

# THESE

Présentée par

**Frédéric LINCKER**

Pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**

**Domaine : Chimie Organique Moléculaire et Supramoléculaire,  
Photophysique et physico-chimie des matériaux moléculaires et macromoléculaires.**



## INGENIERIE MOLECULAIRE DE NOUVEAUX SYSTEMES CONJUGUES POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE

ABSORPTION MULTIPHOTONIQUE ET POLYMORPHISME THERMOTROPE

Soutenue le 1<sup>er</sup> décembre 2005 devant la commission d'examen :

Dr. Chantal ANDRAUD	Rapporteur externe
Pr. Robert DESCHENAUX	Rapporteur externe
Pr. Mir Wais HOSSEINI	Rapporteur interne
Dr. Patrick MASSON	Directeur de thèse
Pr. Jean-François NICOUD	Directeur de thèse
Dr. Bertrand DONNIO	Membre invité



## **Remerciements...**

*Cette thèse a été réalisée au sein du Groupe des Matériaux Organiques de L'institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, dirigés respectivement par MM. Daniel GUILLON et Marc DRILLON. Je les remercie de m'avoir accueilli dans leur laboratoire, me permettant de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions matérielles et humaines.*

*Je remercie vivement Mme Chantal ANDRAUD et MM. Robert DESCHENAUX et Mir Wais HOSSEINI pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont manifesté.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Jean-François NICOUUD et Patrick MASSON qui ont dirigé ces recherches. Leur présence et leur disponibilité associées à leurs grandes compétences dans leurs domaines de prédilection respectifs m'ont beaucoup apporté. Leur patience et la confiance qu'ils m'ont accordé ont contribué de façon inestimable à la réalisation de ce travail. Merci pour votre disponibilité, pour m'avoir fait partager vos connaissances et de m'avoir permis d'acquérir une démarche scientifique critique et autonome.*

*L'étude de matériaux requière une interaction permanente entre diverses disciplines, conduisant ainsi à des collaborations fructueuses.*

*Je tiens à remercier M. Patrice BALDECK et Mme Chantal ANDRAUD pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif, pour m'avoir consacré de leur temps et surtout pour m'avoir communiqué leur enthousiasme.*

*Je tiens à remercier Benoît HEINRICH, Bertrand DONNIO et Daniel GUILLON pour m'avoir introduit dans le monde passionnant des cristaux liquides. Vous savez que je vous serai toujours redevable pour tous ce que vous m'avez apporté (merci pour votre confiance, soutien et réconfort).*

*Je mesure la chance d'avoir préparé ma thèse dans un environnement scientifique et humain exceptionnels. J'ai eu la chance de passer quatre années avec des amis et collègues de travail merveilleux. J'embrasse en particulier Alfonso, Andres, Ali, Aline, Annabelle, Céline, Cristian, David, Fafa, Firmin, Hind, Iza, Jean-Baptiste, Jeff, Jérôme, Manuel, François, Mircea, Pascal, Rachid, Saïwan, Sylvestre, William, Yoyo ... et Agnès, Benoît, Bertrand, Cyril, Daniel, Delphine, Emilie, Frédéric, Guillaume, Isabelle, Jean-François, Jean-Louis, Jean-Pierre, Kokou Dodzi, Laurence, Laurent, Loïc, Lucas, Nicolas, Pascal, Patrick, Stéphane, Valérie, Virginie, Yves,...*

*Je tiens également à remercier ici les personnes qui m'ont formé à la « paillasse » durant mes stages de maîtrise et DEA. Un grand merci à Mme Laurence MIESCH et MM Philippe GEOFFROY et Michel MIESCH, des personnes aux qualités scientifiques et humaines rares.*

*Pendant ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'enseigner à l'Université Louis Pasteur. Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées au cours de ces enseignements (merci à Alain, Caline, Christine, Jean-Louis, Michel, Nicolas, Odile, Pascal, Sabine, Stéphane, Steve et tous ceux que j'oublie ici) et également toutes les personnes qui m'ont communiqué, cette envie d'enseigner (Merci à MME. Catherine GROSDÉMANGE-BILLARD et Michèle KIRCH et à MM. Alain BURGER, Mir Wais HOSSEINI, John OSBORN et Jean-Marc WEIBEL)*

*Enfin je remercie ma famille mes amis de toujours et mes parents (ils se reconnaîtront tous ici, nul besoin de les citer), je n'aurais pu réaliser ce travail dans de bonnes conditions sans leur soutien, je leur dédie ce travail.*

*MERCI ENCORE A TOUS !!!*

# LISTE DES ABREVIATIONS

## TECHNIQUES

$\varepsilon$	Coefficient d'extinction molaire
$\lambda_{\max}$	Longueur d'onde maximale d'absorption
br	Broad : signal large
Calc.	Calculé
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
DHL	Diffusion Harmonique de Lumière
DO	Densité optique
DSC	Microcalorimétrie différentielle (Differential Scanning Calorimetry)
EFISH	Electric Field Induced Second Harmonic Generation
GPC	Chromatographie par perméation de gel
HPLC	Chromatographie en phase Liquide Haute Performance
IR	Infrarouge
ppm	Parties par million
Pt. de fusion	Point de fusion
Rdt	Rendement
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RT	Température ambiante
RX	Rayons X
$\delta$	Déplacement chimique
s, d, dd, t, q, m	Singulet, doublet, doublet dédoublé, triplet, quadruplet, multiplet/massif
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
U. A.	Unités arbitraires
UV	Ultraviolet

## COMPOSES CHIMIQUES

APTS	Acide p-toluène sulfonique
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
LDA	Lithium diisopropylamide
LAH	Hydrure d'aluminium et de lithim (tetrahydroaluminate de lithium)
TBAF	Flurorure de tetrabutylammonium
TFA	Acide trifluoroacétique
THF	Tetrahydrofuranne
ToP	Tri(o-tolyl)phosphine
TMS	Trimethylsilane

## OPTIQUE

ONL	Optique Non-Linéaire
$\chi^{(n)}$	Susceptibilité électrique d'ordre n
$\alpha$	Polarisabilité linéaire
$\beta$	Hyperpolarisabilité d'ordre un
$\gamma$	Hyperpolarisabilité d'ordre deux
$\beta_{ijk}$	Composante cartésienne du tenseur d'hyperpolarisabilité $\beta$

# TABLES DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I CONCEPTION ET SYNTHESE MODULAIRE</b>	<b>13</b>
I- 1 Structures des chromophores	15
I- 1.1 Groupes terminaux électrodonneurs	16
I- 1.2 Jonctions centrales conjuguées	17
I- 1.3 Cœurs aromatiques	18
I- 2 Approche synthétique modulaire orthogonale et matricielle	20
I- 2.1 Synthèse modulaire convergente	20
I- 2.2 Synthèse modulaire combinatoire	21
I- 3 Ingénierie moléculaire des motifs stilbène, tolane et biphénylène	22
I- 3.1 Le motif stilbène	22
I- 3.2 Le motif tolane	30
I- 3.3 Le motif biphénylène	32
I- 3.4 Conclusions	35
I- 4 Synthèses des briques élémentaires externes	35
I- 4.1 Briques élémentaires de type phénylène	35
I- 4.2 Briques élémentaires de type stilbéne	40
I- 4.3 Briques élémentaires de type biphénylène	43
I- 4.4 Briques élémentaires aminostyrènes	52
I- 4.5 Brique élémentaire silylstyrène fonctionnalisée	54
I- 4.6 Conclusions	55
I- 5 Synthèses des cœurs	58
I- 5.1 Synthèse du diiodo-p-terphényle B1	59
I- 5.2 Synthèse de l'hexabromotriphénylène B2	59
I- 5.3 Synthèse du tetraiodospirobifluorène B6	60
I- 5.4 Synthèse des isomères B7-9 du dibromo-[2,2]-paracyclophanes	63
I- 5.5 Conclusions	65
I- 6 Synthèses des chromophores	66
I- 6.1 Synthèse convergente	66
I- 6.2 Synthèse combinatoire	69
I- 6.3 Conclusions	71
I- 7 Conclusions	71
<b>CHAPITRE II CARACTERISATION PHOTOPHYSIQUE NON LINEAIRE, INGENIERIE MOLECULAIRE</b>	<b>74</b>
II- 1 Principes de base d'optique non-linéaire	76
II- 1.1 Polarisation macroscopique	76
II- 1.2 Polarisabilité moléculaire	77

II- 2	Materiaux organiques pour l'optique non-linéaire	78
II- 2.1	Avantages des matériaux organiques pour l'optique non-linéaire	78
II- 2.2	Architecture moléculaire des chromophores	79
II- 3	Effets et applications de l'absorption à deux photons	83
II- 3.1	Limitation optique dans le visible	84
II- 3.2	Microfabrication 3D	85
II- 3.3	Thérapie photodynamique	86
II- 3.4	Stockage optique	87
II- 3.5	Imagerie de milieux biologiques par fluorescence biphotonique	88
II- 4	Méthodes de caractérisations des propriétés photophysiques non-linéaires	89
II- 4.1	Caractérisations expérimentales, spectres d'absorption et d'émission linéaires	89
II- 4.1	Caractérisations expérimentales, spectres d'excitation à deux photons	96
II- 4.3	Emission de fluorescence sous excitation à deux photons	96
II- 4.4	Montage expérimental et mode opératoire	97
II- 4.5	Modélisations – simulations de spectres à deux photons et des diagrammes d'énergies correspondants	101
II- 5	Etudes des propriétés d'absorption à deux photons de chromophores symétriques	103
II- 5.1	Influences des groupes terminaux électrodonneurs sur l'A.D.P.	103
II- 5.2	Etudes des propriétés d'absorption à deux photons de chromophores dissymétriques	120
II- 6	Conclusions	126
<b>CHAPITRE III CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE, ETUDE DES PROPRIETES MESOMORPHES</b>		<b>129</b>
III- 1	Les cristaux liquides	131
III- 1.1	Architecture moléculaire des mésogènes	132
III- 1.2	Les différentes mésophases	142
III- 1.3	Méthodes de caractérisation - Identification des mésophases	155
III- 2	Etude des propriétés mésomorphes	163
III- 2.1	Etude des deux séries à cœur terphényle	163
III- 2.2	Etude de séries d'homologues à cœurs biphényle et terphényle	166
III- 2.3	Etude d'une série à motif OligoBiphénylèneVinylène OBV-2	186
III- 2.4	Etude de l'augmentation progressive de l'anisotropie sur un motif à quatre aromatiques	203
III- 3	Conclusions	211
<b>CHAPITRE IV CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE</b>		<b>213</b>
ANNEXE I	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVE	217
ANNEXE II	PUBLICATIONS	309
ANNEXE II	CHARTES	327

# AVANT-PROPOS

---

## INTRODUCTION GENERALE



Constitués d'une alternance de liaisons  $\sigma$  et de liaisons  $\pi$ , les matériaux organiques conjugués moléculaires ou macromoléculaires ont fait l'objet de nombreux efforts de recherche tant du point de vue de leur synthèse que de l'étude de leurs propriétés.

Ces dernières années, la chimie des matériaux organiques conjugués s'est illustrée dans différents domaines touchant aux matériaux à propriétés spécifiques tels que des propriétés optiques, électriques et magnétiques. Nous pouvons citer par exemple la réalisation de matériaux pour l'étude de l'organisation supramoléculaire au sein de mésophases, la réalisation de matériaux pour l'optique non linéaire, de matériaux électroluminescents, de matériaux pour la conversion photovoltaïque. L'élaboration de ces matériaux repose à la fois sur une grande diversité de composés nouveaux (dendrimères, dérivés du fullerène, etc.) et sur une large variété de mises en forme (cristaux massifs, cristaux liquides, films minces de polymères, films de Langmuir-Blodgett, etc). Depuis l'avènement des lasers et les forts champs électriques qui y sont associés, les phénomènes d'optique non-linéaire de nombreux matériaux inorganiques ou organiques ont pu être mis en évidence. L'absorption multiphotonique est une des branches de l'optique non-linéaire susceptible d'engendrer de nombreuses applications dans des domaines variés (médecine, biologie, physique, ...).

Le présent travail de thèse porte sur la conception et la synthèse de molécules comprenant un ou plusieurs systèmes conjugués en interactions et présentant une section efficace d'absorption multiphotonique élevée. Pour cela nous avons mené un travail systématique en utilisant de nombreux systèmes conjugués qui diffèrent par leur taille, leur géométrie et par la nature chimique de leurs groupements terminaux. L'ingénierie et la conception de ces chromophores nous ont conduit à des composés présentant, dans un nombre important de cas, les caractéristiques structurales de molécules potentiellement mésomorphes. Etant immergé au sein d'une équipe pluridisciplinaire, nous avons bien évidemment étudié les propriétés mésomorphes de ces composés potentiellement polyfonctionnels.

Notre travail de thèse se place à la frontière de trois domaines de recherches :

- le premier concerne la conception et la synthèse de matériaux conjugués polyfonctionnels de type «donneurs-donneurs» en utilisant des méthodes modernes et efficaces de la synthèse organique.
- le deuxième touche à la caractérisation photo-physique de ces matériaux et l'étude des effets sur l'absorption à deux photons induit par les modifications structurales des chromophores .
- le troisième, enfin, a trait à la caractérisation physicochimique des cristaux liquides thermotropes obtenus et à l'étude de l'organisation supramoléculaire des mésogènes au sein des mésophases.

Les différents chapitres de ce mémoire présentent tout d'abord quelques notions essentielles nécessaires au développement de notre raisonnement ; les résultats expérimentaux sont ensuite détaillés et commentés. Le premier chapitre porte sur la conception et la synthèse de chromophores « donneur-donneur ». Le deuxième chapitre traite du comportement photophysique non linéaire et de la mise en évidence de contributions structurales à l'efficacité d'absorption à deux photons. Le troisième chapitre est consacré au comportement polymorphique, ainsi qu'à l'étude de l'arrangement supramoléculaire au sein des phases obtenues. Après une conclusion générale, une annexe précise les conditions de synthèse et les techniques expérimentales utilisées.

# CHAPITRE I

---

## CONCEPTION ET SYNTHESE MODULAIRE



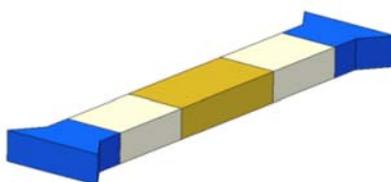
Depuis quelques années on assiste, en ingénierie moléculaire, à un développement considérable des molécules conjuguées tout particulièrement celles constituées par l'alternance de systèmes aromatiques et de liaisons  $C-C$  doubles ou triples. Cet engouement est essentiellement dû aux multiples applications de ces matériaux organiques, dans des domaines variés tels que :

- l'optoélectronique<sup>[1]</sup> (cellules photovoltaïques<sup>[2]</sup>, diodes électroluminescentes<sup>[3]</sup>, voltampérométrie cyclique<sup>[4]</sup>...),
- l'optique non-linéaire<sup>[5]</sup> (limitation optique<sup>[6],[7]</sup>, stockage optique, microfabrication 3D...),
- la matière molle (gels, cristaux liquides<sup>[8]</sup>...),
- la biologie (imagerie de milieux biologiques par fluorescence<sup>[9]</sup>...),
- ou encore la médecine (thérapie photodynamique...).

Ce chapitre est axé sur la modification structurale des différentes parties constituant ce type de composés organiques conjugués et sur la synthèse d'un certain nombre de ces matériaux polyfonctionnels.

## I- 1 Structures des chromophores

Les matériaux organiques conjugués vers lesquels nous nous sommes tournés sont de type « donneur-donneur » et peuvent être schématisés de la façon suivante dans le cas d'un système unidimensionnel (1D) (*Figure 1*) : Nous verrons plus loin que des systèmes plus complexes à deux ou trois dimensions peuvent être construits à partir de systèmes simples 1D.



