule photochrome est enfin récupérée avec des rendements similaires à ceux des tétrarylènes symétriques lors la dernière étape de couplage. Notons que nous ne sommes pas parvenus à isoler ce tétrarylènes sous forme de cristaux.

- *Caractérisation :*

Au delà de l'identification de la forme ouverte par les méthodes classiques, il va être nécessaire dans un premier temps d'identifier le produit de photocyclisation majoritaire du minoritaire. Cette identification passe tout d'abord par l'étude du spectre RMN du proton du composé avant et après irradiation dans la zone de déplacements chimiques des méthyles (figure III-20), ceux-ci étant clairement isolables du fait de leur intensité et de leur multiplicité, contrairement aux protons aromatiques.

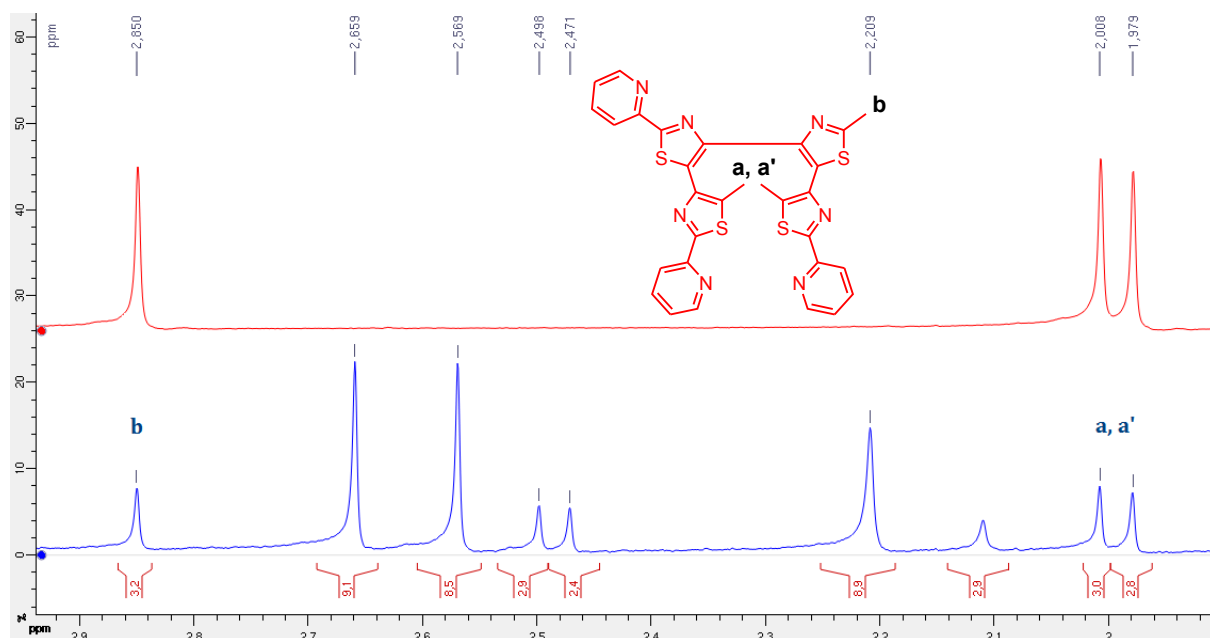


Figure III-20 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de **Tetraryl-D** dans  $\text{CDCl}_3$  après 30 min d'irradiation à 365nm (bleu) et de la forme ouverte (rouge) ; entre 2 et 3 ppm.

Sur ce spectre, où sont mis en évidence les signaux relatifs à la forme ouverte, on constate l'apparition de deux jeux de signaux d'intensité différente attribuables à la formation des deux formes fermées dans une proportion d'environ 75 : 25. On évalue également le taux de conversion à environ 77%, malgré des conditions d'irradiation qui

ne sont pas optimales, notamment par la concentration de la solution pour la mesure RMN. Cette valeur montre déjà la bonne efficacité du processus de photocyclisation.

A ce stade, hormis l'existence des deux produits de cyclisation, la valeur des déplacements chimiques des méthyles ne permet pas d'attribuer les signaux à l'une ou l'autre forme irradiée. Il reste néanmoins possible de déterminer le déplacement chimique de chaque type de méthyle en s'appuyant sur la RMN 2D HSQC (figure III-21).

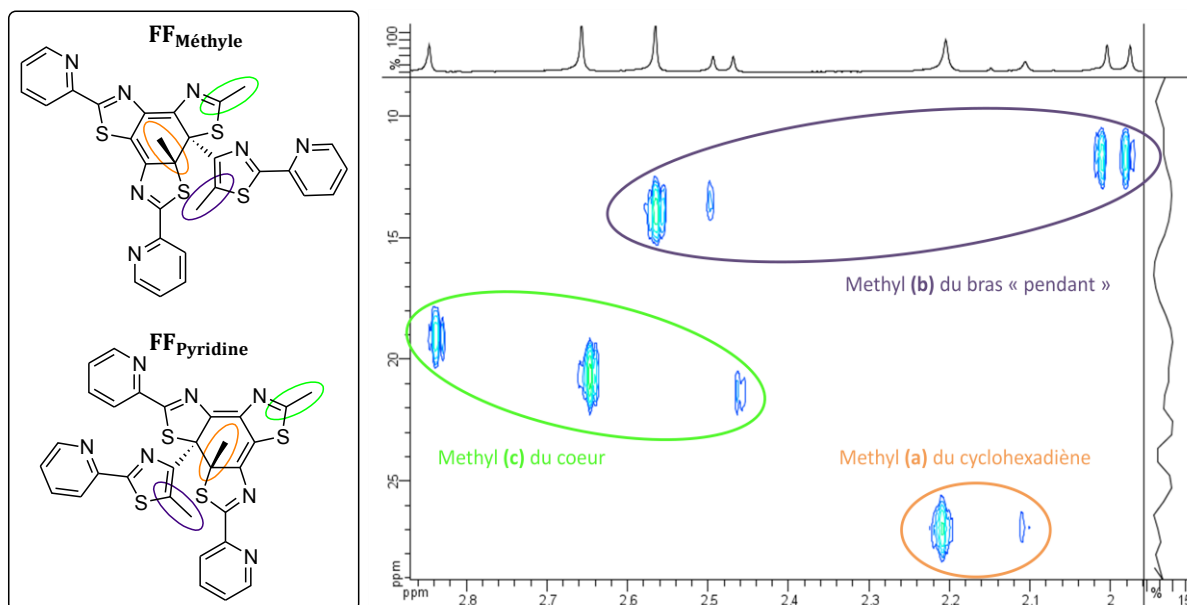


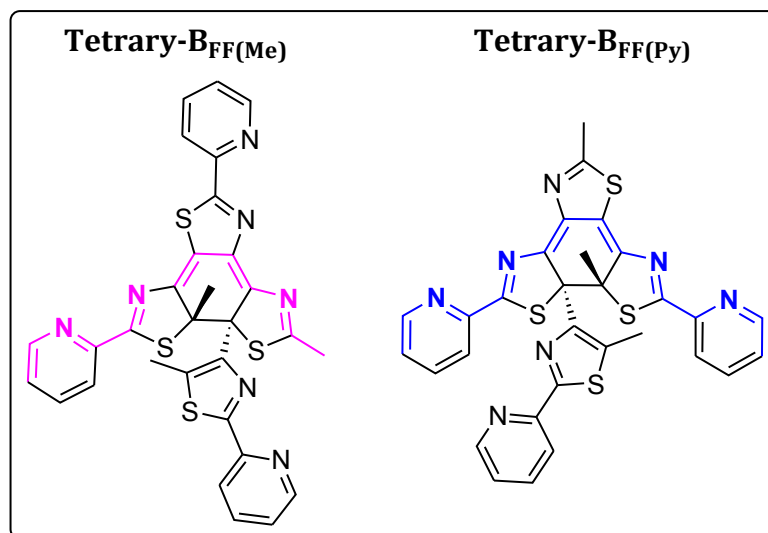
Figure III-21 : Spectre RMN 2D HSQC de Tetry-D

Les deux formes cyclisées présentent trois types de groupement méthyle identifiés sur le schéma des deux photoproduits. La RMN 2D HSQC, montrant le couplage proton-carbone  $^1J_{C-H}$ , va nous permettre d'associer les pics des protons des méthyles par rapport au déplacement chimique de leur carbone.

Ainsi, nous savons déjà par analogie que les protons du méthyle du cœur sont ceux sortant proche de 3 ppm et que ceux du bras n'intervenant pas dans la cyclisation sont ceux proches de 2 ppm. Ainsi, la nature du carbone portant ces hydrogènes restant la même, il est possible d'identifier à quels signaux ils correspondent pour les formes fermées. Les méthyles des centres de photo-cyclisation, situé sur le cyclohexadiène, sont alors attribués par déduction. Cela étant, aucun élément ne permet pour le moment de conclure quant à la nature des produits majoritaires et minoritaires de cyclisation.

En revanche, lorsque l'on met en évidence le système  $\pi$  conjugué des deux formes cyclisées (figure III-22), force est de constater que la forme cyclisant sur le thiazole

portant le méthyle présente une délocalisation nettement moins étendue. Ceci implique alors un déplacement hypsochrome de ses bandes d'absorption par rapport à celles de l'autre forme, qu'il va être possible de mettre en évidence par une étude en spectroscopie UV-Visible.

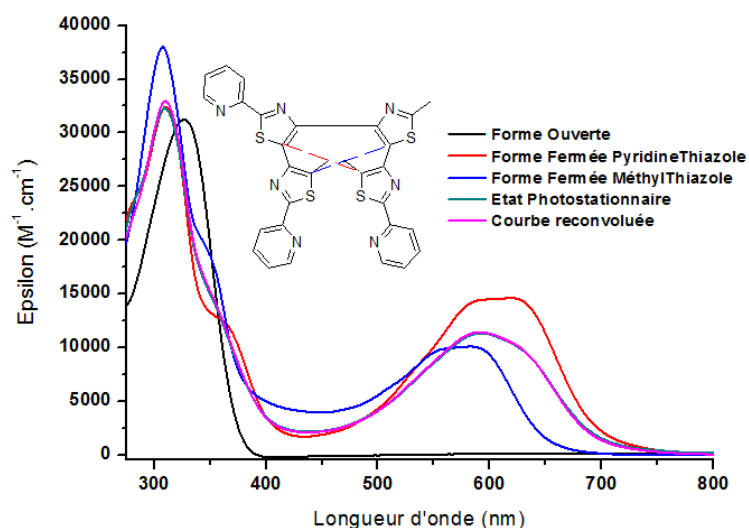


**Figure III-22** : Représentation des formes fermées de **Tetraryl-D** : Forme Fermée sur le thiazole méthylé à gauche (FF(Me)), Forme Fermée sur le thiazole pyridinyle à droite (FF(Py)).

## B. Spectroscopie UV-Visible et propriétés photochimiques

### 1. Spectroscopie UV-Visible

En procédant de la même manière que pour **Tetraryl-C**, nous accédons aux spectres UV-visible de la forme ouverte et surtout de chacune des formes fermées, tracés en fonction des coefficients d'extinction molaire. Sur la figure III-23 présentant ces spectres, sont ajoutés ceux de l'état photostationnaire mesuré et de l'état photostationnaire calculé par reconvolution des trois courbes relatives aux différentes formes du tétrarylène.



**Figure III-23** : Spectres UV-Visible de **Tetry-D** mesuré dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  à température ambiante. (EP atteint par irradiation à 320 nm pendant 1 min).

	FO		FF	
	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{max}}$ ( $M^{-1}.cm^{-1}$ )
<b>Tetry-D</b>			<b>308</b> (ep. à 345)	<b>38000</b> (19600)
<b>Méthyle</b>	326	31200	<b>582</b> (ep. à 560)	<b>10100</b> (9900)
<b>Pyridine</b>			<b>310</b> (ep. à 358)	<b>32400</b> (12700)
			<b>619</b> (ep. à 594)	<b>14600</b> (14500)
<b>Tetry-9</b>	<b>320</b>	<b>29600</b>	279	38400
<b>(Méthyle)</b>	(276)	(45400)	<b>300</b>	<b>42000</b>
			<b>539</b> (ep. à 568)	<b>13300</b> (12300)
<b>Tetry-10</b>	<b>334</b>	<b>38200</b>	<b>316</b> (ep. 365)	<b>34300</b> (20800)
<b>(Pyridine)</b>	(257 ; 297)	(23300 ; 28200)	<b>647</b> (ep. 614)	<b>14700</b> (14000)

**Tableau III-6** : caractéristiques comparées de **Tetry-D** avec les tétrarylènes symétriques de référence **Tetry-9** et **Tetry-10** (cf. Chapitre II).

L'intérêt premier de la mesure des spectres des formes fermées seules, était l'identification des produits majoritaires et minoritaires de photocyclisation. En effet, malgré l'attribution des signaux RMN aux différents types de méthyles, seule les longueurs d'onde des maxima d'absorption permettent de conclure quant à la nature de chaque espèce. Ainsi, le composé minoritaire, dont le plateau situé dans le visible présente des maxima compris entre 560 et 582 nm, est donc la forme dont la cyclisation se fait sur le méthylthiazole. En effet, cette voie de cyclisation conduit à un photoproduit dont le système  $\pi$  est plus faiblement délocalisé que la forme fermée pyridine (cf. figure



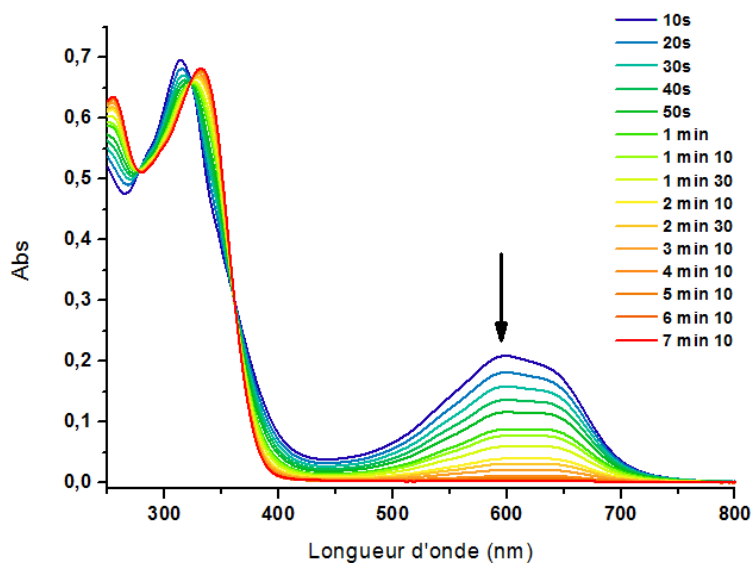
III-22). Cette dernière constitue alors la forme majoritaire obtenue par irradiation UV de **Tetryary-D** et absorbe dans le visible à des maxima situés entre 594 et 619 nm.

Deuxièmement, grâce au calcul du spectre de l'état photostationnaire par notre méthode de reconvolution, nous obtenons finalement un excellent taux de conversion de 88,5%, optimisé par le changement de longueur d'onde d'irradiation de 365nm à 320nm. Quant aux proportions relatives des deux formes fermées, celles-ci se révèlent être assez proches de l'estimation tirée de la RMN. Nous calculons en effet que les formes fermées pyridine et méthyle sont formées dans un rapport 68 : 32 par irradiation à 320 nm et dans un rapport supérieur à 75 : 25 par irradiation à 365nm.

Enfin, concernant l'étude spectrale à proprement parler, nous obtenons des valeurs de coefficients d'extinction molaire dans le visible du même ordre de grandeur que ceux des tétrarylènes symétriques correspondants (à savoir **Tetryary-9** et **Tetryary-10**). Les domaines d'absorbance dans le visible des deux produits de photocyclisation présentent un écart important d'environ 40 nm du fait de la grande différence de conjugaison électronique entre les deux formes fermées. On constate ainsi, grâce à la superposition des spectres, l'existence d'un domaine de longueur d'onde pour lequel seule la forme fermée pyridine absorbe, laissant entrevoir la possibilité de l'irradier sélectivement. En effet, l'irradiation d'une solution de **Tetryary-D** à l'état photostationnaire au delà de 700 nm permettrait de réaliser la cycloréversion d'un seul des deux photoproduits.

Un tel phénomène n'a malheureusement pas pu être observé que ce soit pour une irradiation à 700, 750 ou 800 nm. La décroissance proportionnelle observée de l'ensemble de la bande montre que l'absorbance de la forme fermée méthyle, pourtant très faible à ces longueurs d'onde, n'est pas pour autant négligeable. En revenant aux rendements quantiques de cycloréversion des tétrarylènes symétriques équivalents (à savoir **Tetryary-9** et **Tetryary-10**), on constate qu'il y a un facteur dix entre les deux en faveur du composé méthylé. Compte tenu des résultats obtenus ici, on peut supposer que cet écart se retrouve pour l'ouverture de cycle des deux formes cyclisées de **Tetryary-D**. Ainsi, la faible absorbance de la forme fermée méthyle serait compensée par un très bon rendement quantique pour la réaction retour. Avant de procéder à l'étude des rendements quantiques, cette hypothèse est déjà renforcée par l'étude du retour à la forme ouverte par irradiation au niveau du maximum d'absorbance de l'état

photostationnaire. Le jeu de spectre obtenu par irradiation à 600 nm est présenté à la figure III-24 :



**Figure III-24 :** spectres UV-visible de **Tetry-D** dans  $\text{CH}_3\text{CN}$  à  $T_{\text{amb}}$  soumis à une irradiation progressive à 600 nm ( $c = 2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Les spectres ci-dessus montrent le retour à la forme ouverte après un peu plus de 7 minutes d'irradiation à 600nm. Le point important à noter concerne l'évolution de l'allure de la bande d'absorption dans le visible. En effet, on mesure une décroissance plus rapide au niveau du maximum de l'état photostationnaire, situé à 599nm (indiquée par une flèche noire). Cette diminution non-homogène de la bande, observée pour les plus basses longueurs d'onde, semble aller dans le sens d'un retour à la forme ouverte plus rapide pour la forme fermée méthyle, conséquence d'un meilleur rendement quantique de cycloréversion. Cette hypothèse sera aisément confirmée par les mesures de rendements quantiques dans le dernier point (Cf. V.).

## 2. Propriétés photochimiques

### a) Etude de la Photorésistance

Les mesures de photorésistance sont effectuées dans l'acétonitrile pour une irradiation continue à 320 nm pendant 1h. Le retour à la forme ouverte est obtenu en

irradient l'échantillon à 600nm. Les données spectroscopiques recueillies sont rassemblées à la figure III-25.

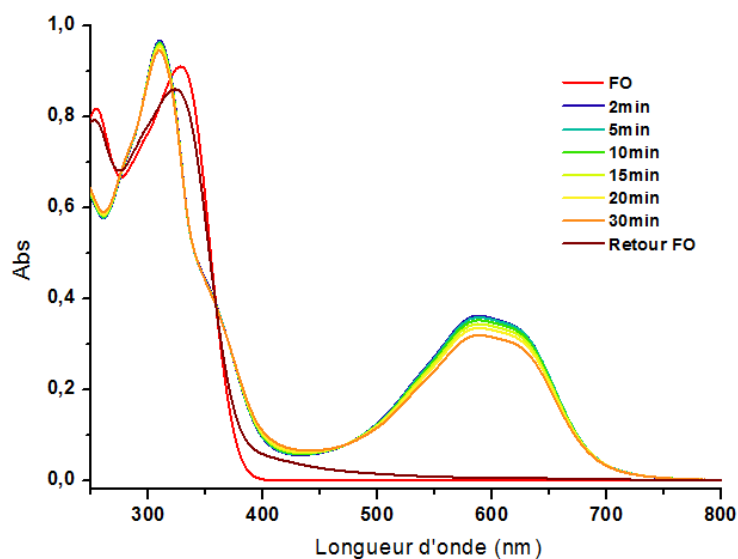


Figure III-25 : Spectres UV-visible de photorésistance de **Tetrarary-D** dans CH<sub>3</sub>CN à T<sub>amb</sub> (c = 2,9.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

**Tetrarary-D** présente une photorésistance plutôt moyenne puisqu'il perd 12% de son absorbance maximum dans le visible après 30 min d'irradiation et 23% après une heure. De façon systématique pour nos tétrarylènes, la mesure d'une photorésistance moyenne, voire faible, conduit à l'apparition d'une bande d'absorption vers 400nm attribuée à un (ou plusieurs) produit(s) de photodégradation. On peut ici remarquer que l'évolution des spectres de **Tetrarary-D** en irradiation continue suit pratiquement le même profil que **Tetrarary-9**, notamment par l'apparition de points isobestiques. Une dégradation de ce type n'a été observée que pour ces deux composés. Néanmoins, dans la mesure où aucun produit de photodégradation n'a pu être isolé, il nous est difficile d'émettre la moindre hypothèse quant à cette observation.

### b) Stabilité thermique

De la même manière que pour **Tetrarary-C**, le processus de retour thermique fait intervenir deux cinétiques d'ordre 1. Il a néanmoins été possible d'ajuster les profils d'absorbance en fonction du temps en suivant une loi mono-exponentielle. La cycloréversion de l'état photostationnaire se produisant de façon homogène pour le mélange de formes cyclisées, il nous est donc possible de calculer les données

thermodynamiques moyennes de **Tetryary-D**. Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau III-5.

<i>Composé</i>	<i>Ea (kJ/mol)</i>	<i>Facteur Pré-exponentiel (10<sup>12</sup>min<sup>-1</sup>)</i>	<i>t<sub>1/2</sub></i>
<b>Tetryary-D</b>	108	441	18j
<b>Tetryary-9</b>	80,1	2,5.10 <sup>-3</sup>	35,7 j
<b>Tetryary-10</b>	110	237,6	8,8 j

**Tableau III-7** : Données thermodynamiques comparées de **Tetryary-D** avec **Tetryary-9** et **Tetryary-10**.

On retrouve à nouveau très peu de variations en termes d'énergie d'activation, dont la valeur reste très similaire à celles des tétrarylènes symétriques de référence. De même, le temps de demi-vie conserve le même ordre de grandeur. Cela étant, nous avons pu observer que le temps de demi-vie, évalué à 18 jours, se trouve être la moyenne pondérée des temps demi-vie de **Tetryary-9** et **Tetryary-10**. Ainsi, bien que ce calcul ne permette pas de retrouver le temps de demi-vie mesuré pour **Tetryary-C**, il donne une valeur qui n'en demeure pas moins très proche de la réalité et constitue une bonne approximation préliminaire.

## V. Détermination des rendements quantiques

### A. Présentation de l'étude

Compte tenu de la co-existence de deux voies de cyclisation compétitives, le rendement quantique est un paramètre photophysique particulièrement important dans la compréhension du processus photochimique de nos molécules photochromes. L'intérêt étant ici de comparer les deux voies de cyclisation mises en jeu, nous ne pouvons pas employer directement la méthode utilisée jusqu'à présent avec les composés symétriques pour déterminer les rendements quantiques. Cette dernière ne prenant en compte qu'un équilibre photochimique classique forme ouverte/ forme fermée, nous n'aurions alors obtenu qu'une valeur moyenne des rendements quantiques.

Afin de pouvoir observer l'évolution de l'absorbance de chaque espèce en fonction du temps, et donc d'accéder à chaque rendements quantiques, il a fallu procéder à la déconvolution de l'ensemble des données de photolyse continue, connaissant les epsilons de chaque forme fermée. Ce travail a été réalisé par le Dr. Rémi Métivier de l'équipe du PPSM de l'ENS Cachan, de même que la détermination des rendements quantiques pour laquelle il a adapté le programme de calcul, préalablement mis au point, à nos systèmes bi-photochromiques.

Ainsi, à partir des conditions expérimentales d'irradiation et connaissant les epsilons des trois formes des tétrarylènes, les courbes déconvoluées d'absorbance en fonction du temps ont été ramenées à des profils de variation des concentrations relatives en fonction du temps, la concentration globale restant constante tout au long de la mesure. Ces dernières ont finalement été ajustées de la même manière que pour les tétrarylènes classiques, permettant ainsi d'accéder aux rendements quantiques des deux formes voies de cyclisation.

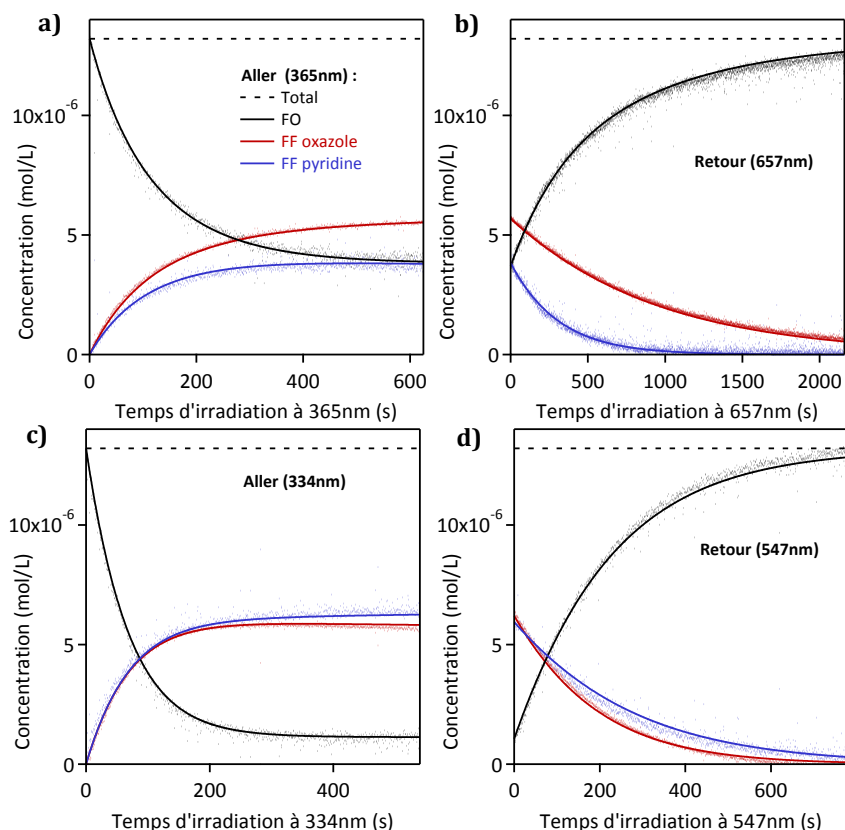
## **B. Mesures et analyses des rendements quantiques**

Afin d'apporter des explications aux différences de comportement photochimiques de nos tétrarylènes en fonction des longueurs d'onde d'excitation, nos deux tétrarylènes ont été étudiés en photolyse continue à deux jeux de longueurs d'onde (aller et retour) différents dans l'acétonitrile. Ainsi, les irradiations aller ont été réalisées à 334 nm et 365 nm et les irradiations retour correspondantes sont respectivement effectuées à 547 nm et 657 nm. Le maximum d'absorption de l'état photostationnaire a été choisi arbitrairement comme longueur d'onde d'observation des rendements quantiques, soit 600 nm.

### **1. Etude de Tetry-C**

Le premier élément de cette étude sur lequel il est intéressant de s'arrêter est la modification des profils cinétiques des concentrations en fonction du temps et en

fonction des longueurs d'onde d'excitation, aussi bien dans le visible que dans l'UV. Les quatre graphiques tracés sont regroupés à la figure III-26.



**Figure III-26 :** Profils cinétiques de **Tetry-C** lors d'irradiation aller à 365 nm (a) et 334 nm (c) et d'irradiation retour à 657 nm (b) et 547 nm (d) ; dans  $CH_3CN$  à température ambiante

En ce qui concerne la réaction de photocyclisation, nous retrouvons d'une part, et de façon très claire, la différence de proportion entre les formes cyclisées en fonction de la longueur d'onde d'irradiation observée précédemment lors des mesures de taux de conversion et de spectroscopie UV-visible. D'autre part, nous observons, assez logiquement, la dépendance du taux de conversion d'avec la longueur d'onde d'irradiation choisie. Ainsi, ce taux, légèrement au dessus des 60% pour une irradiation à 365 nm, dépasse les 90% pour une irradiation à 334 nm. Ces observations sont cohérentes avec le spectre UV-visible sur lequel les formes cyclisées, et notamment la  $FF_{Pyridine}$ , présentent une absorbance très supérieure à celle de la forme ouverte à 365 nm. Les coefficients d'extinction molaire plus importants pour la  $FF_{Pyridine}$  à cette longueur d'onde expliquent sa présence minoritaire. Ce rapport entre forme ouverte et fermées s'inverse à 334 nm et justifie alors l'augmentation du taux de conversion. L'inversion des proportions en formes fermées s'explique de la même façon. En revanche, nous constatons une diminution de l'état photostationnaire de la  $FF_{Oxazole}$  juste

après avoir été atteint suite à l'irradiation à 334 nm, là où, dans le même temps, la FF<sub>Pyridine</sub> continue de présenter un palier légèrement ascendant. Nous observons donc un déplacement de l'équilibre photochimique vers la formation de la FF<sub>pyridine</sub>. Ce phénomène serait alors cohérent avec la valeur importante de l'épsilon de la FF<sub>Oxazole</sub> (33200 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) par rapport à la FF<sub>Pyridine</sub> (25200 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) à 334 nm finissant par induire un léger retour vers la forme ouverte.

Pour la réaction de cycloréversion, l'information principale qui ressort de ces profils cinétiques est la modification des vitesses de retour des formes ouvertes en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Ainsi, la FF<sub>Pyridine</sub> revient plus rapidement à 657 nm et la FF<sub>Oxazole</sub> à 547 nm. Ces résultats demeurent également cohérents avec les spectres UV-visible et les absorbances relatives des deux formes fermées. Le point important à noter ici est la possibilité apparente, lors d'une irradiation retour à 657 nm, de faire revenir entièrement à la forme ouverte, la FF<sub>oxazole</sub>, tout en conservant une partie de la FF<sub>Pyridine</sub>. L'irradiation n'est alors que partiellement sélective.

Les rendements quantiques déterminés à partir de ces profils cinétiques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

<i>Composé</i>	$\Phi_{o \rightarrow f}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)	$\Phi_{f \rightarrow o}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)
<b>FF<sub>Pyridine</sub></b>	0,21/0,20 (365/334)	0,018/0,022 (657/547)
<b>FF<sub>Oxazole</sub></b>	0,25/0,20 (365/334)	0,017/0,027 (657/547)
<b>Tetrary-2</b> (Pyridine)	0,67 (334)	0,04 (657)
<b>Tetrary-7</b> (Oxazole)	0,86 (334)	0,04 (550)

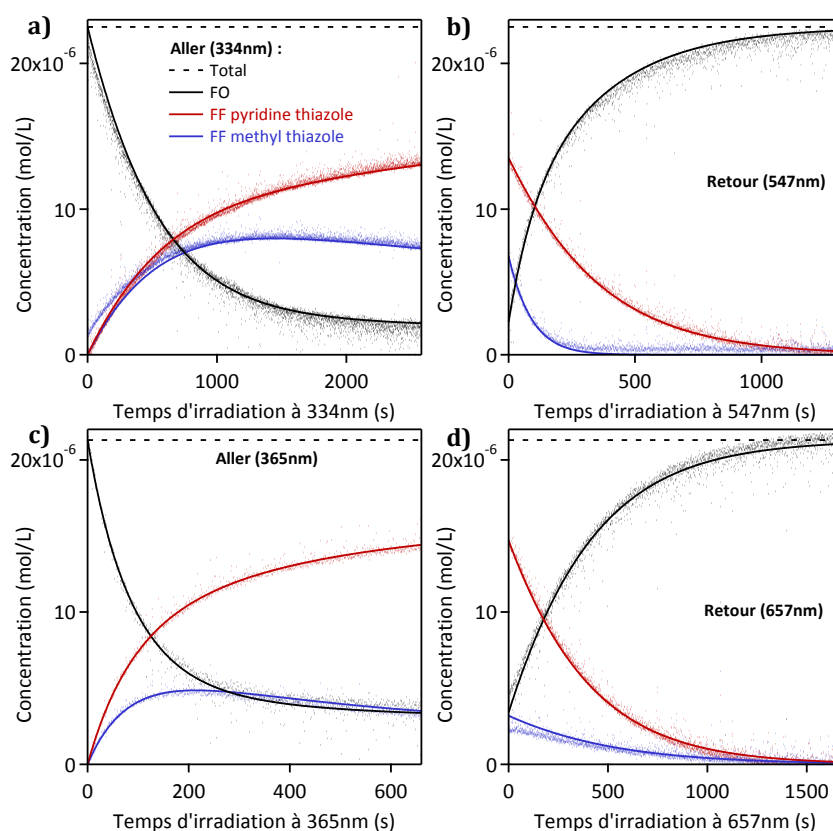
**Tableau III-8** : Rendements quantiques des deux voies de cyclisation de **Tetrary-C**.

On peut constater dans un premier temps la faiblesse des rendements quantiques, notamment de photocyclisation, par rapport à ceux des tétrarylènes symétriques de référence. D'autre part, la FF<sub>Pyridine</sub> ne subit que de très faibles variations de rendements quantiques du fait du changement de longueur d'onde d'irradiation, par rapport à la

FF<sub>Oxazole</sub>. Cette dernière présente un rendement quantique de photocyclisation de 0,20, identique à celui de la forme pyridine à 334 nm, et passe à 0,25 à 365 nm. Cette variation n'est cependant pas significative dans la mesure où le faible écart mesuré reste dans le domaine de la marge d'erreur (soit environ 10%). Les rendements quantiques de cycloréversion, tournant tous autour de 0,02, ne montrent pas de changement significatif liés à la modification des conditions d'irradiation.

## 2. Etude de Tetry-D

De la même manière que pour **Tetry-C** et avant d'étudier les rendements quantiques à proprement parler, nous allons étudier les profils cinétiques à 600 nm de photocyclisation et de cycloréversion de **Tetry-D** soumis à dans chaque cas à deux longueurs d'onde d'irradiation différentes. Ces quatre graphiques de variation de la concentration en fonction du temps sont présentés à la figure III-27.



**Figure III-27 :** Profils cinétiques de **Tetry-D** lors d'irradiation aller à 334 nm (a) et 365 nm (c) et d'irradiation retour à 547 nm (b) et 657 nm (d).



En premier lieu, nous observons une grande variation des proportions des deux formes cyclisées selon la longueur d'onde d'irradiation. Cette variation est essentiellement associée à la variation de cinétique de photocyclisation sur le groupement méthylthiazole, la cinétique mesurée pour la FF<sub>Pyridine</sub> étant très peu affectée. Ainsi, pour des taux de conversion toujours supérieurs ou égaux à 90%, nous mesurons un rapport 2 : 1 pour une irradiation à 334 nm et de 4 : 1 à 365 nm. De plus, de la même manière que pour la FF<sub>Oxazole</sub> de **Tetrarary-C**, la quantité de FF<sub>Méthyle</sub> de **Tetrarary-D** diminue sitôt que son état photostationnaire est atteint. Dans le même temps, la quantité de forme pyridine continue d'accroître doucement.

Le profil de réaction de cycloréversion de la forme fermée méthyle se révèle être beaucoup plus rapide à 547 nm qu'à 657 nm. Le profil à 547 nm montre qu'à partir de 5-6 minutes d'irradiation, seule la forme pyridine est présente en solution. On constate donc qu'il est possible de faire revenir une seule forme cyclisée à l'état initial sans perdre la totalité de la seconde pour un temps d'irradiation précis vers 550 nm.

Les rendements quantiques tirés de ces profils cinétiques sont regroupés dans le tableau III-7 suivant :

<i>Composé</i>	$\Phi_{o \rightarrow f}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)	$\Phi_{f \rightarrow o}$ ( $\lambda_{irr}$ en nm)
<b>FF<sub>Méthyle</sub></b>	0,23/0,29 (365/334)	0,100/0,165 (657/547)
<b>FF<sub>Pyridine</sub></b>	0,35/0,31 (365/334)	0,015/0,039 (657/547)
<b>Tetrarary-9</b> (Méthyle)	0,84 (334)	0,18 (547)
<b>Tetrarary-10</b> (Pyridine)	0,68 (334)	0,02 (657)

**Tableau III-8** : Rendements quantiques des deux voies de cyclisation de **Tetrarary-D**.

Les rendements quantiques mesurés se trouvent être du même ordre de grandeur que ceux de **Tetrarary-C**. De plus, de la même manière que la forme fermée oxazole de **Tetrarary-C**, c'est la forme fermée méthyle qui est la plus sensible à la variation de longueur d'onde d'irradiation. Ainsi, les rendements des deux voies de photocyclisation proches de 0,3 pour une irradiation à 334 nm divergent en passant à 365 nm : celui de la FF<sub>Pyridine</sub> monte à 0,35 et celui de la FF<sub>Méthyle</sub> chute à 0,23. D'autre part, les rendements

quantiques de cycloréversion sont très différents selon la forme cyclisée considérée. Ainsi, le rendement de la FF<sub>Méthyle</sub> dépasse celui de la FF<sub>Pyridine</sub> d'un facteur dix. Chacune des formes fermées présente alors un rendement de cycloréversion du même ordre de grandeur que son analogue tétrarylène symétrique. L'hypothèse avancée quant à l'une des raisons expliquant l'impossibilité d'une irradiation sélective de la forme fermée pyridine est ici validée. De plus, il semblerait que les formes cyclisées des tétrarylènes dissymétriques conservent les mêmes propriétés de rendements quantiques de cycloréversion que leurs tétrarylènes symétriques de référence.