*Figure 1 : Structure générale d'un chromophore unidimensionnel (1D) de type « donneur-donneur »*

[1] M. Granstrom, *Polym. Adv. Technol.*, 8, 424 (1997).

[2] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15 (2001).

[3] M. P. Aldred, A. J. Eastwood, S. M. Kelly, P. Vlachos, A. E. A. Contoret, S. R. Farrar, B. Mansoor, M. O'Neill, W. C. Tsoi, *Chem. Mater.*, 16, 4928 (2004).

[4] J. D. Tovar, A. Rose, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 7763 (2002).

[5] J. F. Nicoud, R. J. Twieg, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla, J. Zyss Eds, *Academic Press*, 1, 227 (1987).

[6] G.S. He, G.C. Xu, P.N. Prasad, B.A. Reinhardt, J.C. Bhatt, A.G. Dillard, *Opt. Lett.*, 20, 435 (1995).

[7] J.E. Ehrlich, X.L. Wu, I.-Y.S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Röckel, S.R. Marder, J.W. Perry, *Opt. Lett.*, 22, 1843 (1997).

[8] P. J. Colling, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, (1997).

[9] W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, *Science*, 248, 73 (1990).

Ces chromophores peuvent être décomposés en trois fragments :

- des groupes terminaux électrodonneurs (en bleu)
- des jonctions centrales conjuguées (en beige)
- un cœur rigide généralement aromatique (en jaune).



### I- 1.1 Groupes terminaux électrodonneurs

Les chimistes organiciens connaissent bien les groupes dits « donneurs » lorsqu'ils sont fixés sur un système conjugué, et cela grâce aux enseignements tirés de la chimie des aromatiques. La force d'un donneur peut s'interpréter qualitativement par la capacité plus ou moins importante d'un substituant à donner des électrons à un système conjugué. Cette vision a priori simpliste a été quantifiée expérimentalement par Hammett<sup>[10]</sup> par corrélation entre la constante de dissociation d'une série d'acides benzoïques monosubstitués et la constante de vitesse d'hydrolyse des esters éthyliques correspondants. Chaque substituant est alors caractérisé par un coefficient de Hammett  $\sigma$  qui représente l'ensemble des effets de délocalisation électronique d'un composé aromatique tant d'un point de vue inductif que mésomère.  $\sigma$  prend la valeur 0 dans le cas d'un phényle non substitué, une valeur négative pour un substituant donneur d'électrons et une valeur positive pour des substituants accepteurs d'électrons (Figure 2).

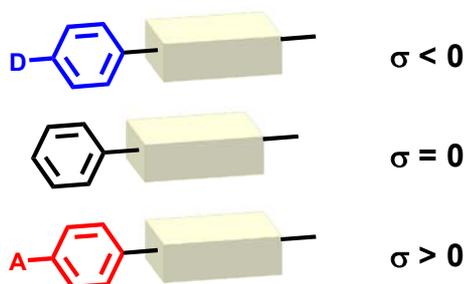


Figure 2 : Coefficient de Hammett  $\sigma$  en fonction du caractère électronique du substituant

[10] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 96 (1937).

Des études complémentaires réalisées par modélisation moléculaire<sup>[11]</sup> ont permis d'obtenir un classement global des substituants selon leur efficacité :

- en tant que donneur **D** :



- en tant qu'accepteur **A** :



Les groupes électrodonneurs peuvent donc être de plusieurs types. Les différents groupes vers lesquels nous nous sommes orientés sont de type alkoxy (par extrapolation des calculs théoriques effectués sur le groupe *OMe*) et amine tertiaire, greffés sur des transmetteurs de type phényle ou biphenyle. Afin de compléter notre étude, nous avons également envisagé l'emploi de polysilane en tant que groupe donneur. Selon certaines études, la liaison  $\sigma$  *Si-Si* est un bon donneur<sup>[12]</sup>, mais d'autres publications décrivent le caractère électronique ambigu de cette liaison dû au phénomène de retro-donation possible vers les orbitales *d* vacantes du silicium.<sup>[13]</sup> Nous nous sommes donc dirigés vers l'étude des cinq groupes donneurs présentés *Figure 3*.

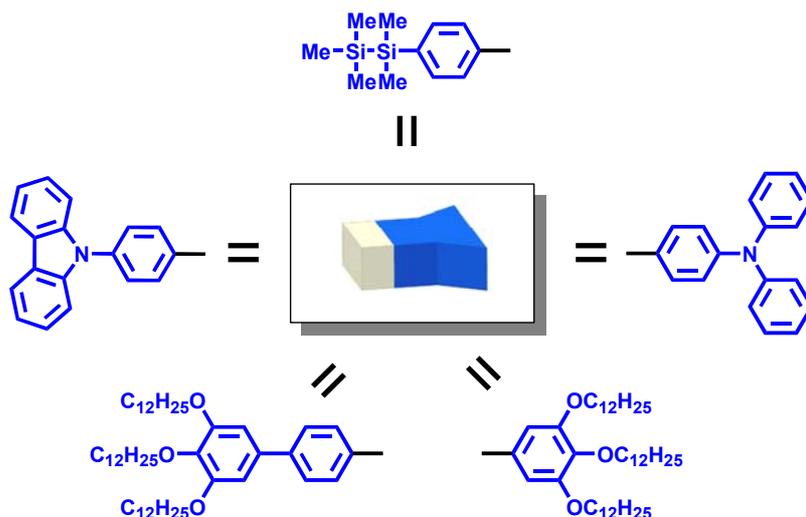


Figure 3 : Groupes électrodonneurs choisis dans le cadre de notre étude

## I- 1.2 Jonctions centrales conjuguées

Afin d'avoir une grande amplitude de transfert de charge, le transmetteur doit conduire la densité électronique sans amortir le flux électronique tout le long de la molécule. La capacité d'un système conjugué à guider le transfert de charge est intimement corrélée à sa géométrie (longueurs et angles des liaisons, angles dièdres...).

[11] Y. Sheng, Y. Jiang, X-C. Wang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *94*, 47 (1998).

[12] K. Naka, T. Uemura, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, *123*, 6209 (2001).

[13] J. C. Giordan, *J. Am. Chem. Soc.*, *105*, 6544 (1983).

D'après la théorie de Hückel, il est bien connu que la délocalisation des électrons  $\pi$  est maximale dans le cas d'un système carboné insaturé plan, c'est-à-dire lorsque le recouvrement des orbitales  $p$  est maximal. La structure idéale est donc un polyène E plan (vinylène), mais la plupart des systèmes qui ne possèdent pas de rupture de conjugaison conviennent parfaitement comme par exemple les motifs de type acétylène, tolane, biphénylène et bien sûr stilbène (Figure 4).

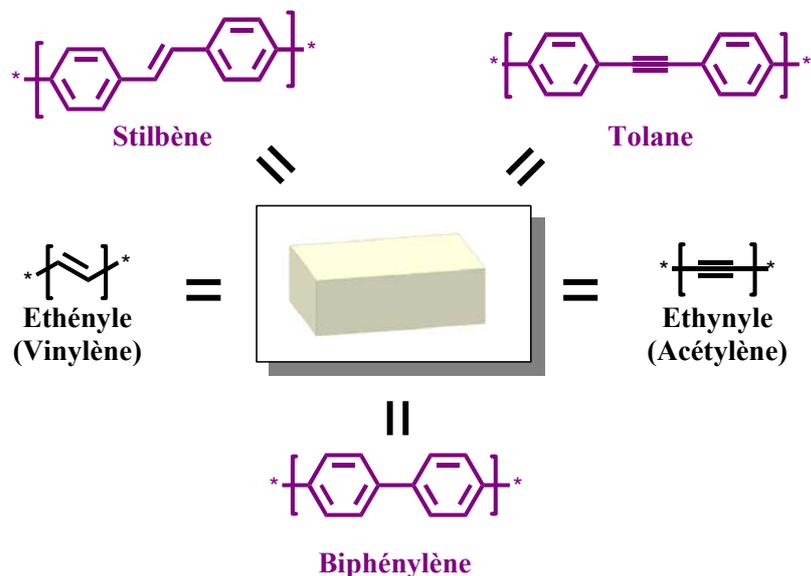


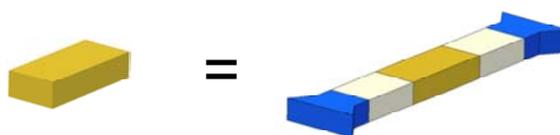
Figure 4 : Différentes jonctions conjuguées possibles, en violet sont représentées celles choisies dans le cadre de notre étude

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes essentiellement focalisés sur les systèmes conjugués aromatiques de type stilbène, tolane et biphénylène (Figure 4).

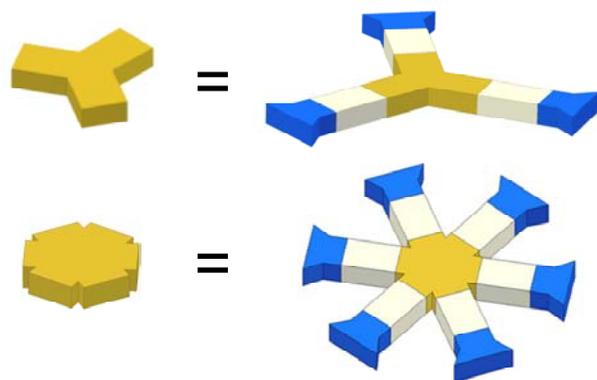
### I- 1.3 Cœurs aromatiques

Le cœur doit permettre la transmission de la densité électronique le long de la molécule. Pour l'instant, aucune structure type ne peut être privilégiée, la plupart des structures aromatiques pouvant convenir. Cependant son choix est très important car la géométrie du chromophore est dictée par celle du cœur.

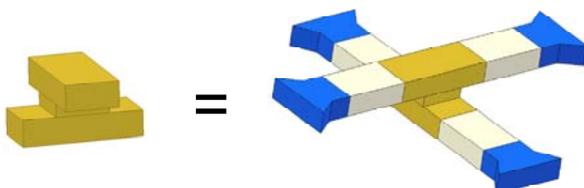
- Un cœur de géométrie unidimensionnelle 1D conduira donc à un chromophore 1D.



- Il en est de même pour des cœurs de géométrie bidimensionnelle 2D,

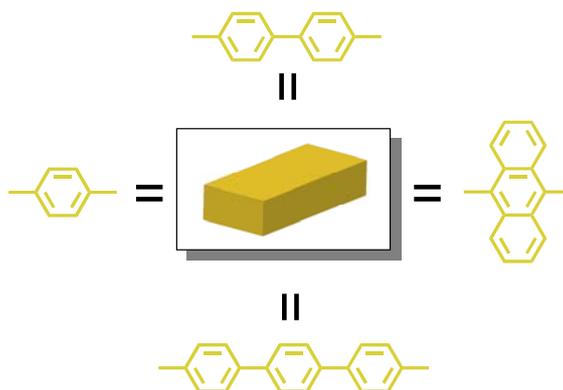


- ou encore pour une géométrie tridimensionnelle 3D.

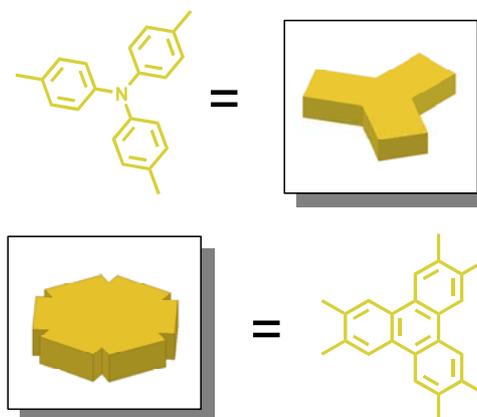


Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés successivement à des cœurs de type 1D, 2D et 3D.

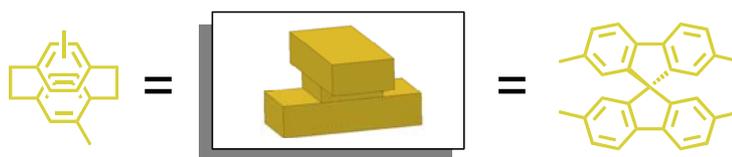
- Les cœurs rigides unidimensionnels 1D sont de type phényle, biphényle, terphényle et anthracène.



- Les cœurs rigides aromatiques 2D sont de type triphénylène et triphénylamine.

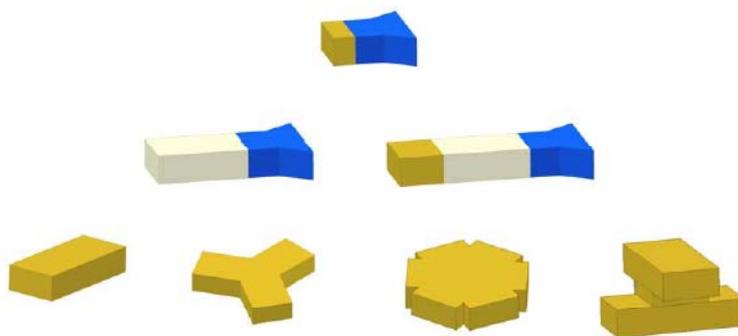


- Et enfin les cœurs 3D choisis sont de type [2,2] paracyclophane et spirobifluorène.



## I- 2 Approche synthétique modulaire convergente et combinatoire

Un effort particulier a été mis en œuvre afin de concevoir rapidement et efficacement ces séries de nouveaux chromophores organiques. Lors des premières synthèses réalisées au laboratoire, les difficultés rencontrées comme des problèmes de solubilité ou de réactivité nous ont permis de faire ressortir les avantages et les limitations des voies envisagées pour préparer les différentes séries de chromophores. Nous nous sommes donc proposés de développer une nouvelle stratégie de synthèse modulaire axée, dans un premier temps, sur la préparation de briques élémentaires conjuguées et solubles dans les solvants organiques usuels (*Figure 5*).



*Figure 5 : Briques élémentaires conjuguées solubles*

Une fois ces briques élémentaires synthétisées, nous pouvons les combiner en édifice moléculaire de taille supérieure. Cette méthode de construction de type LEGO<sup>®</sup> peut être décrite selon deux approches synthétiques; une approche dite « convergente » et une approche dite « combinatoire ».

### I- 2.1 Synthèse modulaire convergente

Cette méthode consiste en l'emploi d'un nombre restreint de briques élémentaires qui en réagissant les unes avec les autres permettent d'obtenir des briques de générations supérieures (*Figure 6*).

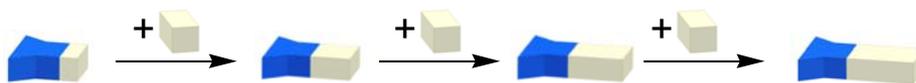


Figure 6 : Briques élémentaires de *n*ème génération

Ces briques de seconde, troisième ou *n*ème génération peuvent ensuite être greffées sur des cœurs polyfonctionnels de types et de géométries diverses pour obtenir un grand nombre de chromophores différents (Figure 7).

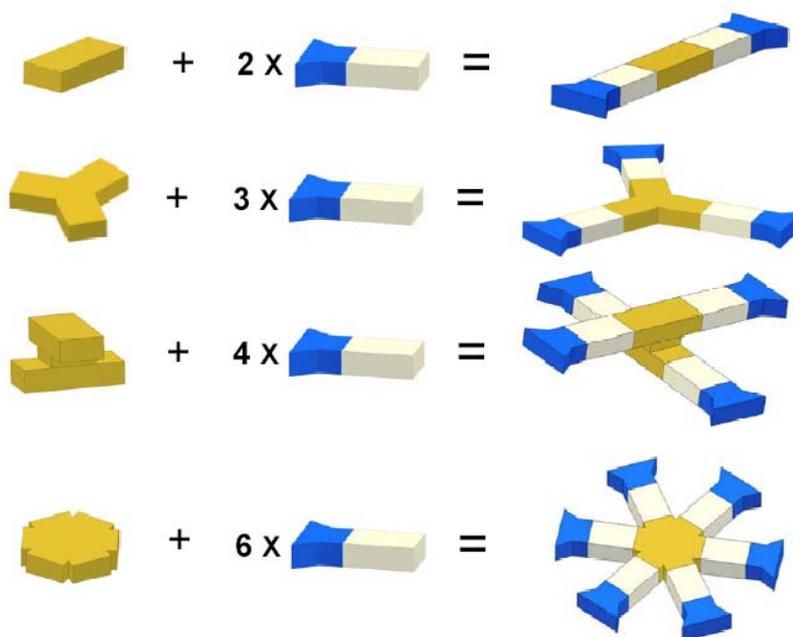


Figure 7 : Construction des chromophores à partir des briques élémentaires

## I- 2.2 Synthèse modulaire combinatoire

Cette méthode consiste en l'emploi d'un nombre restreint de briques élémentaires qui en réagissant les unes avec les autres permettent d'obtenir des briques de générations supérieures mais ici la structure et la nature chimique peuvent varier suivant la génération (Figure 8).

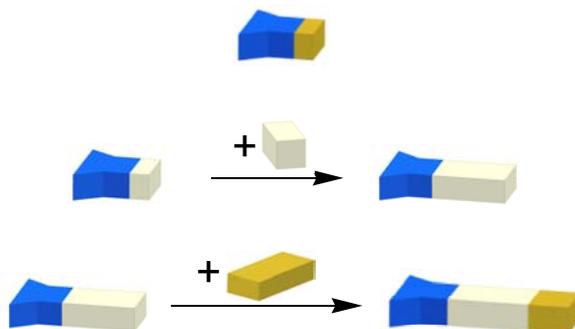


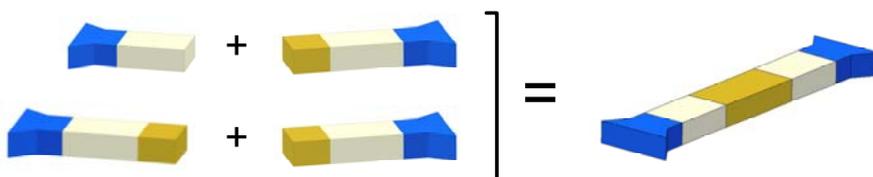
Figure 8 : Construction des différentes briques élémentaires

Une fois ces briques de génération  $n$  synthétisées nous pouvons à nouveau par couplage croisé obtenir rapidement et efficacement des séries de chromophores organiques :

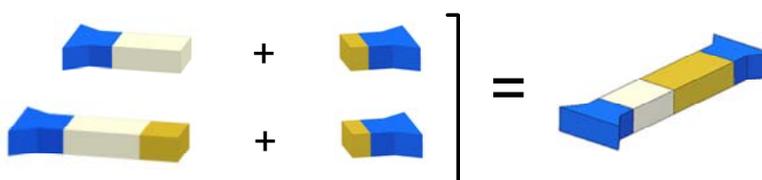
- symétriques ayant des sous-structures à motifs uniques,



- symétriques ayant des sous-structures à motifs mixtes,



- et dissymétriques ayant des sous-structures à motifs mixtes.



### I- 3 Ingénierie moléculaire des motifs stilbène, tolane et biphénylène

La formation de liaisons carbone-carbone par des méthodes fiables et efficaces est particulièrement importante en chimie organique. En ce qui nous concerne, nous avons été amené à travailler des stratégies de synthèse pour la formation des motifs stilbène, tolane ou biphénylène (*Figure 9*, *Figure 21* et *Figure 25*).

#### I- 3.1 Le motif stilbène

Il existe de nombreuses voies de préparation des motifs stilbène (*Figure 9*) qui se différencient par leur sélectivité  $Z/E$  plus ou moins grande et par les produits de départ utilisés.



*Figure 9 : Le motif stilbène*

Les méthodes les plus courantes permettant d'accéder à ce motif sont représentées à la Figure 10.<sup>[14]</sup>

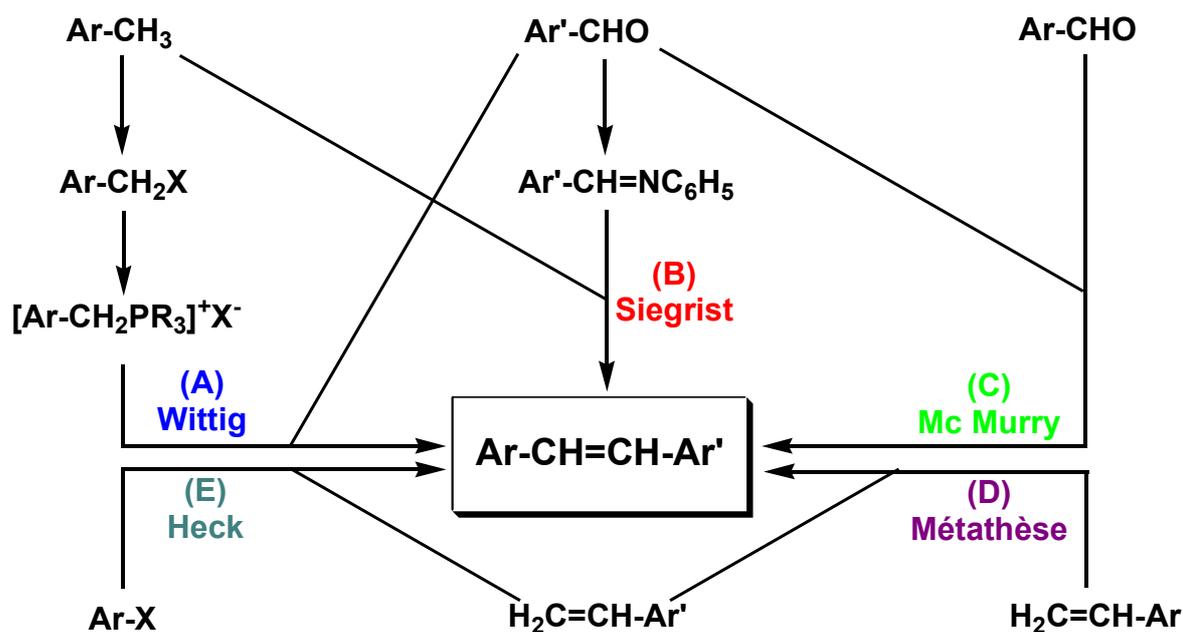


Figure 10 : Les différentes voies possibles de préparation des stilbènes

### I- 3.1.1 La réaction de Wittig et ses variantes (A)

La réaction de *Wittig*<sup>[15]</sup> avec ses variantes *Wadsworth-Emmons* ou *Wittig-Horner* est une des méthodes classiques de synthèse des oléfines. Dans le cas des stilbènes, on part généralement d'un aldéhyde et d'un sel de phosphonium qui doit être préalablement préparé le plus souvent à partir d'un halogénure benzylique et de triphénylphosphine (Figure 11).

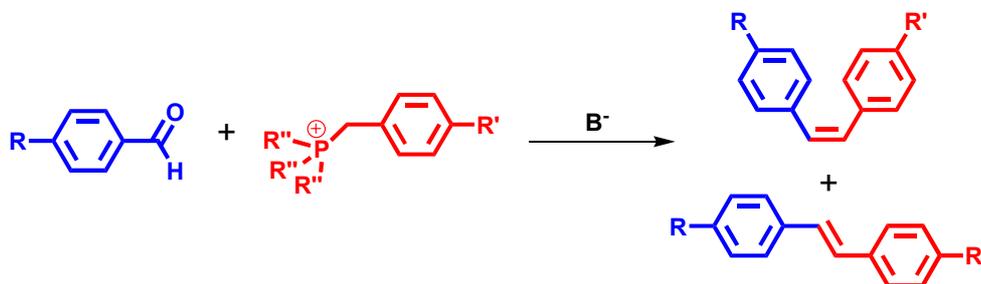


Figure 11 : Synthèse d'un stilbène à l'aide de la réaction de Wittig

[14] H. Meier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 1399 (1992) ; H. Meier, M. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 37, 643 (1998).

[15] R. W. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 40, 1411 (2001) ; R. Broos, M. Anteunis, *Synthetic Communication*, 6, 53 (1976).

La procédure de *Wadsworth-Emmons* remplace le sel de phosphonium par un phosphonate  $Ar-CH_2-P(O)(OR)_2$  obtenu généralement par réaction d'*Arbuzov*<sup>[16]</sup> (Figure 12).

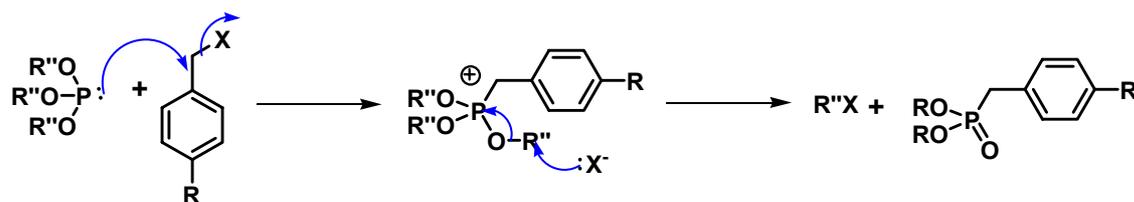


Figure 12 : Mécanisme proposé pour la réaction d'*Arbuzov*

Dans le cas de l'emploi d'un ylide de phosphore non stabilisé, la réaction de *Wittig* et ses variantes donnent généralement de bons rendements mais sont peu sélectives et génèrent souvent un mélange d'isomères *Z* et *E*. Il est toutefois aisé de convertir la totalité du produit formé en isomère *E*, thermodynamiquement plus stable, par un chauffage à reflux du mélange des deux oléfines dans le toluène ou le xylène en présence d'une quantité catalytique de diiode  $I_2$ . Par contre l'emploi d'un ylide de phosphore stabilisé conduit généralement et quasi exclusivement au stéréoisomère *E*.

### I- 3.1.2 Les réactions de Knoevenagel et de Siegrist (B)

La réaction de condensation entre un carbonyle et un composé porteur d'un méthylène activé, appelée réaction de *Knoevenagel*<sup>[17]</sup>, offre une alternative intéressante lorsqu'on dispose, dans notre cas, d'un réactif méthylbenzène activé par un groupe accepteur d'électrons en position conjuguée ortho ou para (Figure 13). Cette réaction est notamment utilisée lors de la synthèse d'*OPV* push-pull possédant un groupement nitrile sur une position vinylique<sup>[18]</sup>.

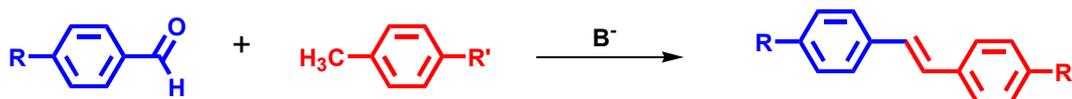


Figure 13 : Synthèse d'un stilbène à l'aide de la réaction de *Knoevenagel*

La réaction de *Siegrist*<sup>[19]</sup> est une variante intéressante de la réaction de *Knoevenagel*. L'aldéhyde de départ est dans un premier temps converti en phénylimine, laquelle réagit en présence d'une base forte avec le méthyle aromatique (Figure 14).

[16] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., 959 (1992).

[17] A. E. Siegrist; *Helvetica Chem. Acta*, 50, 906 (1967) ; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *Helvetica Chem. Acta*, 52, 1282 (1969) ; H. Kretzschmann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.*, 32, 5059 (1991).

[18] H. Detert, D. Schollmeyer, E. Sugiono, *Chem. Eur. J.*, 2927 (2001) ; G. Klärner, C. Former, X. Yan, R. Richert, K. Müllen, *Adv. Mater.*, 8, 932 (1996).

[19] A. E. Siegrist; *Helvetica Chem. Acta*, 50, 906 (1967) ; A. E. Siegrist, H. R. Meyer, *Helvetica Chem. Acta*, 52, 1282 (1969) ; H. Kretzschmann, H. Meier, *Tetrahedron Lett.*, 32, 5059 (1991).

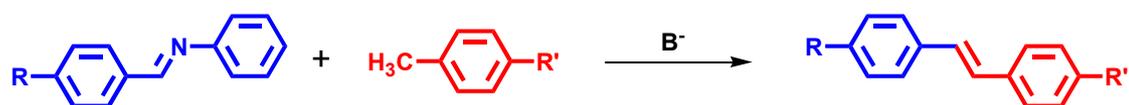


Figure 14 : Synthèse d'un stilbène à l'aide de la réaction de Siegrist

Cette méthode est stéréosélective, ne formant que la liaison oléfinique de configuration E. Cependant l'inconvénient majeur de ces réactions est qu'elles ne donnent de bons rendements qu'avec des substituants **R** et **R'** stables dans les conditions expérimentales nécessaires pour cette synthèse. La réaction de *Siegrist* est donc incompatible avec l'emploi de réactifs possédant des fonctions insaturées ou chimiquement peu stables en milieu basique et nucléophile telles que les esters, amides, cétone, aldéhyde, halo-alkyle, phénol, alcool benzylique, etc. Cette dernière est également incompatible avec la plupart des groupes protecteurs employés dans la synthèse de matériaux organiques tels que les acétal (hémiacétal), cétal (hémicétal), mésylate, tosylate, triflate, certains dérivés silylés, etc.

### I- 3.1.3 La réaction de McMurry (C)

La réaction de *McMurry* <sup>[20], [21], [22]</sup> est une méthode permettant la préparation de stilbènes symétriques à partir d'aldéhydes ou cétones aromatiques. Ce couplage réducteur s'effectue en présence de titane (ou d'uranium) de basse valence généré in situ à partir de tétrachlorure de titane  $TiCl_4$  et d'un agent réducteur tel que l'hydrure mixte de lithium et d'aluminium  $LiAlH_4$ , le lithium  $Li^0$ , ou encore le potassium  $K^0$ . La réaction étant sous contrôle thermodynamique, le produit obtenu est souvent le produit trans.

Les travaux sur le couplage réducteur des cétones par le système  $MCl_4 - Li(Hg)$  ( $M = Ti, U$ ) ont révélé les différentes voies pouvant être suivies par la réaction de *McMurry*. La première étape est toujours la formation du radical cétyle (**a**) qui, lorsque l'encombrement stérique le permet, se dimérise en métallapinacol (**b**) pour donner ensuite l'oléfine de couplage (**c**) ou le diol  $\alpha$  (**d**) (Figure 15).

[20] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4708 (1974) ; J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepiski, *J. Org. Chem.*, 43, 3255 (1978) ; J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.*, 16, 405 (1983) ; J. E. McMurry, T. Lectka, J.G.Rico, *J. Org. Chem.*, 54, 3748 (1989).

[21] C. Villiers et M. Ephritikhine, *Chem. Eur. J.*, 7, 3043 (2001).

[22] M. Ephritikhine et C. Villiers, *Modern Carbonyl Olefination: Methods and Applications*, Wiley, Weinheim, 223 (2004).