## VI. Conclusion

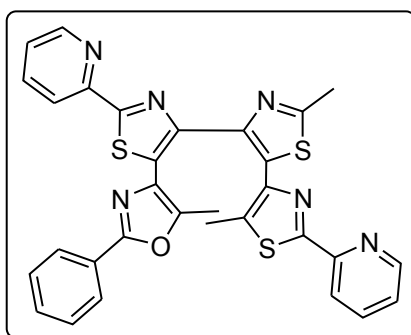
Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité d'accéder facilement à des tétrarylènes dissymétriques par extrapolation de la méthode mise au point pour les tétrarylènes symétriques.

Au cours de l'étude des composés synthétisés, nous sommes parvenus à caractériser les deux photoproduits formés et à les isoler par SFC. Il nous a alors été possible d'accéder aux données spectrales des deux formes fermées. Celles-ci suivent les tendances observées jusqu'à présent pour les diaryléthènes. En revanche, les propriétés de stabilité thermique et de photorésistance, n'ayant pas pu être mesurées individuellement pour chaque forme fermée, il est plus difficile de conclure quant à l'influence d'une dissymétrisation du système. Il semblerait néanmoins que les résultats obtenus pour l'état photostationnaire du mélange de formes cyclisées soient une moyenne pondérée des valeurs obtenues pour les tétrarylènes symétriques concernés. Avant de pouvoir s'avancer un peu plus vers une affirmation à ce sujet, il est nécessaire au préalable de synthétiser d'autres composés dissymétriques.

D'autre part, nous avons pu mesurer les rendements quantiques des deux voies de cyclisation en procédant à la déconvolution des spectres de photolyse continue. Nous avons alors constaté une certaine dépendance des rendements quantiques avec la longueur d'onde d'irradiation, notamment lorsque la dissymétrie est générée au niveau des hétéroaryles centraux. Nous mesurons globalement une diminution des rendements quantiques de photocyclisation par rapport à ceux des tétrarylènes. Ceux de cycloréversion conservent des valeurs du même ordre de grandeur.

Enfin, malgré la différence électronique importante entre les deux voies de cyclisation (notamment pour **Tetary-D**), entraînant une séparation plus marquée des bandes d'absorption des photoproduits dans le visible, nous ne sommes pas parvenus à irradier sélectivement l'une des deux formes fermées de manière significative. La très grande différence mesurée entre les rendements quantiques de cycloréversion est la raison principale justifiant cette observation.

Afin de palier ce problème en séparant encore davantage les bandes d'absorption des deux photoproduits, un tétrarylène totalement dissymétrique a été récemment élaboré au laboratoire (figure III-28).



**Figure III-28** : Schéma du tétrarylène totalement dissymétrique

La substitution du pyridinylthiazole terminal, situé à l'opposé du méthylthiazole dans **Tetary-B**, par un phényloxazole devrait accentuer la différence électronique des deux systèmes  $\pi$  conjugués des photoproduits formés.

Dans un autre registre, il serait également intéressant d'étudier la dissymétrisation de tétrarylènes symétriques, possédant des groupements pyridinyles, par mono-oxydation au niveau d'une des pyridines. Ce mode de dissymétrisation ouvrant de plus la voie à une post fonctionnalisation plus élaborée des tétrarylènes.

**- CHAPITRE 4 -**

Etude de la complexation de tétrarylènes  
photochromes et interaction hôte-invité



Les terarylènes et surtout les tétrarylènes, dont la synthèse et l'étude sont détaillées dans les chapitres précédents, présentent un certain nombre de cavités azotées potentiellement chélatantes. En effet, il a déjà été montré dans la littérature que le motif bis-thiazole pouvait constituer l'une de ces cavités<sup>1,2</sup> de même que les motifs de type pyridinylthiazole.<sup>3,4,5</sup> Les tétrarylènes, et notamment les tétrathiazoles, offrent ainsi par la nature même de leur squelette photochrome plusieurs sites chélatants. La grande souplesse synthétique de ces nouveaux photochromes devrait également nous permettre de contrôler facilement la position et le nombre de centres métalliques sur la molécule. De plus, la possibilité de complexer sur différents sites de coordination du squelette de la molécule laisse entrevoir la potentialité d'une polycomplexation en chaîne ou en réseau, voire la formation de systèmes binucléaires hélicoïdaux, comme décrit par Rice *et al.* avec des systèmes pyridinylthiazole non-photochromes.<sup>4</sup>

Bien que connus depuis 2004<sup>6</sup>, un seul exemple de complexation sur les terarylènes a été reporté dans la littérature par Kawai *et al.* en 2007<sup>7</sup>. L'atome d'Eu<sup>III</sup>, complexé au niveau des azotes d'un motif bis-thiazole, présentait alors une modulation de la luminescence par voie photochimique. Ainsi, dans notre étude des interactions métal/ligand tétrarylène et afin de développer la photo-modulation d'autres propriétés métallo-centrées sur ce type de composés, nous nous sommes particulièrement intéressés à la complexation de Cu<sup>II</sup> sur nos photochromes. Il a par ailleurs été montré par Giraud *et al.*<sup>5</sup> qu'un diaryléthène à cœur perfluoré pouvait ponter deux ions métalliques et générer entre eux un faible couplage magnétique. De telles modifications de propriétés sont alors plus qu'envisageables pour des systèmes intégrant les tétrarylènes. En effet, la succession de quatre hétéroaryles dans la structure de nos composés, ainsi que leurs diverses fonctionnalisations possibles, multiplie les sites de complexation au sein de la molécule et laisse présager une éventuelle amplification de l'effet de photo-modulation des propriétés du complexe. Dans ce chapitre, nous détaillons plus particulièrement l'influence de la complexation sur le comportement photochimique de nos composés, mais également de manière réciproque, nous étudions la modification photo-induite des propriétés propres au métal, et notamment du magnétisme, *via* l'utilisation de Cu<sup>II</sup> comme centre paramagnétique. Compte tenu du caractère relativement peu complexant des cavités de nos ligands photochromes, nous employons comme précurseur de cuivre le Cu(Hfac)<sub>2</sub>. Le caractère fortement électroattracteur de l'hexafluoroacétylacétonate, *via* les 6 atomes de fluor, diminue la

densité électronique sur l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dont la coordination à un autre ligand s'en trouve facilitée.

## I. Etude comparée de deux monomères de $\text{Cu}^{\text{II}}$

Afin de s'assurer d'étudier dans un premier temps uniquement les interactions métal/ligand-photochrome, nous avons synthétisé deux monomères de Cuivre (II) (Figure IV-1).

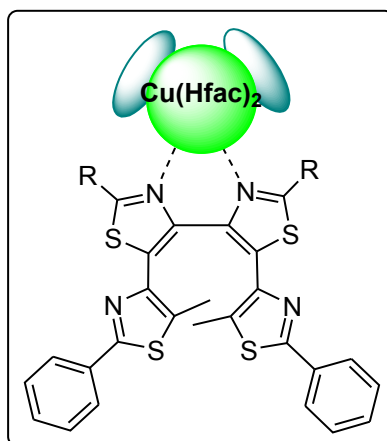


Figure IV-1 : Schéma général d'un monomère de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de tétrarylène.

Dans le but de garantir la complexation sur la partie centrale de nos photochromes, nous employons à cette fin deux tétrarylènes dotés de bras phenylthiazole, réduisant ainsi le caractère complexant de la partie basse des composés. La molécule se comporte alors comme un ligand bidentate par les deux atomes d'azote voisins du motif bis-thiazole du cœur. De plus, nous conservons les deux co-ligands hexafluoroacétylacétonate dans le but d'éviter la complexation de plusieurs ligands photochromes sur un même ion métallique.

### A. Synthèse et caractérisation

Lors de notre étude, nous avons choisi de jouer sur l'encombrement stérique au niveau du site chélatant en employant deux tétrarylènes dotés de cœurs bien distincts, à

savoir, un bis-phénylthiazole et un bis-méthylthiazole. Ainsi, un premier monomère a été formé en utilisant **Tetryary-1** et un second monomère avec **Tetryary-20**, synthétisé uniquement dans ce but et dont le cœur est un bis-méthylthiazole (figure IV-2).

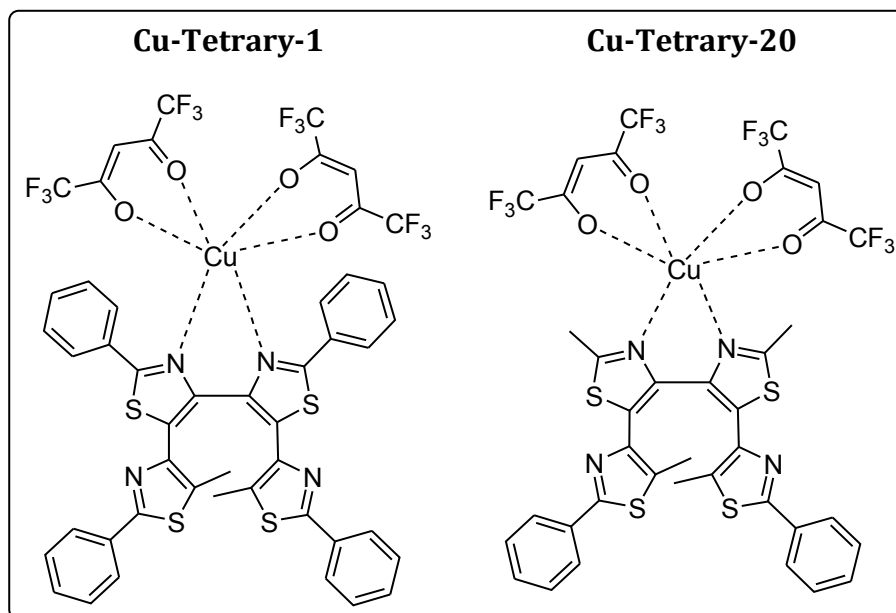


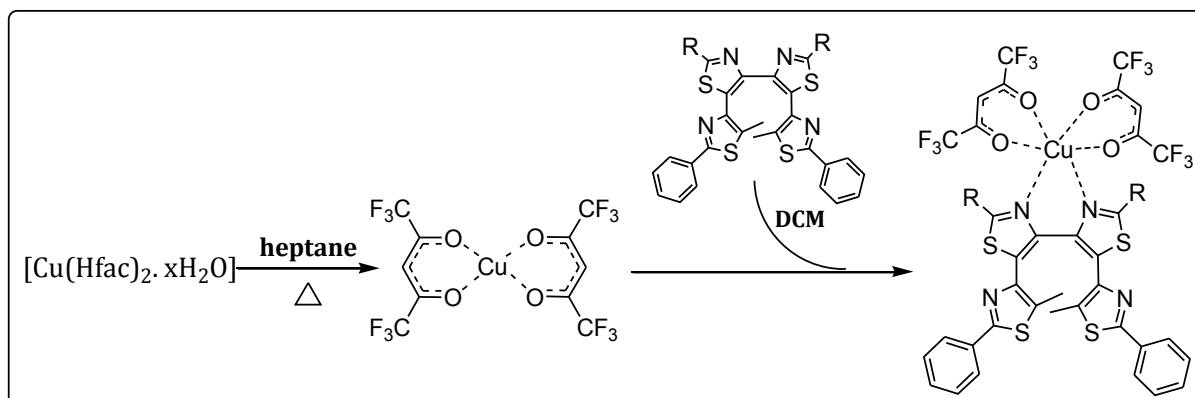
Figure IV-2 : Schéma des deux monomères  $\text{Cu}^{\text{II}}$  synthétisés.

L'objectif est ici de renforcer le caractère chélatant du bis thiazole du cœur et ainsi renforcer les interactions métal/ligand-photochrome en diminuant l'encombrement stérique au niveau des atomes d'azote du cœur. Dans la suite de ce chapitre, compte tenu de l'invariabilité des co-ligands employés, nous simplifierons le nom de nos complexes en employant une nomenclature de type Métal-ligand.

## 1. Synthèse des monomères de type Cu-Tetryary

Pour procéder à la complexation sur nos tétrarylènes, il est nécessaire d'éliminer dans un premier temps les molécules d'eau du  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Pour ce faire, 1,1 équivalent de  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2$  hydraté est porté à reflux dans l'heptane. Un équivalent photochrome, dissout dans le minimum de dichlorométhane, est alors ajouté à la solution.



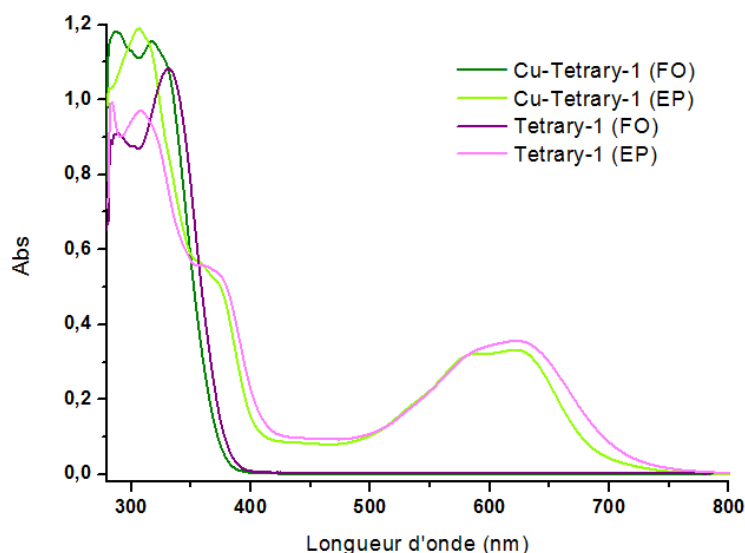


**Figure IV-3** : Schéma de synthèse des monomères de type Cu-Tetryry.

Dans les deux cas, les complexes sont isolés sous la forme de cristaux jaune-vert après cristallisation lente par retour à température ambiante. L'obtention des composés attendus a pu être confirmée par l'analyse élémentaire, ou la spectroscopie de masse, (Cf annexes) ainsi que la détermination des structures par diffraction des rayons X (Cf I.A.2.)

## 2. Spectroscopie UV-Visible de Cu-Tetryry-1

Compte tenu du caractère chélatant relativement faible du bis-thiazole, les mesures en spectroscopie UV-Visible ont été réalisées dans le toluène, moins coordinant, afin d'éviter toute substitution des positions azotées par des molécules de solvant. La solution alors obtenue, initialement incolore, prend une coloration bleue nuit après irradiation à 320 nm. Les spectres UV-Visible comparés de **Cu-Tetryry-1** et **Tetryry-1**, enregistrés dans le toluène sont présentés sur la figure IV-4.



**Figure IV-4 :** Spectre UV-Visible du complexe **Cu-Tetry-1** (verts) et de **Tetry-1** (roses) dans le toluène, avant et après irradiation à 320 nm. ( $c = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ )

L'utilisation de noyaux métalliques paramagnétiques rend la détermination du taux de conversion difficile, voire impossible. Ainsi, afin de disposer de données comparables, les spectres UV-Visible du complexe et du ligand seul sont mesurés à la même concentration. Procéder de la sorte nous permet de nous affranchir de la détermination des coefficients d'extinction molaire du monomère dont l'accès passe par la mesure délicate du taux de conversion.<sup>8</sup> De plus, la dégradation du complexe sur colonne chromatographique ne permet pas non plus de réaliser la séparation des formes ouverte et fermée de la molécule.

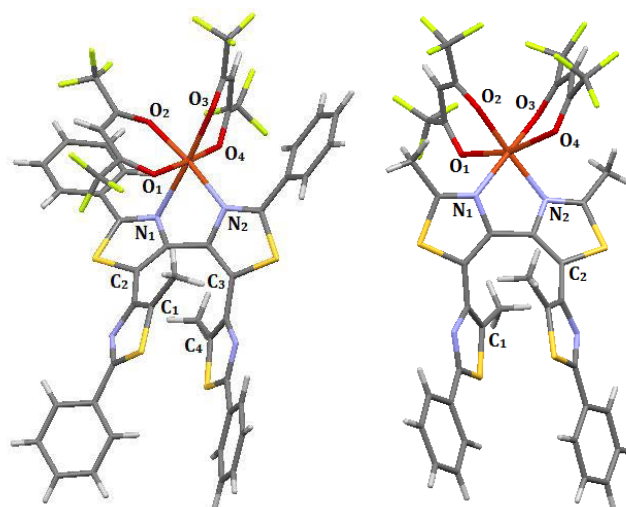
En comparant les deux jeux de spectres mesurés, nous constatons tout d'abord une différence entre les deux formes ouvertes, aussi bien en termes de maxima d'absorption que de densité optique. En effet, nous enregistrons une légère augmentation de la densité optique consécutive à la complexation. Ce phénomène demeure cohérent avec l'introduction de ligands Hfac, absorbant vers 320 nm, à notre édifice moléculaire. D'autre part, nous mesurons également un faible déplacement hypsochrome du maximum d'absorption pour **Cu-Tetry-1** de 7 nm. Les spectres UV-Visible des états photostationnaires, atteints après trois minutes d'irradiation à 320 nm, montrent en apparence des profils d'absorption légèrement différents, notamment dans le visible. Cela étant, en s'intéressant aux maxima d'absorption de ces spectres, nous pouvons constater que les formes cyclisées du ligand et du complexe absorbent toutes deux rigoureusement aux mêmes longueurs d'onde, aussi bien dans l'UV que dans le visible. Ainsi, compte tenu des grandes similitudes observées entre les spectres UV-Visible du

ligand seul et du complexe après photocyclisation, il se pourrait que l'état photostationnaire mesuré pour la solution de **Cu-Tetrary-1** corresponde en réalité à une forme partiellement, voire totalement, dissociée du complexe.

La solution de **Cu-Tetrary-20** n'a, quant à elle, montré aucune variation de son spectre d'absorption UV-Visible suite à son irradiation dans l'UV. Ainsi, dans le point suivant, nous allons procéder à l'étude comparative des structures de nos deux complexes afin de dégager des éléments de réponse tendant à justifier cette absence de photochromisme.

### 3. Etude structurale comparée des deux monomères formés

Les études préliminaires en spectroscopie UV-Visible font état d'une divergence de comportement photochimique de nos deux monomères. En effet, nous relevons une absence de photochromisme pour le complexe formé à partir de **Tetrary-20**. Ainsi, afin de caractériser les complexes synthétisés et d'apporter des éléments de réponse concernant cette perte du photochromisme, les structures cristallines de nos deux monomères, obtenues par diffraction des rayons X, sont présentées sur la figure IV-5 avec leurs données cristallographiques respectives rassemblées dans le tableau IV-1 suivant.



**Figure IV-5** : Structure cristalline de **Cu-Tetrary-1** (gauche) et de **Cu-Tetrary-20** (droite)

	<b>Cu-Tetryary-1</b>	<b>Cu-Tetryary-20</b>	<i>Distances (en Å)</i>	<b>Cu-Tetryary-1</b>	<b>Cu-Tetryary-20</b>
<i>Groupe d'espace</i>	P -1	P c c a	Cu-N	<b>N<sub>1</sub></b> 2,414 <b>N<sub>2</sub></b> 2,080	<b>N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub></b> 2,034
<i>Paramètres de maille</i>	<b>a</b> 11,166 Å	<b>a</b> 14,001 Å	Cu-O	<b>O<sub>1</sub></b> 1,967	<b>O<sub>1</sub>, O<sub>4</sub></b> 2,336 <b>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub></b> 1,951
	<b>b</b> 14,873 Å	<b>b</b> 18,880 Å		<b>O<sub>2</sub></b> 2,005	
	<b>c</b> 17,582 Å	<b>c</b> 15,376 Å		<b>O<sub>3</sub></b> 2,245	
	<b>α</b> 78,240°	<b>α, β, γ</b> 90,0°		<b>O<sub>4</sub></b> 1,943	
	<b>β</b> 84,998°		C-C <sub>actifs</sub>	<b>C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub></b> 3,446	<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b> 3,490
<b>γ</b> 80,022°	<b>C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub></b> 3,479				

**Tableau IV-1** : Données cristallographiques de **Cu-Tetryary-1** et de **Cu-Tetryary-20**.

Conformément à nos attentes, la sphère de coordination, pseudo-octaédrique, est composée de deux ligands Hfac et des deux atomes d'azotes du bis-thiazole centrale des tétrarylènes. Les valeurs reportées ci-dessus montrent des distances ligand-métal de l'ordre de 2 Å et témoignent d'un environnement pseudo-octaédrique autour de l'ion Cu<sup>II</sup>. Nous observons alors plusieurs différences notables entre nos deux monomères, imputables à la variation de l'encombrement stérique autour de la sphère de coordination du métal. La présence des groupements phényles pour **Cu-Tetryary-1** constituerait une gêne stérique vis-à-vis des co-ligands Hfac introduit lors de la complexation, entraînant une déformation plus importante de la sphère de coordination autour de l'ion métallique.

D'autre part, nous mesurons un effet Jahn-Teller<sup>9</sup> de la structure suivant l'axe N<sub>1</sub>-Cu-O<sub>3</sub> pour **Cu-Tetryary-1** et suivant l'axe O<sub>1</sub>-Cu-O<sub>4</sub> pour **Cu-Tetryary-20**. Nous remarquons ici que l'axe d'élongation de la sphère de coordination de **Cu-Tetryary-1** fait intervenir un des atomes d'azote du ligand photochrome. Ainsi, ce complexe présente une distance Cu-N particulièrement longue (2,414 Å), atteignant les limites de coordination du cuivre. Une telle distance laisse supposer une décomplexation du cuivre en solution au niveau de cet atome d'azote qui pourrait alors expliquer en partie le photochromisme observé pour ce monomère. Pour **Cu-Tetryary-20**, Le faible encombrement stérique de la cavité chélatante, du fait de l'utilisation de substituants méthyles, laisserait davantage de place au groupement Cu(Hfac)<sub>2</sub> qui peut être plus proche du ligand photochrome, à en juger par la distance Cu-N mesurée à 2,034 Å. Ainsi, dans ce cas, les interactions métal/ligand alors optimisées sont certainement la cause de

l'altération du photochromisme observée pour ce monomère. En effet, la complexation entraîne généralement un appauvrissement de la densité électronique du ligand par transfert électronique ligand-métal, réduisant, par conséquent, la réactivité photochimique. D'autre part, il est également possible que la complexation induise d'autres voies de relaxation que la fermeture de cycle à l'état excité  $S_1$  du ligand photochrome.

Malgré des distances intramoléculaires entre les deux jeux de carbones photo-actifs inférieures à 3,5 Å (3,446 et 3,479 Å) et une orientation en *trans* des groupements méthyles des bras, ces composés ne présentent pas de photochromisme à l'état cristallin contrairement au ligand seul dans le cas de **Cu-Tetryary-1**.

## B. Etude comparative des propriétés physico-chimiques

Nous nous intéressons en premier lieu à l'étude de la stabilité thermique de **Cu-Tetryary-1**. Les données thermodynamiques calculées à partir de l'exploitation des cinétiques réalisées en spectroscopie UV-Visible sont rassemblées dans le tableau IV-2 et comparées à celles de **Tetryary-1**.

<i>Composé</i>	<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<i>Facteur Pré-exponentiel (10<sup>12</sup>min<sup>-1</sup>)</i>	<i>t<sub>1/2</sub></i>
<b>Cu-Tetryary-1</b>	97,1	3,03	31 j
<b>Tetryary-1</b>	97,8	3,17.10 <sup>-2</sup>	24 j

**Tableau IV-2 : Données thermodynamiques de [Cu(Hfac)<sub>2</sub>Tetryary-1] et Tetryary-1.**

Les données thermodynamiques calculées ne montrent pas de variations significatives entre le complexe et le ligand seul, aussi bien au niveau de l'énergie d'activation que des temps de demi-vie. La faible différence mesurée laisse supposer que le complexe se dissocie, au moins partiellement, en solution, atténuant de façon importante, voire totale, l'influence de l'ion métallique sur le photochrome.

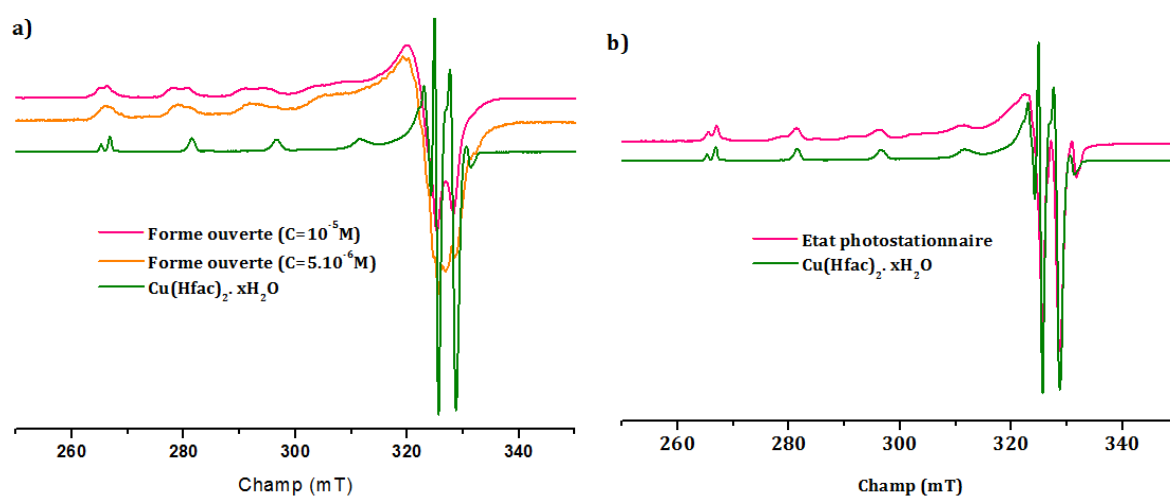
De même, la mesure de la photorésistance ne montre pas d'évolution entre le ligand et le complexe. En effet, tout comme le tétrarylène seul, la bande d'absorption photogénérée située dans le visible ne perd que 1% de son absorbance maximum après

30 min d'irradiation continue à 320 nm (Spectre fournie en annexe). De plus, l'irradiation à 600 nm permet de retourner exactement à la forme ouverte de départ.

La similitude des propriétés de stabilité thermique et de photorésistance constatée entre **Cu-Tetryary-1** et **Tetryary-1**, conjuguée au fait que l'ajustement des profils cinétiques suivent une mono-exponentielle, semble indiquer que le complexe se dissocierait en solution après photocyclisation du ligand photochrome. Ainsi, des mesures en RPE devraient nous permettre de mettre en évidence l'existence ou non d'une forme complexée de **Tetryary-1** en solution ainsi que d'éventuelles modifications de la sphère de coordination du métal par irradiation UV.

### C. Etude RPE de Cu-Tetryary-1

Les spectres RPE en bande X ont été mesurés en solution gelée dans le toluène à 100 K à une concentration approximative de  $10^{-5}$  M. Cette étude se décompose en trois parties : d'abord celle de la forme ouverte, puis l'état photostationnaire par irradiation à 365 nm et enfin le retour à la forme ouverte par irradiation à la lumière blanche. Dans les deux cas, l'irradiation de la solution est réalisée *in situ* dans le tube de mesure RPE. A la figure IV-6 sont présentés les spectres des formes ouvertes (initial et après irradiation retour) et de l'état photostationnaire auxquels est superposé le spectre RPE du  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  libre.



**Figure IV-6 :** Spectres RPE des formes ouvertes initiale et retour (a) et de l'état photostationnaire (b) de **Cu-Tetryary-1** (Conditions expérimentales :  $c \sim 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ,  $T=100$ K (a) FO :  $\nu=9,388$  GHz,  $P_{M0}=7,989$  mW, AM : 0,5 mT, FM= 100kHz ; FO<sub>retour</sub> :  $\nu=9,386$  GHz,  $P_{M0}=2,007$  mW, AM : 0,5 mT, FM= 100kHz ; (b) EP : 9,390 GHz,  $P_{M0}=7,989$  mW, AM : 0,5 mT, FM= 100kHz).

Les spectres mesurés sont typiques de cuivre II en géométrie axiale avec des signaux présentant une raie perpendiculaire et une raie parallèle éclatée en quatre raies dues à l'interaction hyperfine. La largeur et l'aspect irrégulier des bandes observées semblent indiquer la coexistence d'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sous au moins deux, voire trois, formes différentes. La superposition du spectre du  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  montre que l'ensemble des bandes qui lui sont associées peuvent tout à fait être incluses dans l'enveloppe spectrale obtenue. Compte tenu de la structure, il est probable qu'en solution, l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  se détache plus ou moins de l'un des deux atomes d'azote du ligand photochrome.

Après irradiation, nous constatons que l'espèce très majoritairement formée est le  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; le second jeu de signaux observé s'apparenterait au mélange de composés de départ. Cette observation serait donc la conséquence du relargage photoinduit de cuivre. Bien que non quantifiable par cette étude RPE, l'intensité relative des signaux (forme ouverte et  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) permet néanmoins d'avancer que le taux de relargage constitue une part très importante de la transformation photochimique. Une telle propriété est particulièrement intéressante notamment pour le transport et le relargage photocontrôlé de molécules d'intérêt biologique. De plus, la réversibilité du phénomène a pu être vérifiée par le retour quasi-total à la forme ouverte, dont le spectre RPE est semblable en tout point au composé de départ.

## D. Conclusion

Nous sommes parvenus à synthétiser deux monomères de cuivre avec **Tetryary-1** et **Tetryary-20**. Contrairement au **Cu-Tetryary-1**, le complexe **Cu-Tetryary-20** montre une absence de photochromisme. Le plus faible encombrement stérique de sa cavité chélatante semblerait en être la raison, dans la mesure où cela permet le rapprochement du métal dont les interactions avec le ligand doivent se voir amplifiées.

D'autre part, L'étude RPE de **Cu-Tetryary-1** a permis de montrer que l'irradiation dans l'UV du complexe entraîne le relargage du  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  comme processus très majoritaire. Dans ce dernier cas, l'irradiation dans le visible permet le retour à la forme complexée de départ. Le phénomène de captation/relargage mis en évidence ici, sous réserve de mesures complémentaire, est particulièrement intéressant.

## II. Synthèse et caractérisation d'un dimère de Cu<sup>II</sup>

### A. Synthèse et caractérisation de Cu<sub>x</sub>-Tetryary-9

L'objectif premier lors de la réalisation d'un complexe de cuivre sur **Tetryary-9** était la formation d'un trimère de cuivre puisque ce tétrarylène offre la possibilité de coordonner deux atomes de cuivre au niveau de ses bras pyridinylthiazole et un troisième au niveau du cœur bis-méthylthiazole. Le complexe visé est celui représenté sur la figure suivante :

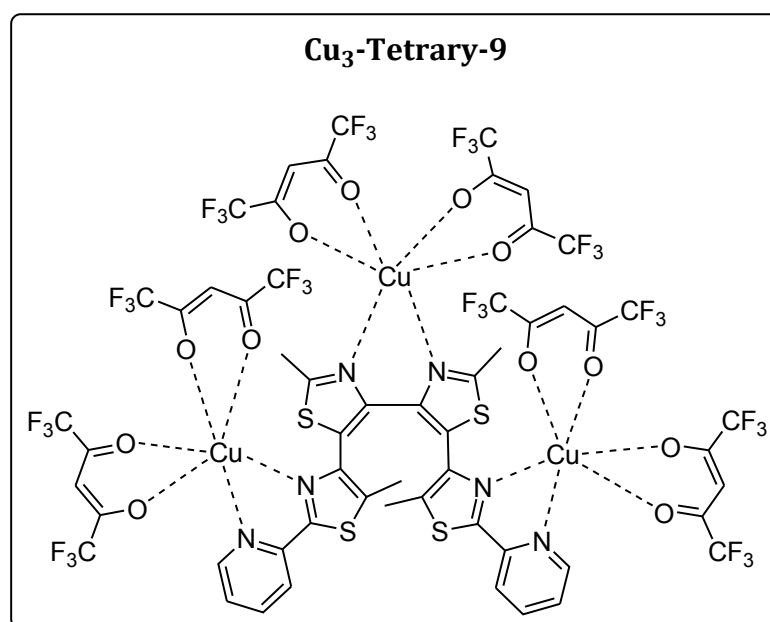


Figure IV-7 : Schéma du Cu<sub>3</sub>-Tetryary-9 visé

La réaction de complexation est réalisée dans les mêmes conditions que pour les autres complexes formés jusqu'à présent, avec trois équivalents de Cu(Hfac)<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O. Le composé est obtenu sous la forme de cristaux verts soutenus après lente cristallisation dans un mélange heptane/Acétate d'éthyle. Les mesures rapides effectuées en spectroscopie UV-Visible ont alors montré l'absence de photochromisme du complexe dont la structure cristalline est présentée à la figure IV-8. Il se trouve que le composé cristallisé est un dimère dont les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau IV-3 et comparées à celles de **Cu-Tetryary-20**, lui-même non-photochrome.



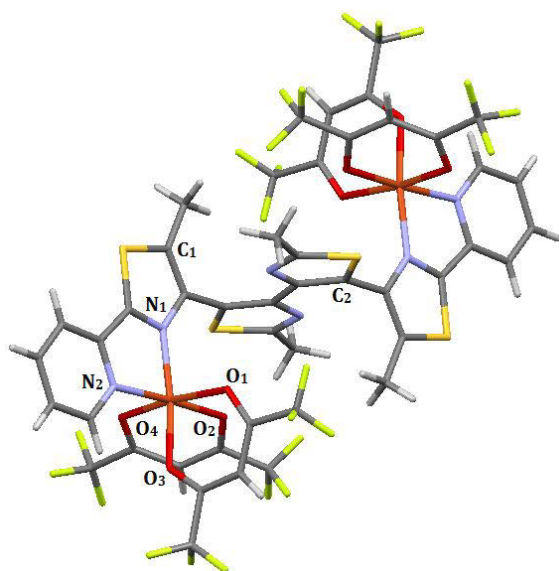


Figure IV-8 : Structure cristalline de **Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9**

	<b>Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9</b>	<b>Cu-Tetryary-20</b>	<i>Distances (en Å)</i>	<b>Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9</b>	<b>Cu-Tetryary-20</b>	
<i>Groupe d'espace</i>	P -1	P c c a	Cu-N	<b>N<sub>1</sub></b> 2,017 <b>N<sub>2</sub></b> 2,047	<b>N<sub>1</sub>, N<sub>2</sub></b> 2,034	
<i>Paramètres de maille</i>	<b>a</b> 9,883 Å	<b>a</b> 14,001 Å	Cu-O	<b>O<sub>1</sub></b> 2,212 <b>O<sub>2</sub></b> 1,989 <b>O<sub>3</sub></b> 1,946 <b>O<sub>4</sub></b> 2,228	<b>O<sub>1</sub>, O<sub>4</sub></b> 2,336 <b>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub></b> 1,951	
	<b>b</b> 12,132 Å	<b>b</b> 18,880 Å		C-C <sub>actifs</sub>	<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b> 5,007	<b>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></b> 3,490
	<b>c</b> 12,418 Å	<b>c</b> 15,376 Å				
	<b>α</b> 94,544 °	<b>α, β, γ</b> 90,0 °				
	<b>β</b> 90,858 °					
	<b>γ</b> 106,508 °					

Tableau IV-3 : Données cristallographiques comparées de **Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9** et de **Cu-Tetryary-20**.

La structure obtenue montre la formation d'un dimère par complexation d'un  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2$  sur chacun des deux motifs pyridinylthiazole. Le système s'organise de façon parfaitement symétrique autour du centre d'inversion situé au milieu de la liaison C-C reliant les deux thiazoles centraux. Cette organisation structurale, imposée par l'encombrement stérique généré par les groupements Hfac portés par les ions métalliques, va à l'encontre d'une troisième complexation sur le bisthiazole. D'autre part, la charge partielle négative plus importante sur les atomes d'azote de la pyridine<sup>2</sup> induit une meilleure capacité de coordination du motif pyridinylthiazole par rapport au bisthiazole.

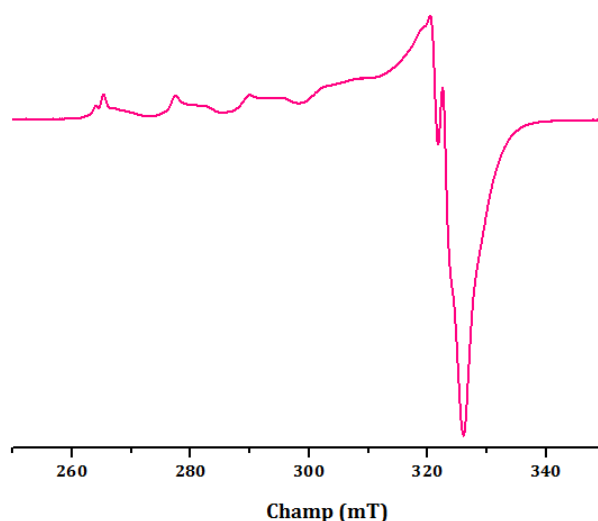
La sphère de coordination des atomes de cuivre est pseudo-octaédrique et présente un léger allongement suivant un axe O-Cu-O perpendiculaire au plan du pyridinylthiazole, de façon similaire à **Cu-Tetryary-20**. Les distances avec l'atome de

cuivre, de en moyenne, sont de 2,2 Å suivant cet axe. L'autre élément structural commun à **Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9** et **Cu-Tetryary-20** est la proximité de l'ion métallique du ligand (environ 2 Å). Cette caractéristique semblerait donc être une des raisons permettant d'expliquer l'absence de photochromisme du dimère, confirmant les observations faites lors de l'étude comparée de nos deux monomères (Cf. I.A.2).