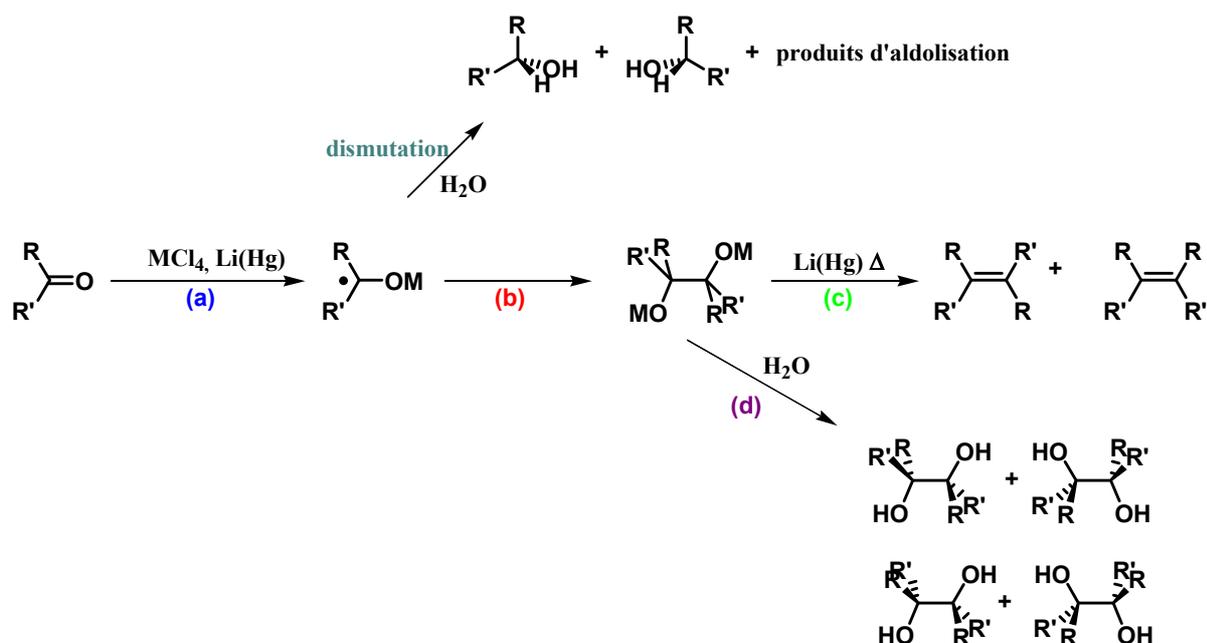


Figure 15 : Les différentes voies pouvant être suivies par la réaction de McMurry

Bien qu'à première vue fort attrayante, cette réaction conduit cependant à des rendements relativement modestes. En effet, la mise en œuvre de cette dernière est délicate, les réactions secondaires sont nombreuses.

### I- 3.1.4 La métathèse des oléfines (D)

La métathèse des oléfines a été introduite au milieu des années 1950 par Anderson et Merckling<sup>[23]</sup> qui ont rapporté la polymérisation du norbornène avec des dérivés du titane (II) formés in situ. Calderon et collaborateurs<sup>[24]</sup> ont alors proposé, en 1967, le terme de métathèse des oléfines pour désigner ce type de réaction. Ses diverses variantes sont illustrées Figure 16.

La réaction qui nous intéresse dans notre cas est la métathèse croisée, procédé qui se retrouve dans la Figure 16 sous la dénomination **CM**. Cette dernière nécessite l'emploi d'un catalyseur qui est généralement composé de mélanges de sels métalliques et d'agents alkylants ou de sels de métaux de transition déposés sur support solide.<sup>[25]</sup> Parmi les combinaisons rencontrées de façon classique, on peut citer notamment  $WCl_6 / Bu_4Sn$ ,  $W(CO)_6 / EtAlCl_2$ ,  $WOCl_4 / EtAlCl_2$ ,  $MoO_3 / SiO_2$  ou encore  $ReO_7 / Al_2O_3$ .

[23] Anderson A. W., Merckling N. G., Polymeric bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, US Patent 272, 1189, (1955).

[24] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 8, 3327 (1967).

[25] A. Greco, F. Pirinoli, G. Dall'Asta, *J. Organomet. Chem.*, 60, 115 (1973) ; J. R. M. Kress, M. J. M. Russell, M. G. Wesolek, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 431 (1980) ; Y. Wada, C. Nakaoka, A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 25 (1988).

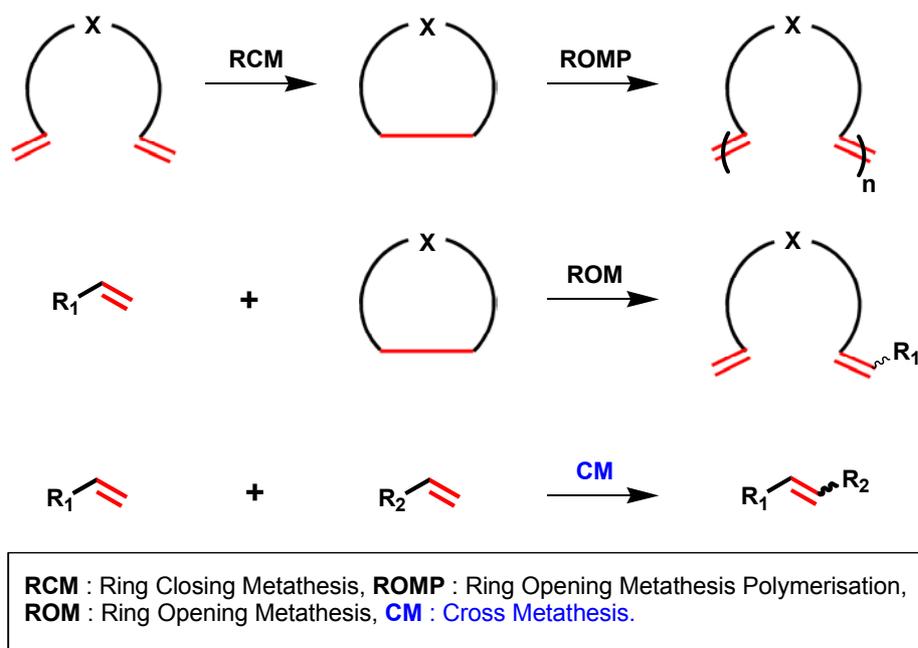


Figure 16 : Les différents types de métathèse des oléfines

Plusieurs mécanismes ont été avancés mais celui proposé par Chauvin et collaborateurs<sup>[26]</sup> impliquant un métallocarbène intermédiaire est celui qui permet le mieux de rendre compte des phénomènes expérimentaux observés. Il reste, aujourd'hui encore, le mécanisme généralement admis et repose sur la formation d'un intermédiaire métallacyclobutane résultant de cycloadditions [2 + 2] et de cycloréversions successives (Figure 17).

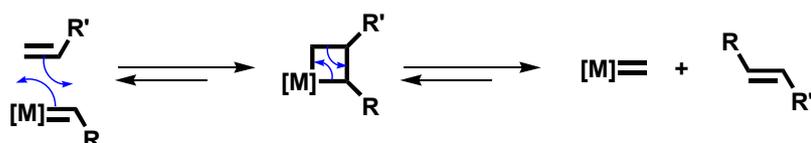


Figure 17 : Mécanisme proposé et généralement accepté de la réaction de métathèse

La métathèse des oléfines reste peu utilisée en synthèse organique de laboratoire. En effet, cette réaction nécessite des conditions drastiques et l'emploi d'acides de Lewis forts souvent incompatibles avec un grand nombre de groupements fonctionnels.<sup>[27]</sup> De plus, ces réactions sont très difficiles à initier et à contrôler car seule une petite quantité d'espèces actives est formée dans ces mélanges catalytiques.

[26] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.*, 141, 161 (1971).

[27] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.*, 34, 18 (2001).

### I- 3.1.5 Couplages catalysés à l'aide d'un complexe de palladium

#### I- 3.1.5.1 La réaction de Heck (E)

La réaction de Heck<sup>[28]</sup>, découverte dans les années 1970, est une méthode très performante de formation de liaisons C–C entre deux carbones sp<sup>2</sup>. Il s'agit d'un couplage catalysé par un complexe de palladium (0) entre un halogénure d'aryle (ou un tosylate<sup>[29]</sup>) et un alcène (un styrène dans le cas qui nous intéresse) en présence d'une amine (Figure 18). Cette réaction permet d'obtenir stéréosélectivement l'isomère *E*. Par ailleurs, elle offre une plus grande facilité d'accès à certains réactifs de départ, les halogénures d'aryle étant facilement accessibles. Ce couplage catalysé au palladium a connu un formidable essor durant les deux dernières décennies, couvrant un champ d'applications allant de la synthèse asymétrique<sup>[30]</sup> à la préparation de matériaux organiques conjugués.



Figure 18 : Synthèse d'un stilbène à l'aide de la réaction de Heck

Pendant longtemps, le mécanisme réactionnel du couplage de Heck n'a pas été connu avec certitude bien que certains schémas aient été proposés. Ces dernières années, Amatore et Jutand<sup>[31]</sup> ont effectué une étude détaillée par électrochimie et RMN <sup>31</sup>P des espèces présentes dans le milieu réactionnel et analysé la cinétique des divers équilibres qui coexistent. De ces études est ressorti le mécanisme proposé à la Figure 19. Dans cette réaction, l'espèce active est le palladium à l'état d'oxydation 0 complexé par deux ligands monodentates triarylphosphine Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> qui est généré *in situ* à partir du mélange catalytique introduit dans le milieu réactionnel. Les précurseurs catalytiques les plus souvent rencontrés pour la réaction de Heck sont Pd(OAc)<sub>2</sub>/ToP (tris(*o*-tolyl)phosphine). Amatore et Jutand<sup>[31]</sup> ont montré que la nature de l'espèce active de palladium (0) joue un rôle prépondérant dans la réaction puisque cette espèce réellement présente en solution est un complexe anionique tricoordiné qui incorpore l'anion acétate du précurseur en plus des deux ligands phosphine.

[28] R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Syntheses*, (1985) ; F. Diederich, P. Stang, *Metal-catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH (1998).

[29] X. Fu, S. Zhang, J. Yin, T. L. McAllister, S. A. Jiang, C.-H. Tann, T. K. Thiruvengadam, F. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, 43, 573 (2002).

[30] R. Imbos, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 184 (2002).

[31] C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.*, 576, 254 (1999) ; C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, 33, 314 (2000).

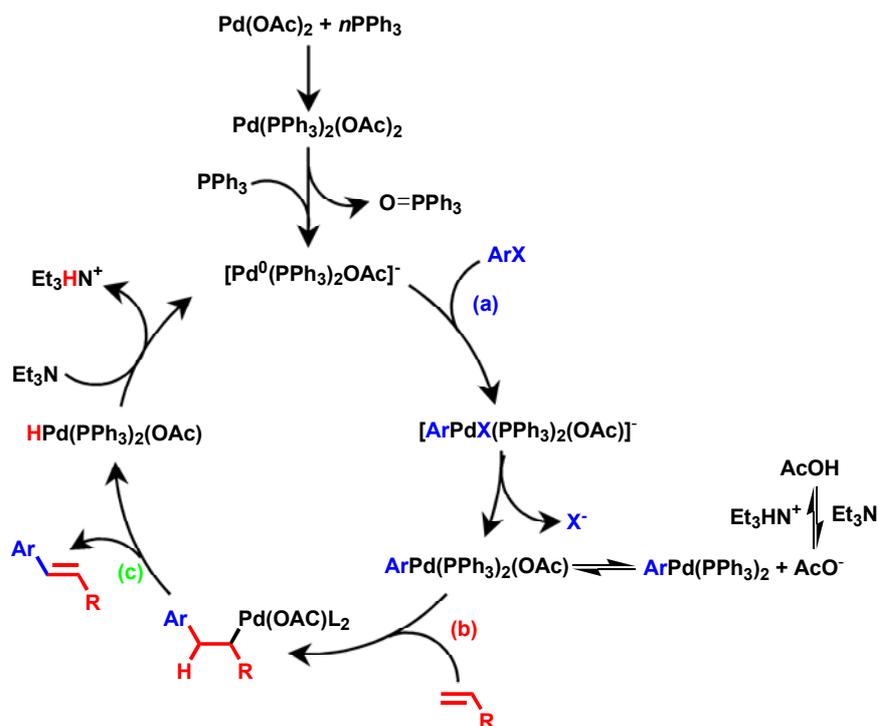


Figure 19 : Mécanisme proposé pour la réaction de Heck

Une fois cette espèce active formée, le cycle catalytique proprement dit consiste en premier lieu en une addition oxydante (a) de l'halogénure d'aryle sur l'espèce « palladiée » pour former un complexe pentacoordiné qui subit divers réarrangements. La seconde étape (b) est une insertion *syn* de l'alcène sur ce complexe. Enfin, la dernière étape (c) est une  $\beta$ -élimination qui libère le stilbène et régénère le complexe actif de palladium (0).

### I- 3.1.5.2 La réaction de Suzuki

La réaction de *Suzuki* <sup>[32]</sup> est fondée sur un couplage catalysé au palladium entre un halogénure d'aryle et un dérivé d'acide boronique, et requiert donc la préparation d'un réactif vinyle boronate intermédiaire (Figure 20). La stéréochimie du précurseur étant préalablement fixée, le couplage forme exclusivement l'alcène de configuration *E*. Cette méthode d'obtention de stilbène n'est que rarement utilisée<sup>[33]</sup>.

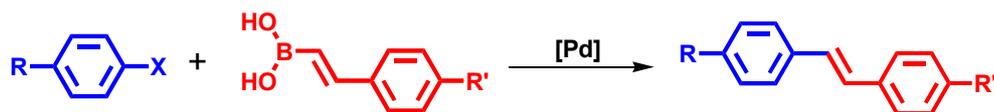


Figure 20 : Synthèse d'un stilbène à l'aide de la réaction de Suzuki

[32] Suzuki, *Chem. Rev.*, 95, 2457 (1995).

[33] M. Murata, S. Watanabe, Y. Masuda, *Tetrahedron Lett.*, 40, 2585 (1999); T. Lee, C. Baik, I. Jung, K. H. Song, S. Kim, D. Kim, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics*, 23, 4569 (2004).

### I- 3.1.5.3 Conclusion

Vu les avantages décrits précédemment, le choix de la réaction de *Heck* comme méthode de préparation du motif stilbène est certainement le plus judicieux. Intéressons-nous maintenant à la synthèse conduisant au motif tolane.

### I- 3.2 Le motif Tolane

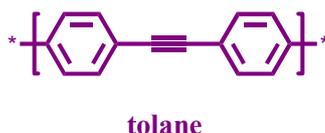


Figure 21 : Le motif tolane

La méthode la plus courante permettant d'accéder au motif tolane (Figure 21) est le couplage de *Sonogashira*<sup>[34]</sup>. Cette réaction est un couplage catalysé au palladium entre le carbone sp<sup>2</sup> d'un halogénure d'aryle et le carbone sp d'un alcyne vrai en présence d'iodure de cuivre *CuI* introduisant ainsi une triple liaison  $C \equiv C$  (Figure 22).

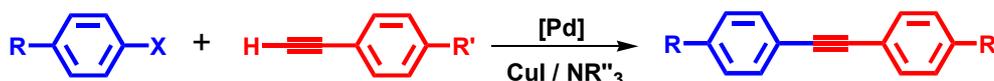


Figure 22 Synthèse d'un tolane à l'aide de la réaction de *Sonogashira*

La réaction de *Sonogashira* a pris une grande place en synthèse organique du fait de la grande disponibilité et de la stabilité de dérivés acétyléniques, et de la compatibilité de ce couplage avec de nombreux groupements fonctionnels.<sup>[35]</sup> Le mécanisme réactionnel généralement admis pour ce type de couplage est décrit à la Figure 23. Le cycle catalytique débute avec l'espèce active  $Pd^0(PPh_3)_2$  générée in situ. Cette dernière peut être obtenue à partir du tétrakis(triphénylphosphine)palladium  $Pd^0(PPh_3)_4$  par perte spontanée de deux ligands phosphine, ou après une réduction du bis[(chloro)(triphénylphosphine)]palladium  $Pd^{II}Cl_2(PPh_3)_2$ . Dans ce dernier cas, la déprotonation de l'acétylénique par l'amine en présence de *CuI* conduit à un acétylure de cuivre intermédiaire avec libération d'halogénure d'ammonium. Ces acétylures de cuivre sont transférés sur le complexe de palladium et se substituent aux chlorures. L'élimination réductrice d'un composé diacétylénique conduit à l'espèce active  $Pd^0(PPh_3)_2$  qui amorcera le cycle catalytique.

[34] K. Sonogashira, *In Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M., Fleming, I., Eds., Pergamon Press: New York, 3, 521 (1991).

[35] W. Austin, N. Bilow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem*, 46, 2280 (1981).