D'autre part, compte tenu de la structure, la distance entre les carbones photoactifs est de 5,007 Å, beaucoup trop pour envisager un photochromisme à l'état cristallin. La distance entre les deux centres métalliques est de 9,015 Å. Les interactions magnétiques devenant très faibles à de telles distances, l'étude RPE pourrait nous permettre de mesurer un couplage éventuel entre les deux atomes de cuivre de notre système.

## B. Spectroscopie RPE de Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9

Nous procédons à l'étude RPE du complexe de manière rapide étant donné l'absence de transformation photochimique. Cette étude est réalisée en solution gelée à 100 K dans l'acétate d'éthyle. Le spectre est présenté sur le graphique ci-dessous :



**Figure IV-9** : Spectres RPE de **Cu<sub>2</sub>-Tetryary-9** dans le toluène. Conditions expérimentales :  $c \sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $T = 100\text{K}$ ,  $\nu = 9,389\text{GHz}$ ,  $P_{MO} = 2,007 \text{ mW}$ ,  $AM : 0,5 \text{ mT}$ ,  $FM = 100\text{kHz}$ .

Nous observons un signal caractéristique d'un Cu<sup>II</sup> en symétrie axiale. Le signal n'est pas bien résolu et semble être composé de plusieurs contributions magnétiques différentes; à en juger par la largeur et l'irrégularité des bandes constituant la

composante parallèle. Une étude plus poussée, passant notamment par la simulation du spectre RPE, pourrait nous permettre d'identifier la nature des espèces présentes ainsi que l'existence d'un éventuel couplage magnétique entre les deux ions métalliques.

### III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence la possibilité d'utiliser nos tétrarylènes comme ligands pour la formation de complexes de cuivre (II) en utilisant le ligand Hfac comme ligand périphérique de la sphère de coordination de l'ion métallique.

Les monomères et dimères synthétisés présentent des propriétés photochromes et magnétiques qui ne sont à ce jour pas parfaitement comprises. Le ligand **Tetryary-1** conserve ses propriétés photochromes à l'état complexé. En revanche, le monomère formé à partir de **Tetryary-20** et le dimère formé à partir de **Tetryary-9** ne présente pas de photochromisme. L'influence du métal dans ce phénomène n'est ici pas clairement identifiée. Néanmoins, les structures obtenues pour nos trois complexes tendent à indiquer que l'absence de photochromisme pourrait être liée à la diminution des distances Cu-N dans le complexe, comme le récapitule le tableau IV-4.

<i>Composé</i>	<b>Cu-Tetryary-1</b>	<b>Cu-Tetryary-20</b>	<b>Cu-Tetryary-9</b>
$d_{\text{Cu-N}(1)}$	2,08	2,034	2,017
$d_{\text{Cu-N}(2)}$	2,414	2,034	2,047
<i>Photochrome</i>	oui	non	non

**Tableau IV-4** : Récapitulatif des distances cuivre-azote dans la série de complexes synthétisés

Dans le but d'étayer cette observation, il serait intéressant d'étendre la série de complexe de cuivre sur les tétrarylènes afin de mieux rationaliser le comportement photochimique de ceux-ci en fonction de leurs paramètres structuraux.

D'une manière générale, l'étude RPE de nos complexes ne permet pas de tirer de conclusions définitives quant au magnétisme des ions paramagnétiques et leur éventuelle photomodulation. L'information qui ressort de cette étude est la coexistence

permanente en solution d'au moins deux espèces magnétiques, voire plus, rendant la lecture des spectres RPE particulièrement délicate. Des études restent donc à mener pour caractériser l'état photostationnaire et pour obtenir des cages plus complexantes, même à l'état fermé pour obtenir une modulation des propriétés magnétiques.

Cela étant, un résultat très intéressant a été obtenu pour **Cu-Tetryary-1**, dont le spectre RPE de la forme irradiée en solution a révélé la décomplexation quasi-totale de l'ion métallique. Le spectre après retour à la forme ouverte a alors permis de constater le retour du tétrarylène dans la sphère de coordination du cuivre. Le complexe formé présente donc les caractéristiques d'un système à interactions « Hôte-Invité ». Il serait alors intéressant de poursuivre l'étude de cette propriété en quantifiant plus précisément la taux de relargage du système afin de pouvoir envisager l'utilisation de tels composés pour des applications concrètes.

Afin de poursuivre et d'approfondir cette étude, il serait également intéressant de développer la synthèse de nouvelles familles de complexes de tétrarylène, où le (ou les) ion(s) métallique(s) jouerai(en)t le rôle de pont entre deux photochromes, dont l'enchevêtrement devrait conduire à la formation d'hélicates.

## – Références bibliographiques –

- [1] (a) Ashgar Torabi S. A., Jamali F., Koutsantonis G. A., Morsali A., Skelton B. W., White A. H., *Aust. J. Chem.*, **2003**, *56*, 949-952. (b) Mathieu J., Ghermani N., Bouhmalda N., Fenet B., Marsura A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 3172-3185. (c) Helal A., Lee S. H., Kim S. H., Kim H.-S., *Tetrahedron Lett.*, **2010**, 3531-3535.
- [2] Khavasi H. R., Abedi A., Amani V., Notash B., Safari N., *Polyhedron*, **2008**, 1848-1854.
- [3] (a) Tsang C.-S., Yeung H.-L., Wong W.-T., Kwong H.-L., *Chem. Commun.*, **2009**, 1999-2001. (b) Helal A., Kim H.-S., *Tetrahedron Lett.*, **2009**, 5510-5515. (c) Prasad K. T., Therrien B., Rao K. M., *J. Organomet. Chem.*, **2010**, 226-234.
- [4] (a) Rice C. R., Baylies C. J., Harding L. P., Jeffery J. C., Paul R. L., Ward M. D., *Polyhedron*, **2003**, *22*, 755-762. (b) Harding L. P., Jeffery J. C., Riis-Johannessen T., Rice C. R., Zeng Z., *Chem. Commun.*, **2004**, 654-655. (c) Bokolinis G., Riis-Johannessen T., Jeffery J. C., Rice C. R., *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 115-119. (d) Clayton H. J., Harding L. P., Irvine J. P., Jeffery J. C., Riis-Johannessen T., Laws A. P., Rice C. R., Whitehead M., *Chem. Commun.*, **2008**, 108-110. (e) Allen K., E., Faulkner R. A., Harding L. P., Rice C. R., Riis-Johannessen T., Voss M. L., Whitehead M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 6655-6658.
- [5] Giraud M., Léaustic A., Guillot R., Yu P., Dorlet P., Métivier R., Nakatani K., *New J. Chem.*, **2009**, *33*, 1380-1385.
- [6] Kawai T., Iseda T., Irie M., *Chem. Commun.*, **2004**, 72-73.
- [7] Nakagawa T., Atsumi K., Nakashima T., Hasegawa Y., Kawai T., *Chem. Lett.*, **2007**, *36*, 372-373.
- [8] Yakayama K., Matsuda K., Irie M., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 5605.
- [9] Jahn H. A., Teller E., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1937**, *161*, 220-235.

**CONCLUSION  
ET  
PERSPECTIVES**



Ce travail de thèse a été consacré à l'élaboration d'une nouvelle famille de composés photochromes, dérivés des terarylènes, baptisés « tétrarylènes » pour leur structure photoactive présentant un hétéroaryle supplémentaire. Notre motivation première lors de la préparation de ces composés était la création de systèmes chélatants photomodulables permettant la modification des propriétés physico-chimiques (magnétisme, luminescence,...) d'ion(s) métallique(s) complexé(s) à un ligand photochrome par voie photochimique. Ainsi, par l'ajout d'un hétéroaryle et *via* l'utilisation de cycles thiazoles et pyridines, nos composés, alors pourvus de plusieurs atomes d'azote, ont permis la complexation d'ions métalliques. La modification du squelette de la molécule, par rapport aux diaryléthènes classiquement étudiés nous a alors conduits à explorer une toute nouvelle voie de synthèse. De plus, nous avons procédé à l'étude complète des propriétés photochromes de ces nouveaux di(hétéro)aryléthènes afin de tenter de rationaliser leurs comportements photochimique et photophysique.

Ces deux derniers points constituent la partie centrale de ce travail et ont été abordés en détail dans le second chapitre. La méthode de synthèse mise au point, basée sur une synthèse modulaire, repose sur le couplage pallado-catalysé de deux hétéroaryles sur un bisthiazole dibromé. Celle-ci s'est avérée particulièrement efficace par la grande modulabilité offerte dans la mise en forme du photochrome, conjuguée à des rendements globaux plus que corrects, et a ainsi permis de développer rapidement un large panel de tétrarylènes. De plus, cette voie de synthèse a pu être étendue à la préparation de terarylènes, offrant ainsi une nouvelle alternative par rapport aux méthodes décrites jusqu'à présent.

Du point de vue des propriétés photochimiques, l'évolution des données spectroscopiques de nos tétrarylènes demeure en accord avec ce qui est connu dans le domaine du photochromisme des diaryléthènes. L'étude comparée de ces propriétés avec les terarylènes a permis de mettre en avant l'influence prépondérante du facteur stérique sur la diminution de la stabilité thermique de la forme fermée des tétrarylènes. Par ailleurs, les composés synthétisés présentent d'une manière générale une bonne photorésistance. Néanmoins, il ne nous a pas été possible d'isoler de sous-produit(s) de la photodégradation mesurée pour un certain nombre d'entre eux, et notamment **Tetryary-9** pour lequel la formation d'un nouveau point isobestique a pourtant été



observée. Des études complémentaires restent alors à mener dans ce domaine pour identifier la nature de la dégradation des tétrarylènes par voie photochimique.

En termes de rendements quantiques, nous avons calculé une légère augmentation des rendements quantiques de photocyclisation de nos tétrarylènes par rapport aux terarylènes équivalents, vraisemblablement attribuable à l'orientation préférentielle de la forme ouverte en conformation anti-parallèle du fait de l'ajout d'un quatrième hétéroaryle. De plus, l'étude en spectroscopie résolue en temps de quelques composés présentant une diminution de ce rendement a révélé dans certains cas l'existence de deux processus de désexcitation de l'état  $S_1$  de la forme ouverte passant par la formation d'un état triplet qui participerait (ou pas) à la formation du photoproduit.

Dans le troisième chapitre, nous avons exploité la structure particulière de nos molécules photochromes, présentant un système octatétraène, en les dissymétrisant. Nous sommes alors parvenus à synthétiser des composés présentant deux voies de photocyclisation exclusives au sein de la même molécule. La formation des deux photoproduits a pu être mise en évidence pour la totalité des composés synthétisés. L'obtention de deux produits de photocyclisation rend néanmoins plus délicate l'étude des propriétés photochimiques.

D'autres part, il nous été possible de déterminer les rendements quantiques de chacune des deux voies de cyclisation par déconvolution des données lorsque les bandes d'absorption dans le visible des photoproduits étaient suffisamment séparées. Nous constatons ainsi la diminution des rendements de photocyclisation par rapport à ceux des tétrarylènes symétriques. Les composés synthétisés n'ont pas permis d'irradier sélectivement l'une ou l'autre forme cyclisée, même pour **Tetry-D** pour lequel la différence spectrale des deux formes fermées était pourtant la plus importante.

Le chapitre IV a permis de mettre en avant la possibilité de complexer un (ou plusieurs) ion(s) métallique(s) par la formation de deux monomères et d'un dimère par complexation de  $\text{Cu}(\text{Hfac})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  sur nos composés photochromes. L'étude structurale des trois complexes obtenus tend à montrer l'influence de la proximité du métal sur la perte du photochromisme du ligand. En effet, seul le complexe **Cu-Tetry-1**, pour lequel le tétrarylène est plus éloigné de l'ion métallique, conserve ses propriétés photochromes. D'autre part, ce dernier a également révélé, par son étude en RPE, un phénomène de relargage et captation de l'ion  $\text{Cu}^{\text{II}}$  par voie photochimique. Cette propriété observée de

manière qualitative nécessiterait une étude plus détaillée pour pouvoir envisager l'utilisation de composés de ce type dans des applications concrètes.

Afin de parachever l'étude de ces nouvelles molécules photochromes et de mieux rationaliser leurs comportements photochimiques et photophysiques, il serait intéressant dans un premier temps d'étendre la gamme de tétrarylènes synthétisés à des tétrarylènes dotés de différents types d'hétéroaryles centraux. De plus, la possibilité de post-fonctionnaliser les structures obtenues n'a pas encore été pleinement exploitée et pourrait par exemple permettre une post-dissymétrisation de nos tétrarylènes, notamment par mono-oxydation de pyridine.

Il serait également très intéressant de développer davantage de complexe de tétrarylènes en intégrant différents types de cavités chélatantes à la structure et en jouant sur la nature des ions métalliques utilisés afin d'étudier des synergies éventuelles entre le photochromisme du ligand et certaines propriétés centrées sur l'ion métallique. Une meilleure compréhension et une meilleure maîtrise de la photomodulation des propriétés physico-chimiques impliquées permettraient alors l'élaboration de nouveaux matériaux photocommutables.



# **ANNEXES**



## – Mesures physiques et Spectroscopies –

### 1. Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires C,H,N ont été réalisées au service de microanalyse de l'ICSN-CNRS à Gif sur Yvette.

### 2. Spectroscopie UV-visible

Les spectres ont été réalisés soit sur un spectrophotomètre Varian Cary 5000 (175-3300nm), soit sur un modèle Varian Cary 300 (200-900nm), à des températures allant de l'ambient à 95°C. Les cuves utilisées sont en quartz de trajet optique 1 cm ou 1 mm. Les spectres sous atmosphère inerte sont enregistrés à l'aide d'une cuve de quartz surmontée d'un robinet.

### 3. Spectroscopie R.M.N.

Les spectromètres utilisés sont des spectromètres Brüker : AM 360 (360 MHz), DRX 300 (300 MHz) et DPX 250 (250 MHz) pour les RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les solvants deutérés utilisés sont : le chloroforme ( $\text{CDCl}_3$ ), le dichlorométhane- $d^2$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) et le DMSO- $d^6$  ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ).

### 4. Spectroscopie R.P.E.

Les spectres ont été enregistrés au laboratoire sur un spectromètre Eleksys ESP 300E (Brüker) équipé d'un cryostat à flux d'hélium ou d'azote et d'un système de contrôle de température. Les spectres, mesurés en bande X (env. 9,38 GHz), ont, en général, été enregistrés en solution gelée dans le toluène pur qui constitue un bon verre.<sup>1</sup>

## 5. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été enregistrés par Delphine Arquier, Tanya Culhaoglu et Yannick Charvet à l'ICMMO, sur TSQ (Thermo Scientific. 2009) en ESI (Electrospray) basse et haute résolution ainsi qu'en APCI (Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique).

## 6. Photochimie

### • Irradiation des échantillons

Les échantillons sont irradiés avec plusieurs lampes :

- Lampe Hg haute pression 100 W : 365 nm
- Lampe Oriel® Hg(Xe) 200W plus filtres interférentiels : *Oriel*® 313nm ± 5nm (BP), 550nm ± 40nm (BP), 600nm ± 40nm (BP), 650nm ± 40nm (BP), 700nm ± 40nm (BP) ; *Semrock*® 320nm ± 20nm (BP), 340nm ± 13nm (BP).

### • Photolyse continue

Les mesures pour la détermination des rendements quantiques de photocyclisation des photochromes ont été faites au laboratoire PPSM de l'ENS Cachan, en collaboration avec l'équipe du Pr. Keitaro Nakatani, en utilisant un montage de photolyse continue. Il s'agit d'une expérience de type pompe-sonde où l'échantillon est irradié avec une lampe à mercure (Hamamatsu) et analysé via une lampe xénon de plus faible puissance (Figure A-1)

La détermination du rendement quantique se fait alors de la façon suivante : Les solutions sont irradiées par la lampe à mercure haute puissance (500W) à travers des filtres interférentiels adéquats. Pendant l'irradiation, le changement de l'absorbance de la solution est suivi en temps réel par une caméra CCD montée sur un spectrophotomètre (Princeton Instruments). Le flux incident est mesuré par un fluxmètre (Ophir). L'irradiation des composés ouverts dans l'UV donne accès au rendement quantique de cyclisation et l'irradiation de l'EP dans le visible donne accès à celui d'ouverture.

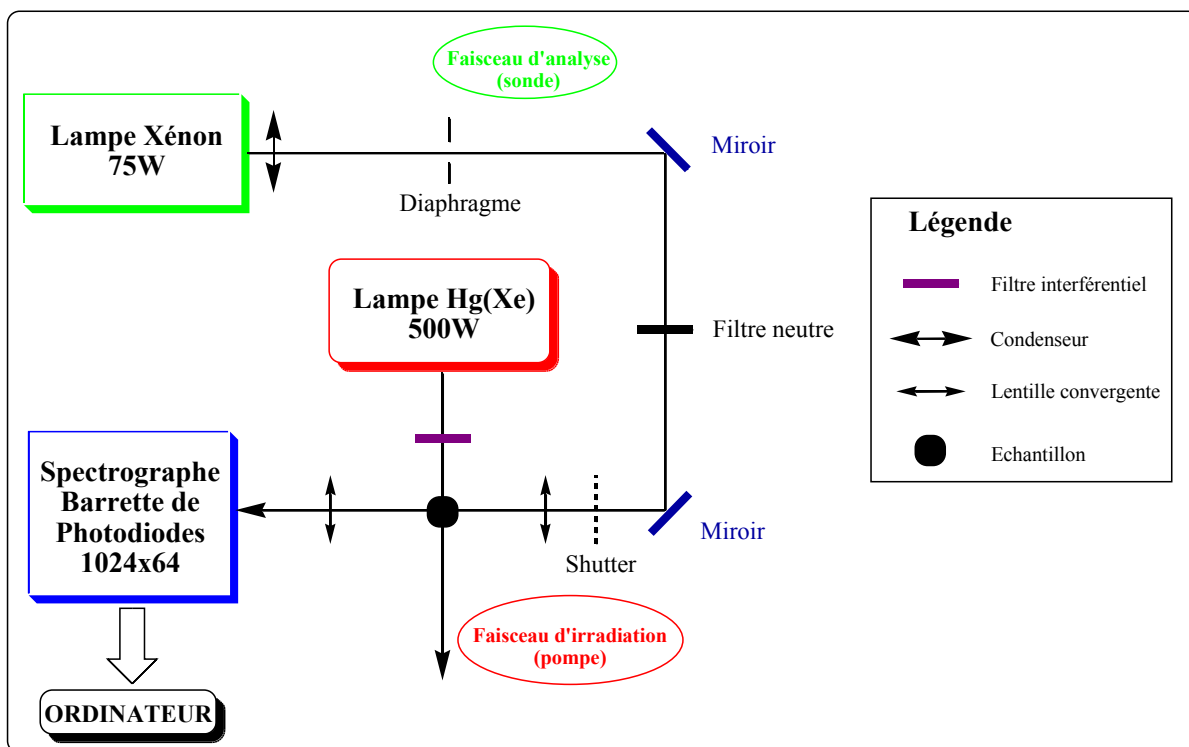


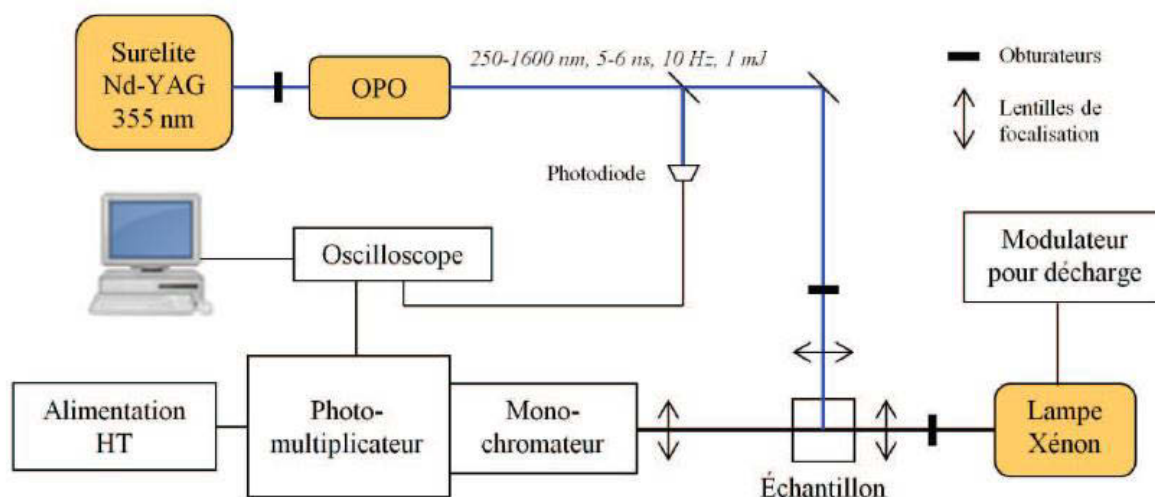
Figure A-1 : Schéma du montage de photolyse continue

Les données sont ensuite analysées via un programme mis au point par le Dr. Rémi Métivier (PPSM, Cachan) sur IGOR®. La méthode consiste alors à ajuster les profils d'absorbance en fonction du temps à une longueur d'onde choisie en tenant compte de tous les paramètres expérimentaux. Les valeurs de rendements quantiques sont finalement ajustées manuellement.

- **Spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde**

Les mesures de spectroscopie transitoire nanoseconde UV-Visible ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.) de l'Université Lille 1 en collaboration avec le Dr. Michel Sliwa. Le schéma du montage est représenté à la figure A-2. Il repose sur l'utilisation de deux signaux lumineux : une impulsion laser, générée par un laser Nd-YAG triplé (*Continuum*, Surelite II-10, 160 mJ) couplé à un oscillateur paramétrique optique (ou OPO, *Continuum*, Panther EX OPO) pour l'excitation, et une lampe Xenon continue (OSRAM, XBO, 150W/CR OFR) pour la sonde.





**Figure A-2** : Schéma du montage de spectroscopie d'absorption transitoire nanoseconde UV-Visible.

Le signal sonde issu de l'échantillon est ensuite capté par un monochromateur (*HORIBA Jobin Yvon, iHR320*, réseau 1200 traits/mm, résolution spectrale 5 nm) couplé à un photomultiplicateur (*Hamamatsu, R1477-06*, résolution temporelle de 2 ns, rendement quantique >50% entre 250 et 750 nm), et à un oscilloscope (*LeCroy, 454*, 500 MHz).

- **Spectroscopie d'émission**

Les spectres d'émission de fluorescence ont été réalisés sur un spectromètre Fluoromax-4 (280 - 800nm) de la compagnie HORIBA Jobin Yvon.

## – Partie expérimentale –

### Généralités

La description des appareils de mesure utilisés (RMN, UV-visible, spectrométrie de masse,...) est donnée en annexe I.

Si mentionné, les solvants ont été séchés et distillés sous atmosphère inerte suivant les méthodes usuelles suivantes :

- Et<sub>2</sub>O et THF sur sodium/benzophénone
- CH<sub>3</sub>CN sur CaCl<sub>2</sub>

Les purifications par chromatographie sur colonne ont été réalisées sur silice (SiO<sub>2</sub>) ou sur alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La silice utilisée est la silice Chromagel® 60 A de granulométrie 70-200 µm. L'alumine utilisée est l'aluminium oxyde 90 standardisé de Merck®.

Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au Tétraméthylsilane (TMS) en utilisant un standard interne dépendant du solvant : **RMN <sup>1</sup>H** : CDCl<sub>3</sub>, 7,24 ppm ; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5,32 ppm ; DMSO-*d*<sub>6</sub>, 2,50 ppm ; **RMN <sup>13</sup>C** : CDCl<sub>3</sub>, 77,23 ppm. **RMN <sup>19</sup>F** : CFCl<sub>3</sub>, 0 ppm.

Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les abréviations utilisées sont : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, qt : quintuplet, sx : sextuplet, dd : doublet dédoublé, dt : doublet détriplé, td : triplet dédoublé, m : multiplet.

La description des spectres RMN est donnée de la façon suivante :

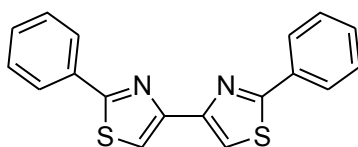
δ (forme du signal, constantes de couplage, intégration)

## – Chapitre 2 –

Dans cette partie, la quasi-totalité des thioamides utilisés étant des produits commerciaux, leur synthèse n'est pas présentée. De même, les réactifs pour lesquels la méthode de synthèse n'est pas décrite, ni renvoyée à une référence bibliographique sont également des produits commerciaux.

### ➤ Synthèse des cœurs « bithiazoles » :

#### 4,4-bis[2-phenyl]thiazole (1)



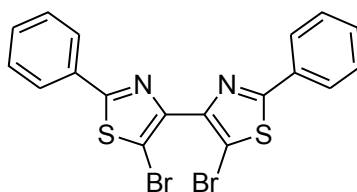
Une solution de phénylthioamide (1,37g, 10mmol) et de 1,4-dibromobutane-2,3-dione (1,22g, 5mmol) dans le méthanol (30mL) est portée une nuit à reflux. La solution jaune présente alors un précipité blanc massif. Ce dernier est alors filtré avant d'être rincé à l'eau et au méthanol. Le produit est alors récupéré sous la forme d'un solide blanc cristallin avec 92% de rendement (1,47g) après séchage.

- F.B. :  $C_{18}H_{12}N_2S_2$ , M.M. = 320 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz)  $\delta$  = 7.44 (m, 6H), 7.94 (s, 2H), 8.03 (dd,  $J_1$  = 7.8 Hz,  $J_2$  = 2.7 Hz, 4H).

### 4,4-bis[2-phenyl-5-bromo]thiazole (2)



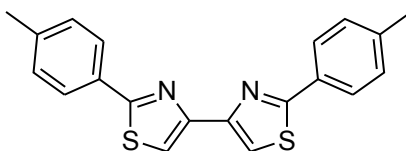
A une solution de **(1)** (1,47g, 4,5mmol) dans 20 mL d'un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1 : 1) sont ajoutés lentement 4,2 équivalents de dibrome (0,97 mL, 18,9mmol). Le mélange est alors porté à reflux. La solution rouge montre rapidement la formation d'un précipité. Après une nuit à reflux, la solution présente un précipité massif. Après évaporation du solvant, le résidu solide est repris dans env. 50 mL d'eau. Une solution rouge contenant du précipité est obtenue. La décoloration de la solution, résultant de l'élimination de l'excès de  $\text{Br}_2$ , est réalisée par ajout de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5(\text{s})$ . Le pH est alors ajusté à env. 8 par ajout de  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ . Le mélange est ensuite filtré et le solide isolé est rincé à l'eau distillée. Le produit est finalement obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 78% après cristallisation dans un mélange  $\text{DCM}/\text{MeOH}$  (1 : 9).

- F.B. :  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$ , M.M. = 478.2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation:

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 7.44 (m, 6H), 7.93 (dd,  $J_1 = 6.8$  Hz,  $J_2 = 3.2$  Hz, 4H)
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{S}_2$  (478.2): C 45.21, H 2.11, N 5.86; trouvée: C 45.31, H 2.03, N 5.86.

### 4,4-bis[2-(*p*-methyl)phenyl]thiazole (3)



Du *p*-methylphenylthioamide (2,69g, 17,8mmol) est placé en suspension dans le méthanol (env. 35mL). L'ajout de 1,4-dibromobutane-2,3-dione (2,05g, 8,4mmol) entraîne alors la dissolution rapide du précipité pour donner une solution orange claire. Ce mélange, chauffé à reflux, entraîne la formation d'un précipité jaune. La solution est

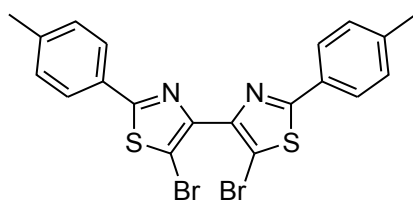
alors laissée à reflux pendant une nuit. La solution présente le lendemain un précipité de couleur jaune pâle en plus grande quantité. Après retour à température ambiante, le mélange est traité par ajout de 10mL d'eau et de NaHCO<sub>3</sub>. Le précipité est ensuite filtré puis rincé à l'eau et au méthanol avant d'être séché. Le produit est donc obtenu quantitativement sous la forme d'un solide couleur crème pâle.

- F.B. : C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 348,5 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation:

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 7.91 (d, J = 6,2 Hz, 4H), 7.84 (s, 2H), 7,25 (d, J = 8,3 Hz), 2,40 (s, 6H).

#### 4,4-bis[2-(p-methylphenyl)-5-bromo]thiazole (4)



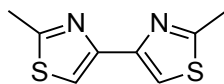
Le composé **(3)** (2,8g, 8mmol) est dissout partiellement dans 20 mL d'un mélange CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN (3 :1). A ce mélange sont ajoutés 4 équivalents de Br<sub>2</sub> (env. 1,6mL, 32 mmol) lui donnant une coloration orange. Le mélange est porté à reflux une nuit durant. Après retour à température ambiante, la solution est premièrement décolorée par ajout de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans 20 mL d'H<sub>2</sub>O avant d'être traitée au NaHCO<sub>3</sub>. La phase organique, récupérée avec le précipité, est concentrée sous vide. Le résidu solide, repris dans 100 mL de méthanol est finalement filtré puis rincé à l'eau et au méthanol. Après séchage, le produit est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 94%.

- F.B. : C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 506,3 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation:

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 7.81 (d, J = 8,4 Hz, 4H), 7.23 (d, J = 7,9 Hz, 4H), 2,38 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (506,3): C 47.45, H 2.79, N 5.53; trouvée: C 47.33, H 2.58, N 5.55.

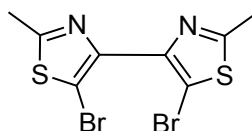
#### 4,4-bis[2-methyl]thiazole<sup>2</sup> (5)



Le composé est synthétisé d'après la procédure décrite dans la référence 2 pour 1,8 g (24mmol) de methylthioamide et 2,44 g (10 mmol) de 1,4-dibromobutane-2,3-dione. Le produit est finalement récupéré avec un rendement de 86%. Il est isolé sous la forme d'un solide crème après filtration et lavage.

- F.B. : C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 196,3 g.mol<sup>-1</sup>

#### 4,4-bis[2-methyl-5-bromo]thiazole (6)



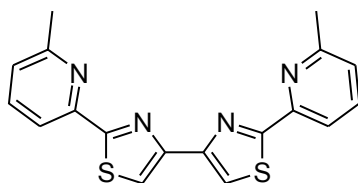
A une solution de **(5)** (1,57 g, 8 mmol) dans le CHCl<sub>3</sub> (50mL) est ajouté lentement 1,6 mL de dibrome (32mmol). La solution marron rouge obtenue présente un précipité qui se dissout partiellement à l'ajout de 20 mL de CH<sub>3</sub>CN. Le mélange est alors porté à reflux pendant une nuit après laquelle 25 mL d'H<sub>2</sub>O sont ajoutés au mélange revenu à température ambiante. Après avoir éliminé l'excès de Br<sub>2</sub> avec du métabisulfite de sodium et neutralisé la solution par ajout de NaHCO<sub>3</sub>, la phase aqueuse est extraite au CHCl<sub>3</sub> (20mL) et les phases organiques réunies sont lavées avec une solution aqueuse de NaCl<sub>sat</sub>. Cette phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant d'être filtrée est concentrée sous vide. Le résidu recueilli se présente sous la forme d'une huile marron cristallisant à l'air. Le solide est finalement recristallisé dans un mélange Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O (2 :1) pour donner le produit souhaité sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 65%.

- F.B. : C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 354.08 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ = 8.57 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (354.08): C 27.14, H 1.71, N 7.91; trouvée: C 26.98, H 1.66, N 7.81.

#### 4,4-bis[2-(2'-methyl-*o*-pyridinyl)thiazole (7)



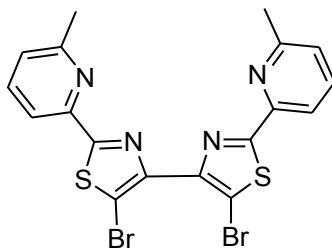
Une solution jaune de 915 mg (6mmol) de 2-methyl-*o*-pyridinylthioamide et 610 mg (2,5 mmol) de 1,4-dibromobutane-2,3-dione dans 40 mL de méthanol est portée à reflux pendant 6 h. Le mélange présente un précipité blanc cassé. Après filtration et rinçage au MeOH, le bon produit est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

- F.B. : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 350,5 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ = 8,09 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H), 7,96 (s, 2H), 7,69 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 7,18 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,61 (s, 6H).

#### 4,4-bis[2-pyridin-2'-yl-5-bromo]thiazole (8)



A une solution de 730 mg (2,08mmol) de **(7)** dans un mélange CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN (2 :1) est ajouté 0,5 mL (10mmol) de Br<sub>2</sub>. Le mélange, légèrement exothermique, prend une coloration orange. Il est placé à reflux pendant une nuit. A la solution rouge obtenue sont ajoutés à température ambiante 40 mL d'eau. Le mélange est ensuite traité par addition Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puis de NaHCO<sub>3</sub> et 60 mL de CHCl<sub>3</sub> sont ajoutés à la phase organique. La phase aqueuse est extraite avec 2x40 mL de CHCl<sub>3</sub>. Les phases organiques rassemblées sont alors lavées avec une solution aqueuse de NaCl<sub>sat</sub> avant d'être séchées sur MgSO<sub>4</sub>. Le résidu solide récupéré après évaporation du solvant est repris sous agitation dans 50 mL

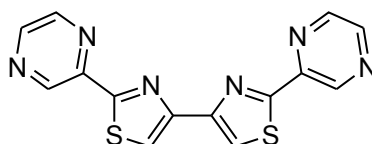
de MeOH. Après filtration et séchage sous vide, le composé est isolé sous la forme d'un solide blanc avec 88% de rendement.

- F.B. :  $C_{18}H_{12}Br_2N_4S_2$ , M.M. = 508.25  $g \cdot mol^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 7.99 (d,  $J=8$  Hz, 2H), 7.65 (t,  $J=8$  Hz, 2H), 7.17 (d,  $J=8$  Hz, 2H), 2.59 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée(%) pour  $C_{18}H_{12}Br_2N_4S_2$  (508.25): C 42.54, H 2.38, N 11.02; Trouvée: C 42.71, H 2.22, N 10.98.

#### 4,4-bis[2-pyrazinyl]thiazole (9)



A une suspension de pyrazinylthioamide (700mg, 5mmol) est ajouté le 1,4-dibromobutane-2,3-dione (540 mg, 2,2 mmol), conduisant à la solubilisation du mélange pour donner une solution orangée-rouge. Cette dernière est placée à reflux une nuit durant. Un précipité cristallin de couleur paille est alors formé. Après filtration suivie d'un rinçage au MeOH, le composé, séché sous vide, est récupéré sous la forme d'un solide de couleur sable avec un rendement de 79%.

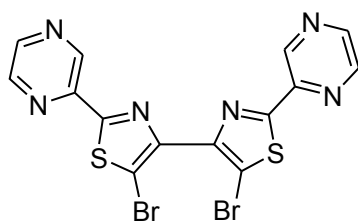
- F.B. :  $C_{14}H_8N_6S_2$ , M.M. = 324,4  $g \cdot mol^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 9,53 (s, 2H), 8,62 (s, 2H), 8,58 (m, 2H), 8,10 (s, 2H).



#### 4,4-bis[2-pyrazinyl-5-bromo]thiazole (10)



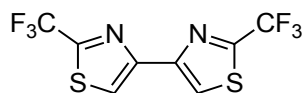
A une solution de **(9)** (480 mg, 1,5mmol) dans l'acide trifluoroacétique sont ajoutés de la NBS (800 mg, 4,5 mmol) et quelques gouttes d' $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{con.})}$ . La solution orange obtenue, placée sous agitation, prend alors une teinte rouge et un dégagement de vapeur marron est observé. Le mélange est laissé sous agitation pendant la nuit. Un précipité s'est alors formé sur les parois du ballon. L'ajout de 60 mL d'eau fait apparaître un précipité massif de couleur jaune. Ce dernier est ensuite filtré et rincé. Le solide jaune obtenu, insoluble dans la plupart des solvants organiques, est recristallisé dans la pyridine pour donner le produit souhaité sous la forme d'aiguilles avec un rendement de 70%.

- F.B. :  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_2$ , M.M. = 482.18  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 8.57 (m, 2H), 8.63 (d,  $J$  = 2,4 Hz, 2H), 9.45 (d,  $J$  = 1,6 Hz, 2H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_6\text{S}_2$  (482.18): C 34.87, H 1.25, N 17.43; trouvée: C 34.91, H 1.18, N 17.31.

#### 4,4-bis[2-trifluorométhyl]thiazole (11)



Une mélange de trifluorothioacétamide<sup>3</sup> (545 mg, 4,22 mmol) et 1,4-dibromobutan-2,3-dione (515 mg, 2,11mmol) dans l'acétonitrile (25mL) est porté à reflux une nuit durant. Le lendemain, le solvant est évaporé partiellement à l'évaporateur rotatif. Le mélange obtenu est alors repris dans le cyclohexane (25 mL) et est lavé à l'eau (3\*25mL). Après purification sur colonne de gel de silice éluée avec un mélange

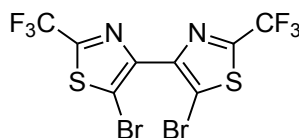
cyclohexane/toluène (3 : 2), le bon produit est isolé sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 24%.