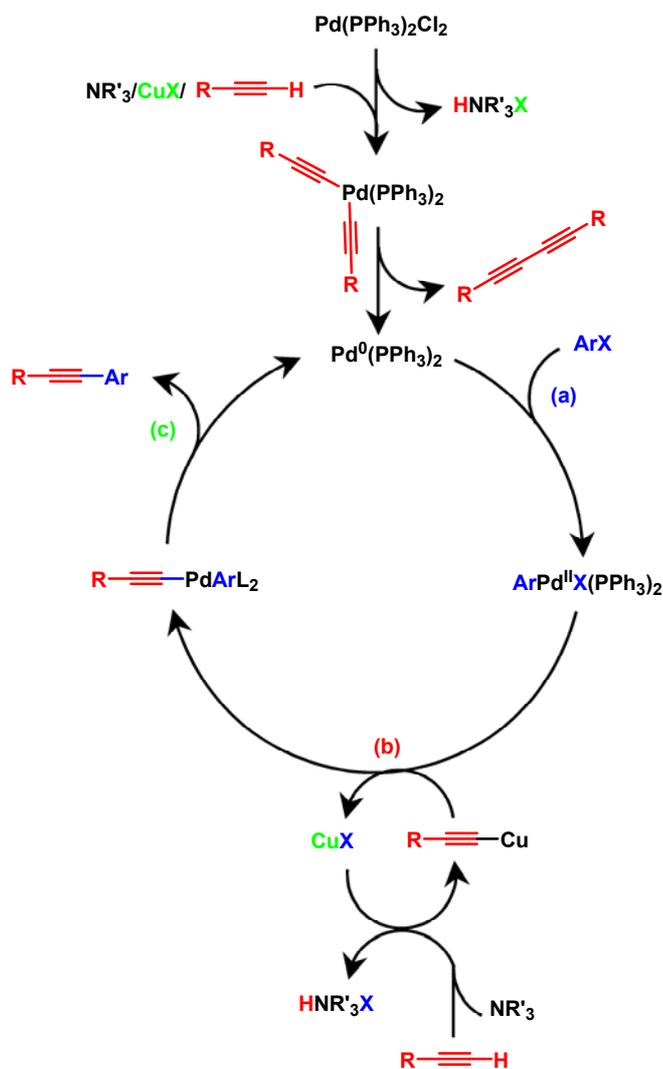


Figure 23 : Mécanisme proposé pour la réaction de Sonogashira

Le cycle catalytique proprement dit comprend trois étapes. Tout d'abord, une addition oxydante (a) de l'halogénure d'aryle sur l'espèce palladiée permet de former le complexe  $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{X}(\text{PPh}_3)_2$ . La seconde étape (b) est une insertion de l'acétylénique sur ce complexe. Enfin, la dernière étape (c) est une élimination réductrice qui libère le produit et régénère le complexe actif de palladium(0).

Un autre mécanisme plus complet et de surcroît bien plus compliqué a été proposé par Amatore et Jutand (Figure 24)<sup>[31]</sup>. Ces derniers ont montré que la nature des précurseurs de l'espèce active de palladium(0) joue un rôle très important dans la réaction puisque cette espèce réellement présente en solution est un complexe anionique tricoordiné qui incorpore l'un des anions du précurseur acétate en plus des ligands phosphines. Une fois cette espèce active formée, le cycle catalytique proprement dit consiste en premier lieu en une addition oxydante (a) de l'halogénure d'aryle sur l'espèce  $\text{Pd}^0$  pour former un complexe pentacoordiné qui subit divers réarrangements. La seconde étape (b) est une substitution par l'acétylure sur ce complexe. Enfin, la dernière étape est une élimination réductrice qui libère le produit souhaité et régénère le complexe actif de palladium(0).

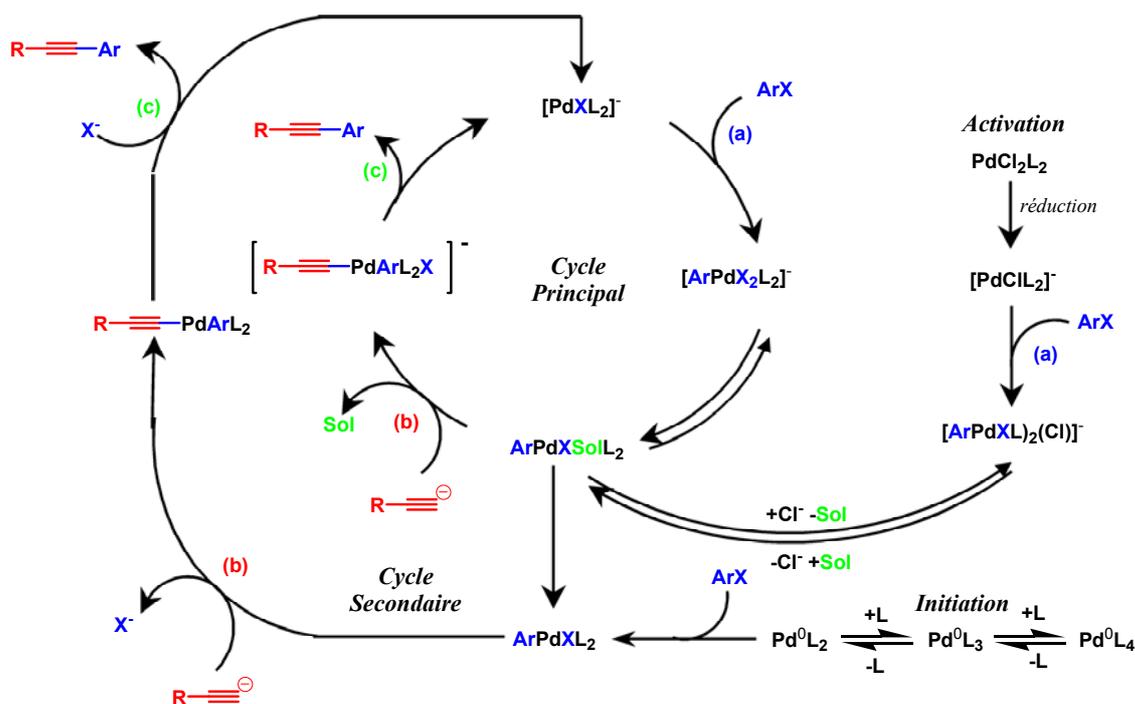


Figure 24 : Mécanisme proposé par Amatore et Jutand pour la réaction de Sonogashira

La réaction de *Sonogashira* semble donc une voie de synthèse appropriée du motif tolane. Intéressons-nous maintenant aux différentes voies de synthèse conduisant au motif biphénylène.

### I- 3.3 Le motif biphénylène



biphénylène

Figure 25 : Le motif biphénylène

La méthode la plus fréquemment employée pour accéder au motif biphénylène (Figure 25) est le couplage biaryle de *Suzuki-Miyaura*.<sup>[32]</sup> Cependant d'autres méthodes, utilisant le même type de réactifs existent. Nous pouvons citer les réactions de *Stille*<sup>[36]</sup>, de *Negishi*<sup>[37]</sup> et de *Kumada-Corriu*<sup>[38]</sup>.

#### I- 3.3.1 La réaction de Suzuki-Miyaura<sup>[32]</sup>

Cette réaction est une méthode relativement récente de formation de liaisons  $C-C$  entre deux cycles aromatiques. Il s'agit d'un couplage catalysé par un complexe de palladium (0) entre un halogénure d'aryle (ou un tosylate) et un acide ou ester boronique en présence d'une base (Figure 26).

[36] V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott, *J. Org. React.*, 50, 1 (1997).

[37] P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.*, 93, 2117 (1993).

[38] M. Kumada, *Pure Appl. Chem.*, 52, 669 (1980).

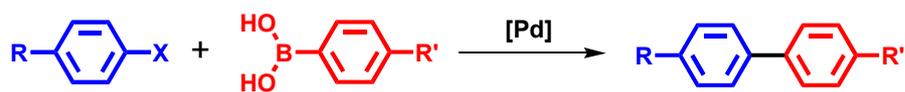


Figure 26 : Synthèse d'un biphénylène à l'aide de la réaction de Suzuki

Le cycle catalytique décrit dans la littérature pour ce couplage comporte, tout comme les cycles représentés précédemment (Figure 19, Figure 23 et Figure 24), une étape d'addition oxydante (a) et une élimination réductrice (c).<sup>[39], [40], [41]</sup> L'étape intermédiaire de *transmétallation* (b) dépend fortement des conditions réactionnelles et des composés employés (Figure 27). Le caractère faiblement nucléophile du groupe organique lié à l'atome de bore est augmenté par formation de l'espèce anionique quaternisée résultant de la réaction entre l'acide boronique et la base (Figure 27).<sup>[42]</sup>

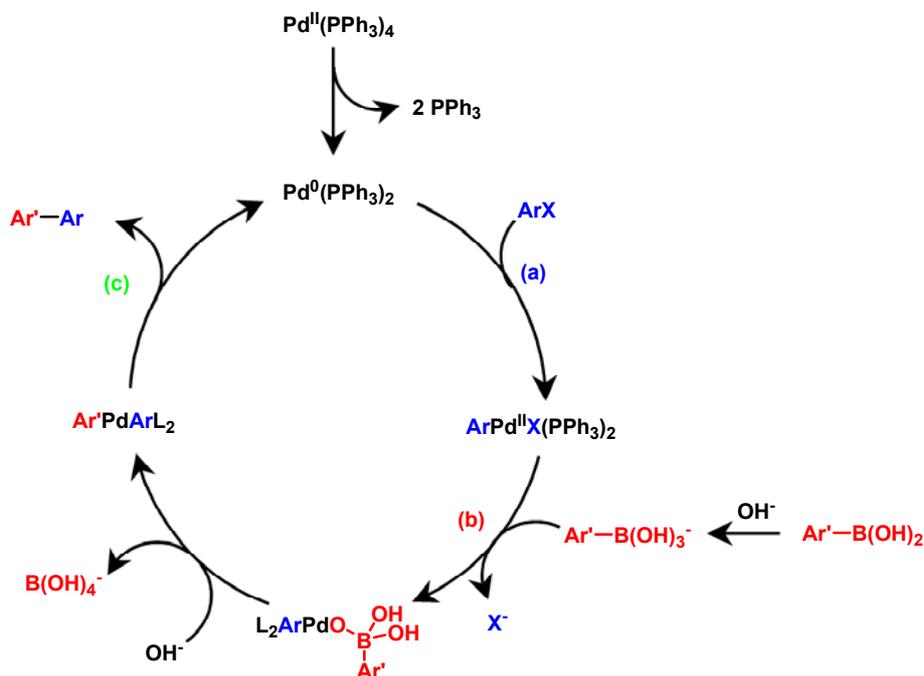


Figure 27 : Mécanisme proposé pour la réaction de Suzuki-Miyaura

### I- 3.3.2 La réaction de Stille

La réaction de *Stille* est un couplage catalysé par un complexe de palladium(0) entre un halogénure d'aryle (ou un tosylate) et un dérivé d'étain<sup>[36]</sup>. Cette méthode de synthèse apporte une alternative intéressante aux acides boroniques généralement préparés à partir d'halogénures d'aryle (Figure 28).

[39] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 95, 2457 (1995).

[40] A. R. Martin, Y. Yang, *Acta Chem. Scand.*, 47, 221 (1993).

[41] G. B. Smith, G. C. Dezeny, D. L. Hugues, A. O. King, T.R. Verhoeven, *J. Org. Chem.*, 59, 8151 (1994).

[42] T. Watanabe, N. Miyaura, A. Suzuki, *Syn. Lett.*, 207 (1992).

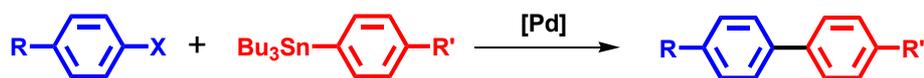


Figure 28 : Synthèse d'un biphénylène à l'aide de la réaction de Stille

### I- 3.3.3 Les réactions de Negishi et de Kumada-Corriu

Il s'agit d'un couplage catalysé par un complexe de palladium (0) entre un halogénure d'aryle (ou un tosylate) et soit un complexe organomagnésien pour la réaction de *Kumada-Corriu* <sup>[38]</sup> (Figure 29), soit un complexe organozincique pour la réaction de *Negishi* <sup>[37]</sup> (Figure 30). Ces composés organométalliques sont préparés à partir d'halogénures d'aryle.

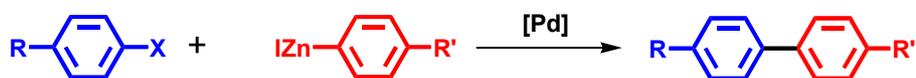


Figure 29 : Synthèse d'un biphénylène à l'aide de la réaction de Negishi

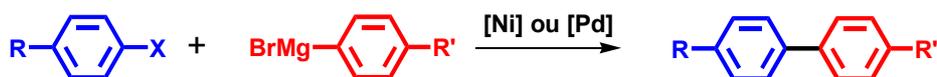


Figure 30 : Synthèse d'un biphénylène à l'aide de la réaction de Kumada-Corriu

Contrairement aux acides boroniques, les composés organozinciques et organo-magnésiens ne peuvent être isolés et sont peu stables en solution. Pour pouvoir maîtriser les quantités de réactifs mises en jeu, il est nécessaire de doser avant chaque emploi les composés organométalliques de départ. Ceci complique donc une manipulation supplémentaire.

### I- 3.3.4 Conclusion

La réaction de *Suzuki* ayant pris une grande place en synthèse organique du fait de la grande disponibilité et de la stabilité de dérivés acides et esters boroniques, et de la compatibilité de ce couplage avec de nombreux groupements fonctionnels ( $CO_2R$ ,  $CN$ ,  $CHO$ ,  $NH_2$ ,  $NO_2$ , ...), son choix pour la préparation du motif biphénylène est préconisé.

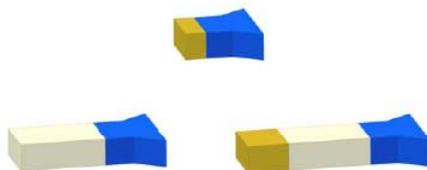
### I- 3.4 Conclusions

Les réactions de couplage catalysées par des complexes de palladium couvrent un champ d'applications particulièrement vaste qui va de la synthèse asymétrique à la préparation de matériaux. La simplicité et la versatilité ne sont pas les moindres avantages de ce type de réactions catalysées. En effet à partir de composés halobenzéniques commerciaux ou relativement faciles d'accès, nous pouvons obtenir rapidement trois types de jonctions  $C-C$  entre noyaux aromatiques :

- par couplage de type *Heck*, nous pouvons introduire une liaison vinylique  $C=C$  conduisant à un motif stilbène,
- par couplage de type *Sonogashira*, nous pouvons introduire une liaison triple  $C\equiv C$  conduisant à une sous-structure du type tolane,
- et enfin par couplage de type *Suzuki-Miyaura*, nous formons une liaison simple  $C-C$  conduisant à une sous-structure du type biphénylène.

### I- 4 Synthèses des briques élémentaires externes

Comme nous l'avons déjà mentionné au paragraphe **II- 2** , la première partie de ce travail synthétique consiste en la préparation de briques élémentaires externes (*Figure 31*).



*Figure 31: Représentation schématique des différentes briques externes*

#### I- 4.1 Briques élémentaires de type phénylène

La synthèse de nos briques élémentaires solubles constituées du motif phénylène et possédant un groupe fonctionnel réactif acétylène ou vinylène peut être envisagée selon le schéma de rétrosynthèse suivant (*Figure 32*).