- F.B. :  $C_8H_2F_6N_2S_2$ , M.M. = 304,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz)  $\delta$  = 8,12 (s, 2H).

#### 4,4-bis[2-trifluoromethyl-5-bromo]thiazole (12)



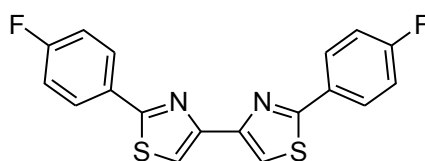
Sont placés en solution dans le TFA (10 mL) 105 mg (0,35 mmol) de bisthiazole (11), 179 mg (1,04mmol) de NBS et quelques gouttes de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solution jaune pâle limpide obtenue est mise sous agitation pendant trois jours. La solution prend alors une coloration orange et est devenue légèrement trouble. A ce mélange sont ajoutés 50 d'H<sub>2</sub>O. La formation d'un précipité blanc est alors observée et une fumée blanche se dégage légèrement. Après quelques minutes sous agitation, La solution décolorée est filtrée et le solide recueilli est rincé à l'eau et au MeOH. Le produit est alors isolé sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 52%.

- F.B. :  $C_8Br_2F_6N_2S_2$ , M.M. = 462,0 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz)  $\delta$  = -61,7 (s, 6F).

#### 4,4-bis[2-(p-fluoro)phenyl]thiazole (13)



A une solution jaune de 4-fluorophenylthioamide (1,55g, 10mmol) dans 20 mL de méthanol est ajouté le 1,4-dibromobutan-2,3-dione (1,22g, 5 mmol). Après ajout de 20

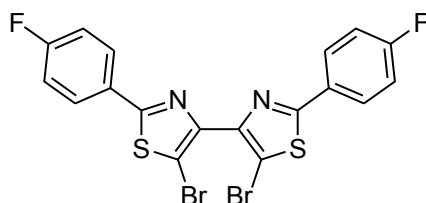
mL de méthanol supplémentaires, la solution est chauffée à reflux. Un précipité blanc se forme alors rapidement. Après 2h dans ces conditions, le mélange est filtré après retour à température ambiante. Le solide récupéré est rincé au MeOH. Le produit est alors isolé sous la forme d'un solide cristallin blanc cassé avec un rendement de 88%.

- F.B. :  $C_{18}H_{10}F_2N_2S_2$ , M.M. = 356,4  $g \cdot mol^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300MHz)  $\delta$  = 8,01 (dd,  $J_1 = 8,9$  Hz,  $J_2 = 5,3$  Hz, 4H), 7,87 (s, 2H), 7,15 (t,  $J = 8,7$  Hz, 4H).

#### 4,4-bis[2-(*p*-fluoro)phenyl-5-bromo]thiazole (14)



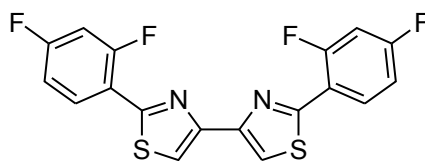
A une solution de 1,58 g (4,43 mmol) de **(13)** dans un mélange  $CHCl_3/CH_3CN$  (1 :1) est ajouté 1 mL (19,4 mmol) de  $Br_2$ . Un précipité orange se forme rapidement. Après une nuit à reflux, la solution orange contenant un précipité orange est concentrée sous vide. Le résidu solide est repris dans 50 mL d' $H_2O$  et l'excès de  $Br_2$  est réduit par ajout de  $Na_2S_2O_5$  pour donner un solide blanc. La solution est ensuite neutralisée par addition de  $NaHCO_3$ . Le précipité est alors filtré, rincé à l'eau et séché sous vide pour donner le bon produit sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 99%.

- F.B. :  $C_{18}H_8Br_2F_2N_2S_2$ , M.M. = 514,20  $g \cdot mol^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 7,92 (dd,  $J_1 = 8,9$  Hz,  $J_2 = 5,3$  Hz, 4H), 7,12 (t,  $J = 8,7$  Hz, 4H).

#### 4,4-bis[2-(*o,p*-difluoro)phenyl]thiazole (15)



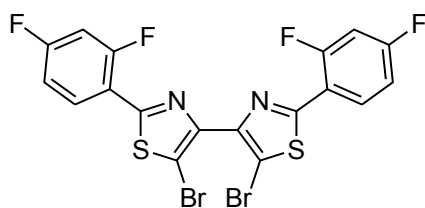
Une solution jaune limpide de 2,4-difluorophenylthioamide (529 mg, 3,05 mmol) et de 1,4-dibromobutane-2,3-dione (372 mg, 1,52 mmol) dans le méthanol (20mL) est chauffée à reflux durant une nuit. Le précipité massif formé est filtré, rincé à l'eau et au méthanol et séché sous vide. Le produit est ainsi isolé sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 83%.

- F.B. : C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 392,4 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 8,45 (d, 2H, J= 8,5 Hz), 8,05 (s, 2H), 7,03 (d, 2H, J= 8,8 Hz), 6,97 (s, 2H).

#### 4,4-bis[2-(*o,p*-difluorophenyl)-5-bromo]thiazole (16)



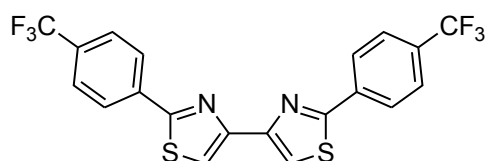
A une solution de bithiazole (15) (486 mg, 1,22 mmol) dans 20 mL de CHCl<sub>3</sub> sont ajoutés 5 équivalents de dibrome (313 µL, 6,11 mmol). La solution obtenue est portée à reflux pendant une nuit. Le mélange orange contenant un précipité est ensuite évaporé à sec et le résidu solide est repris dans l'eau. Après élimination de l'excès de dibrome par Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, le solide est cristallisé dans un mélange DCM/EtOH (1 :9). Après filtration et séchage, le bon produit est alors obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 84%.

- F.B. : C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 550,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 8.35 (m, 2H), 6.98 (m, 4H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Br}_2\text{F}_4\text{N}_2\text{S}_2$  (550.2): C 39.29 H 1.10, N 5.09; trouvée: C 39.05, H 1.04, N 4.98.

#### 4,4-bis[2-(*p*-trifluorométhyl)phényl]thiazole (17)



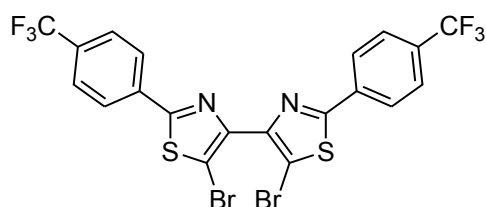
A une solution jaune de 4-trifluorométhylphénylthioamide (1,23g, 6 mmol) dans 30 mL de MeOH sont ajoutés 658 mg (2,7 mmol) de  $(\text{COCH}_2\text{Br})_2$ . La solution marron claire obtenue est portée à reflux pendant deux heures. Le mélange formé présente un précipité jaune pâle massif. Après filtration et rinçage au méthanol, le composé est isolé sous la forme d'un solide cristallin rosâtre avec un rendement de 80%.

- F.B. :  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , M.M. = 456,4  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 8.15 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 4H), 7,98 (s, 2H), 7,72 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 4H).

#### 4,4-bis[2-(*p*-trifluorométhyl)phényl-5-bromo]thiazole (18)



A une solution de 912 mg (2,0 mmol) de **(17)** dans 55 mL d'un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (8 :3) est ajouté 0,44 mL (8,5 mmol) de  $\text{Br}_2$ . La solution rouge limpide obtenue est mise à reflux à l'abri de l'air pendant une nuit. Après retour à température ambiante de la solution rouge claire obtenue, des cristaux jaunes apparaissent. A ce

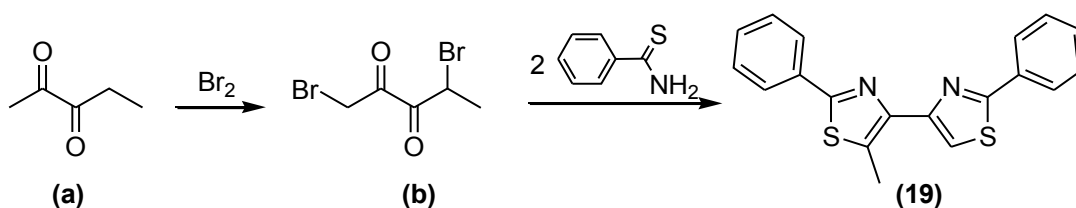
mélange sont ajoutés 30 mL d'H<sub>2</sub>O et l'excès de Br<sub>2</sub> est éliminé par ajout de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La décoloration complète de la phase aqueuse est observée. Le milieu réactionnel est ensuite neutralisé au NaHCO<sub>3</sub>. 60 mL de CHCl<sub>3</sub> sont ensuite ajoutés et la phase aqueuse séparée est extraite au chloroforme. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée avant d'être séchées sur MgSO<sub>4</sub> et filtrées. Après évaporation du filtrat, le solide blanc obtenu est repris dans 20 mL de MeOH et filtré puis rincé au méthanol. Après séchage, le produit est finalement isolé sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 97%.

- F.B. : C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 614,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 8.05 (d, J = 8,6 Hz, 4H), 7,71 (d, J = 8,2 Hz, 4H).

#### 4-(4'-[2'-phenylthiazolyl])-5-methylthiazole (19)



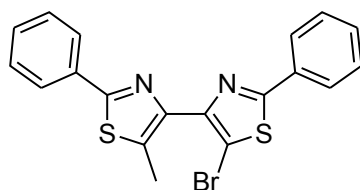
A 50 mmol de pentan-2,3-dione **(a)** à 0°C sont ajoutés goutte à goutte 100 mmol de Br<sub>2</sub> sur une durée d'environ 45 min. Le mélange est laissé sous agitation environ 1 h après la fin de l'addition. Pendant environ une heure supplémentaire, Le mélange est mis sous argon par barbotage. Le composé **(b)** est alors obtenu sous la forme d'une huile marron épaisse. Le produit est utilisé tel quel dans l'étape suivante. A une seconde solution jaune de phenylthioamide (5,5 g, 40 mmol) dans 60 mL de MeOH est ajoutée la 1,4-dibromopentane-2,3-dione brute **(b)** (5,2 g, 20 mmol). Après 30 min sous agitation, un précipité jaune commence à se former. Le mélange est chauffé à reflux. La solution prend alors une coloration rouge foncée et un précipité massif blanc cassé est observé au bout de 2 h de réaction. Aucun changement n'est constaté après une nuit à reflux. Après retour à température ambiante, le précipité est filtré et rincé, puis séché. Le produit est alors obtenu sous la forme d'un solide couleur sable avec un rendement de 51%.

- F.B. : C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 334,5 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta = 8.02$  (dd,  $J_1 = 7,9$  Hz et  $J_2 = 1,8$  Hz, 2H), 7.96 (dd,  $J_1 = 7,9$  Hz et  $J_2 = 1,8$  Hz, 2H), 7.90 (s, 1H), 7.43 (m, 6H), 2.97 (s, 3H).

#### 4-(4'-[2'-phenyl-5'-bromothiazolyl])-5-methylthiazole (20)



A une solution de **(19)** (1,34 g, 4 mmol) dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1 :1) sont ajoutés 2,1 équivalents de dibrome (450  $\mu\text{L}$ , 8,4 mmol). Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant la nuit. La formation d'un précipité jaune massif est observée. La réaction est quenchée par ajout de 20 mL d'eau et traitée au  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  puis au  $\text{NaHCO}_3$ . Après évaporation du solvant, le mélange est repris dans 100 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 40 mL d' $\text{H}_2\text{O}$ . La phase aqueuse est ensuite extraite avec 30 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse de  $\text{NaCl}_{\text{sat}}$ . La phase organique est alors séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et décolorée au charbon actif par agitation pendant 30 minutes à reflux doux. Après retour à température ambiante, le mélange est filtré. La solution est alors concentrée sous vide et le résidu solide est repris dans 30 mL d' $\text{EtOH}$  (95%) avant d'être filtré et rincé pour donner un solide blanc cassé. Ce solide est dissout dans 80 mL de DCM et 20 mL de MeOH. Le produit cristallise après évaporation du DCM à l'évaporateur rotatif. Après filtration, rinçage au méthanol et séchage sous vide, le composé est isolé sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 75%.

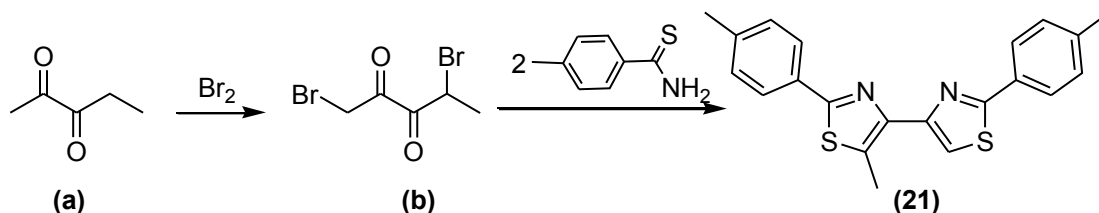
- F.B. :  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{S}_2$ , M.M. = 413,4  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation:

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta = 7.96$  (dd,  $J_1 = 7,9$  Hz et  $J_2 = 1,8$  Hz, 2H), 7.91 (m, 2H), 7.38-7.45 (m, 6H), 2.69 (s, 3H).

- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $C_{19}H_{13}BrN_2S_2$ , (413,4): C 54.66, H 3.11, N 6.71; trouvée: C 55.21, H 3.17, N 6.78.

#### 4-(4'-[2'-(*p*-methyl)phenylthiazolyl]-5-methylthiazole (21)



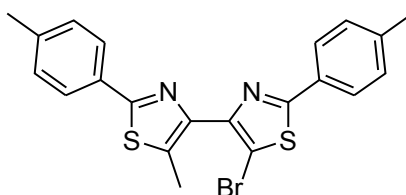
Par réaction de 2 équivalents *p*-methylphenylthioamide (1,51 g, 10 mmol) avec la 1,4-dibromopentane-2,3-dione (1,29 g, 5 mmol) dans 50 mL de méthanol suivant la procédure générale décrite précédemment, le produit est obtenu sous la forme d'un solide couleur beige avec un rendement de 48%.

- F.B. :  $C_{21}H_{18}N_2S_2$ , M.M. = 362,5  $g \cdot mol^{-1}$

Caractérisation:

- RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 7,84-7,92 (m, 4H), 7,89 (s, 1H), 7,23 (m, 4H), 2,95 (s, 3H), 2,39 (s, 3H), 2,38 (s, 3H).

#### 4-(4'-[2'-(*p*-methyl)phenyl-5'-bromothiazolyl]-5-methylthiazole (22)



A une solution de (21) (832 mg, 2,3 mmol) dans 40 mL de  $CHCl_3$  est ajouté 0,25 mL de dibrome (4,8 mmol). La solution marron obtenue est mise sous agitation. Après 10 min, la formation d'un précipité jaune est observée. Le mélange est alors porté à reflux pendant deux heures, entraînant la dissolution partielle du précipité. Après retour à température ambiante, la réaction est traitée par ajout d'eau. L'excès de  $Br_2$  est éliminé par ajout de  $Na_2S_2O_5$  et le mélange est neutralisé au  $NaHCO_3$ . La phase aqueuse est ensuite extraite avec 20 mL de DCM et les phases organiques réunies sont lavées avec



une solution aqueuse de  $\text{NaCl}_{\text{sat}}$ . Le solvant est évaporé et le résidu solide obtenu est repris dans 40 mL de MeOH et placé sous agitation pendant environ une heure après laquelle le solide est filtré et rincé au MeOH. Après séchage, le produit est isolé sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 94%.

- F.B. :  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{S}_2$ , M.M. = 441,4 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation:

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz)  $\delta$  = 7.85 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 2H), 7,79 (d,  $J$  = 8,3 Hz, 2H), 7,22 (m, 4H), 2,65 (s, 3H), 2,38 (s, 3H), 2,37 (s, 3H).

### ➤ Synthèse des bras :

- Procédure générale de synthèse des acides boroniques :

A une solution sous argon de bromo-hétéroaryle dans l'Et<sub>2</sub>O distillé à -78°C est ajouté précautionneusement 1,2 équivalents de n-BuLi. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h en maintenant le milieu réactionnel à cette température. Au mélange marron sont ajoutés 2 équivalents de tri-isopropylborate. Le mélange peut alors remonter lentement à température ambiante durant la nuit. Au milieu réactionnel est ensuite ajouté de l'eau (env. 30mL) et la solution est alors vigoureusement agitée pendant 30min. Les deux phases alors formées sont séparées et la phase organique est lavée à l'eau (3x10mL). Les phases aqueuses sont réunies et acidifiées jusqu'à pH env. 5 par ajout d'acide acétique. Le précipité blanc obtenu est alors filtré, lavé à l'eau froide (2x5mL) et séché sous vide. L'acide boronique ainsi obtenu est utilisé tel quel dans les réactions suivantes.

- Procédure générale de synthèse des ester boronates :

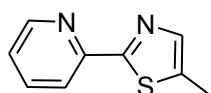
A une solution sous argon de bromohétéroaryle dans l'Et<sub>2</sub>O distillé descendue à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,2 équivalents de n-BuLi. Après 30 minutes passées sous

agitation vive, sont ajoutés au mélange 1,5 équivalents de 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Après une nuit, la réaction est traitée par ajout de 30mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (2M) et est laissée sous agitation 30 minutes supplémentaires. La phase aqueuse est ensuite extraite à l' $\text{Et}_2\text{O}$  et les phases organiques rassemblées sont alors isolées et lavées par une solution aqueuse de  $\text{NaCl}$  saturée avant d'être séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le produit est finalement récupéré après évaporation du solvant et est utilisé tel quel, sans purification supplémentaire.

- Procédure générale de synthèse des trialkylstannane :

A une solution sous argon à  $-78^\circ\text{C}$  de bromohétéroaryle dans l' $\text{Et}_2\text{O}$  distillé sont ajoutés goutte à goutte 1,2 équivalents de n-BuLi. Le système est alors maintenu à cette température sous agitation vive pendant 1h. Au mélange obtenu est canulée une solution de  $\text{SnMe}_3\text{Cl}$  (2 éq.). Après une nuit de réaction durant laquelle la température remonte doucement à l'ambiante, la solution est traitée par ajout d'eau (env. 20mL). La phase organique est alors extraite, lavée au  $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$  saturé, séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et concentrée sous pression réduite. Le mode de purification utilisé est détaillé pour chaque cas.

### 5-méthyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole<sup>4</sup> (23)



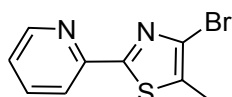
Une solution de 2,98 g (21,5mmol) de 2-pyridinylthiocarboxamide et de 3,28 g (17,9 mmol) de 2-bromopropanal-diméthylacétale dans l'acide acétique (40mL) est portée à  $100^\circ\text{C}$  sous agitation pendant une nuit. Après évaporation de l'acide acétique et ajout d'eau (env. 30mL), le pH est ajusté à 8 avec du  $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ . Le mélange est alors extrait à l'éther diéthylique (2x50mL). La phase organique ambrée est décolorée au charbon actif et séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . L'évaporation de l'éther donne le produit sous la forme d'un solide marron (2,55g, 81%), suffisamment pur pour être utilisé dans l'étape suivante.

- F.B. :  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ , M.M. =  $176,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 8.59 (d,  $J$  = 6 Hz, 1H), 8.13 (d,  $J$ =8Hz, 1H), 7.78 (td,  $J_1$ =8 Hz,  $J_2$ =2 Hz, 1H), 7.29 (t,  $J$  = 6 Hz, 1H), 7.57 (s, 1H), 2.54 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ , (176,2): C 61,34, H 4,58, N 15,90; trouvée: C 61.11, H 4.64, N 15.89.

#### 4-bromo-5-methyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole<sup>2</sup> (24)



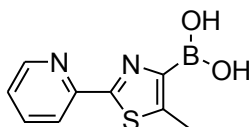
Une solution de 2,92g (16,5mmol) de 2-(2'-pyridinyl)-5-methylthiazole et 5,87g (33mmol) de N-bromosuccinimide dans le diméthylformamide est porté à 100°C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, de l'eau (env. 100mL) est ajouté au mélange et le précipité marron alors formé est ensuite filtré et séché. Une courte chromatographie sur colonne de gel de silice dans le dichlorométhane donne le produit pur sous forme de cristaux blanc avec un rendement de 76%.

- F.B. :  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}$ , M.M. = 255,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 8.58 (d,  $J$  = 4 Hz, 1H), 8.10 (d,  $J$  = 8 Hz, 1H), 7.79 (m, 1H), 7.32 (t,  $J$  = 6Hz, 1H), 2.48 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}$  (255.1): C 42.37, H 2.77, N 10.98; trouvée: C 42.21, H 2.83, N 10.77.

#### Acide 5-methyl-2-pyridinylthiazolyl-4-boronique (25)



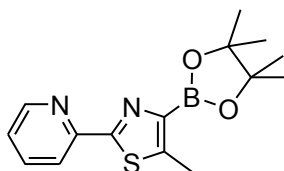
Le produit est obtenu par la méthode générale à partir de **24** sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 89%.

- F.B. :  $\text{C}_9\text{H}_9\text{BN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ , M.M. = 220,1  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 8,57 (d,  $J$  = 4,6 Hz, 1H), 8,12 (d,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 7,74 (t,  $J$  = 7,7 Hz, 1H), 7,27 (t,  $J$  = 4,9 Hz, 1H), 2,74 (s, 3H).

#### 4-pinacolboronate-5-methyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (26)



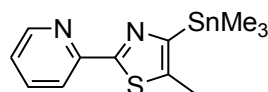
Le produit est synthétisé à partir du 4-bromo-5-méthyl-2-pyridinylthiazole et est isolé sous la forme d'un solide beige/marron avec un rendement de 93%.

- F.B. :  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{BN}_2\text{O}_2\text{S}$ , M.M. = 302,2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  = 8,54 (d,  $J$  = 4,5 Hz, 1H), 8,28 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 7,71 (t,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 7,21 (t,  $J$  = 4,5 Hz, 1H), 2,73 (s, 3H), 1,37 (s, 12H).

#### 4-triméthylstanannyl-5-méthyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (27)

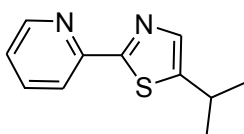


Le composé est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice avec un mélange éther de pétrole/éther (95 : 5). Le rendement de la réaction est de 97%.

- F.B. :  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SSn}$ , M.M. = 339,0  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250MHz)  $\delta$  = 8,54 (d,  $J$  = 4,4Hz, 1H), 8,17 (d,  $J$  = 7,9Hz, 1H), 7,71 (td,  $J$  = 7,6Hz et  $J$  = 1,6Hz, 1H), 7,20 (td,  $J$  = 4,8Hz et  $J$  = 1,2Hz, 1H), 2,53 (s, 3H), 0,39 (s, 9H).

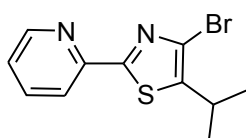
**5-isopropyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (28)**

Le composé est synthétisé par réaction entre le 2-pyridinylthioamide (17 mmol) et le 2-bromo-3-methylbutanal-diméthylacetal (20mmol) dans 25 mL d'AcOH à 100°C pendant une nuit. Après traitement, en suivant la même procédure que pour le 2-pyridinyl-5-methylthiazole (**23**), Le produit est purifié par chromatographie sur colonne (gel de silice ; éluant : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Et<sub>2</sub>O (90 :10)). Le composé est isolé sous la forme d'une huile marron claire avec un rendement d'environ 50%.

- F.B. : C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S, M.M. = 204,1 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ = 8.56 (d, J = 5,9 Hz 2.54, 1H) 8.11 (d, J = 7,9Hz, 1H), 7.75 (td, J<sub>1</sub>= 7,8 Hz, J<sub>1</sub>=1,7 Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.27 (m, 1H), 3,24 (hp, J = 6,8 Hz, 1H), 1,36 (d, J = 7,0 Hz, 6H).

**4-bromo-5-isopropyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (29)**

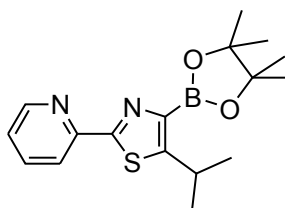
La totalité de l'huile récupérée lors de la synthèse de **22** est placée en solution dans l'acétonitrile. A cette solution sont ajoutés deux équivalents de Br<sub>2</sub>. Le mélange est placé une nuit à reflux à l'abri de l'air. Après traitement par deux solutions aqueuses de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et de NaHCO<sub>3</sub>, le produit est extrait à l'Et<sub>2</sub>O et lavé avec une solution aqueuse de NaCl saturée. L'huile marron recueillie après évaporation de la phase organique est purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice, éluee au DCM. Après cristallisation à froid (-18°C), le produit est isolé sous la forme d'un solide blanc cassé cristallin avec un rendement de 55%.

- F.B. : C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>S, M.M. = 282,0 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 8.55 (d,  $J$  = 4,6 Hz, 1H) 8.12 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H), 7.75 (td,  $J_1$  = 8,2 Hz,  $J_2$  = 1,8 Hz, 1H), 7.28 (m, 1H), 3,31 (hp,  $J$  = 6,8 Hz, 1H), 1,33 (d,  $J$  = 6,8 Hz, 6H).

#### 4-pinacolboronate-5-isopropyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (30)



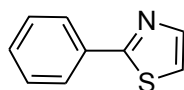
Par réaction du 4-bromo-5-isopropyl-2-(2'-pyridinyl)thiazole (**29**) en suivant la procédure générale décrite, le bon produit est obtenu sous la forme d'un solide visqueux marron par cristallisation lente et partielle à l'air avec un rendement de 98%.

- F.B. :  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{BN}_2\text{O}_2\text{S}$ , M.M. = 330,2 g.mol $^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  = 8,54 (d,  $J$  = 4,4 Hz, 1H), 8,30 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H), 7,71 (td,  $J$  = 7,9 Hz et  $J$  = 1,8 Hz, 1H), 3,93 (hp,  $J$  = 6,8 Hz, 1H), 1,35 (m, 18H).

#### 2-phenylthiazole<sup>5</sup> (31)



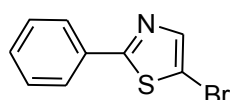
Une solution de 10g (70mmol) de phenylthiocarboxamide et de 8,06g (6,52mL, 84mmol) de 2-Chloroacétaldéhyde dans l'éthanol est portée à reflux pendant une nuit. Après évaporation du solvant, le résidu noir est repris dans du dichlorométhane (50mL) et lavé à l'eau (2x25mL). La phase organique est ensuite séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtré et concentré sous vide avant d'être purifiée sur colonne de gel de silice éluee au dichlorométhane. Le produit est alors obtenu sous la forme d'un liquide jaune pâle avec un rendement de 74% (8,34g).

- F.B. : C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NS, M.M. = 161,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 7.96 (m, 2H), 7.85 (d, J = 3,4Hz, 1H), 7.42(m, 3H), 7.30 (d, J<sub>1</sub>=3,2Hz, 1H).

### 5-bromo-2-phenylthiazole (32)



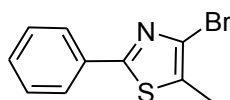
Une solution de **(31)** (2 g, 12,4 mmol) et de NBS (2,7 g, 15,5 mmol) dans le DMF (env. 10 mL) est mise sous agitation à température ambiante pendant une nuit. La précipitation du bon produit est provoquée par l'ajout d'eau (env. 50-100 mL). Le composé est récupéré, après filtration et séchage, sous la forme d'un solide crème avec un rendement 87%.

- F.B. : C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>BrNS, M.M. = 240,1 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 7.85 (m, 2H), 7.72 (s, 1H), 7.42 (m, 3H).

### 4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole<sup>6</sup> (33)



A une solution de 1,2g (5mmol) de **5-bromo-2-phenylthiazole** sous argon dans le THF à -78°C est ajouté goutte à goutte 3,75mL (7,5mmol) de di-isopropylamide de lithium. Le mélange, devenu lie de vin, est laissé sous agitation durant une trentaine de minutes. Après ajout de 1,42g (10mmol) d'iodométhane à la solution toujours à -78°C, la réaction se poursuit pendant une nuit durant laquelle le mélange remonte doucement à température ambiante. A la solution orange formée est ajoutée une solution aqueuse de chlorure d'ammonium. Après séparation des deux phases, la phase organique est lavée

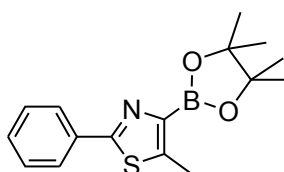
avec une solution aqueuse de NaCl saturée, puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et concentrée sous pression réduite. Le solide brun est enfin repris dans l'Et<sub>2</sub>O avec du charbon actif. Après filtration du charbon actif et évaporation du solvant, le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc brillant avec un rendement de 90%.

- F.B. : C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrNS, M.M. = 254,1 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 7.85 (m, 2H), 7.39 (m, 3H), 2.41 (s, 3H).

#### 4-pinacolboronate-5-methyl-2-phenylthiazole<sup>7</sup> (34)



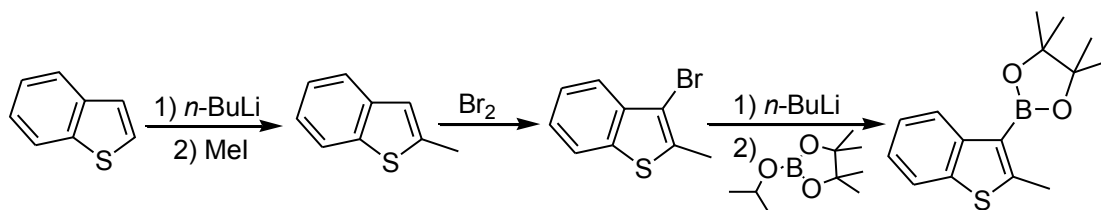
Le composé est préparé à partir du 4-bromo-5-methyl-2-phenylthiazole (33) en suivant la procédure générale. Le produit est premièrement isolé sous la forme d'un solide jaune œuf par cristallisation lente à 4°C. Le solide récupéré est alors repris dans l'hexane sous agitation pendant 30 minutes avant d'être filtré et séché. Le produit pur est finalement obtenu sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 89%.

- F.B. : C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub>S, M.M. = 301,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 7,93 (m, 2H), 7,35 (m, 3H), 2,71 (s, 3H), 1,36 (s, 12H).

#### 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-1,3,2-dioxaborolane<sup>8</sup> (35)



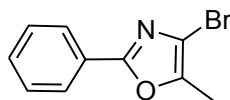
Le composé **35** a été synthétisé en trois étapes selon le mode opératoire décrit dans la référence 8 à partir du benzothiophène (10mmol). Le composé attendu est



obtenu sous la forme d'une poudre cristalline blanche avec un rendement globale de 42%.

- F.B. :  $C_{16}H_{20}BNO_2S$ , M.M. = 301,2 g.mol<sup>-1</sup>

#### 4-Bromo-5-methyl-2-phenyloxazole (36)



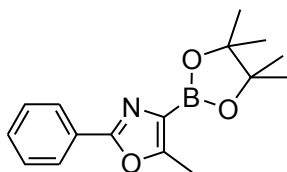
Le produit est obtenu à partir du 5-bromo-2-phenyloxazole,<sup>9</sup> en procédant à la réaction d'Halogène Dance telle qu'elle a été décrite pour la synthèse du composé **(33)**. Le composé est premièrement obtenu sous la forme d'une huile marron cristallisant lentement à l'air. Le produit est purifié sur colonne de gel de silice éluée au  $CHCl_3$  pour donner une huile incolore cristallisant rapidement. Ainsi, le bon composé est finalement obtenu sous la forme d'un solide cristallin avec un rendement de 97%.

- F.B. :  $C_{10}H_8BrNO$ , M.M. = 238,1 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H ( $CDCl_3$ , 300MHz)  $\delta$  = 7.96 (m, 2H), 7.42 (m, 3H), 2.37 (s, 3H).

#### 4-pinacolboronate-5-methyl-2-phenyloxazole (37)



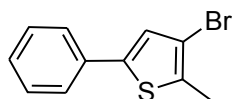
Le composé est obtenu par la méthode générale sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 89%. Le produit, instable sur silice, est utilisé tel quel pour la réaction de couplage de Suzuki.

- F.B. :  $C_{16}H_{20}BNO_3$ , M.M. = 285,1 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz)  $\delta$  = 8,06 (m, 2H), 7,38 (m, 3H), 2,54 (s, 3H), 1,34 (s, 12H).

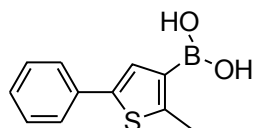
### 3-Bromo-2-methyl-5-phenylthiophene<sup>10</sup> (**38**)



A un mélange de 1,28 g (5mmol) de 3,5-dibromo-2-methylthiophene,<sup>11</sup> de 670 mg (5,5mmol) d'acide phenylboronique, et de 330 mg palladium tetrakis(triphenylphosphine) mis sous argon sont ajoutés 760 mg (5,5mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans 25 mL d'eau dégazée et 25 mL de THF dégazé. La solution est alors mise à reflux pendant 6h. au mélange biphasique obtenu est ajouté 30mL de  $\text{CHCl}_3$ . Les deux phases sont ensuite séparées et la phase aqueuse est lavée au  $\text{CHCl}_3$  (3x15mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec 40 mL d'eau et 50 mL d'une solution de NaCl saturée. Après séchage par  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et élimination du solvant, l'huile obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne de gel de silice éluee au cyclohexane. Le produit est alors récupéré sous la forme de cristaux blancs avec un rendement de 87% (1,10g).

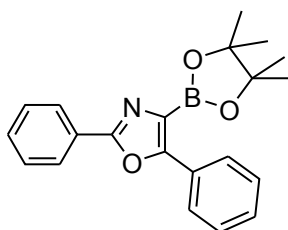
- F.B. :  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{BrS}$ , M.M. = 253,2 g.mol<sup>-1</sup>

### Acide 5-methyl-2-phenylthiophenyl-4-boronique<sup>12</sup> (**39**)



Le composé est formé à partir de la molécule (**38**) par réaction avec le  $(n\text{-BuO})_3\text{B}$  dans le THF distillé en suivant les conditions opératoires décrites précédemment. Il est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79%.

- F.B. :  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BO}_2\text{S}_2$ , M.M. = 218,1 g.mol<sup>-1</sup>

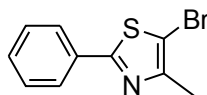
**4-pinacolboronate-2,5-diphenyloxazole (40)**

Le produit, obtenu à partir du 4-bromo-2,5-diphenyloxazole,<sup>13</sup> est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83% en appliquant la méthode générale décrite au début de cette partie.

- F.B. : C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>BNO<sub>3</sub>, M.M. = 347,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

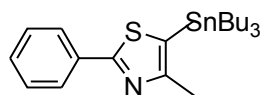
- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 8,15 (m, 4H), 7,43(m, 6H), 1,39 (s, 12H).

**5-bromo-4-methyl-2-phenylthiazole<sup>14</sup> (41)**

A une solution de 2-phenyl-4-methylthiazole<sup>14</sup> (2,5 g, 14 mmol) dans CHCl<sub>3</sub> est ajouté 1,5 mL de Br<sub>2</sub> (30 mmol). Le mélange est placé dans un bain d'eau pour refroidir la réaction exothermique qui se produit. Un précipité jaune massif est formé. Après avoir ajouté 30 mL de chloroforme, le mélange est porté à reflux pendant une nuit. La solution présente un précipité jaune pâle cristallin. A ce mélange sont ajoutés 40 mL d'eau. La solution est traitée par ajout de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Une décoloration rapide est observée. La phase aqueuse est alors extraite avec 10 mL de CHCl<sub>3</sub>. Les phases organiques sont rassemblées et rincées avec une solution aqueuse de NaHCO<sub>3</sub> avant d'être séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le mélange est ensuite filtré. Après évaporation du filtrat, le produit est obtenu sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement supérieur à 90%.

- F.B. : C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>BrNS, M.M. = 254,1 g.mol<sup>-1</sup>

### 5-triméthylstanannyl-4-méthyl-2-phénylthiazole (42)



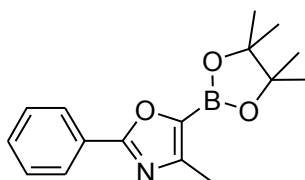
Le produit est obtenu par réaction de **41** avec le chlorure de tributylstannane et est purifié par une courte chromatographie sur colonne de gel de silice dans le dichlorométhane. Le composé pur se présente sous la forme d'une huile incolore avec un rendement de 86%.

- F.B. :  $C_{21}H_{35}NSSn$ , M.M. = 464,3 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz)  $\delta$  = 7,92 (m, 3H), 7,39 (m, 2H), 2,52 (s, 3H), 1,54 (p,  $J$  = 7,7 Hz, 6H), 1,33 (sx,  $J$  = 7,8Hz, 6H), 1,15 (t,  $J$  = 8,2 Hz, 6H), 0,87 (t,  $J$  = 7,3Hz, 9H).