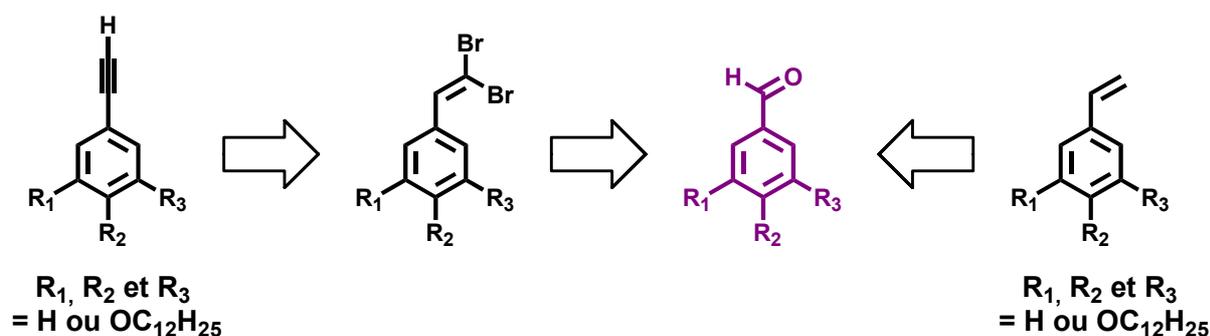


Figure 32: Schéma rétrosynthétique envisagé pour la préparation des motifs phényles

Cette voie de synthèse repose sur la préparation des intermédiaires clés benzaldéhydes fonctionnalisés.

#### I- 4.1.1 Synthèse des intermédiaires clés benzaldéhydes fonctionnalisés

Les intermédiaires clés benzaldéhydes substitués **A1** et **A2** ont été préparés avec 90% de rendement en une étape, à partir des produits de départ commerciaux **Com1** et **Com2** (Figure 33). Cette réaction, couramment appelée réaction de *Williamson*, consiste en une étherification par traitement alcalin en milieu *DMF* d'un phénol par substitution nucléophile de l'intermédiaire phénolate de potassium sur le bromododécane.

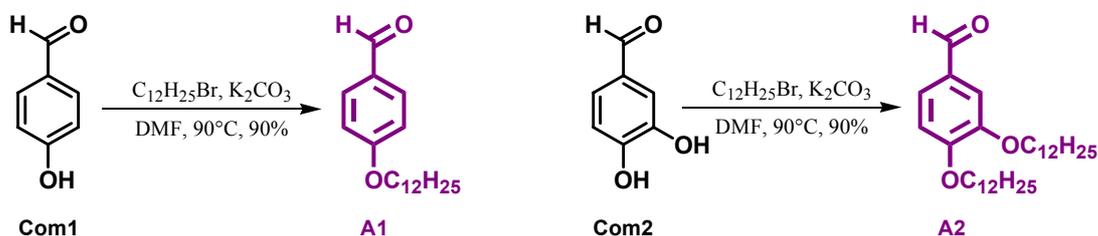


Figure 33: Schéma de synthèse des composés intermédiaires **A1** et **A2**

Les produits de départ 3,5-dihydroxybenzaldehyde et 3,4,5-trihydroxybenzaldehyde étant particulièrement chers à l'achat, les éthers de *Williamson* **A4** et **A7** ne sont pas préparés directement par une simple réaction de *Williamson*, mais peuvent être synthétisés à moindre coût selon une méthode devenue classique au laboratoire (Figure 34). Le composé **A4** a été synthétisé à partir de l'alcool benzylique **Com3** en deux étapes avec un rendement global d'environ 85%. La première étape reste classique, il s'agit d'une réaction de *Williamson* qui conduit à l'intermédiaire alcool benzylique substitué **A3**. La deuxième étape consiste en une oxydation douce à l'aide de  $\text{MnO}_2$ , de cet alcool benzylique en benzaldéhyde **A4**.

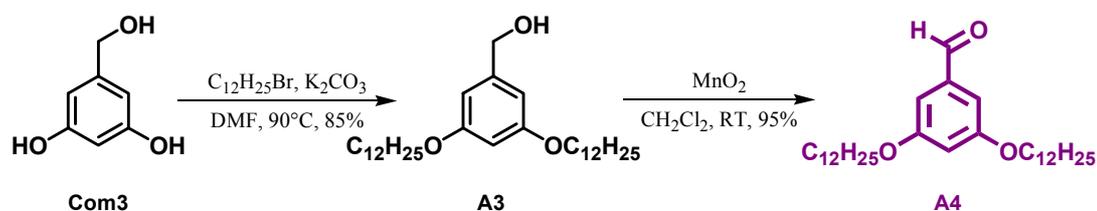


Figure 34: Schéma de synthèse du composé intermédiaire **A4**

Le composé **A7**, quant à lui, est préparé au départ de l'ester méthylique **Com4** (Figure 35). Après greffage des chaînes lipophiles hydrocarbonées à l'aide d'une réaction de *Williamson*, l'ester correspondant **A5** est réduit par action d'hydruire mixte de lithium et d'aluminium en alcool benzylique puis oxydé par  $\text{MnO}_2$  en benzaldéhyde **A7**. Ces deux dernières étapes auraient pu être effectuées directement à l'aide de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), mais le rendement global de la réaction aurait été moindre.

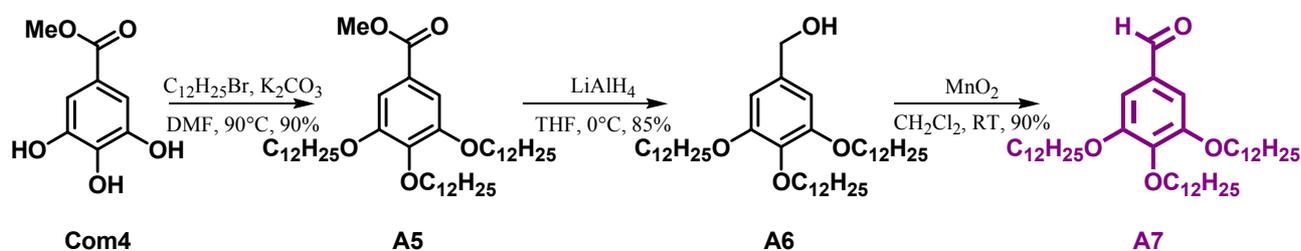


Figure 35: Schéma de synthèse du composé intermédiaire **A7**

#### I- 4.1.2 Synthèse des briques élémentaires styrènes fonctionnalisés

Les briques élémentaires styrènes **A8-11** sont obtenues avec d'excellents rendements par une réaction de *Wittig*<sup>[43]</sup> (Figure 36). Le traitement des dérivés benzaldéhydes **A1**, **A2**, **A4** et **A7** en solution dans le *THF* par l'ylure de phosphore formé « in-situ » par addition de tertio-butylate de potassium sur le bromure de méthyltriphenylphosphonium commercial, conduit respectivement au 4-dodécyloxystyrène **A8**, au 3,4-didodécyloxystyrène **A9**, au 3,5-didodécyloxystyrène **A10** et au 3,4,5-tridodécyloxystyrène **A11** avec des rendements de l'ordre de 90%.

[43] R. W. Hoffman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 1411 (2001) ; P. Warner, R. Sutherland, *J. Org. Chem.*, **57**, 6294 (1992); R. Broos, M. Anteunis, *Synthetic Communication*, **6**, 53 (1976).

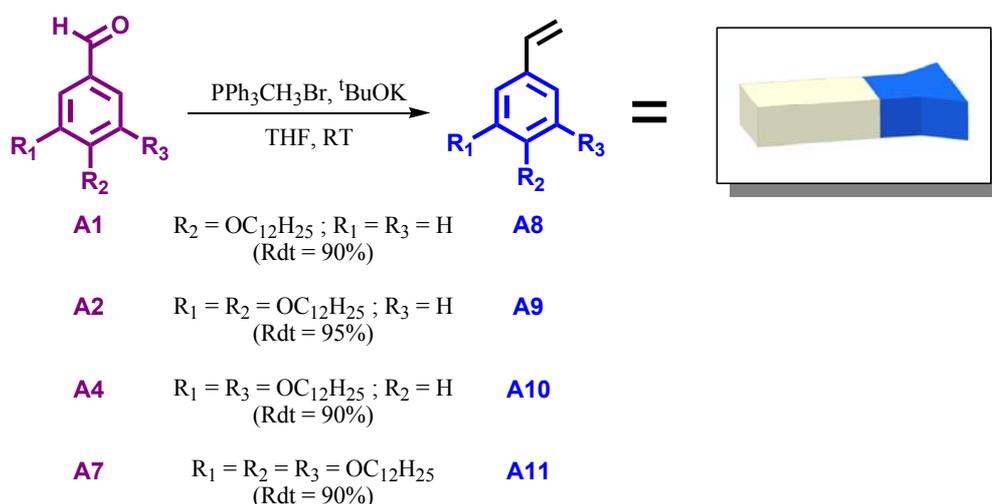


Figure 36: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A8**, **A9**, **A10** et **A11**

Le mécanisme de la réaction de *Wittig* a fait l'objet de plusieurs hypothèses dès sa découverte en 1953. L'existence d'un intermédiaire appelé oxaphosphacyclobutane ou, plus communément, oxaphosphétane a été proposée par Wittig dans son article initial<sup>[44]</sup>. L'existence de cet intermédiaire a été démontrée par E. Vedejs en 1973 en utilisant la spectroscopie *RMN* du <sup>31</sup>P à basse température<sup>[45]</sup>. L'expérience ainsi que les calculs théoriques militent en faveur d'une cycloaddition [2+2] thermique avec une approche supra-antara perpendiculaire<sup>[46]</sup>. A la température ordinaire un oxaphosphétane est instable. Son clivage est une *syn* élimination qui conduit au composé éthylénique et à l'oxyde de triphénylphosphine *Ph<sub>3</sub>PO*. C'est la formation de cette phosphine qui déplace l'équilibre vers la droite (Figure 37).

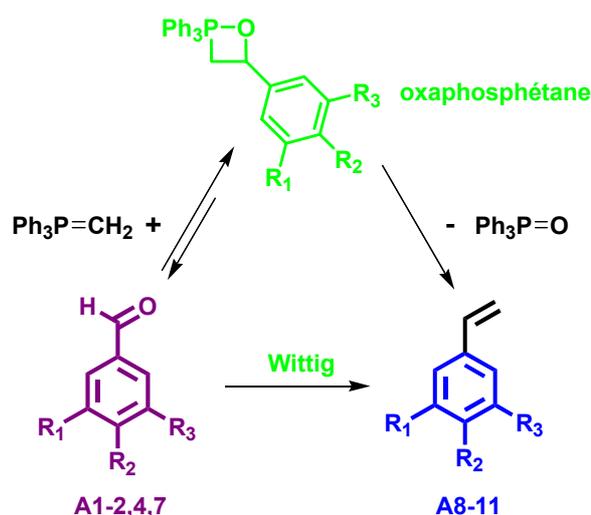


Figure 37 : La réaction de *Wittig*.

[44] G. Wittig, G. Geissler, *Ann.*, **44**, 580 (1953).

[45] E. Vedejs, K. A. J. Snoble, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5778 (1973).

[46] A. A. Restrepo-Cossio, C. A. Gonzalez, F. Mari, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6993 (1998).

### I- 4.1.3 Synthèse des briques élémentaires phényléthynes fonctionnalisées

La transformation des intermédiaires aldéhydes **A1**, **A2** et **A7** en alcynes vrais **A15-17** s'effectue en deux étapes suivant la réaction de *Corey-Fuchs*<sup>[47]</sup> (Figure 38).

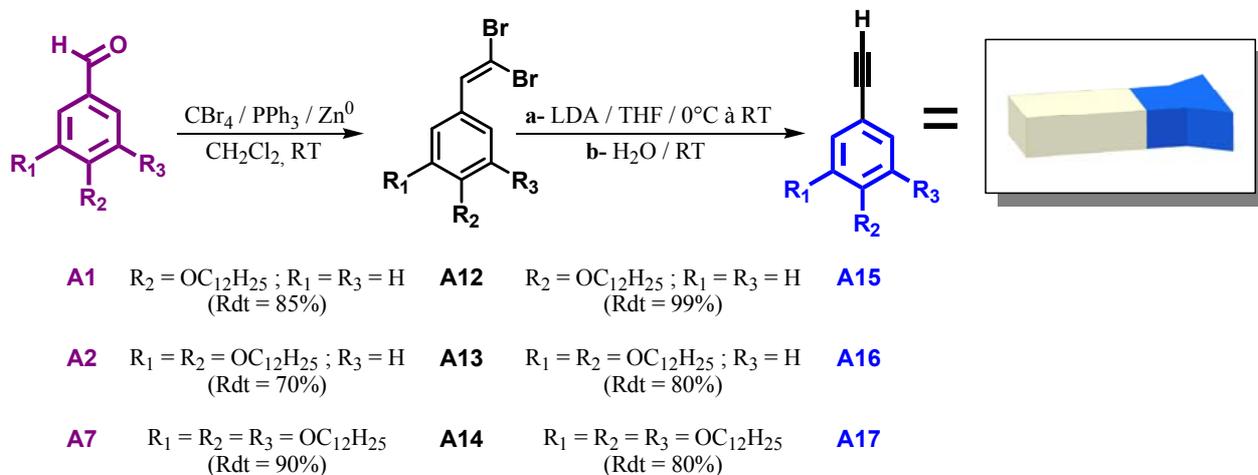


Figure 38: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A15**, **A16** et **A17**

La première étape est la formation des dibromoalcènes **A12-A14** par traitement des aldéhydes **A1**, **A2** et **A7** par le système  $CBr_4 / PPh_3 / Zn^0$  (Figure 39).

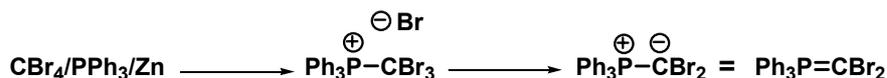


Figure 39 : Activation du système  $CBr_4/PPh_3/Zn^0$ .

Le mécanisme de cette réaction est comparable à celui de la réaction de *Wittig*. Cependant les opinions divergent quant aux intermédiaires de réaction. En effet la présence de l'intermédiaire oxaphosphétane peut être remise en cause (Figure 40).

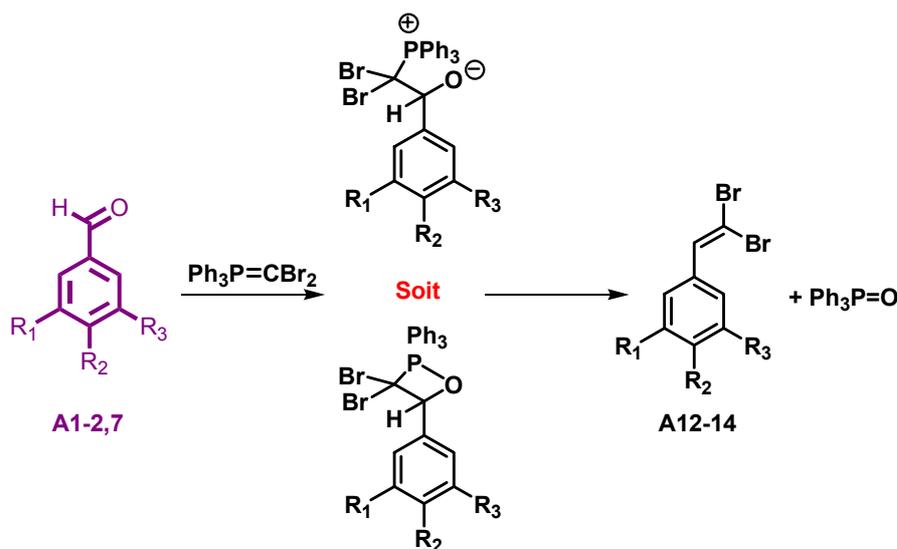


Figure 40 : 1<sup>ème</sup> étape de la réaction de *Corey-Fuchs*<sup>[47]</sup>.

[47] E.J. Corey, P.L. Fuchs, *Tetrahedron lett.*, 3769 (1972).

La deuxième étape est la transformation de ces dibromoalcènes en alcynes vrais **A15-17** à l'aide de *LDA*. Cette transformation s'effectue en trois temps (*Figure 41*): **(A)** la formation de l'alcyne par élimination de *HBr*, **(B)** l'échange halogène-métal et enfin l'hydrolyse du lithien obtenu **(C)**.

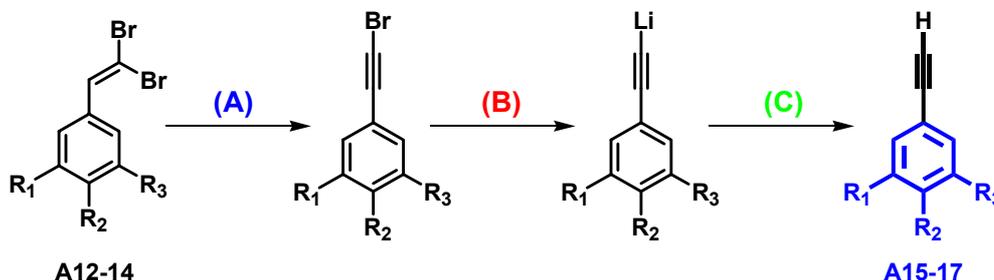


Figure 41 : 2<sup>ème</sup> étape de la réaction de Corey-Fuchs<sup>[47]</sup>.

### I- 4.2 Briques élémentaires de type stilbène

La synthèse de nos briques élémentaires solubles constituées du motif phénylène-vinylène et possédant un groupe fonctionnel réactif peut être envisagée selon le schéma de rétrosynthèse suivant (*Figure 42*).

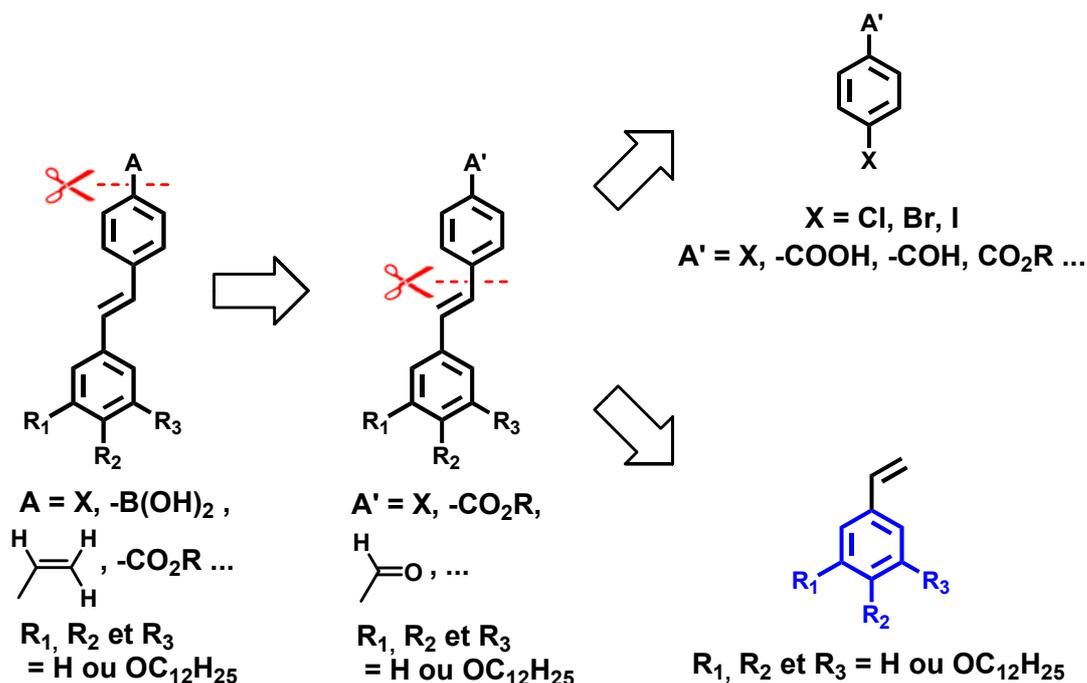


Figure 42 : Schéma rétrosynthétique envisagé pour la préparation du motif phénylène-vinylène.

Cette voie de synthèse repose sur la réaction de *Heck* entre un halobenzène substitué et l'un des styrènes préparés auparavant. L'intérêt majeur de cette voie de synthèse reste la possibilité de varier à l'infini le type de substituant **A'** porté par l'halobenzène et à terme, de le modifier en **A** pour le rendre réactif.

### I- 4.2.1 Synthèse des briques élémentaires vinylstilbènes fonctionnalisées

Les composés **A18-21** ont été préparés à partir du produit commercial **Com5** et des briques élémentaires **A8-11** à l'aide d'un couplage croisé de *Heck* (Figure 43). Cette réaction s'effectue à l'aide d'acétate de palladium et de tris(*o*-tolyl)phosphine (*ToP*) dans un mélange *Et<sub>3</sub>N* / *xylène*. Ce choix de solvant inhabituel est indispensable pour atteindre les températures élevées nécessaires pour franchir le palier énergétique d'activation du cycle catalytique. Cette méthode quelque peu draconienne permet d'éviter l'utilisation de réactions de types *Siegrist* ou *Wittig* (ou ses variantes *Wadsworth-Emmons*). En effet ces voies de synthèse sont plus longues et plus difficiles d'accès d'un point de vue expérimental, et la sélectivité des produits obtenus est moindre. Les composés **A18-21** sont obtenus avec des rendements très satisfaisants (Figure 43).

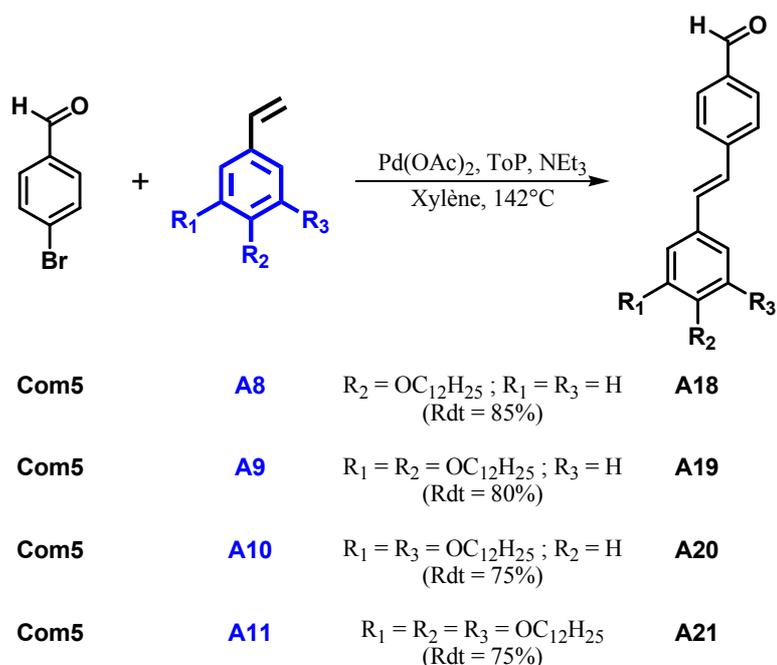


Figure 43: Schéma de synthèse des composés intermédiaires **A18**, **A19**, **A20** et **A21**

Ces composés sont ensuite transformés en leurs équivalents styréniques **A22-25** par une réaction de *Wittig*<sup>[43]</sup> (Figure 44). La seule difficulté rencontrée pour cette voie de synthèse est la purification des composés **A20** et **A21**.

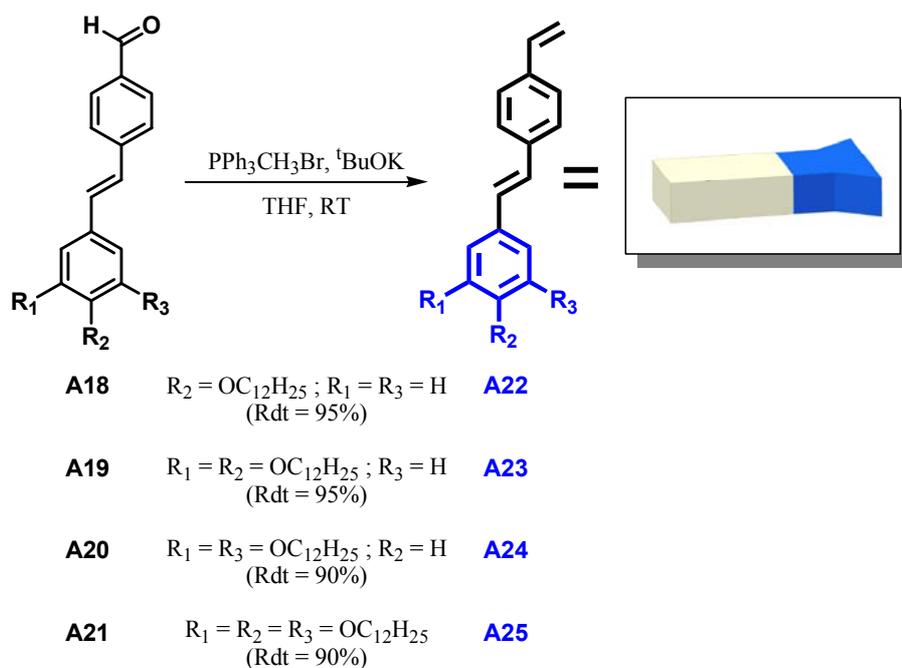


Figure 44: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A22**, **A23**, **A24** et **A25**

#### I- 4.2.2 Synthèse des briques élémentaires bromostilbènes fonctionnalisées

La synthèse des briques élémentaires **A26-27** est fondée sur le même raisonnement que celle des produits **A22-25**. Mais cette fois, il s'agit d'un couplage croisé sélectif de *Heck*. En effet, nous voulons créer une brique stilbényle possédant une jonction de type halogénure. Pour ce faire, nous sommes partis du 4-iodobromobenzène **Com6**. La difficulté de cette synthèse réside dans la double réactivité de ce composé (Figure 45).

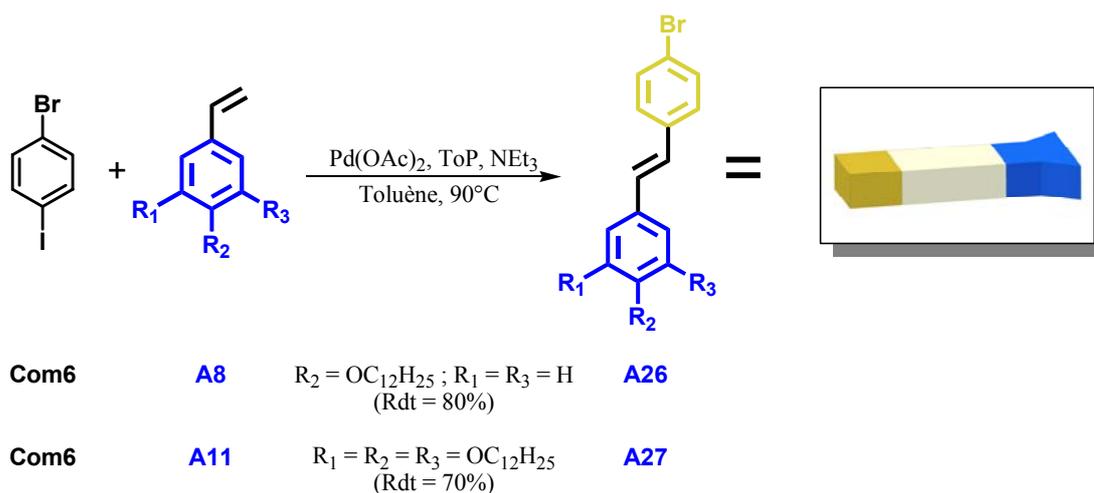
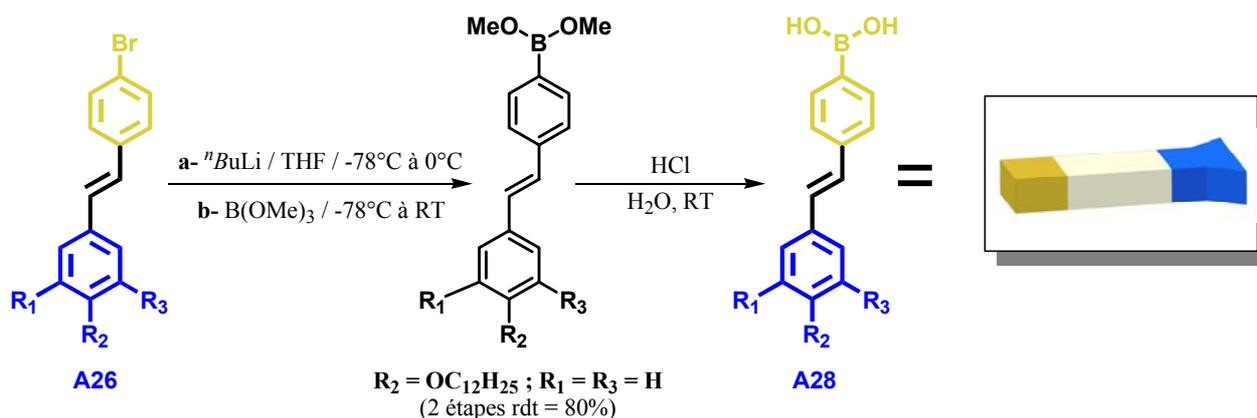


Figure 45: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A26** et **A27**

Le brome et l'iode pouvant tout les deux réagir lors du couplage, l'emploi de conditions douces est donc nécessaire pour que seul le plus réactif des deux, à savoir l'iode, participe au couplage. Pour se faire, la réaction est effectuée à l'aide d'acétate de palladium et de tris(*o*-tolyl)phosphine (*ToP*) mais cette fois-ci dans un mélange *Et<sub>3</sub>N*/*toluène* à 90°C. Malgré ces conditions plutôt défavorables, les rendements obtenus pour les composés **A26-27** sont excellents (*Figure 45*).

### I- 4.2.3 Synthèse des briques élémentaires acides stilbèneboroniques fonctionnalisées

L'acide boronique **A28** a été préparé selon une méthode classique de synthèse « one-pot ». Dans un premier temps un organolithien est préparé par addition de butyllithium sur **A26** en solution dans le *THF* à -78°C (échange halogène-métal). Lorsque la totalité du produit de départ est consommée (suivie par CCM), l'organolithien formé est piégé par du triméthylborate. L'ester boronique obtenu est dans un second temps hydrolysé en milieu acide avec un excellent rendement en l'acide boronique **A28** désiré (*Figure 46*).



*Figure 46: Schéma de synthèse de la briques élémentaire **A28***

### I- 4.3 Briques élémentaires de type biphenylène

La synthèse des briques élémentaires biphenylènes peut être envisagée selon le schéma rétrosynthétique suivant (*Figure 47*). La préparation des briques élémentaires biphenylène est envisagée selon une approche de type *Suzuki*, par couplage au palladium entre des halobenzènes substitués et des acides alkoxyphénylboroniques. La synthèse de ces derniers est envisagée selon une méthode classique qui consiste à faire réagir le triméthylborate commercial sur les organolithiens dérivés des alkoxyhalobenzènes. L'intérêt majeur de cette voie de synthèse est la possibilité de varier à l'infini le type de substituant **A'** porté par l'halobenzène et à terme de le modifier en **A** pour le rendre réactif.