### 5-pinacolboronate-4-méthyl-2-phényloxazole (43)



Le produit est obtenu par réaction du 5-bromo-2-phényl-4-méthylthiazole avec le 2-isopropoxy-4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolane. Le composé pur se présente sous la forme d'une huile cristallisant lentement à l'air avec un rendement de 46%.

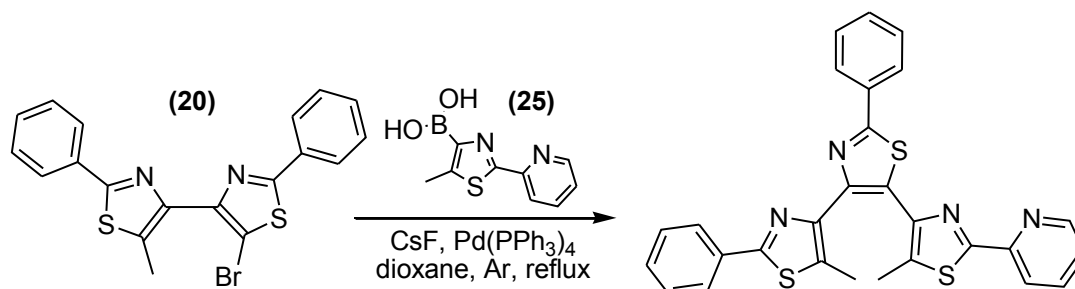
- F.B. :  $C_{16}H_{20}BNO_3$ , M.M. = 285,2 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz)  $\delta$  = 8,11 (m, 2H), 7,42 (m, 3H), 2,40 (s, 3H), 1,35 (s, 12H).

➤ Synthèse des tétrarylènes et terarylènes :

**4-(2'-phenyl-5'-methylthiazolyl)-5-[2'-(2''-pyridyl)-5'-methylthiazolyl]-2-phenylthiazole (Terary-1)**



Dans un ballon de 50 mL sous argon sont introduits 207 mg (0,5 mmol) de bithiazole **(20)**, 131 mg (0,51mmol) d'acide boronique **(25)**, 190 mg (1,25 mmol) de fluorure de césium et 20 mg (0,025 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. A ce mélange sont canulés 15 mL de dioxane purgé séparément dans un tube de Schlenk. Le tout est porté à reflux pendant une nuit. Dès le début du reflux, la solution initialement jaune devient rose-violacée et vire au verdâtre avec formation d'un précipité blanc après une heure. Le lendemain, la solution est devenue claire et un dépôt blanc est observé sur les parois. Au milieu réactionnel sont ajoutés 40 mL d'eau et 50 mL de chloroforme. La phase aqueuse séparée est extraite avec 20 mL de CHCl<sub>3</sub> supplémentaire et les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse saturée de NaCl. La phase organique est ensuite séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> avant d'être filtrée. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>, DCM puis DCM/Et<sub>2</sub>O (95 :5)) et les fractions recueillies sont concentrées sous vide. Le résidu obtenu est repris dans 5-10 mL de Et<sub>2</sub>O. Après évaporation lente du solvant à l'évaporateur rotatif, le composé **Terary-1** est finalement isolé sous la forme d'un solide cristallin jaune-vert pâle avec un rendement de 82%.

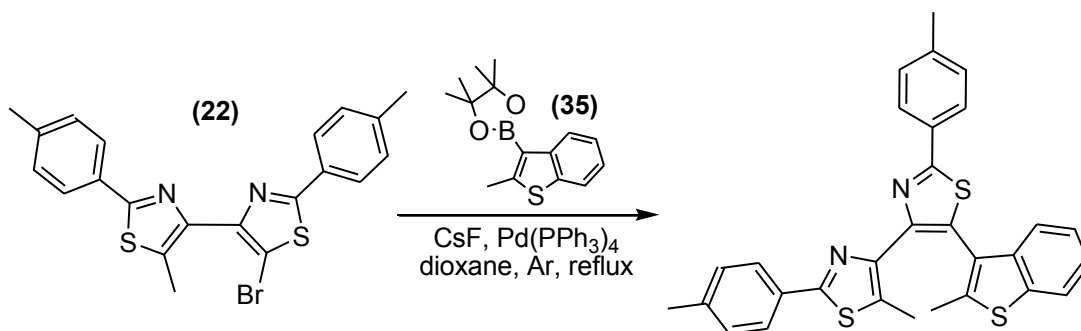
- F.B. : C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, M.M. = 508,7 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ = 8,58 (d, J= 5 Hz, 1H), 8,17 (d, J= 8 Hz, 1H), 8,05 (dd, J<sub>1</sub>= 8 Hz et J<sub>2</sub>= 2 Hz, 2H), 7,74 (m, 3H), 7,45 (m, 3H), 7,31 (m, 4H), 2,54 (s, 3H), 2,13 (s, 3H).

- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $C_{28}H_{20}N_4S_3$  (508,7) C 66,11, H 3,96, N 11,01; trouvée C 66.23, H 4.02, N 10.81.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 509.09; trouvée: 509.0925.

**4-[2'-(2''-methylphenyl)-5'methylthiazolyl]-5-(2'-methylbenzothiophenyl)-2-(4'-methylphenyl)thiazole (Terary-2)**



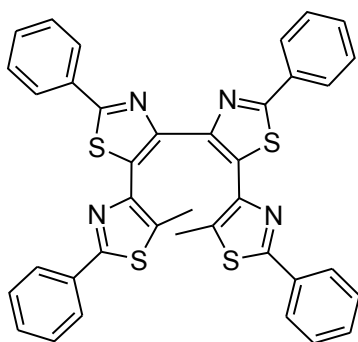
A un mélange de solide sous argon, contenant le bisthiazole **(22)** (91 mg, 0,35 mmol), l'ester boronate **(35)** (110 mg, 0,25 mmol), 190 mg (1,25 mmol) de CsF et 14 mg (0,0175) de  $Pd(PPh_3)_4$ , est canulé 15 mL de dioxane purgé. La solution jaune est placée à reflux pendant la nuit. Le lendemain, au mélange, devenu violet foncé, sont ajoutés 20 mL de DCM et 20 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane (10 mL). Les phases organiques réunies sont lavées avec une solution aqueuse saturée de NaCl, avant d'être séchées sur  $Na_2SO_4$ . Le mélange est filtré et concentré sous vide. Le résidu récupéré est ensuite purifié sur colonne de gel de silice (DCM/EP (9 : 1)). Après cristallisation dans un mélange DCM/EtOH (1 : 9), le produit est isolé sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 75%.

- F.B. :  $C_{30}H_{24}N_2S_3$ , M.M. = 508,7 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz)  $\delta$  = 7,95 (d,  $J_1$  = 8 Hz, 4H), 7,76 (m, 1H), 7,56 (m, 1H), 7,39 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 7,26 (m, 4H), 7,07 (d,  $J$  = 8 Hz, 2H), 2,43 (s, 3H), 2,42 (s, 3H), 2,33 (s, 3H), 2,31 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $C_{30}H_{24}N_2S_3$  (508,7) C 70,83, H 4,76, N 5,51; trouvée C 70.43, H 4.85, N 5.57.

### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-phenyl-5'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-1)



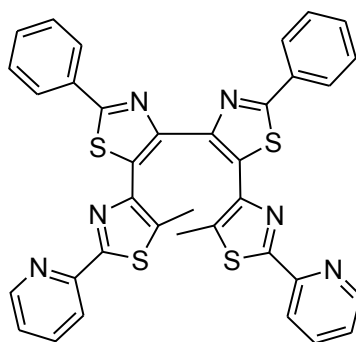
Le bisthiazole **(2)** (120mg, 0,25 mmol), l'ester boronate **(34)** (180 mg, 0,6 mmol) du CsF (210 mg, 1,38mmol) et du Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (23 mg, 0,029mmol) sont introduits dans un ballon de 50 mL. A ce mélange placé sous argon est canulé 15 mL de dioxane purgé. La solution prend une teinte jaune pâle et est portée lentement à reflux. Au cours de la montée en température, un précipité peu coloré gelatineux apparait très rapidement. Après 1h30 à reflux, le mélange est devenu marron très clair. L'ébullition est maintenue la nuit durant. Le lendemain, la solution, devenue marron foncé. Après retour à température ambiante, sont ajoutés 40mL d'un mélange CHCl<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1 :1). La phase aqueuse est extraite au chloroforme (2x10 mL). Les phases organiques rassemblées sont lavées avec une solution aqueuse de NaCl<sub>sat.</sub>, séchées sur MgSO<sub>4</sub> avant filtration. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice éluée au CHCl<sub>3</sub> suivie d'une recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 : 4) pour donner le composé **Tetry-1** pur sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 66%.

- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 666,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 8.08 (m, 4H), 7.45 (m, 10H), 7.12-7.27 (m, 6H), 2.01 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 168.3 (2C), 164.3 (2C), 147.6 (2C), 142.6 (2C), 133.7 (2C), 133.3 (2C), 132.5 (2C), 130.8 (2C), 130.5 (2C), 129.4 (2C), 129.1 (4C), 128.6 (4C), 127.0 (4C), 126.1 (4C), 12.3 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (666,9) C 68.44, H 3.93, N 8.40; trouvée C 68.53, H 3.93, N 8.40.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 667.10; trouvée: 667.1090.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-pyridinyl-5'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-2)



Un mélange de 120mg (0,25 mmol) de bisthiazole (**2**) de 149 mg (0,55 mmol) d'acide 5-méthyl-2-(2'-pyridinyl)thiazolyl-4-boronique (**25**) de 190 mg (1,25 mmol) de CsF et de 22 mg (0,027 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sous argon dans du dioxane préalablement dégazé (15mL) est portée à reflux. En cours de chauffage, le mélange prend une coloration rose-violette. Après 30 minutes à reflux, la solution devenue vert-pâle présente un solide blanc. Le reflux est poursuivi sur la nuit. Après retour à température ambiante, le mélange brut est traité par ajout de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20mL) et d'eau (20 mL). La phase aqueuse est extraite avec 10 mL de dichlorométhane. L'ensemble des phases organiques est rassemblé et lavé avec une solution aqueuse de NaCl saturée avant d'être séché sur MgSO<sub>4</sub> et filtré. Le composé brut est finalement purifié par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 96 : 4) et est isolé par filtration après recristallisation dans un mélange Et<sub>2</sub>O/Ether de Pétrole (1 : 9). Le produit pur est obtenu sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 83%.

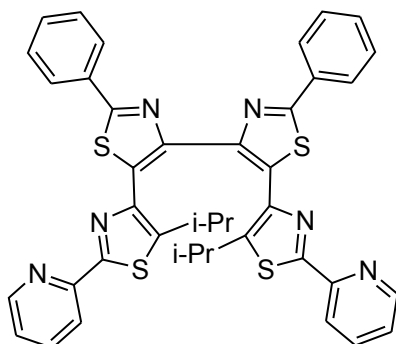
- F.B. : C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 668,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.15 (d, 2H, J=5Hz), 8.06 (m, 4H), 7.89 (d, 2H, J=8Hz), 7.62 (t, 2H, J=8Hz), 7.45 (m, 6H), 7.08 (dd, 2H, J=7Hz, J=5Hz), 2.06 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 168.3 (2C), 165.1 (2C), 151.0 (2C), 148.9 (2C), 147.9 (2C), 136.7 (2C), 136.6 (2C), 135.4 (2C), 133.7 (2C), 133.6 (2C), 130.5 (2C), 129.1 (4C), 127.0 (4C), 123.7 (2C), 119.6 (2C), 12.4 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. 0,15 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (681.5) C 63.76, H 3.99, N 11.65; trouvée C 63.63, H 3.36, N 12.26.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé pour C<sub>36</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>: 669.10; trouvée: 669.1018.



### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-pyridinyl-5'-isopropylthiazolyl)]thiazole (Tetry-3)



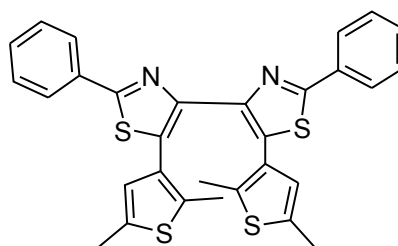
A un mélange de 120 mg (0,25 mmol) de 4,4-bis(5-bromo-2-phenyl)thiazole (**2**), 269 mg (0,81 mmol) d'acide 2-(2'-pyridinyl-5-isopropylthiazolyl-4-boronique (**30**), 190 mg (1,25 mmol) de fluorure de césium et 25 mg (0,031 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> sous argon est canulé du dioxane purgé (15 mL). Le mélange est mis à chauffer jusqu'au reflux. La solution, initialement orange, vire au violet en passant intermédiairement par le rouge. Une fois à ébullition, nous observons la formation d'un précipité massif peu coloré. Après une nuit à reflux et retour à température ambiante, le mélange marron subit un traitement identique à celui appliqué à **Tetry-2**. Le résidu huileux brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 95 : 5) suivie d'une cristallisation dans Et<sub>2</sub>O, le produit pur est isolé sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 86%.

- F.B. : C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 725,0 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ = 8.54 (d, J = 4,7 Hz, 2H), 8.13 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 8.08 (m, 4H), 7.74 (td, J<sub>1</sub> = 8,0 Hz, J<sub>2</sub> = 1,7 Hz, 1H), 7.45 (m, 10H), 7.12-7.27 (m, 8H), 3.28 (hp, J = 6,8 Hz, 1H), 1.34 (d, J = 6,9 Hz, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (725,0) C 66.27, H 4.45, N 11.59; trouvée C 66.19, H 4.67, N 11.71.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2',5'-dimethylthiophenyl)]thiazole (Tetry-4)



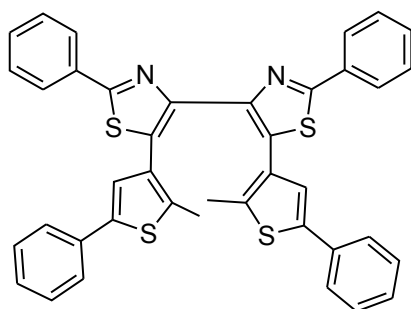
Une solution sous argon de 120 mg (0,25 mmol) de 4,4-bis(5-bromo-2-phenyl)thiazole (**2**), 149 mg (0,55 mmol) d'acide 2,5-dimethylthiophenyl-4-boronique, 190 mg de CsF et 28 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> dans le dioxane préalablement dégazé (15mL) est portée à reflux une nuit durant. Le lendemain, le mélange, initialement orange, a pris une teinte marron foncé. Après retour à température ambiante, un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (1 :1) est ajouté à la solution afin de procéder à l'extraction du produit de couplage. La phase aqueuse alors extraite au DCM (15 mL). Les phases organiques sont ensuite lavées au NaCl<sub>aq.</sub> puis séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtrées. Le produit est alors obtenu pur après purification par chromatographie sur colonne de gel de silice éluée au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether de pétrole (5 : 5) suivie d'une recristallisation dans un mélange Et<sub>2</sub>O/ Ether de pétrole (1 :9). Il est isolé sous la forme d'un solide cristallin jaune avec un rendement de 27%.

- F.B. : C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 540,8 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.00 (dd, 4H, J = 7,7Hz et J = 1,8 Hz), 7,42 (m, 6H), 6,07 (s, 2H), 2,28 (s, 6H), 1,99 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (540,8) C 66.63, H 4.47, N 5.18; trouvée C 66.27, H 4.37, N 5.16.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 541.09; trouvée: 541.0895.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-phenyl-5'-methylthiophenyl)]thiazole (Tetry-5)



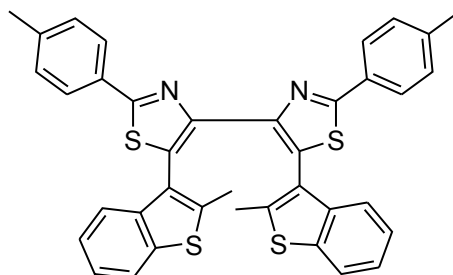
Un mélange de bisthiazole (**2**) (120mg, 0,25 mmol), d'acide boronique (**39**) (136mg, 0,60 mmol), du CsF (200 mg, 1,3 mmol) et du Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (30 mg, 0,026 mmol) est introduit dans un ballon de 50 mL et mis sous atmosphère inerte d'argon. A ce mélange est canulé 15 mL de dioxane dégazé. La solution est alors jaune pâle. Le mélange est placé à reflux, entraînant l'apparition d'un précipité blanc sur les parois. Après une nuit, le milieu réactionnel est traité de manière identique à **Tetry-2**. Le produit brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de silice élué au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suivie d'une recristallisation dans l'hexane pour donner le produit sous la forme d'un solide jaune vif avec 72% de rendement.

- F.B. : C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 664,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 8,04 (m,4H), 7,45 (m, 6H), 7,15-7,29 (m, 10H), 6,68 (s, 2H), 2,06 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 167.7 (2C), 147.1 (2C), 140.4 (2C), 137.2 (2C), 133.9 (2C), 133.7 (2C), 131.2 (2C), 130.4 (2C), 129.1 (4C), 128.9 (4C), 128.8 (2C), 127.3 (2C), 126.9 (4C), 125.4 (4C), 125.1 (2C), 14.3 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (664,9) C 72.25, H 4.24, N 4.21; trouvée C 72.37, H 4.28, N 4.15.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 665.12; trouvée: 665.1204.

### 4,4-bis[2-(4'-methylphenyl)-5-(2'-methylbenzothiophenyl)]thiazole (Tetry-6)



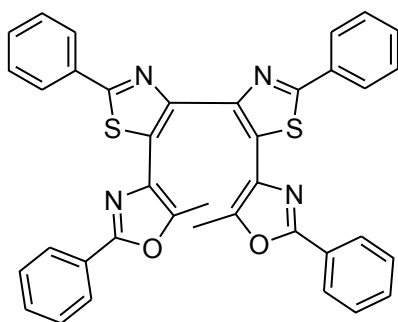
A un mélange sous argon contenant le bisthiazole **(4)** (126 mg, 0,25 mmol), 2,2 équivalents d'ester boronate **(35)** (145 mg, 0,56 mmol), 5 équivalents de fluorure de césium (190 mg, 1,25 mmol) et 0,1 équivalent de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (28 mg, 0,025 mmol) est canulé 12 mL de dioxane préalablement purgé dans un tube de schlenk. La solution jaune pâle est portée à reflux. Après 2h à ébullition, la couleur de la solution vire au gris. Le lendemain, le mélange, toujours gris, présente un précipité surnageant peu coloré. Ce mélange est alors traité pareillement au composé **Tetry-1**. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice éluee avec un mélange DCM/cyclohexane (1 :1) suivie d'une cristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 : 4) pour donner le produit pur sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 82%.

- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 640,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 3000MHz) δ = 7,87 (dd, J = 8,3 Hz et J<sub>2</sub> = 2,4 Hz, 4H), 7,50 (m, 2H), 7,25 (m, 4H), 7,16 (m, 2H), 7,07 (m, 2H), 6,97 (m, 2H), 2,40 (s, 6H), 1,82 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (640,9) C 71,21, H 4,40, N 4,37; trouvée C 70.88, H 4.46, N 4.22.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-phenyl-5'-methyloxazolyl)]thiazole (Tetry-7)



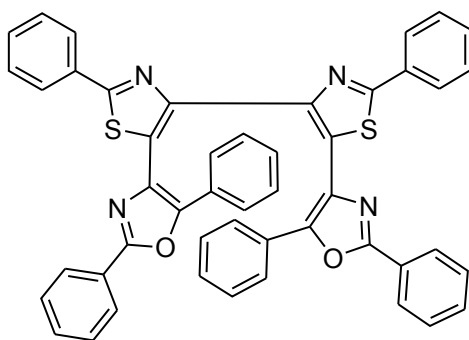
Une solution sous argon dans le dioxane dégazé (15 mL) contenant 116 mg (0,24 mmol) du bithiazole (**2**), 160 mg (0,56 mmol) du composé (**37**), 200 mg de CsF et 20 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> est portée à reflux pendant une nuit. Durant les premiers instants de l'ébullition, la solution initialement de couleur crème, s'éclaircit et prend une consistance plus visqueuse avant de devenir grisâtre. Après la nuit, le mélange n'a pas changé d'aspect. Une fois à température ambiante, le brut est traité en suivant la procédure employée pour **Tetry-1**. Après purification par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le produit est isolé sous la forme d'un solide de couleur crème par cristallisation lente dans le MeOH avec un rendement de 75%.

- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 634,8 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 8,06 (m,4H), 7.60 (d, 4H, J = 7,5 Hz), 7,45 (m, 6H), 7,10 (m, 6H), 1,97 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 168.5 (2C), 160,3 (2C), 146,6 (2C), 137.4 (2C), 133.6 (2C), 130,5 (2C), 129,8 (2C), 129,1 (4C), 128,7 (2C), 128.4 (4C), 128.0 (2C), 126,9 (4C), 126.6 (2C), 126,1 (4C), 10,9 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (634,8) C 71.90, H 4.13, N 8.83; trouvée C 71.50, H 4.19, N 8.56.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2',5'-diphenyloxazolyl)]thiazole (Tetry-8)



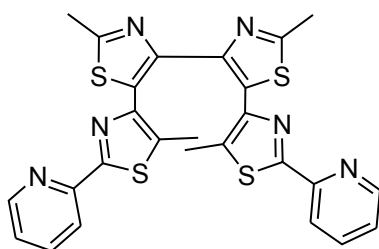
Sont introduit dans un ballon de 50 mL doté d'un robinet 119 mg (0,25 mmol) de 4,4-bis(5-bromo-2-phenyl)thiazole (**2**), 268 mg (0,77 mmol) de 4-pinacolboronate-2,5-diphenyloxazole brut (**40**), 190 mg (1,25 mmol) de CsF et 30 mg de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Ce mélange est placé sous argon et 15 mL de dioxane purgé sont canulés dans le ballon. La solution crème pâle obtenue est portée à reflux pendant une nuit. En cours de chauffage, nous constatons la formation d'un précipité clair, épaississant la solution au point de rendre difficile l'agitation du barreau magnétique. Le lendemain, le précipité a pris une teinte gris-verte. Le mélange brut est traité de la même façon que **Tetry-1**. Le bon composé est récupéré pur par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O 95 : 5), suivie d'une cristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 :4). Il est finalement isolé sous la forme d'un solide cristallin jaune avec un rendement de 76%.

- F.B. : C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 758,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 7.81 (m, 4H), 7.71 (d, 4H, J=6.6Hz), 7.45 (d, 4H, J=7.3Hz), 7.37 (m, 6H), 7.21 (m, 4H), 7.12 (m, 6H), 6.96 (m, 2H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 168.6 (2C), 160.1 (2C), 147.5 (2C), 146.8 (2C), 143.7 (2C), 130.2 (4C), 128.8 (4C), 128.6 (6C), 128.4 (4C), 128.1 (2C), 127.8 (2C), 127.7 (2C), 127.0 (4C), 126.8 (2C), 126.5 (4C), 126.3 (4C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour : C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (758,9) C 75.97, H 3.98, N 7.38; trouvée C 75.41, H 3.71, N 7.32.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 759.18; trouvée: 759.1883.

#### 4,4-bis[2-methyl-5-(2'-pyridinyl-5'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-9)



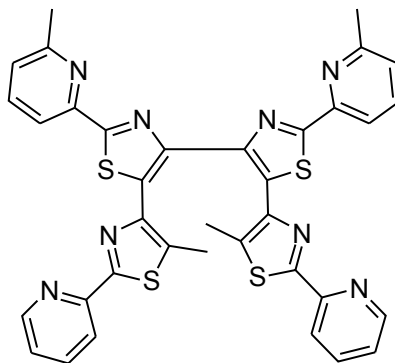
A un mélange sous argon de 88,5 mg (0,25 mmol) de 4,4-bis[2-méthyl-5-bromo]thiazole (**6**), 149 mg (0,63 mmol) d'acide 5-méthyl-2-(2'-pyridinyl)thiazolyl-4-boronique (**25**), 190 mg (1,25 mmol) de fluorure de césium et 28 mg (0,035 mmol) de Palladium[tetrakis(triphénylphospine)] est canulé du dioxane préalablement dégazé (15 mL). La solution orange obtenue est portée à reflux. Après une heure à ébullition, un précipité blanc apparaît sur les parois du ballon. Le lendemain, la solution n'a pas changé de couleur mais présente une plus grande quantité de précipité. Le mélange formé est traité en procédant de manière identique à **Tetry-2**. Après chromatographie sur colonne de gel de silice dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O (1 : 1), le composé est isolé pur sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 45%.

- F.B. : C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 544.74 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.05 (d, 2H, J=5Hz), 7.83 (d, 2H, J=8Hz), 7.60 (t, 2H, J=8Hz), 7.45 (m, 6H), 7.04 (dd, 2H, J=8Hz, J=5Hz), 2.81 (s, 6H), 1.95 (s, 2H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 166.8 (2C), 164.9 (2C), 150.9 (2C), 148.7 (2C), 146.5 (2C), 143.2 (2C), 136.6 (2C), 134.9 (2C), 129.3 (2C), 123.6 (2C), 119.5 (2C), 19.7 (2C), 12.2 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour : C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. 0,66 CH<sub>3</sub>OH (566.14), C 56.58, H 4.04, N 14.85; trouvée C 56.13, H 3.94, N 14.63.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>: 545.07; trouvée: 545.0705

**4,4-bis[2-(6'-Methylpyridin-2'-yl)-5-(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]thiazole  
(Tetry-10)**



Un mélange de bisthiazole **(8)** (127mg, 0,25 mmol), d'acide boronique **(25)** (149mg, 0,55 mmol), de fluorure de césium (190 mg, 1,25 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mg, 0,025mmol) est mis sous argon. A ce mélange est canulé du dioxane purgé dans un tube de schlenk (12 mL). La solution est portée à reflux pendant la nuit. La solution initialement orange se décolore progressivement et un dépôt solide blanc se forme sur les parois du ballon. Le lendemain, la solution est devenue marron clair. Après un traitement du mélange brut identique à celui de **Tetry-1**, le composé brut est obtenu sous la forme d'une huile. Le produit est isolé pur par recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 : 3) pour donner un solide blanc cristallin avec un rendement de 53%.

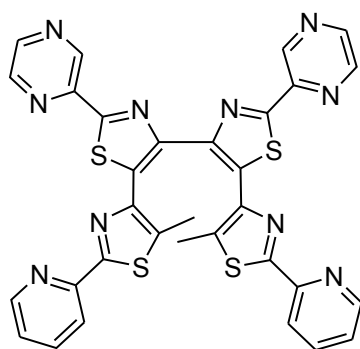
- F.B. : C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 698.12 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.15 (m, 4H), 7.84 (d, 2H, J=8Hz), 7.68 (t, 2H, J=8Hz), 7.59 (td, 2H, J=8Hz, J=2Hz), 7.18 (d, 2H, J=8Hz), 7.07 (dd, 2H, J=8Hz, J=5Hz), 2.60 (s, 6H), 2.04 (s, 2H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 169.9 (2C), 165.0 (2C), 158.7 (2C), 151.1 (2C), 150.8 (2C), 148.8 (2C), 148.1 (2C), 143.5 (2C), 137.3 (2C), 136.8 (2C), 135.1 (2C), 133.0 (2C), 124.6 (2C), 123.7 (2C), 119.6 (2C), 117.2 (2C), 24.6 (2C), 12.4 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (698.12) C 61.87, H 3.75, N 16.03; trouvée C 61.78, H 3.66, N 16.04.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 699.12; trouvée: 699.1236



### 4,4-bis[2-pyrazinyl-5-(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-11)



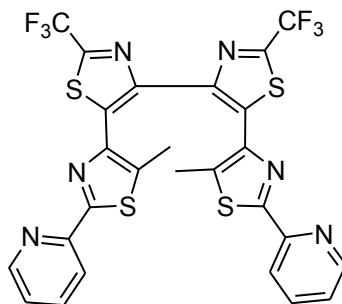
A un mélange sous argon de 4,4-bis[2-(pyrazinyl)-5-bromo]thiazole (**10**) (121mg, 0,25mmol), d'acide 5-methyl-2-(2'-pyridinyl)thiazolyl-4-boronique (**25**) (149mg, 0,63mmol), de CsF (190mg, 1,25mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20mg, 0,025mmol) sont canulés 13 mL de dioxane initialement purgés dans un tube de schlenk. Le milieu réactionnel est porté à reflux. La solution orange à température ambiante prend une coloration framboise suite au chauffage qui vire au marron une fois l'ébullition atteinte. Après une nuit, la solution devenue rougeâtre est traitée en suivant la procédure décrite pour **Tetry-2**. Après purification sur colonne de gel de silice dans un mélange Et<sub>2</sub>O/Ether de pétrole (9 : 1), le bon produit est isolé sous la forme d'un solide cristallin jaune-orangé avec un rendement de 84%.

- F.B. : C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>N<sub>10</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 672.8 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 9.6 (d, 2H, J=2Hz), 8.63 (d, 2H, J=2Hz), 8.58 (m, 2H), 8.15 (d, 2H, J=5Hz), 7.81 (d, 2H, J=8Hz), 7.60 (td, 2H, J=8Hz, J=2Hz), 7.08 (dd, 2H, J=8Hz, J=5Hz), 2.05 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 166.5 (2C), 165.5 (2C), 150.9 (2C), 148.9 (2C), 148.3 (2C), 146.8 (2C), 145.6 (2C), 144.1 (2C), 142.7 (2C), 142.0 (2C), 136.8 (2C), 135.5 (2C), 134.3 (2C), 124.0 (2C), 119.6 (2C), 12.5 (2C)
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (672.8) C 57.12, H 3.00, N 20.82; trouvée C 56.65, H 2.91, N 20.18.
- ESI-HRMS (m/z)[MNa]<sup>+</sup>: calculé: 695.065; trouvée: 695.0647

**4,4-bis[2-trifluoromethyl-5-(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-12)**



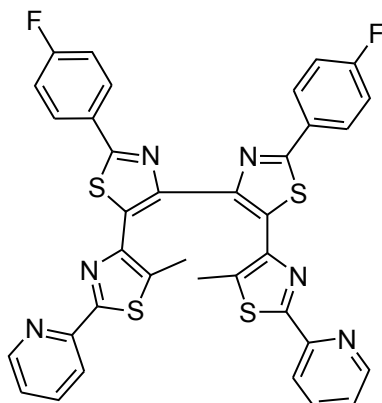
Une solution sous argon de 4,4-bis[2-trifluoromethyl-5-bromo]thiazole (**12**) (85 mg, 0,18 mmol), d'acide 5-methyl-2-(2'-pyridinyl)thiazolyl-4-boronique (109 mg, 0,46 mmol), de fluorure de césium (137 mg, 0,9 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mg, 0,009 mmol) dans le dioxane dégazé est portée à reflux. En cours de chauffage, la solution initialement jaune devient orange puis violette au reflux et un précipité clair est observé. Du mélange marron obtenu après une nuit est extrait le produit brut par la même méthode d'extraction et de lavage que pour **Tetry-2**. Le produit attendu est ensuite purifié sur colonne de gel de silice, éluee par un mélange DCM/méthanol (98 : 2), pour finalement être récupéré sous la forme d'un solide cristallin blanc avec un rendement de 30%.

- F.B. : C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 652.7 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ 8.15 (d, 2H, J=5Hz), 7.78 (d, 2H, J=8Hz), 7.63 (td, 2H, J=8Hz, J=2Hz), 7.11 (dd, 2H, J=8Hz, J=5Hz), 1.97 (s, 6H).
- RMN <sup>19</sup>F (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ -61.0 (6F) par rapport à CFCl<sub>3</sub>
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>26</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (652,7) C 47.85, H 2.16, N 12.88; trouvée C 48.01, H 2.16, N 12.56.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 653.01; trouvée: 653.0140

### 4,4-bis[2-(4'-fluorophenyl)-5-(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-13)



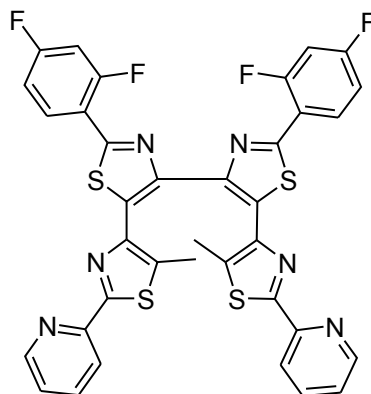
Un mélange de bisthiazole **(14)** (100 mg, 0,19 mmol) d'acide boronique **(25)** (116 mg, 0,49 mmol), de CsF (144 mg, 0,95 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (11 mg, 0,01mmol) est introduit dans un ballon de 50 mL et placé sous argon. A ce mélange sont canulés 13 mL de dioxane purgé dans un tube de schlenk. La solution jaune obtenue est chauffée à reflux. Durant la montée en température, la solution prend au début une teinte orangée puis rose-framboise une fois l'ébullition atteinte. Le lendemain, le mélange est devenu marron et un précipité massif blanc cassé est formé sur les parois du ballon. Le mélange est traité par la méthode classique employée pour l'ensemble de nos tétrarylènes. Le produit brut obtenu est purifié par cristallisation lente dans un mélange DCM/MeOH (1 :9) pour donner **Tetry-13** sous la forme d'un solide cristallin jaune pâle avec un rendement de 85%.

- F.B. : C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 704,08 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.14 (d, 2H, J= 4,5Hz), 8.04 (m, 4H), 7.85(d, 2H, J= 7,7Hz), 7.59 (td, J<sub>1</sub>= 7,7Hz, J<sub>2</sub>= 1,8Hz, 2H), 7.13 (t, J= 8,7Hz, 4H), 7,07 (dd, J<sub>1</sub>= 7,7Hz, J<sub>2</sub>= 1,7Hz, 2H), 2.05 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 167.2 (2C), 165.2 (2C), 162.9 (2C), 150.9 (2C), 148.9 (2C), 147.7 (2C), 143.0 (2C), 136.7 (2C), 135.4 (2C), 130.6 (2C), 129.9 (2C), 129.0 (4C), 123.9 (2C), 119.5 (2C), 116.3 (4C), 12.4 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>F<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (704,08) C 61.34, H 3.15, N 11.92; trouvée C 60.95, H 3.17, N 11.94.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 705.08; trouvée: 653.0830

**4,4-bis[2-(2',4'-difluorophenyl)-5-(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]thiazole  
(Tetry-14)**



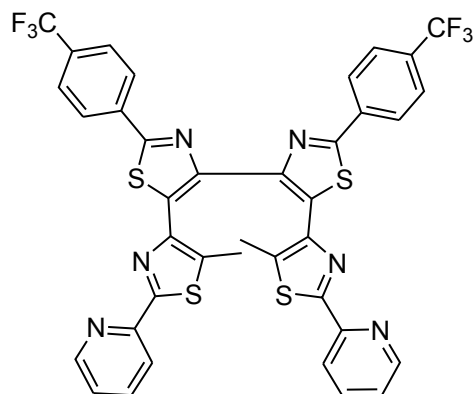
Sont introduits dans un ballon de 50 mL doté d'un robinet 137,5 mg (0,25 mmol) de bithiazole (**16**), 196 mg (0,60 mmol) triméthylstannane (**27**), 190 mg (1,25 mmol) de CsF et 14 mg (0,0125 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Après avoir purgé le ballon sous argon, 15 mL de toluène également dégazé sous argon sont ajoutés pour donner une solution de couleur jaune présentant un précipité clair. Ce mélange est porté à reflux pendant 3 jours. Le chauffage occasionne la dissolution totale du précipité. Au bout de trois jours, un précipité blanc s'est formé sur les parois du ballon. Au mélange obtenu sont ajoutés 20 mL de DCM et 40 mL d'H<sub>2</sub>O. La phase aqueuse séparée est extraite avec du dichlorométhane (2x15 mL). Les phases organiques réunies sont ensuite lavées à l'eau (20 mL) puis avec une solution aqueuse de NaCl saturée (20 mL). La phase organique est alors séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> puis filtrée avant d'être concentrée sous vide. Le résidu solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (SiO<sub>2</sub>, DCM/Et<sub>2</sub>O (95 :5)) pour donner le bon produit sous la forme d'un solide jaune avec un rendement de 60%.

F.B. : C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>F<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 740,84 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.43 (q, J= 8,5Hz, 2H), 8.17 (d, J= 4,6Hz, 2H), 7.87 (d, J= 8,1Hz, 2H), 7.61 (td, J<sub>1</sub>= 7,7Hz, J<sub>2</sub>= 1,5Hz, 2H), 7.08 (m, 2H), 6.97 (m, 4H), 2.03 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>F<sub>4</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. 0,25 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (761.83), C 56.74, H 2.71, N 10.93; trouvée C 57.08, H 2.59, N 10.87.

**4,4-bis[2-(4'-trifluoromethylphenyl)-5-(2'-(2''-pyridinyl)-5'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-15)**



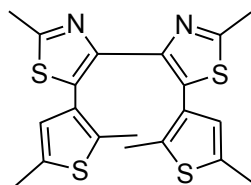
A un mélange de 153 mg (0,25 mmol) de bisthiazole (**18**), de 143 mg (0,60 mmol) d'acide boronique (**25**), de 190 mg (1,25 mmol) de fluorure de césium et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (14 mg, 0,0125 mmol) sont canulés 12 mL de dioxane préalablement purgé sous argon. La solution jaune obtenu est portée à reflux. Le milieu réactionnel prend une coloration mauve-violette. Après une nuit, le produit brut est extrait et lavé en suivant la même procédure que celle décrite pour **Tetry-2**. Le solide jaune-orangé obtenu est purifié par cristallisation lente dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 :9). Le produit est alors isolé après filtration sous la forme d'un solide cristallin blanc cassé avec un rendement de 63%.

- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 804,87 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.17 (d, *J* = 7,2Hz, 6H), 7.85 (d, *J* = 7,7Hz, 2H), 7.71 (d, *J* = 8,2Hz, 4H), 7.60 (td, *J*<sub>1</sub> = 7,7Hz, *J*<sub>2</sub> = 1,9Hz, 2H), 7.08 (m, 2H), 2.05 (s, 6H).
- RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 166.5 (2C), 165.5 (2C), 150.8 (2C), 149.0 (2C), 147.9 (2C), 142.6 (2C), 136.8 (2C), 136.6 (2C), 135.7 (2C), 132.3 (2C), 132.0 (2C), 127.2 (4C), 126.2 (2C), 125.6 (2C), 124.0 (2C), 122.6 (2C), 119.5 (4C), 12.4 (2C).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub> (804,87) C 56.71, H 2.76, N 10.44; trouvée C 56.65, H 2.64, N 10.47.
- ESI-HRMS(*m/z*)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 805.07; trouvée: 805.0766

#### 4,4-bis[2-méthyl-5-(2',5'-diméthylthienyl)]thiazole (Tetry-16)



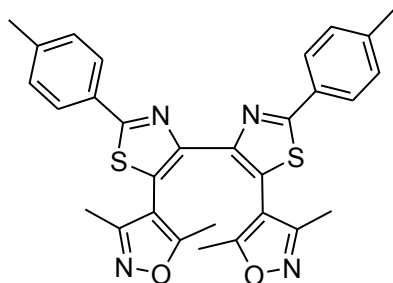
Un mélange de bithiazole **(6)** (88,5 mg, 0,25 mmol), d'acide boronique **(25)** (93,6 mg, 0,60 mmol), de CsF (190 mg, 1,25 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (14 mg, 0,0125 mmol) est placé sous argon. En parallèle, 15 mL de dioxane sont purgés dans un tube de schlenk. La totalité du solvant dégazé est canulé dans le ballon contenant le mélange de réactif pour donner une solution brune avec un précipité clair. Ce mélange est porté à reflux une nuit durant. Le lendemain, le milieu réactionnel revenu à température ambiante est traité par ajout de 20 mL de dichlorométhane et de 20 mL d'eau. La phase aqueuse est extraite avec 20 mL de DCM supplémentaire. Les phases organiques sont alors rassemblées et lavées au moyen d'une solution aqueuse saturée en NaCl. Le mélange est ensuite filtré et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif pour donner un produit brut sous la forme d'un solide marron. Une première purification rapide est tout d'abord réalisée par une première colonne chromatographique sur gel de silice (DCM/MeOH (9 :1)). Une dernière impureté fluorescente, migrant à la même vitesse que le tétrarylène sur silice, est éliminée en réalisant une seconde colonne chromatographique sur alumine (DCM/Ether de pétrole (5 :5) puis DCM/éther de pétrole (8 :2)). Le composé est alors isolé pur sous la forme d'un solide cristallin orange avec un rendement de 21%.

- F.B. : C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 416,65 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 5.93 (s, 2H), 2.73 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 1.87 (s, 6H).
- ESI-HRMS (m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 417.05; trouvée: 417.0582

#### 4,4-bis[2-(4'-methylphenyl)-5-(3',5'-dimethyliso-oxazolyl)]thiazole (Tetry-17)



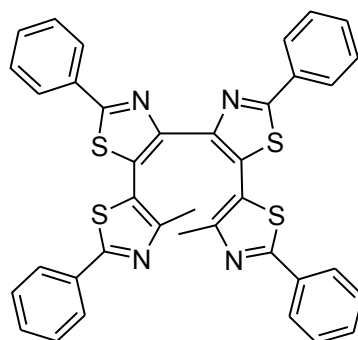
Dans un ballon de 50mL mis sous argon sont introduits 126 mg (0,25 mmol) de 4,4-bis[2-méthyl-5-bromo]thiazole (**4**), 123 mg (0,55 mmol) d'ester 4-pinacolyl-3,5-diméthyliso-oxazole boronate (**25**), 190 mg (1,25 mmol) de fluorure de césium et 22 mg (0,028mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. A ce mélange est canulé 15 mL de dioxane purgé dans un tube de schlenk. La solution jaune pâle formée est portée à reflux pendant une nuit. Le lendemain, le mélange grisâtre obtenu est traité en suivant la procédure décrite pour **Tetry-1**. L'huile jaune obtenue est reprise dans l'éther éthylique et des cristaux incolores sont isolés après évaporation du solvant. Après chromatographie sur colonne de gel de silice (DCM puis DCM/Et<sub>2</sub>O (95 :5)), le composé est isolé pur sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

- F.B. : C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 538,68 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 7.79 (d, J= 8,2Hz, 4H), 7.25 (d, J= 8,2Hz, 4H), 2.39 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 1.92 (s, 6H).
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 539.15; trouvée: 539.1546.

#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-phenyl-4'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-18)



Le bisthiazole **(2)** (120mg, 0,25 mmol), le tributylstannane **(42)** (278 mg, 0,6 mmol) du CsF (190 mg, 1,25 mmol) et du Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (14,8 mg, 0,019 mmol) sont introduits dans un ballon de 50 mL. A ce mélange placé sous argon est canulé 15 mL de dioxane purgé. La solution orange, présentant un précipité, est portée lentement à reflux. Au cours de la montée en température, le précipité se dissout partiellement est le mélange vire au jaune. Après une nuit à reflux, le mélange est devenu marron très clair. Après retour à température ambiante, le mélange est traité en employant la même méthode que pour **Tetry-2**. Le produit brut obtenu est purifié par recristallisation dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 : 4) pour donner le composé **Tetry-18** pur sous la forme d'un solide jaune poussin cristallin avec un rendement de 76%.

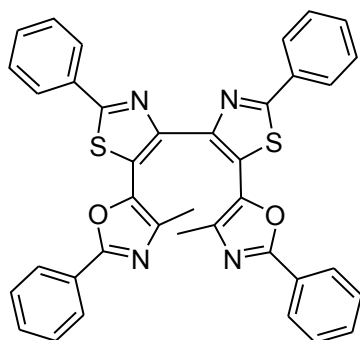
- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 666,9 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250MHz) δ = 7.99 (m, 4H), 7.73 (d, J = 8,2Hz, 4H), 7.43 (m, 6H), 7.32 (m, 6H), 2.15 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (666,9) C 68.44, H 3.93, N 8.40; trouvée C 67.79, H 3.93, N 8.26.



#### 4,4-bis[2-phenyl-5-(4'-methyl-2'-phenyloxazolyl)]thiazole (**Tetry-19**)



A un mélange sous argon de 4,4-bis[2-phenyl-5-bromo]thiazole (**2**) (96 mg, 0,2 mmol), d'ester 4-pinacolyl-5-méthyl-2-phényloxazole boronate (**25**) (125 mg, 0,44 mmol), de fluorure de césium (152 mg, 1 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (22 mg, 0,028 mmol) est ajouté par canulation 10 mL de dioxane purgé. Le mélange crème obtenu est porté une nuit à reflux. Le lendemain, le mélange grisâtre obtenu est traité en suivant la procédure décrite pour **Tetry-1**. L'huile orangée obtenue est reprise dans 20 mL de méthanol. Après agitation à température ambiante, la formation d'un précipité jaune cristallin est constatée. Après filtration et rinçage au méthanol, le composé **Tetry-19** est isolé avec un rendement de 67%.

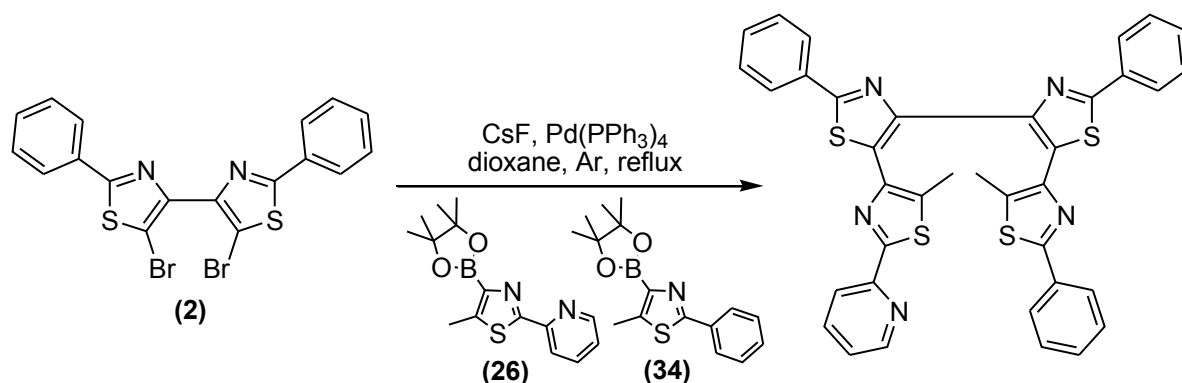
- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 634,77 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz) δ 8.01 (m, 4H), 7.68 (d, J = 8,4Hz, 4H), 7.44 (m, 6H), 7.25-7.35 (m, 6H), 2.07 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, (634.77) C 71.90, H 4.13, N 8.83; trouvée C 71.59, H 4.13, N 8.63.

## – Chapitre 3 –

### 4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-(2''-pyridinyl-5'-methylthiazolyl))-5-(2-phenyl-5-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-A)



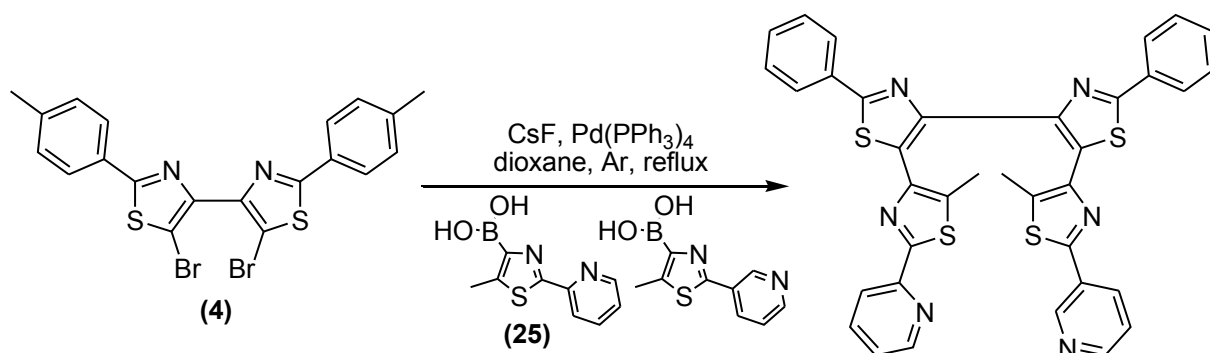
Dans un ballon de 50mL mis sous argon sont introduits 126 mg (0,25 mmol) de bisthiazole **(2)**, 84 mg (0,28 mmol) d'ester boronate **(26)**, 84 mg (0,28 mmol) d'ester boronate **(34)**, 210 mg (1,38 mmol) de fluorure de césium et 22 mg (0,028 mmol) de  $\text{Pd(PPh}_3\text{)}_4$ . A ce mélange est canulé 15 mL de dioxane purgé dans un tube de schlenk. La solution jaune pâle formée est portée à reflux pendant une nuit. Le mélange prend alors une coloration rouge clair et un précipité gélatineux apparaît rapidement. Le lendemain, le mélange obtenu est traité en suivant la procédure classique décrite pour l'ensemble de nos tétrarylènes. Le brut obtenu est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (DCM puis DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$  (95 :5)). Après cristallisation dans un mélange DCM/*Tert*-butylmethyl éther (1 :4), le composé **Tetry-A** est isolé pur sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 22%.

- F.B. :  $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{S}_4$ , M.M. = 667,89  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  8.19 (d,  $J= 4,7\text{Hz}$ , 1H), 8.06 (m, 4H), 7.89 (d,  $J= 5,9\text{Hz}$ , 1H), 7.59 (td,  $J_1= 7,7\text{Hz}$ ,  $J_2= 1,9\text{Hz}$ , 1H), 7.44 (m, 8H), 7.06-7.21 (m, 4H), 2.05 (s, 3H), 2.03 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{S}_4$ . 0,17  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (681.88) C 65.45, H 3.74, N 10.27; trouvée C 65.46, H 3.74, N 10.51.
- ESI-HRMS( $m/z$ )[ $\text{MH}$ ] $^+$ : calculé pour  $\text{C}_{37}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{S}_4$ : 668.10; trouvée: 668.1064.

**4,4-bis[2-(4'-methylphenyl)-5-(2'-(2''-pyridinyl-5'-methylthiazolyl))-5-(3''-pyridinyl-5-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-B)**



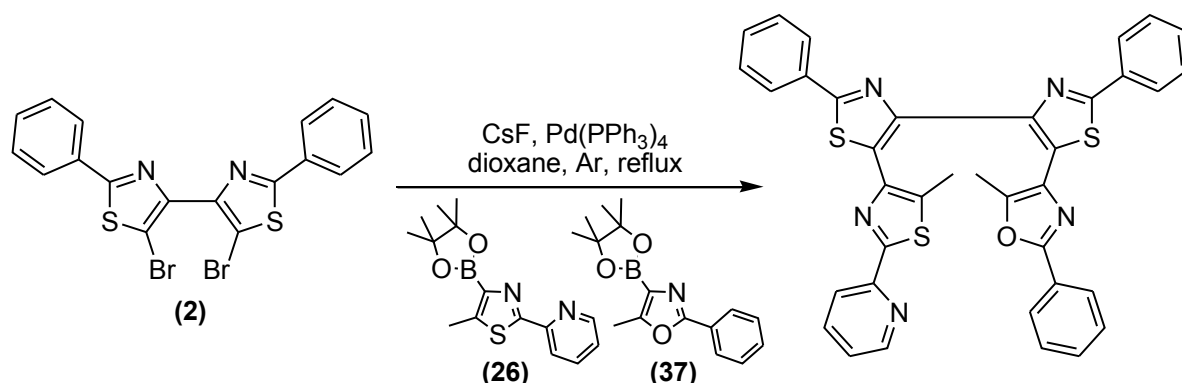
A un mélange sous argon de bithiazole **(4)** (200 mg, 0,395mmol), d'acide boronique **(25)** (104 mg, 0,43 mmol), d'acide 2-(3'-pyridinyl)-5-méthyl-4-boronique<sup>15</sup> (104 mg, 0,43 mmol), de fluorure de césium (340 mg, 2,23 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (46 mg, 0,053 mmol) sont canulés 25 mL de dioxane purgé. Le mélange crème formé est chauffé à reflux pendant une nuit. En cours de chauffage, une coloration rouge apparaît. Après une nuit, la solution est marron et un dépôt s'est déposé sur les parois du ballon. Le traitement alors appliqué au mélange brut est identique à celui effectué sur **Tetry-1**. Une huile brute solidifiant à l'air est obtenue après évaporation de la phase organique issue du traitement. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (DCM puis DCM/Et<sub>2</sub>O (70 :30)). Après cristallisation lente dans le méthanol, le composé **Tetry-B** est isolé pur sous la forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 43%. Pour réaliser la détermination de structure par diffraction des rayons X, des monocristaux ont été obtenus par cristallisation dans l'acétate d'éthyle avec un minimum de dichlorométhane.

- F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 696,93 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.48 (d, J= 2,4Hz, 1H), 8.42(dd, J<sub>1</sub>= 4,9Hz, J<sub>2</sub>= 1,7 Hz, 1H), 8.17 (d, J= 4,7Hz, 1H), 7.95 (d, J= 8,1Hz, 4H), 7.85 (m, 4H), 7.61 (td, J<sub>1</sub>= 7,7Hz, J<sub>2</sub>= 1,9Hz, 1H), 7.26 (d, J= 7,9Hz, 4H), 7.13 (m, 2H), 2.41 (s, 6H), 2.04 (s, 3H), 2.02 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>. 1H<sub>2</sub>O. 0,33 CH<sub>3</sub>OH (725.50), C 63.45, H 4.35, N 11.58; trouvée C 63.44, H 4.21, N 11.82.
- ESI-HRMS (m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé pour C<sub>38</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>S<sub>4</sub>: 697.13; trouvée: 697.1331

**4,4-bis[2-phenyl-5-(2'-(2''-pyridinyl-5'-methylthiazolyl))-5-(2-phenyl-5-methyloxazolyl)]thiazole (Tetry-C)**



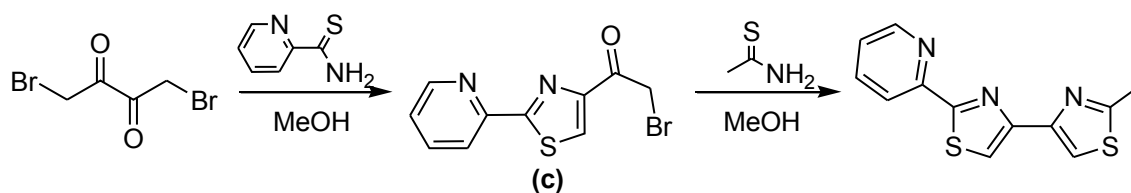
Un mélange sous argon de bisthiazole **(2)** (119 mg, 0,25mmol), d'esters boronates **(26)** (78 mg, 0,26 mmol) et **(37)** (76 mg, 0,27 mmol), de CsF (210 mg, 1,38 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (23 mg, 0,029 mmol) dans le dioxane purgé (15 mL) est porté à reflux pendant une nuit. La solution couleur peau prend une coloration rose dans les premiers instants du reflux. Après la nuit, le mélange marron clair obtenu est traité suivant la procédure classiquement employée pour nos tétrarylènes. L'huile obtenue est ensuite purifiée par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>, DCM/Et<sub>2</sub>O (96 :4)). Le composé **Tetry-B** est isolé pur sous la forme d'un solide jaune pâle avec un rendement de 31%. Pour réaliser la détermination de structure par diffraction des rayons X, des monocristaux ont été obtenus par cristallisation dans le *tert*-butylmethyl éther avec un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

- F.B. : C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>3</sub>, M.M. = 651,82 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.21 (d, *J*= 4,5Hz, 1H), 8.08 (m, 2H), 8.04 (m, 2H), 7.81 (d, *J*= 7,7Hz, 1H), 7.58 (d, *J*= 8,5Hz, 2H), 7.45 (m, 7H), 7.15 (m, 3H), 7.02 (dd, *J*=7,6Hz, *J*= 4,6Hz, 1H), 2.05 (s, 3H), 2.01 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>37</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>3</sub> (651.82) C 68.18, H 3.87, N 10.74; trouvée C 68.01, H 3.93, N 10.71.
- ESI-HRMS(*m/z*)[MH]<sup>+</sup>: calculé: 652.13; trouvée: 652.1281

## 4,4'-bis[2-(2''-pyridinyl)-2'-methyl]thiazole (44)



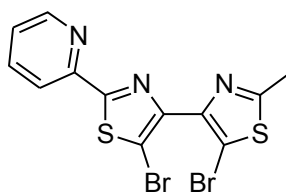
A une solution jaune pâle de  $(\text{COCH}_2\text{Br})_2$  (1,95 g, 8 mmol) dans le méthanol (40 mL) à reflux est ajouté de manière fractionnée 1 équivalent de 2-pyridinylthioamide (1,10g). Après une nuit, le précipité formé est filtré et rincé au MeOH. Le filtrat marron est concentré sous vide pour donner le composé **(c)** sous la forme d'un solide cristallin marron clair.<sup>16</sup> Ce solide est repris dans de l'Et<sub>2</sub>O et mis sous agitation à température ambiante durant 30 minutes. Le solide est ensuite filtré et rincé à l'éther éthylique. Ce dernier est repris dans le méthanol. A la solution marron obtenue sont ajoutés 750 mg de méthylthioamide (10 mmol) et le mélange est placé à reflux pendant 3-4 h. Au résidu solide obtenu après évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, sont ajoutés 40 mL d'H<sub>2</sub>O. Le pH de la phase aqueuse est ajusté à environ 8 et 40mL de CHCl<sub>3</sub> sont ajoutés au mélange. La phase aqueuse séparée est extraite au chloroforme (2x15 mL) et les phases organiques sont réunies avant d'être lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée. Après séchage sur MgSO<sub>4</sub>, filtration et concentration sous vide de la solution, le bon produit est obtenu sous la forme d'un solide cristallin marron clair avec un rendement de 48%.

F.B. : C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, M.M. = 259,35 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.66 (d, *J* = 4,9Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 7,9Hz, 1H), 7.88 (s, 1H), 7.84 (td, *J*<sub>1</sub> = 7,7Hz, *J*<sub>2</sub> = 1,7Hz ; 1H), 7.75 (s, 1H), 7.36 (ddd, *J*<sub>1</sub> = 8,4Hz, *J*<sub>2</sub> = 4,9Hz, *J*<sub>3</sub> = 1,2Hz, 1H), 2.81 (s, 3H).

#### 4,4'-bis[5,5'-dibromo-2-(2''-pyridinyl)-2'-methyl]thiazole (45)



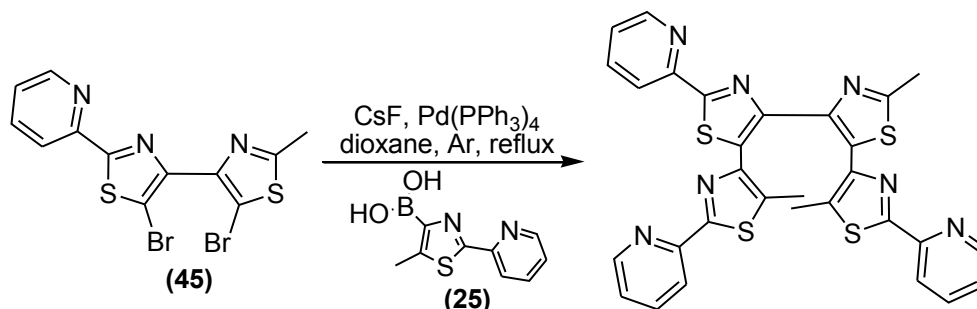
A une solution de **(44)** (1g, 3,8 mmol) dans 40mL d'un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1 :1) est ajouté 0,4 mL de  $\text{Br}_2$  (7,8 mmol). La solution orange obtenue montre la formation rapide d'un solide orange clair. Ce mélange est porté à reflux sous argon pendant 3h. La solution présente alors une grande quantité de précipité jaune. Une fois à température ambiante, 30 mL d'eau sont ajoutés et l'excès de dibrome est éliminé par addition de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  et la phase aqueuse est neutralisée avec du  $\text{NaHCO}_3$ . Le mélange de solvants organiques est évaporé à l'évaporateur rotatif. Sont ensuite ajoutés 40 mL de  $\text{CHCl}_3$  et la phase aqueuse séparée et extraite deux fois au chloroforme (2x10 mL). Les phases organiques sont lavées avec une solution aqueuse saturée de  $\text{NaCl}$  avant d'être séchées sur  $\text{MgSO}_4$  et filtrées. Après concentration sous vide du solvant, l'huile obtenue est reprise dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  (1 :3). A la solution marron claire formée est ajouté 0,4 mL de dibrome. La solution devenue rouge-orange est portée à reflux pendant 3h. Après un traitement identique à celui effectué précédemment, le résidu solide obtenu est repris dans l'éthanol (96%) et est mis sous agitation à température ambiante pendant 1 h. Après filtration et rinçage à l'EtOH, Le bon produit est isolé sous la forme d'un solide cristallin blanc cassé avec un rendement de 63 %.

F.B. :  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3\text{S}_2$ , M.M. =  $417,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Caractérisation :

- RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  8.64 (d,  $J= 4,5\text{Hz}$ , 1H), 8.23 (d,  $J= 8,2\text{Hz}$ , 1H), 7.82 (td,  $J_1= 7,8\text{Hz}$ ,  $J_2= 1,3\text{Hz}$ ; 1H), 7.37 (ddd,  $J_1= 7,3\text{Hz}$ ,  $J_2= 4,9\text{Hz}$ ,  $J_3= 1,3\text{Hz}$ , 1H), 2.79 (s, 3H).

**4,4'-bis[2-(2''-pyridinyl)-2'-methylt-5,5'-di(2''-pyridinyl-5''-methylthiazolyl)]  
thiazole (Tetry-D)**



A un mélange sous argon de bithiazole **(45)** (104 mg, 0,25mmol), d'acide boronique **(25)** (132 mg, 0,6 mmol) de CsF (200 mg, 1,32 mmol) et de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (22 mg, 0,028 mmol) sont canulés 15 mL de dioxane purgé. La solution orange obtenue est chauffée à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante un mélange CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>CN est ajouté à la solution. La phase aqueuse est extraite au chloroforme (2x10 mL) et les phases organiques combinées sont lavées au moyen d'une solution aqueuse de NaCl saturée avant d'être séchées sur MgSO<sub>4</sub> et filtrées. Le filtrat est ensuite concentré sous vide et l'huile marron obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>, DCM puis DCM/Et<sub>2</sub>O (1 :1)). Le composé **Tetry-D** est finalement isolé sous la forme d'un solide blanc cristallin avec un rendement de 80%.

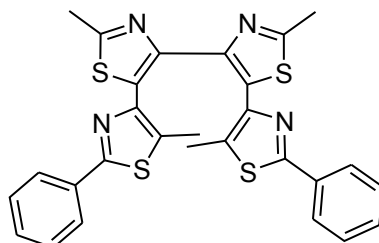
F.B. : C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 607,79 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 8.61 (d, J= 4,7Hz, 1H), 8.39 (d, J= 8,1Hz, 1H), 8.10 (d, J<sub>1</sub>= 4,5Hz, 2H), 7.80 (m, 3H), 7.61 (m, 2H), 7.34 (ddd, J<sub>1</sub>= 7,7Hz, J<sub>2</sub>= 4,7Hz, J<sub>3</sub>= 1,2Hz, 2H), 7.06 (m, 2H), 2.85 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.98 (s, 3H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>S<sub>4</sub>. 0,75 H<sub>2</sub>O. 0,25 CH<sub>3</sub>OH (629.3), C 57.73, H 3.76, N 15.58; trouvée C 57.81, H 3.49, N 15.69.
- ESI-HRMS(m/z)[MH]<sup>+</sup>: calculé pour C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>N<sub>7</sub>S<sub>4</sub>: 608.08; trouvée: 608.0814.

## – Chapitre 4 –

### 4,4-bis[2-methyl-5-(2'-phenyl-5'-methylthiazolyl)]thiazole (Tetry-20)



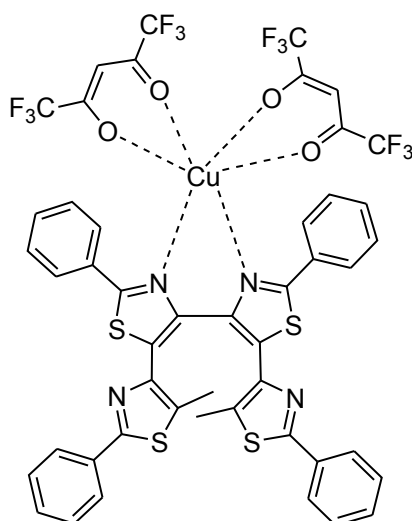
Un mélange de 4,4-bis[5-bromo-2-méthyl]thiazole (**6**) (88,5 mg, 0,25 mmol), d'ester 4-pinacol-5-méthyl-2-phénylthiazole boronate (**34**) (180 mg, 0,6 mmol), de fluorure de césium (190 mg, 1,25 mmol) et de palladium[tetrakis(triphénylphosphine)] (15 mg, 0,0125 mmol) est introduit dans un ballon de 50 mL pourvu d'un robinet afin d'être purgé sous argon. A ce mélange est canulé du dioxane (12 mL) préalablement dégazé dans un tube de schlenk. La solution jaune obtenue présente un précipité blanc à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux. Lors du chauffage, l'aspect de la solution évolue jusqu'à donner un mélange pâteux de couleur brun/beige une fois l'ébullition atteinte. Après une nuit, la solution ne montre pas de changement notable. Au mélange sont alors ajoutés 20 mL de DCM et 20 mL d'eau. La phase est alors séparée et extraite deux fois au DCM (15 mL). Les différentes phases organiques sont ensuite rassemblées et lavées avec une solution saturée de NaCl<sub>(aq.)</sub> avant d'être séchées sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le mélange est alors filtré et le filtrat jaune pâle recueilli est concentré sous vide. Le résidu solide jaune obtenu est purifié par cristallisation lente dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (1 :9) pour donner le composé **Tetry-20** sous la forme d'un solide cristallin jaune pâle avec un rendement de 77%.

F.B. : C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 542,76 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz) δ 7.38 (m, 4H), 7.14 (m, 6H), 2.81 (s, 6H), 1.91 (s, 6H).
- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub>. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. 0,5 H<sub>2</sub>O (635.71), C 54.71, H 3.96, N 8.80; trouvée C 54.51, H 3.96, N 8.80.



**[Cu(Hfac)<sub>2</sub>(Tetry-1)]**

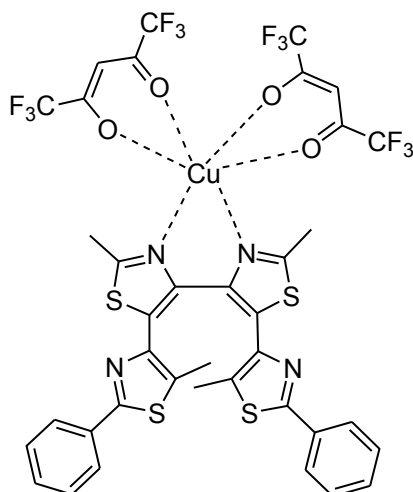
Une suspension de [Cu(Hfac)<sub>2</sub>. xH<sub>2</sub>O] (28,3 mg, 0,055 mmol) dans l'heptane (15 mL) est portée à reflux. Après 30 minutes à ébullition, la dissolution complète du solide est constatée. Après retour à température ambiante de la solution bleu-verte obtenue, une solution de **Tetry-1** (33,3 mg, 0,05 mmol) dissout dans un minimum de dichlorométhane (env. 5 mL) est introduite dans le milieu réactionnel. Le mélange prend instantanément une coloration jaune-verte et est laissé sous agitation pendant 15 minutes. Le complexe est alors laissé cristalliser par évaporation lente du DCM à température ambiante. Après 3 jours, la formation de cristaux jaune-vert en grande quantité est observé. Après élimination du surnageant, les cristaux sont filtrés et rincés à l'heptane pour donner le complexe attendu avec un rendement de 69%. Les cristaux obtenus ont permis la détermination de la structure par diffraction des rayons X.

F.B. : C<sub>48</sub>H<sub>28</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 1144,55 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>48</sub>H<sub>28</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub> (1144.55) C 50.37, H 2.47, N 4.90; trouvée C 51.09, H 2.64, N 4.78.

**[Cu(Hfac)<sub>2</sub>(Tetry-20)]**

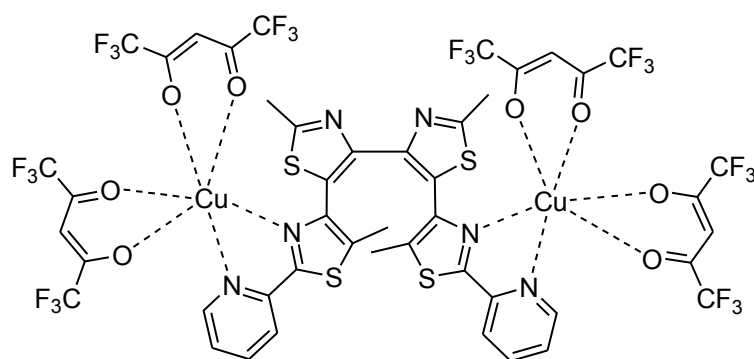


Une suspension de [Cu(Hfac)<sub>2</sub>. xH<sub>2</sub>O] (28,3 mg, 0,055 mmol) est dissoute dans l'heptane (15 mL) chauffé à reflux. Après retour à température ambiante, une solution de **Tetry-20** (27,1 mg, 0,05 mmol) dissout dans un minimum de dichlorométhane (env. 5 mL) est ajouté à la solution de Cu(Hfac)<sub>2</sub>. Le milieu réactionnel prend alors une coloration jaune-verte. Par cristallisation lente à température ambiante de cette solution, la formation de trois type de cristaux est observée. Ce mélange de solide est alors repris dans l'heptane à reflux. Le complexe cristallise ensuite lentement après retour à température ambiante. Après filtration, les cristaux obtenus sont repris dans un mélange (AcOEt/heptane (1 :9)) et le complexe est alors isolé sous la forme de cristaux jaune-vert par cristallisation lente avec un rendement de 40%. Les cristaux obtenus ont permis la détermination de la structure par diffraction des rayons X.

F.B. : C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 1020,41 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- ESI-HRMS (m/z)[MH]<sup>+</sup>: pic à 811.9885 correspondant à Cu(Hfac)-**Tetry-20** (811.9899).

**[Cu((Hfac)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(Tetry-9)]**

A une solution vert foncée de [Cu(Hfac)<sub>2</sub>. xH<sub>2</sub>O] (69,5 mg, 0,135 mmol) dans l'heptane (20 mL), obtenue par dissolution à reflux, est ajouté, à température ambiante, une solution de **Tetry-9** (22,2 mg, 0,041 mmol) dans un minimum de dichlorométhane (env. 5 mL). Le milieu réactionnel prend alors une coloration jaune-verte et la formation de cristaux est obtenue par cristallisation lente pendant 2 jours. Le mélange est ensuite filtré et rincé à l'heptane pour donner un solide de couleur vert anis. Le solide est repris dans un minimum d'acétate d'éthyle et environ 20 mL d'heptane sont ajoutés à la solution. Après cristallisation lente pendant 3 jours et filtration, le complexe est isolé sous la forme de monocristaux verts avec un rendement de 68%. Les cristaux obtenus ont permis la détermination de la structure par diffraction des rayons X.

F.B. : C<sub>46</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub>, M.M. = 1497,87 g.mol<sup>-1</sup>

Caractérisation :

- Analyse élémentaire calculée (%) pour C<sub>46</sub>H<sub>24</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>8</sub>S<sub>4</sub> (1497.87) C 36.83, H 1.61, N 5.60; trouvée C 36.86, H 1.38, N 5.71.

## – Données de Spectroscopie UV-Visible et de Fluorescence –

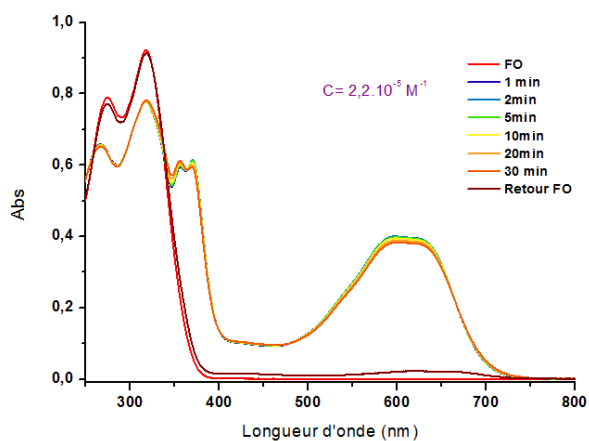
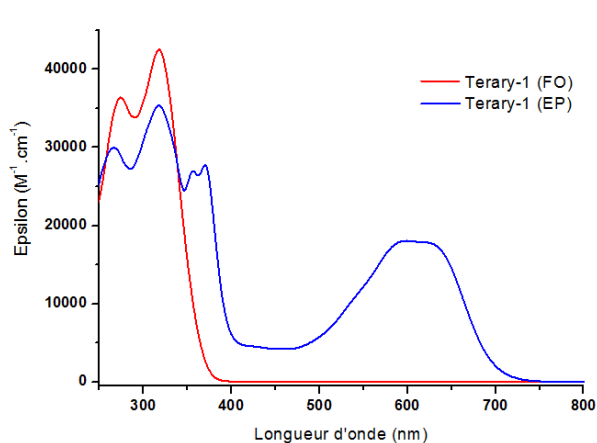
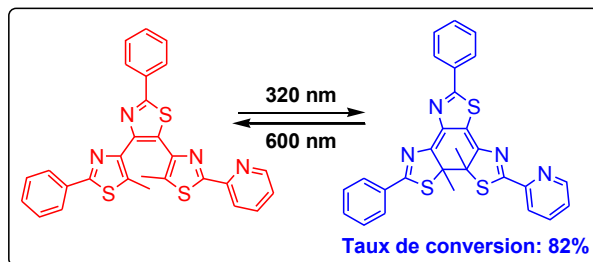
Dans cette partie sont présentés, les spectres d'absorption UV-Visible des formes ouvertes et fermées de nos tétrarylènes (gauche) ainsi que les spectres résultant de l'étude de la photorésistance en irradiation continue (droite).

Par défaut, les spectres UV-visible des tétrarylènes présentés sont enregistrés dans l'acétonitrile à l'air. Ceux des complexes ont été mesurés dans le toluène. L'emploi d'un autre solvant est alors précisé explicitement sur les spectres. L'irradiation des solutions est réalisée à 320 nm (sauf précision contraire) dans les conditions précisées dans la description du matériel de mesure utilisé. La longueur d'onde de l'irradiation retour figure sur le schéma de la réaction photochimique au dessus des spectres. D'autre part, sur ce même schéma, sont également renseignés les taux de conversion mesurés pour nos tétrarylènes.

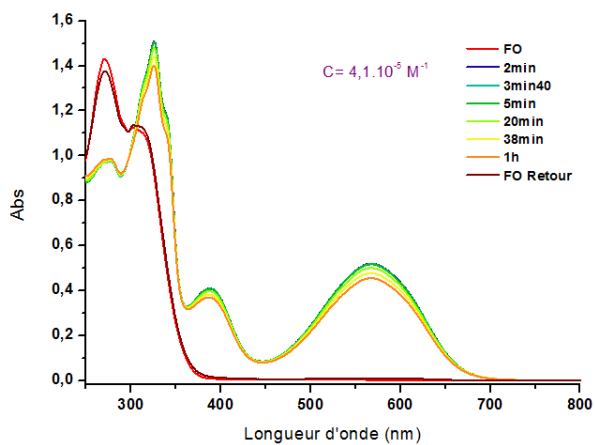
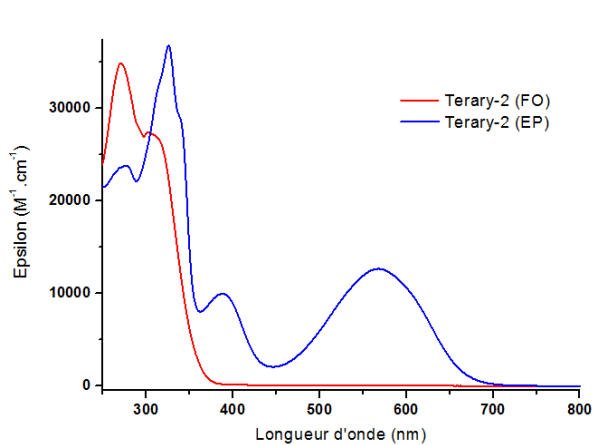
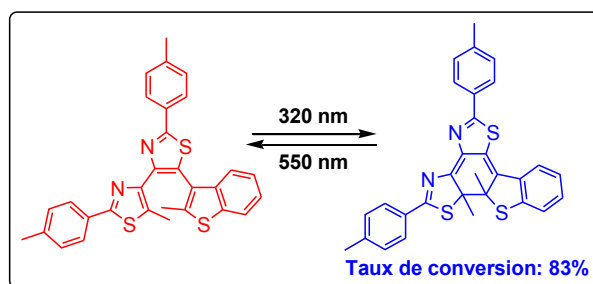
Pour les composés **Tetary-18** et **Tetary-19**, non-photochromes, sont présentés le spectre de la forme ouverte mesuré dans l'acétonitrile (gauche) ainsi que le spectre d'émission de fluorescence mesuré dans ce même solvant (droite).

## ➤ Chapitre II

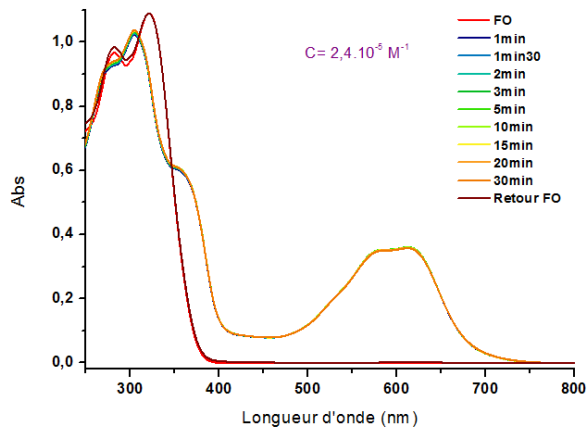
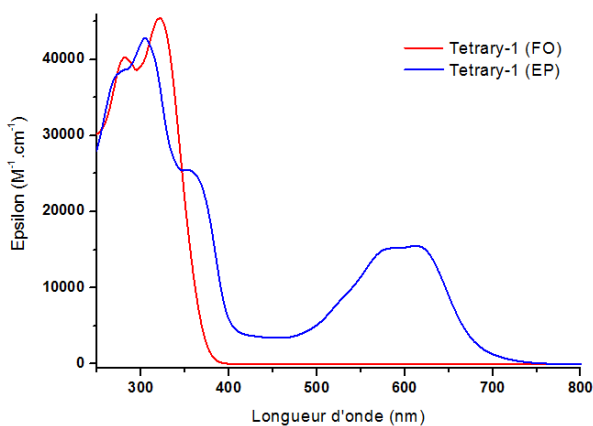
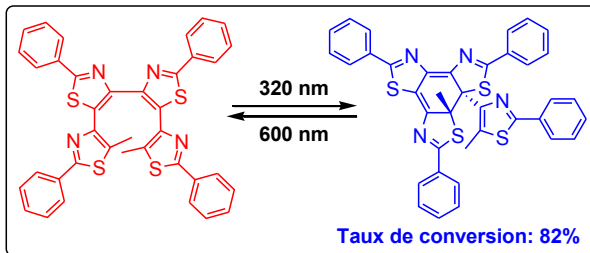
### • Terary-1 :



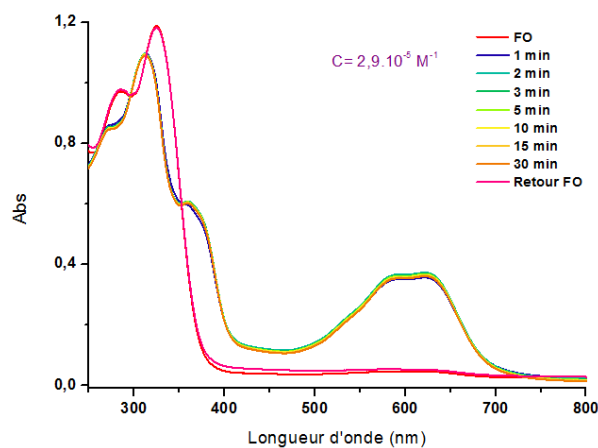
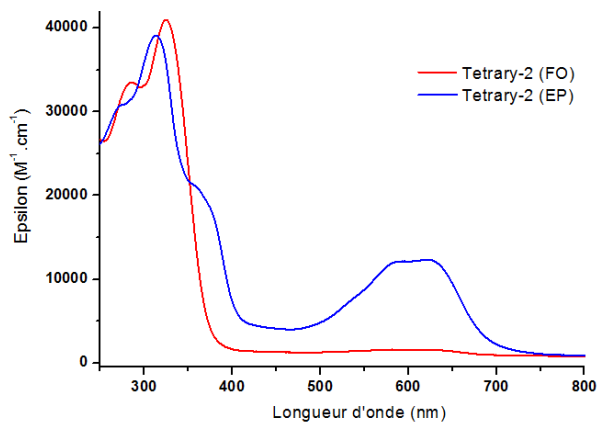
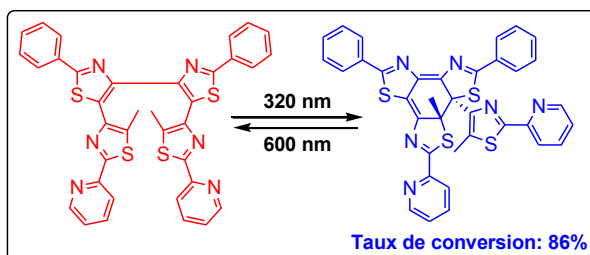
### • Terary-2 :



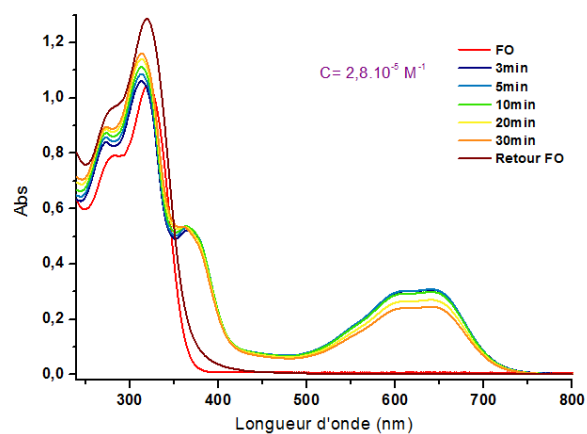
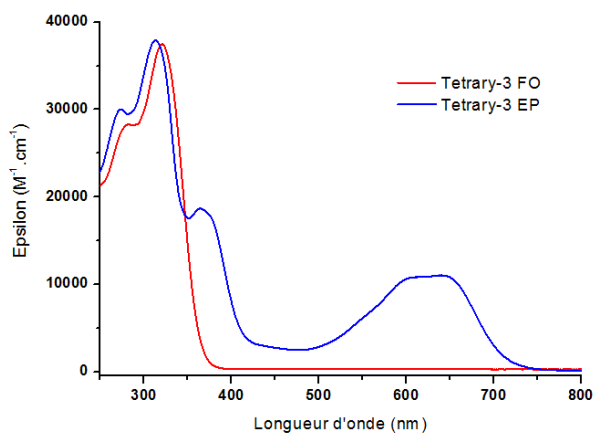
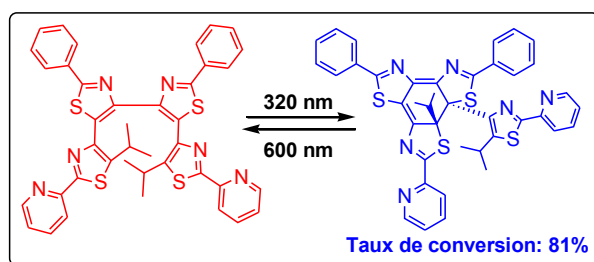
• Tetry-1 :



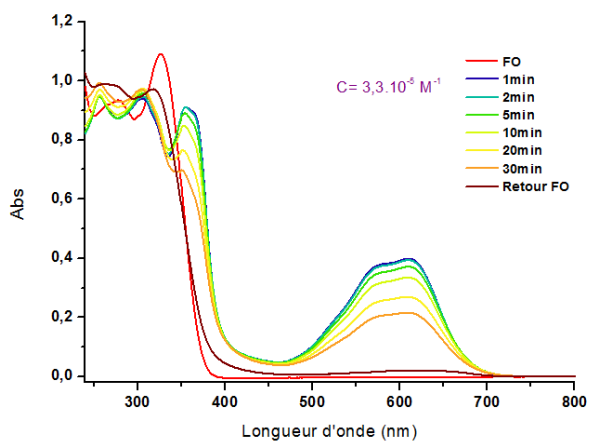
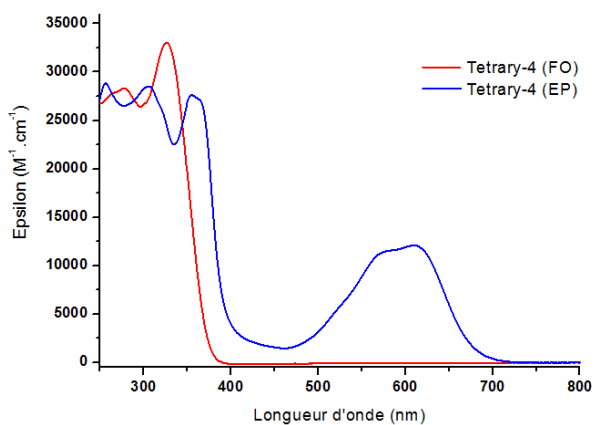
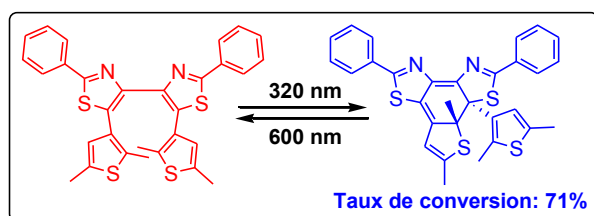
• Tetry-2 :



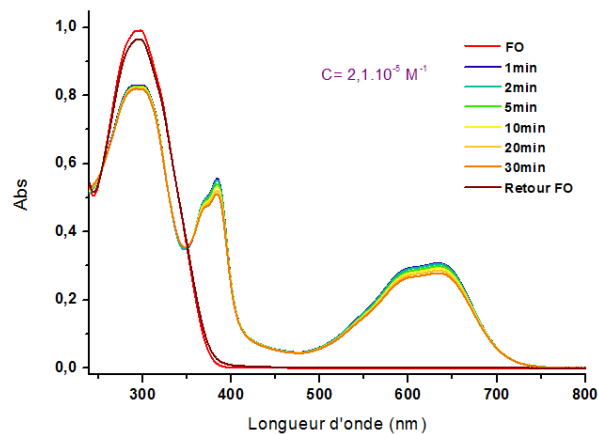
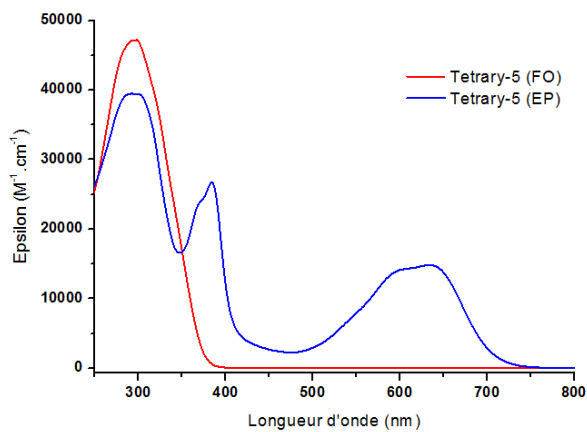
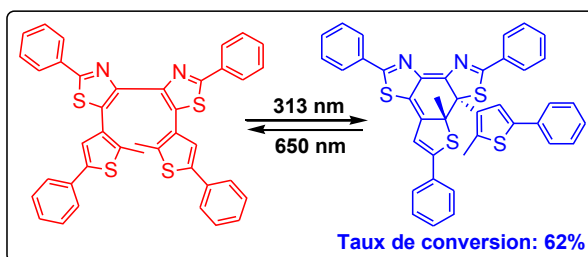
• Tetry-3 :



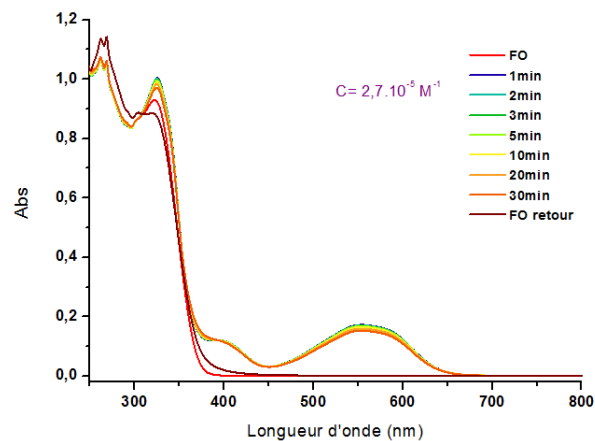
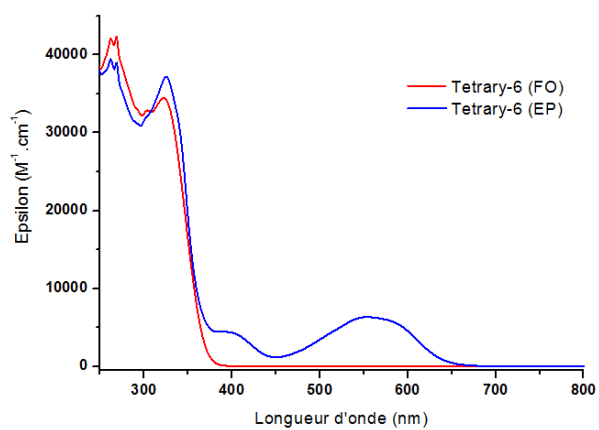
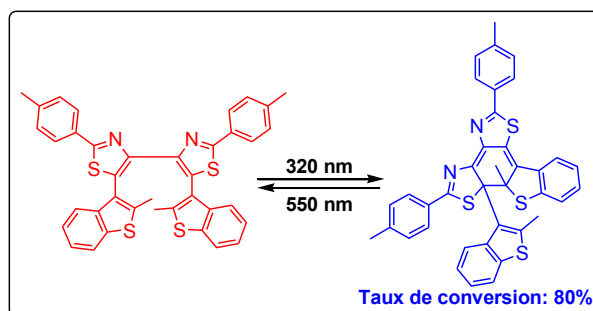
• Tetry-4 :



• Tetry-5:

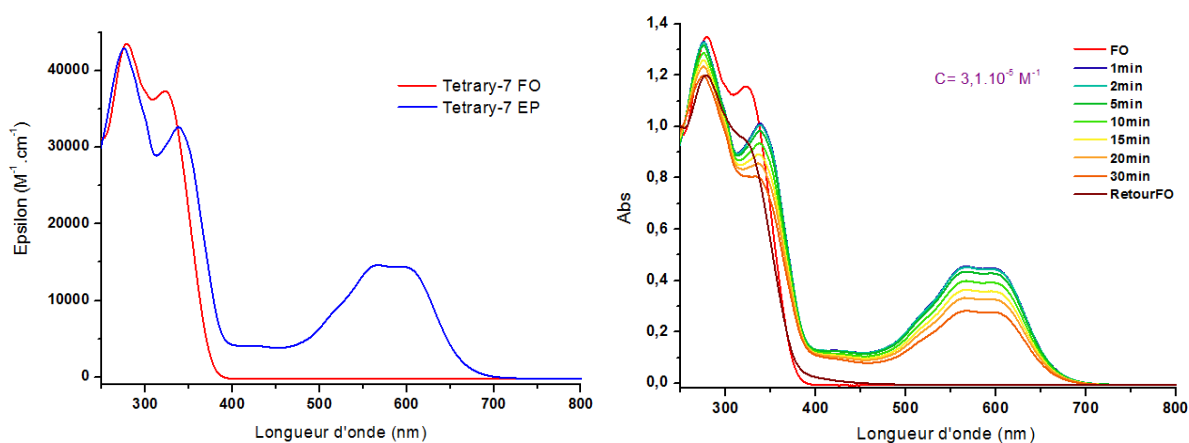
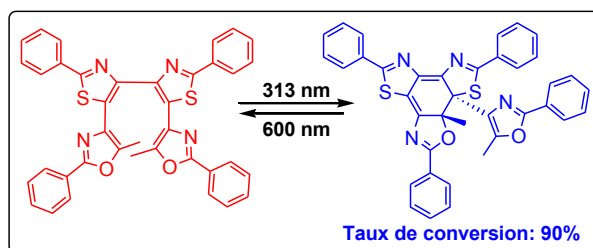


• Tetry-6:

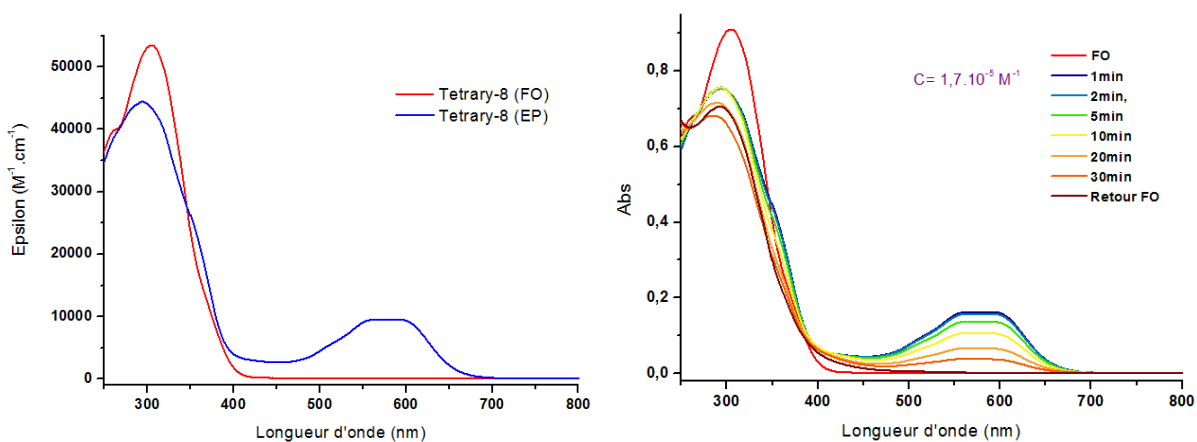
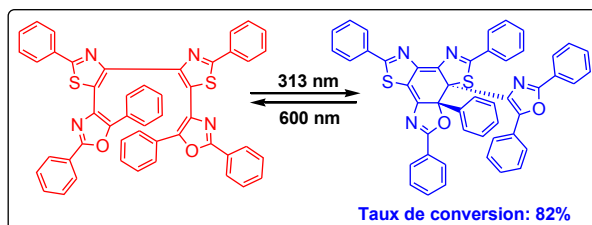




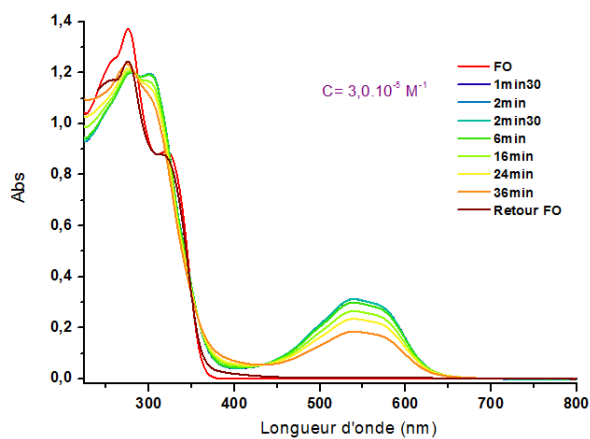
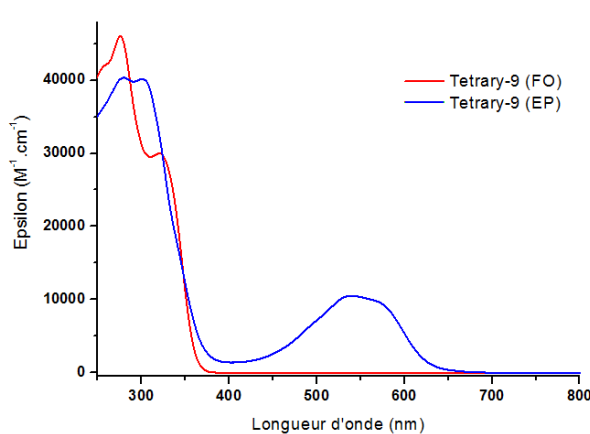
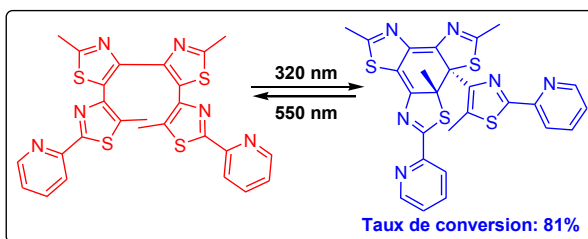
• Tetary-7 :



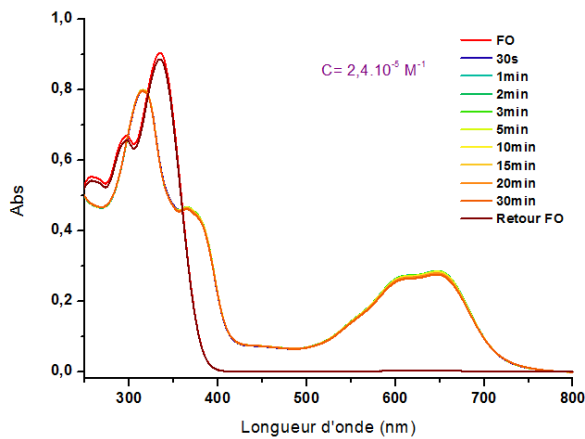
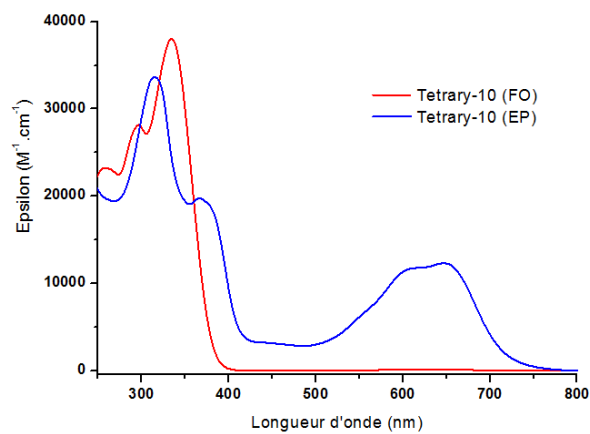
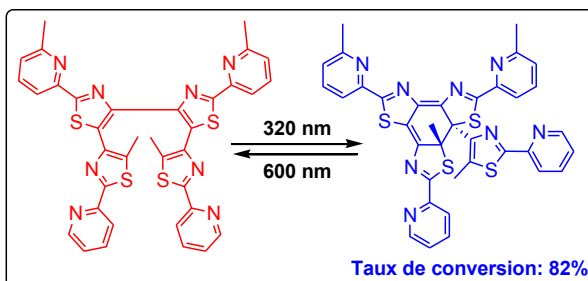
• Tetary-8 :



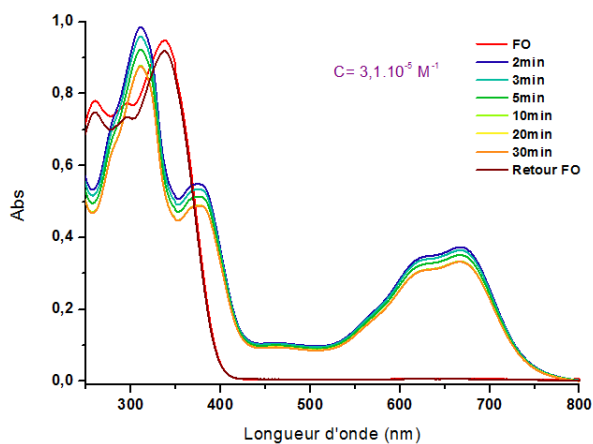
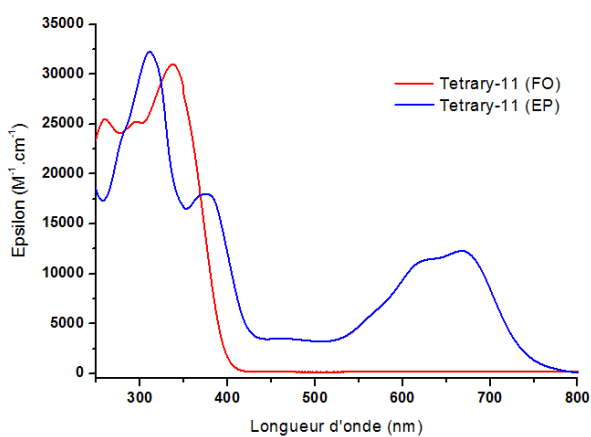
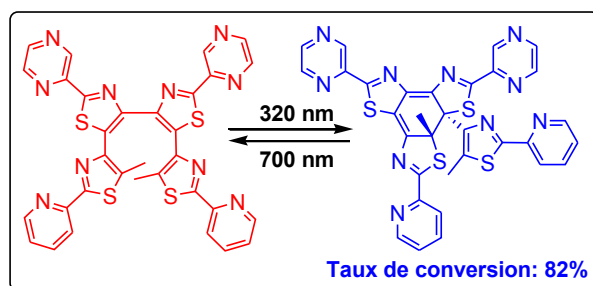
• Tetry-9:



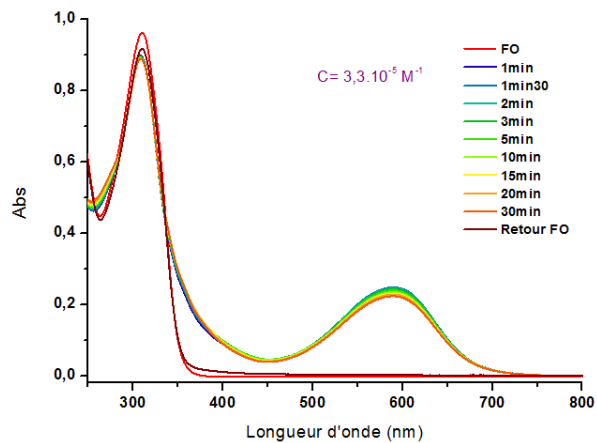
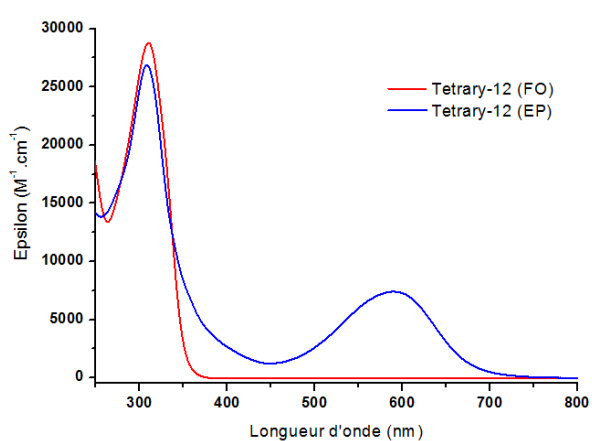
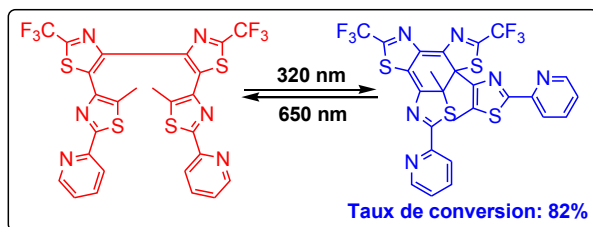
• Tetry-10:



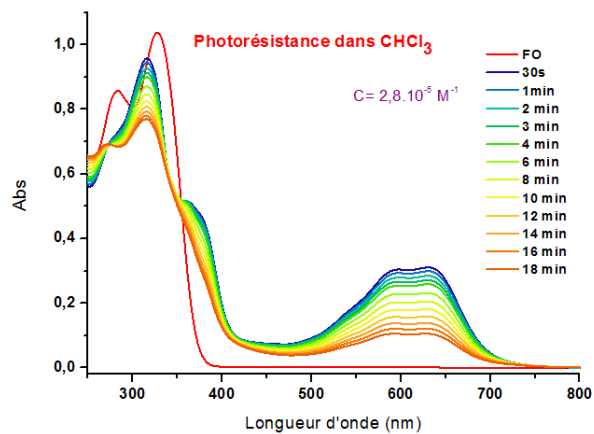
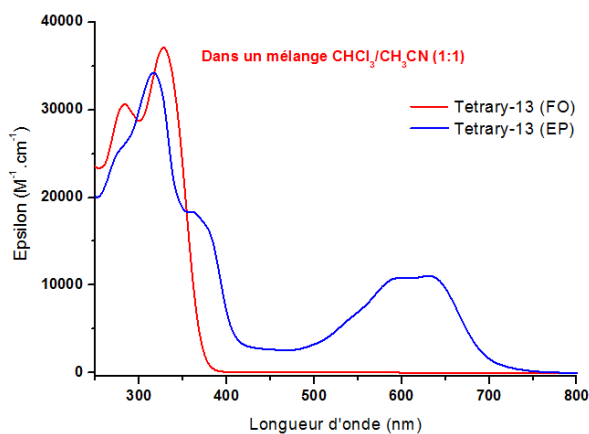
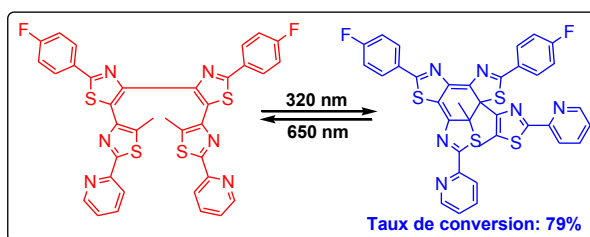
• Tetry-11 :



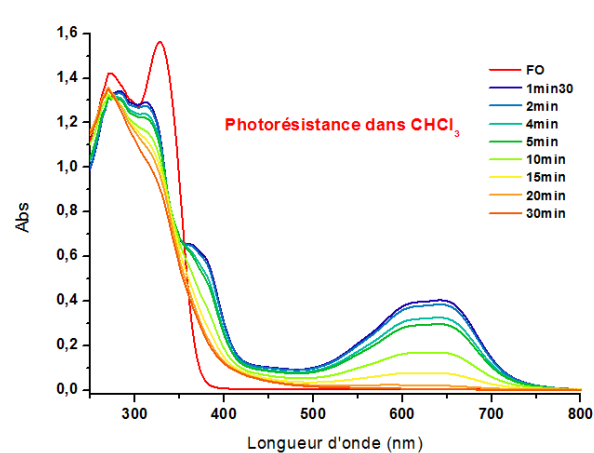
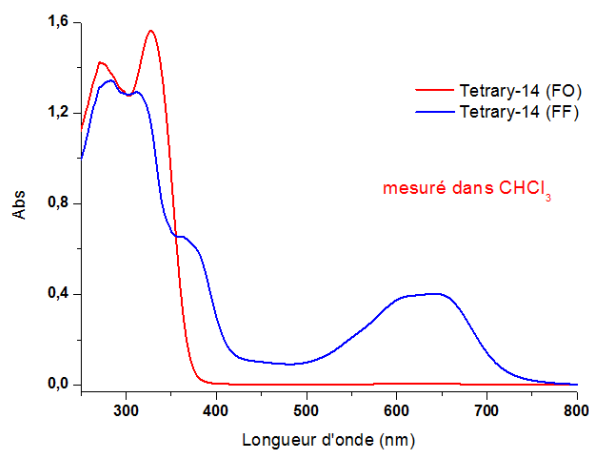
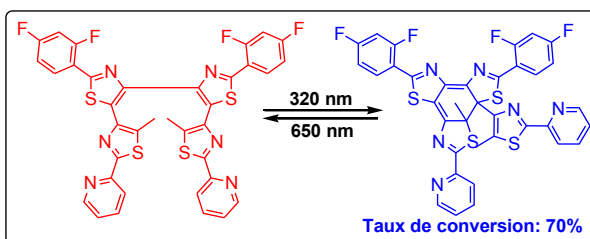
• Tetry-12 :



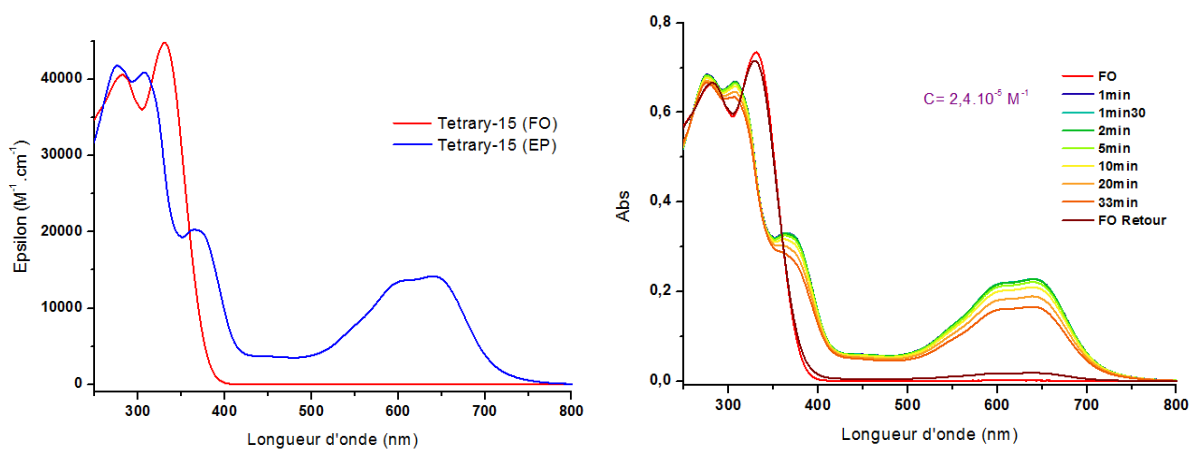
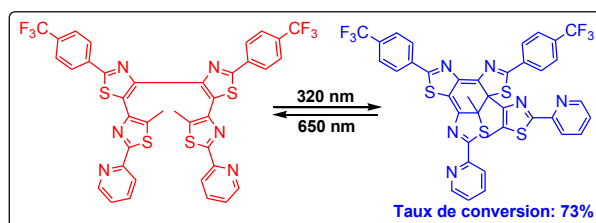
• Tetrary-13:



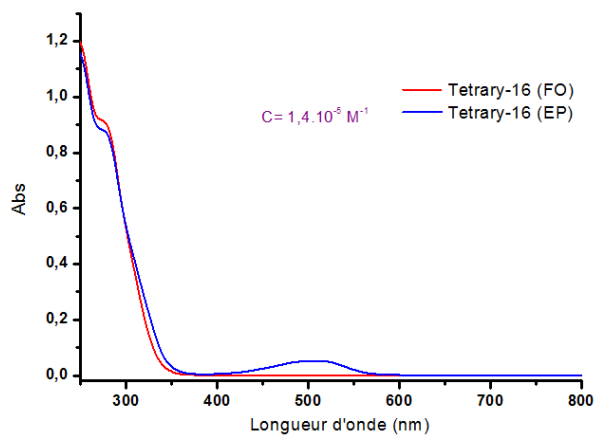
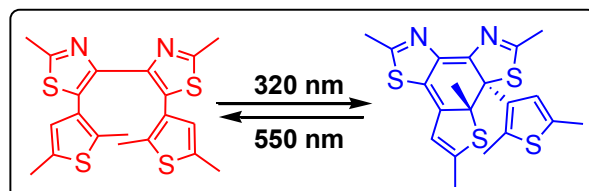
• Tetrary-14:



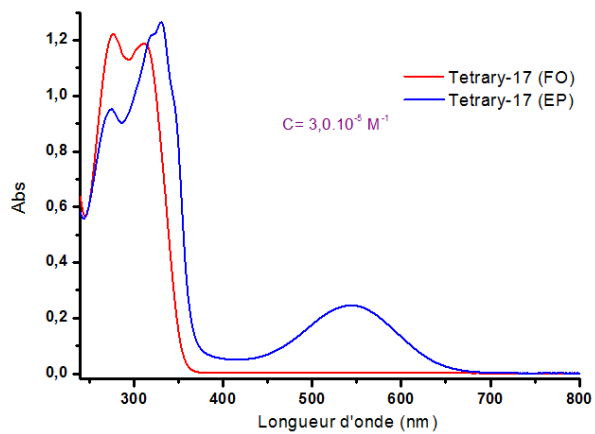
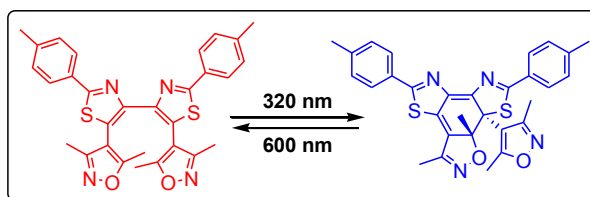
- Tetry-15 :



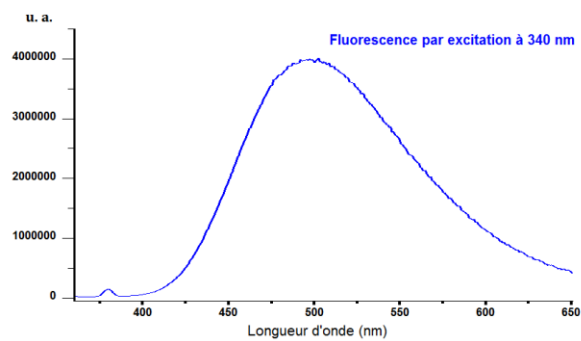
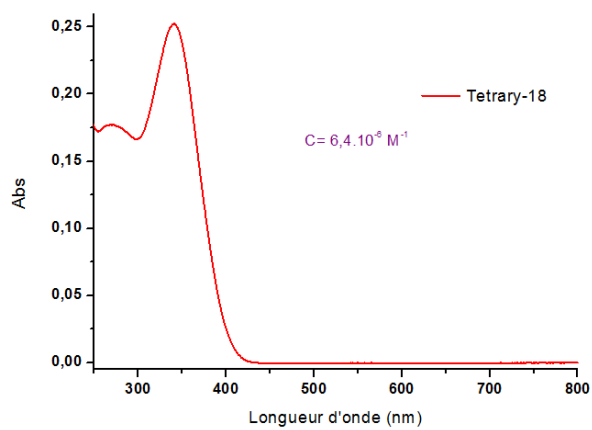
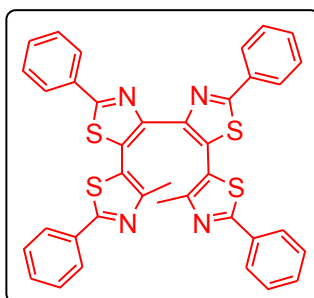
- Tetry-16 :



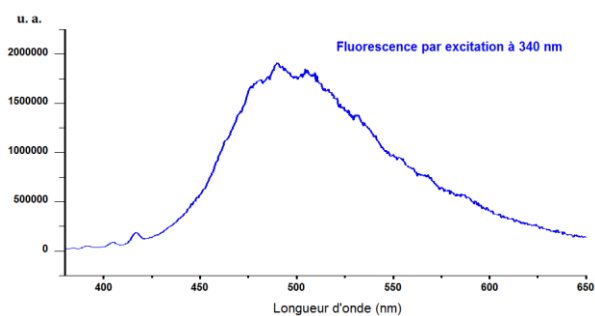
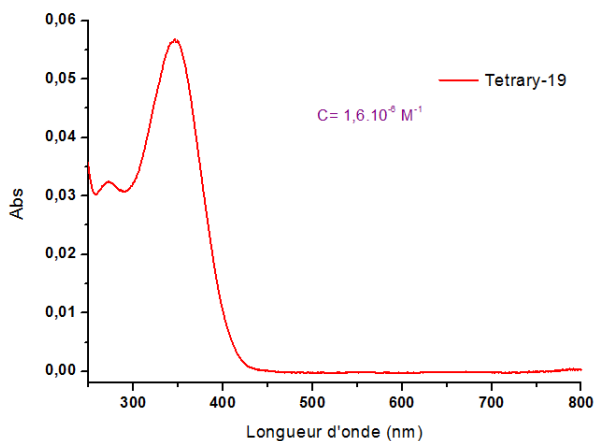
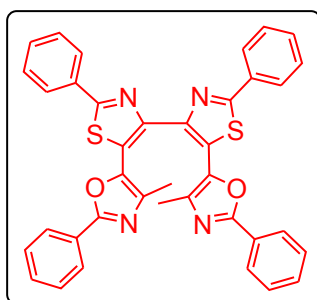
- Tetry-17:



- Tetry-18:

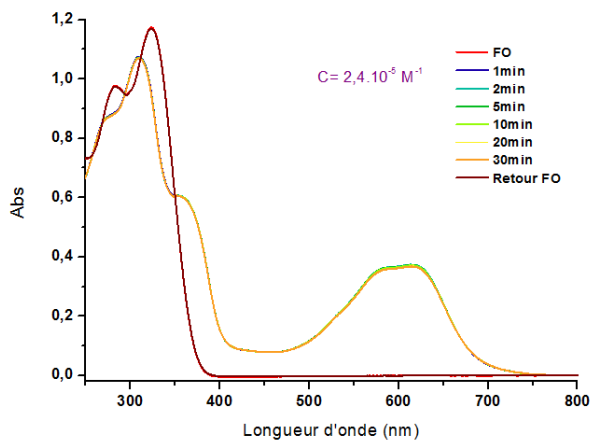
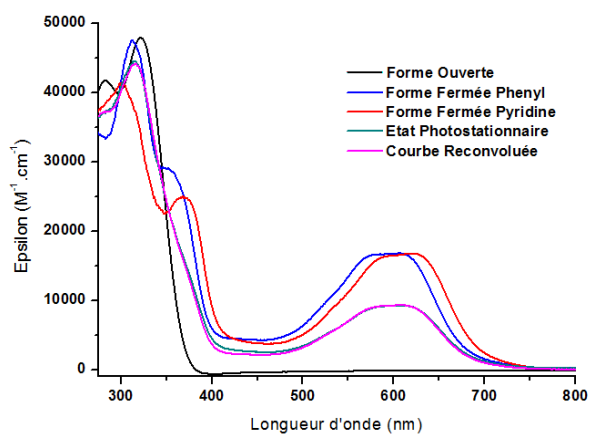
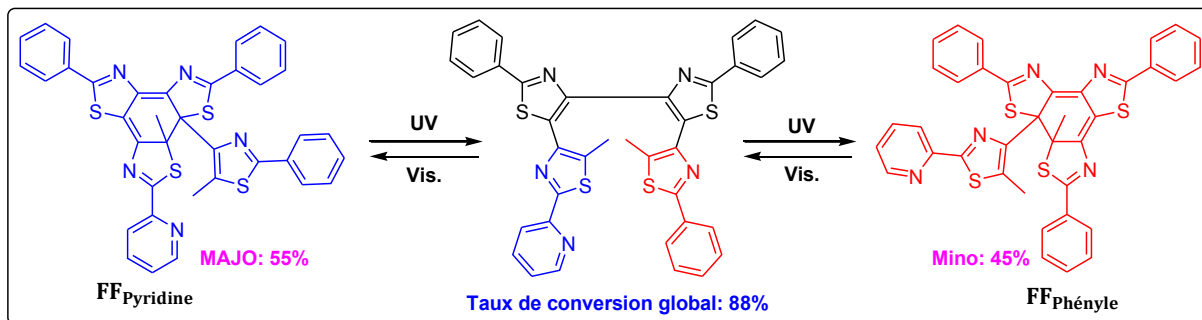


• Tetry-19 :

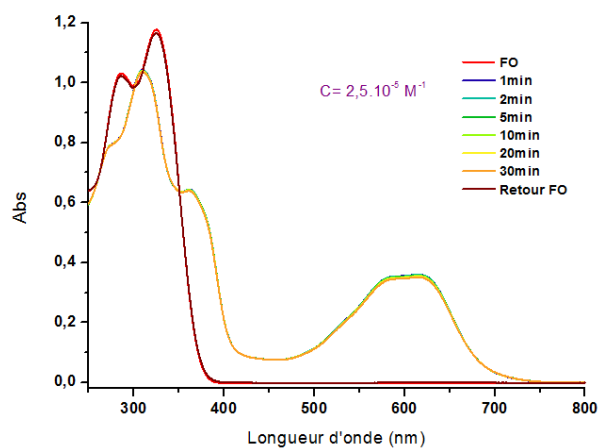
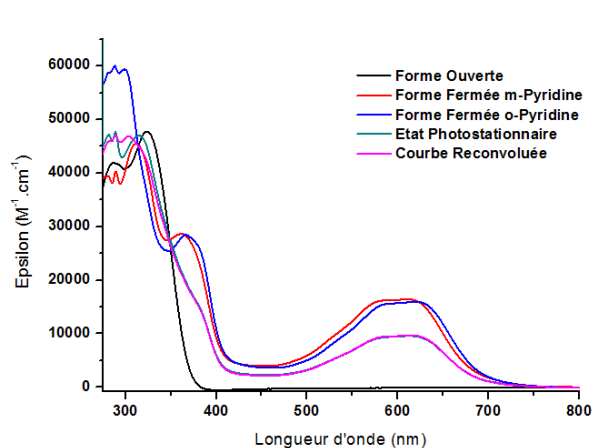
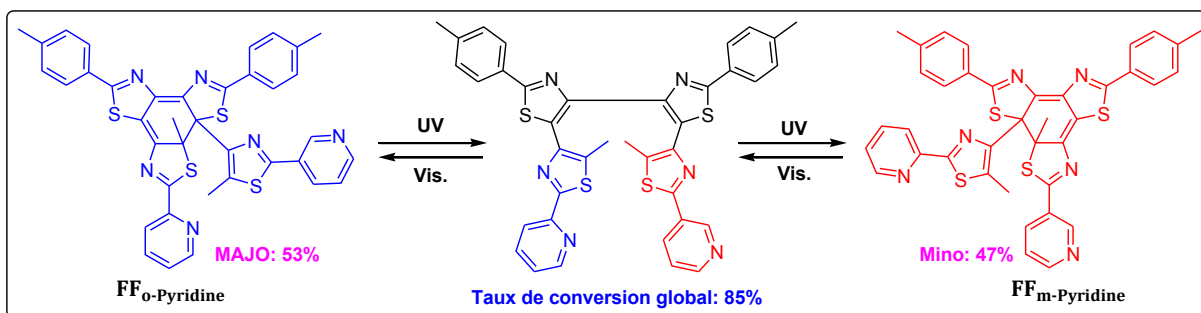


➤ Chapitre III

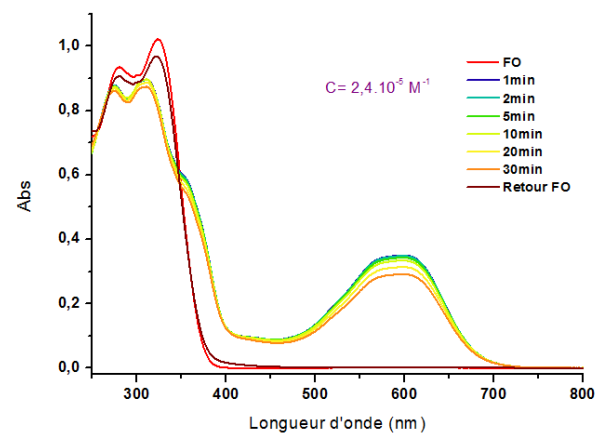
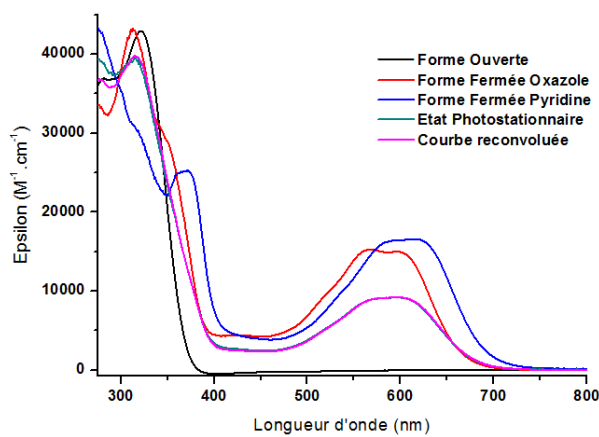
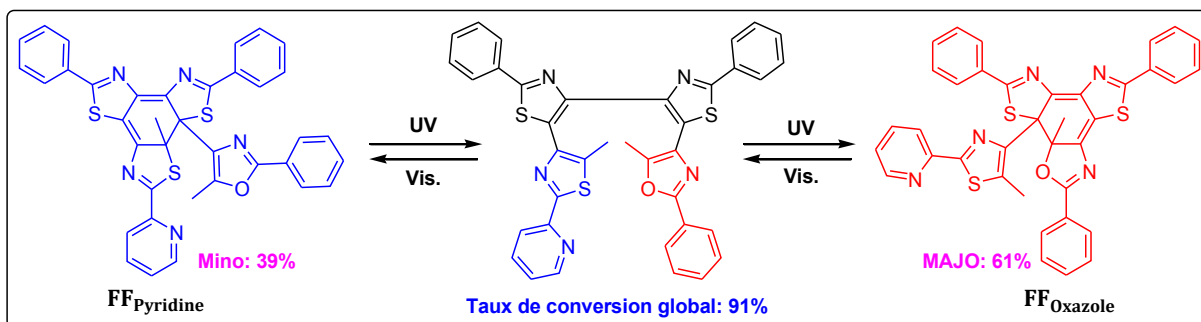
• Tetry-A :



• Tetary-B:

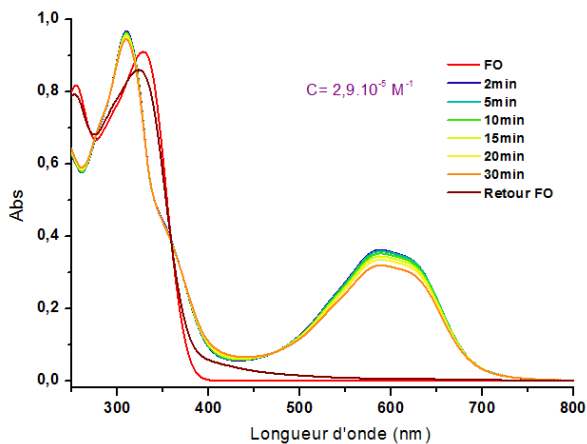
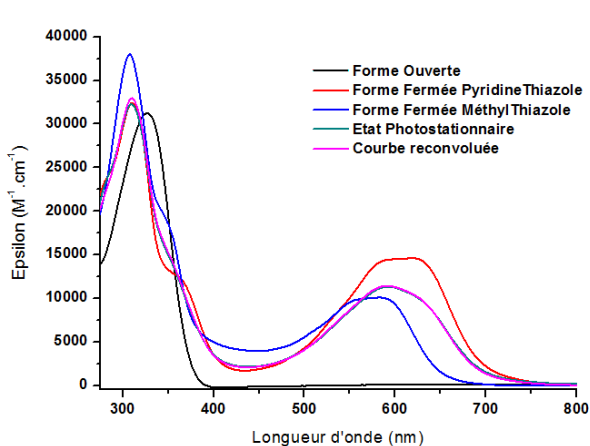
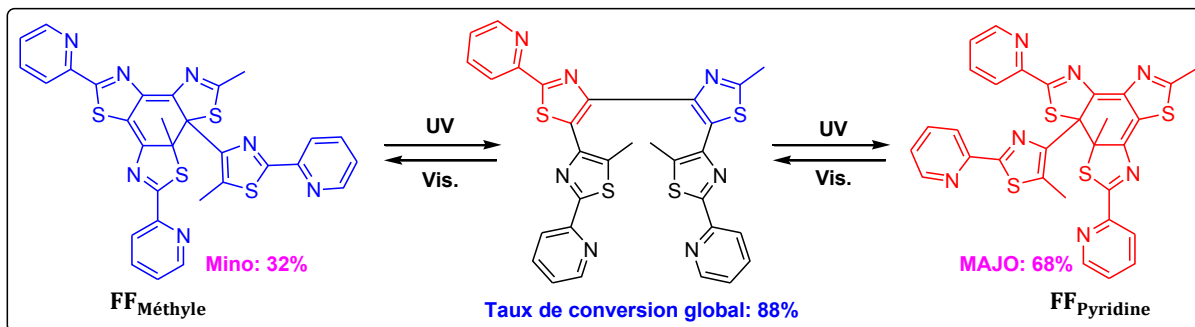


• Tetary-C:



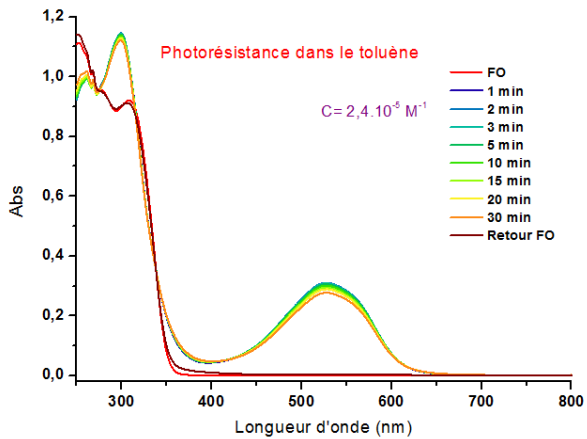
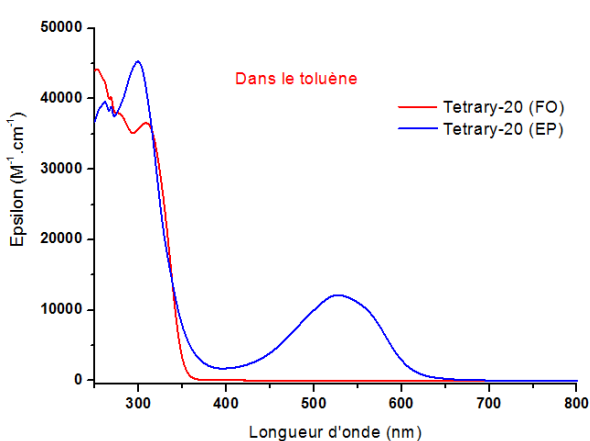
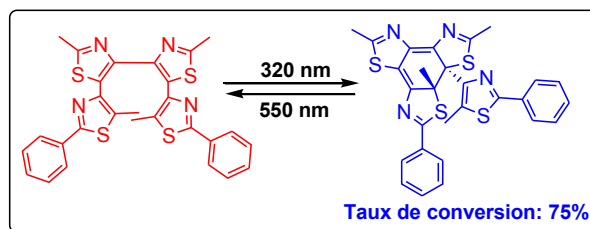


• Tetary-D:

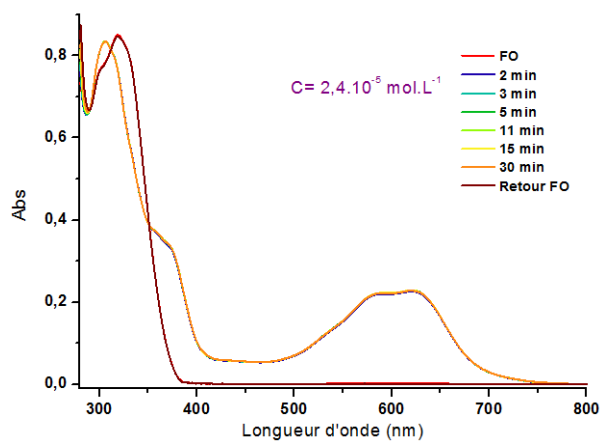
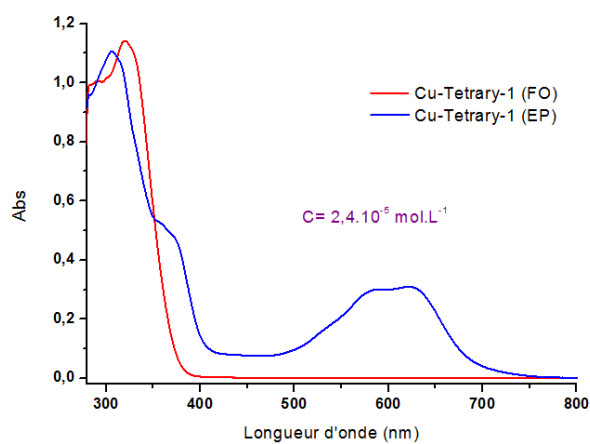
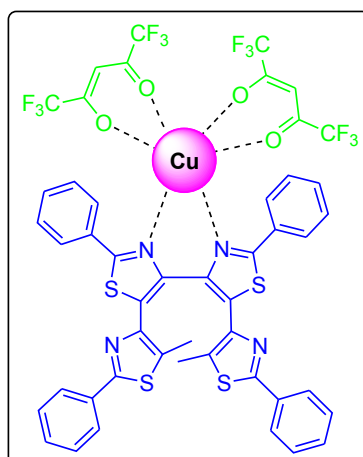


➤ Chapitre IV

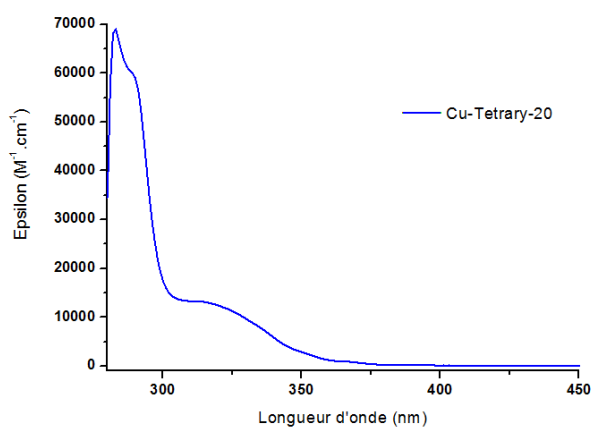
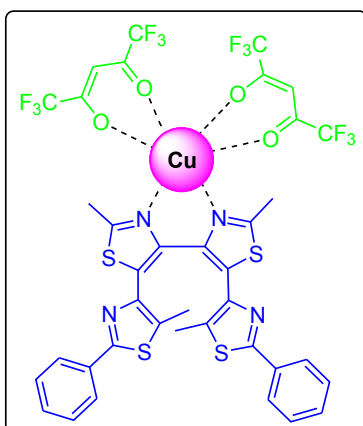
• Tetary-20:



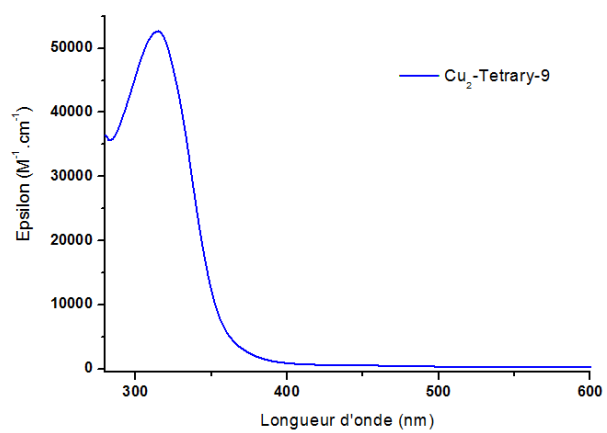
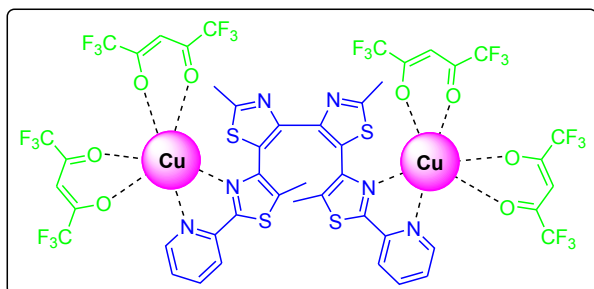
• Cu-Tetry-1 :



• Cu-Tetry-20 :



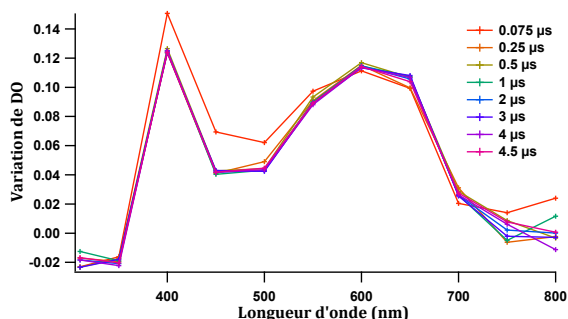
- *Cu<sub>2</sub>-Tetry-9*:



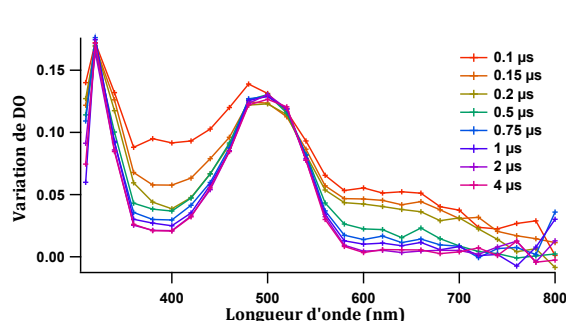
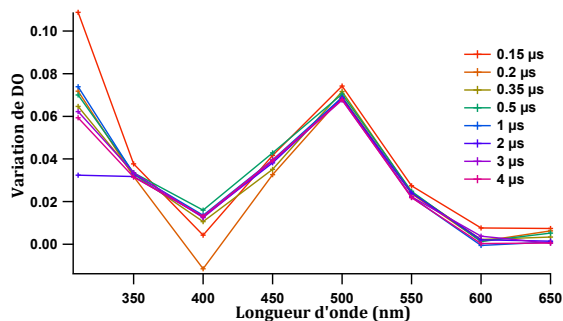
## –Spectroscopie d’Absorption Transitoire Nanoseconde –

Dans cette Partie, sont présentés les spectres d’absorption transitoire nanoseconde enregistrés à l’air (gauche) et sous azote (droite) de **Tetry-5** (uniquement sous azote), **Tetry-16** et **Tetry-17** ne figurant pas dans le corps de texte. L’excitation par impulsion laser nanoseconde est effectuée à 330 nm dans les conditions décrites lors de la présentation du matériel de mesure.

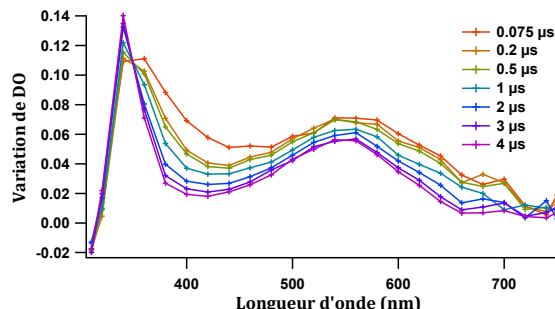
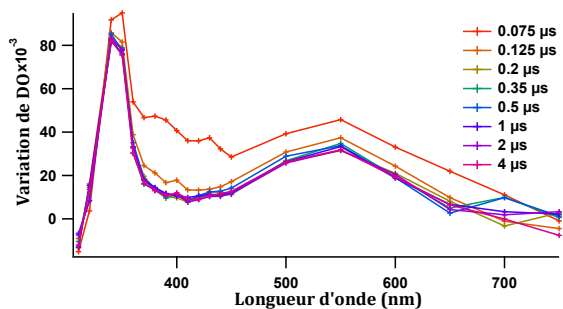
- Tetry-5 :



- Tetry-16 :



- Tetry-17 :



## **– Données cristallographiques –**

Dans cette partie figurent les principales données cristallographiques des structures présentées.

Liste des structures :

1. **Terary-1**
2. **Tetary-1**
3. **Tetary-2**
4. **Tetary-18**
5. **Tetary-A**
6. **Tetary-B**
7. **Tetary-C**
8. **Cu-Tetary-1**
9. **Cu-Tetary-20**
10. **Cu<sub>2</sub>-Tetary-9**

### 1. Données cristallographiques de Terary-1

Formule empirique	$C_{28}H_{20}N_3S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	508,7	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Z	8
Groupe d'espace	C 2/c	Nombre de réflexions collectées	44787
a / Å	20,0341(5)	Nombre de réflexions indépendantes	11411
b / Å	7,5967(2)	R(int)	0,0451
c / Å	32,4852(8)	Réflexions observées	8025
$\alpha$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0475
$\beta$ / °	96,2130(10)	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1108
$\gamma$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0809
Volume / Å <sup>3</sup>	4915,0(2)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1229

### 2. Données cristallographiques de Tetry-1

Formule empirique	$C_{38}H_{26}N_4S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	666,9	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Z	4
Groupe d'espace	P 21/n	Nombre de réflexions collectées	57823
a / Å	11,9309(6)	Nombre de réflexions indépendantes	15517
b / Å	13,5973(7)	R(int)	0,0319
c / Å	19,9102(9)	Réflexions observées	11572
$\alpha$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0406
$\beta$ / °	95,9330(10)	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1001
$\gamma$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0638
Volume / Å <sup>3</sup>	3212,7(3)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1114

### 3. Données cristallographiques de Tetry-2

Formule empirique	$C_{36}H_{24}N_6S_4$	T / K	273(2)
Masse molaire	668,9	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Z	4
Groupe d'espace	C 2/c	Nombre de réflexions collectées	29991
a/ Å	19,3210(17)	Nombre de réflexions indépendantes	8474
b/ Å	9,8395(8)	R(int)	0,0284
c/ Å	17,5549(16)	Réflexions observées	4597
$\alpha$ /°	90,00	R <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0592
$\beta$ /°	107,090(2)	WR <sub>2</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	0,1428
$\gamma$ /°	90,00	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,1178
Volume/ Å <sup>3</sup>	3190,0(5)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1883

### 4. Données cristallographiques de Tetry-18

Formule empirique	$C_{38}H_{26}N_4S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	666,9	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Z	2
Groupe d'espace	P 1	Nombre de réflexions collectées	26655
a/ Å	11,6001(12)	Nombre de réflexions indépendantes	17091
b/ Å	11,8069(13)	R(int)	0,0380
c/ Å	14,050(3)	Réflexions observées	12963
$\alpha$ /°	99,059(4)	R <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	0,0465
$\beta$ /°	102,128(4)	WR <sub>2</sub> [I>2 $\sigma$ (I)]	0,1090
$\gamma$ /°	118,173(3)	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0731
Volume/ Å <sup>3</sup>	1583,2(4)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1235

### 5. Données cristallographiques de Tetry-A

Formule empirique	$C_{37}H_{25}N_5S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	667,9	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Monoclinique	Z	4
Groupe d'espace	C c	Nombre de réflexions collectées	30202
a / Å	19,3038(11)	Nombre de réflexions indépendantes	9061
b / Å	9,8292(5)	R(int)	0,0436
c / Å	17,2807(10)	Réflexions observées	5313
$\alpha$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0506
$\beta$ / °	107,2220(10)	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1211
$\gamma$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,1055
Volume / Å <sup>3</sup>	3131,8(3)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1478

### 6. Données cristallographiques de Tetry-B

Formule empirique	$C_{38}H_{28}N_6S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	696,9	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Z	2
Groupe d'espace	P -1	Nombre de réflexions collectées	31139
a / Å	10,2570(6)	Nombre de réflexions indépendantes	14813
b / Å	12,9328(8)	R(int)	0,0217
c / Å	13,7962(9)	Réflexions observées	11666
$\alpha$ / °	83,195(2)	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0421
$\beta$ / °	74,8130(10)	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1100
$\gamma$ / °	69,679(2)	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0579
Volume / Å <sup>3</sup>	1655,49(18)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1185



### 7. Données cristallographiques de Tetry-C

Formule empirique	$C_{37}H_{25}N_5OS_3$	T / K	100(1)
Masse molaire	651,8	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Z	2
Groupe d'espace	P -1	Nombre de réflexions collectées	25096
a/ Å	9,7383(15)	Nombre de réflexions indépendantes	10546
b/ Å	11,8198(17)	R(int)	0,0690
c/ Å	15,4915(19)	Réflexions observées	5644
$\alpha$ /°	93,571(3)	R <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,0783
$\beta$ /°	106,219(3)	WR <sub>2</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0,2025
$\gamma$ /°	112,544(4)	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,1596
Volume/ Å <sup>3</sup>	1552,2(4)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,2448

### 8. Données cristallographiques de Cu-Tetry-1

Formule empirique	$C_{37}H_{25}N_5OS_3$	T / K	100(1)
Masse molaire	651,8	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Triclinique	Z	
Groupe d'espace	P -1	Nombre de réflexions collectées	
a/ Å	11,166(5)	Nombre de réflexions indépendantes	
b/ Å	14,873(5)	R(int)	
c/ Å	17,582(5)	Réflexions observées	
$\alpha$ /°	78,240(5)	R <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
$\beta$ /°	84,998(5)	WR <sub>2</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	
$\gamma$ /°	80,022(5)	R <sub>1</sub> [toutes les données]	
Volume/ Å <sup>3</sup>	2822,27	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	

### 9. Données cristallographiques de Cu-Tetry-20

Formule empirique	$C_{38}H_{24}CuF_{12}N_4O_4S_4$	T / K	100(1)
Masse molaire	1020,4	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71073
Système cristallin	Orthorhombique	Z	4
Groupe d'espace	<i>P c c a</i>	Nombre de réflexions collectées	50870
a / Å	14,0013(19)	Nombre de réflexions indépendantes	4198
b / Å	18,880(2)	R(int)	0,0832
c / Å	15,376(2)	Réflexions observées	3302
$\alpha$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0403
$\beta$ / °	90,00	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0894
$\gamma$ / °	90,00	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0594
Volume / Å <sup>3</sup>	4064,5(9)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1004

### 10. Données cristallographiques de Cu<sub>2</sub>-Tetry-9

Formule empirique	$C_{46}H_{24}Cu_2F_{24}N_6O_8S_4$	T / K	250(1)
Masse molaire	1500,1	Longueur d'onde (Mo-K $\alpha$ ) / Å	0,71069
Système cristallin	Triclinique	Z	1
Groupe d'espace	<i>P -1</i>	Nombre de réflexions collectées	22079
a / Å	9,883(5)	Nombre de réflexions indépendantes	8198
b / Å	12,312(5)	R(int)	0,0355
c / Å	12,418(5)	Réflexions observées	5360
$\alpha$ / °	94,544(5)	R <sub>1</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,0604
$\beta$ / °	90,858(5)	WR <sub>2</sub> [I > 2 $\sigma$ (I)]	0,1663
$\gamma$ / °	106,508(5)	R <sub>1</sub> [toutes les données]	0,0985
Volume / Å <sup>3</sup>	1422,0(11)	WR <sub>2</sub> [toutes les données]	0,1940

## – Références bibliographiques –

- [1] *Physical Methods in Chemistry*, Drago R. S., **1977**, W. B. Saunders Company.
- [2] Zhou Z., Sun W., Yang J., Tang J., Shen Z., *Polymer*, **2005**, *46*, 9495-9500.
- [3] Rudnichenko A.V., Timoshenko V. M., Shermolovich Y. G., *J. Fluor. Chem.*, **2004**, 439-444.
- [4] Giraud M., Léaustic A., Charlot M.-F., Yu P., Césarino M., Philouze C., Pansu R., Nakatani K., Ishow E., *New J. Chem.*, **2005**, *29*, 439-446.
- [5] Turner G. L., Morris J. A., Greaney M. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7996-8000.
- [6] Schnürch M., Khan A. F., Mihovilovic M. D., Stanetty P., *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 3228-3236.
- [7] Nakashima T., Atsumi K., Kawai S., Nakagawa T., Hasegawa Y., Kawai T., *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 3212-3218.
- [8] Kawai S., Nakashima T., Kutsunugi Y., Nakagawa H., Nakano H., Kawai T., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 3606-3611.
- [9] Vedejs E., Monahan S. D., *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 4763-4769.
- [10] (a) Gilat S. L., Kawai S. H., Lehn J.-M., *Chem. Eur. J.*, **1995**, *1*, 275-284 ; (b) Pu S., Yan L., Wen Z., Liu G., Shen L., *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, *196*, 84-93.
- [11] Choi H., Song K. H., Song K., Shin D.-S., Kang S. O., Ko J., *Tetrahedron*, **2006**, *62*, 9059-9065.
- [12] Kuehni J., Vincent A., Belser P., *Synthesis*, **2006**, 1946-1948.
- [13] Gilchrist T. L., Pearson D. P. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1976**, 989-993.
- [14] Uchida K., Ishikawa T., Takeshita M., Irie M., *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 6627-6638.
- [15] Irie M., Takami S., *J. Phys. Org. Chem.*, **2007**, *20*, 894-899.
- [16] Rice C. R., Baylies C. J., Clayton H. J., Jeffery J. C., Paul R. L., Ward M. D., *Inorg. Chem. Acta*, **2003**, 207-216.