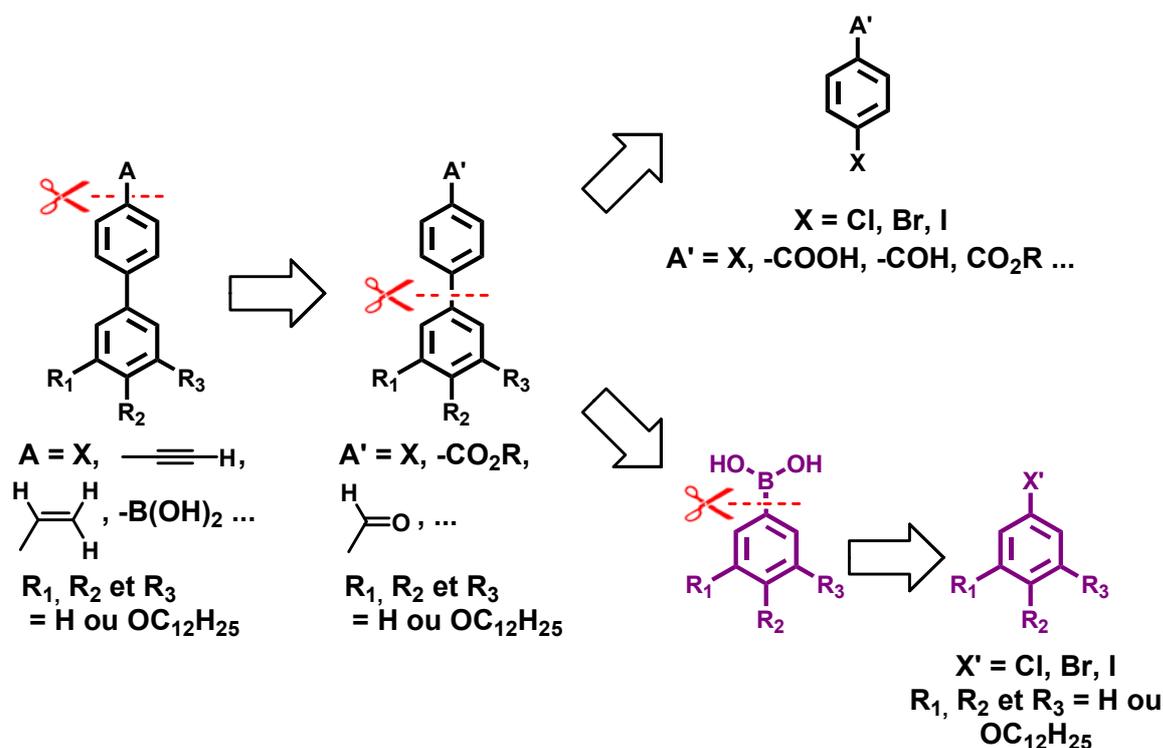


Figure 47: Schéma rétrosynthétique envisagé pour la préparation du motif biphenylène.

#### I- 4.3.1 Synthèse des intermédiaires clés iodobenzènes fonctionnalisés

Les intermédiaires clés **A35**, **A36**, **A37** et **A40** ont été préparés selon une stratégie de synthèse développée au laboratoire (Figure 48).

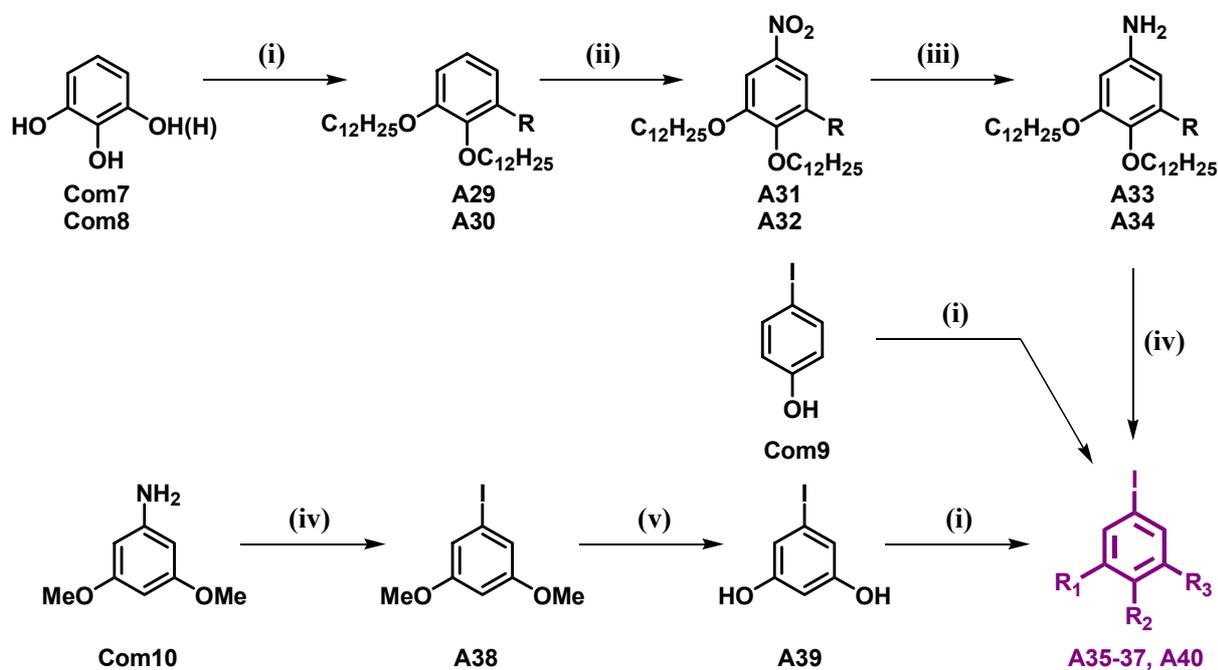
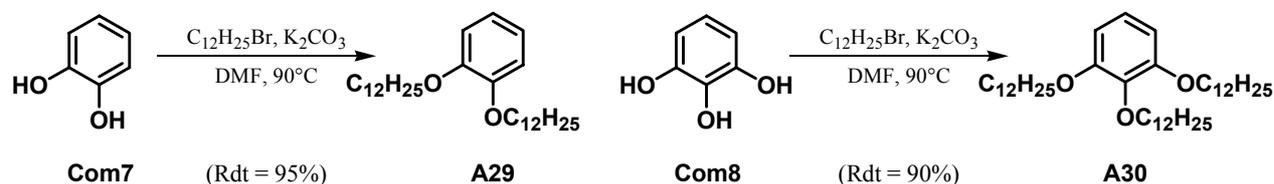


Figure 48 : Réactifs et conditions : (i)  $C_{12}H_{25}Br / K_2CO_3 / DMF / 90^\circ C$ ; (ii)  $NaNO_2 / HNO_3 / CH_2Cl_2 / H_2O / RT$ ; (iii) *hydrazine* / graphite / EtOH /  $78^\circ C$ ; (iv) *a*-  $NaNO_2 / HCl / H_2O / 0^\circ C$ , *b*-  $KI / H_2O / RT$ ; (v)  $BBr_3 / CH_2Cl_2 / 0^\circ C$ .

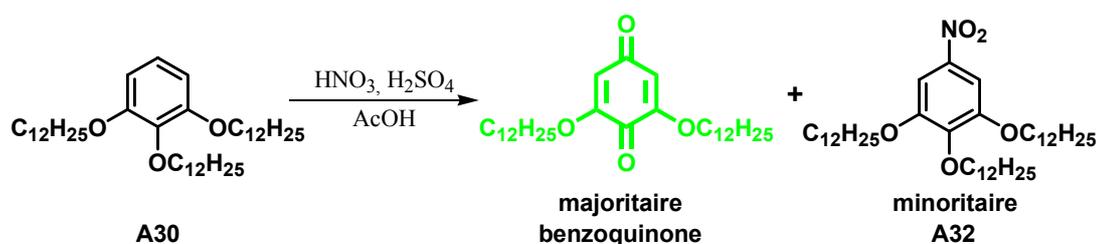
La première étape consiste en l'éthérisation des produits de départ 1,2-dihydrobenzène **Com7** (nommé commercialement pyrocathécol) et 1,2,3-trihydrobenzène **Com8** (nommé commercialement pyrogallol). Cette étape se fait dans les conditions classiques de synthèse de *Williamson*, et les composés **A29** et **A30** sont obtenus avec des rendements supérieurs à 90% (*Figure 49*).



*Figure 49: Schéma de synthèse des composés intermédiaires A29 et A30*

Les nombreux tests d'halogénéation directe des éthers de *Williamson* **A29** et **A30** n'ayant pas abouti aux polydodécyloxyiodobenzènes **A35** et **A36** désirés, une stratégie de synthèse fondée sur la fonctionnalisation en position 5 par nitration a été utilisée.

Différentes méthodes de nitration de composés aromatiques ont été décrites jusqu'à présent. La plus classique reste celle utilisant le système acide sulfurique/acide nitrique comme agent de nitration. Ce milieu fortement acide n'est certainement pas compatible avec des substrats portant des chaînes lipophiles hydrocarbonées tels que **A29** et **A30**. En effet nous pouvons nous attendre à des ruptures de chaînes lors de la réaction. Un test effectué sur le composé **A30** solubilisé dans l'acide acétique dans les conditions acide sulfurique/acide nitrique conduit majoritairement à un dérivé de la benzoquinone (*Figure 50*). Cette réaction a d'ailleurs déjà été décrite dans la littérature dans le cas du 1,2,3-triméthoxybenzène.<sup>[48]</sup>



*Figure 50 : Test de nitration directe avec le système HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*

Ne pouvant nous fier à cette méthode, nous nous sommes tournés vers d'autres réactions se déroulant dans des conditions plus douces, à savoir une nitration biphasique. Cette nitration déjà employée dans le cas des phénols est une réaction catalysée par des sels de terres rares<sup>[49]</sup> ou par du nitrite de sodium<sup>[50], [51]</sup>. Utilisée telle quelle, cette réaction ne nous a pas donné entière satisfaction.

[48] H. I. Bolker, L. Kung, *J. Chem. Soc., c*, 1298 (1969).

[49] M. Ouertani, P. Girard, H. B. Kagan, *Tetrahedron. Lett.*, 23, 4315 (1982).

[50] M. J. Thompson, P. J. Zeeger, *Tetrahedron Lett.*, 45, 191 (1989).

[51] A. Germain, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1697 (1990).

Nous l'avons donc optimisée en conservant les réactifs de départ mais en variant les solvants et les proportions des réactants utilisés.

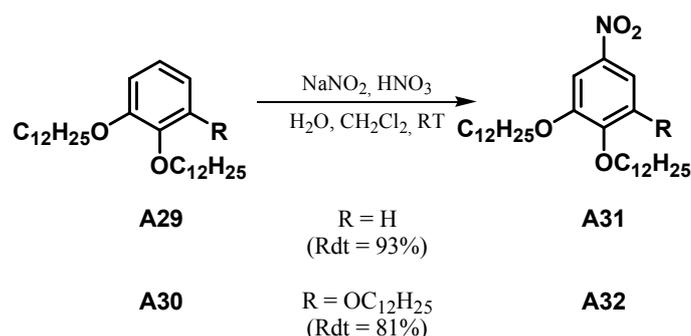


Figure 51: Schéma de synthèse des composés intermédiaires **A31** et **A32**

L'addition lente d'acide nitrique à 45% sur une solution de composés **A29** et **A30** dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en présence de nitrite de sodium conduit aux composés nitrés désirés **A31** et **A32** avec d'excellents rendements (Figure 51).

La réduction des dérivés nitrés **A31-32** en aniline **A33-34** peut se faire de différentes façons. Les plus connues sont des réactions utilisant comme réactif réducteur soit le dihydrogène ou des dérivés d'étain comme par exemple le dichlorure d'étain  $\text{SnCl}_2$ . Des tests ont été effectués avec les deux méthodes. Malheureusement aucune des deux ne conduit aux résultats espérés. La première réaction, utilisant comme réducteur  $\text{SnCl}_2$ , ne donne pas de bon rendement et est difficile à contrôler. De plus, les dérivés d'étain sont non seulement relativement chers à l'achat, mais surtout d'une toxicité élevée. Le risque d'intoxication est d'ailleurs accru par leur grande volatilité. La deuxième méthode utilisant le dihydrogène comme réducteur, conduit avec d'excellents rendements aux composés **A33** et **A34**. Cependant, la mise en œuvre de cette réaction n'est pas aisée. En effet cette dernière est réalisée à des pressions relativement élevées, elle nécessite donc l'utilisation d'un autoclave, un matériel indispensable en recherche en chimie catalytique, mais bien souvent moins disponible dans un laboratoire de synthèse organique appliquée. Néanmoins cette voie de synthèse est certainement la plus commode pour une éventuelle préparation de ce type de composés en grosse quantité.

Il existe une troisième méthode plus exotique. Cette dernière consiste en une réduction catalysée au graphite avec comme agent réducteur l'hydrazine. Les composés nitrés **A31** et **A32** sont donc réduits par le système graphite–hydrate d'hydrazine<sup>[52]</sup> en dérivés d'aniline **A33** et **A34** avec des rendements excédant les 90% (Figure 52).

[52] Y. H. Han, D. H. Shin, S. Y. Cho, *Tetrahedron. Lett. Liq.*, 26, 6233 (1985).

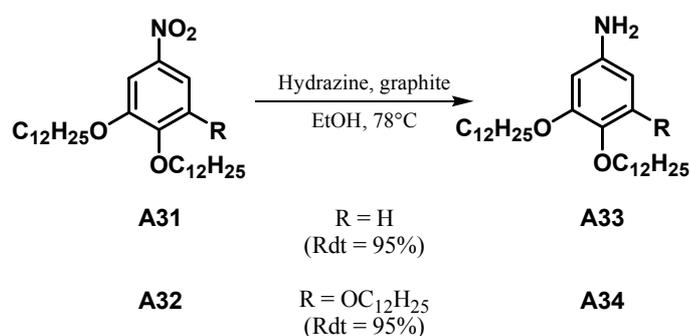


Figure 52: Schéma de synthèse des composés intermédiaires **A33** et **A34**

La présence de graphite est essentielle. En effet l'emploi de charbon à la place de ce dernier entraîne une baisse considérable des rendements et augmente le temps de réaction. La seule hypothèse permettant d'expliquer ce phénomène est la structure en feuillet du graphite. En effet les réactifs pourraient s'intercaler entre les feuillets et ainsi se rapprocher suffisamment pour qu'ils puissent réagir les uns avec les autres.

La fonction amine des composés **A33-34** est convertie en iodure en deux étapes à l'aide d'une variante de la réaction de *Sandmeyer*<sup>[53]</sup> (Figure 53). La première étape consiste en la diazotation de l'amine primaire aromatique pour former un sel de diazonium. Cette étape se fait à froid (entre 0 et 5°C) par l'action de nitrite de sodium et d'acide chlorhydrique dilué. Dans un second temps, ce sel de diazonium est substitué par l'iode à l'aide d'iodure de potassium. Cette méthode a l'inconvénient de faire apparaître des réactions secondaires, telle que la formation par copulation diazoïque de produits fortement colorés. Les rendements obtenus n'excèdent généralement pas les 60%.

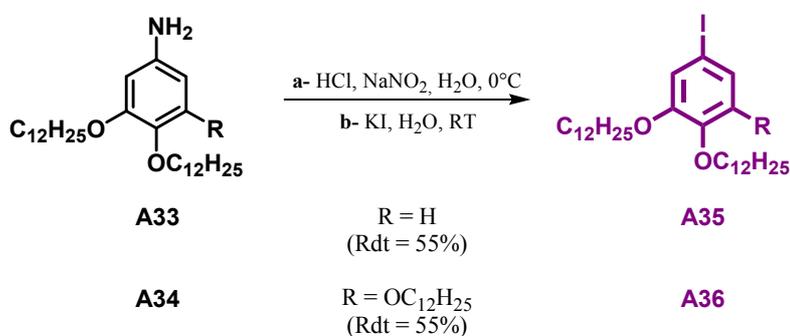


Figure 53: Schéma de synthèse des intermédiaires clés **A35** et **A36**

La nitration du 1,3-didodécylxybenzène ne conduisant pas à la stéréosélectivité désirée, le composé clé **A40** a été préparé selon une autre voie de synthèse à partir de la 3,5-didodécylxyaniline commerciale (Figure 54). L'aniline de départ **Com10** est cette fois-ci directement iodée par une réaction de type *Sandmeyer* en **A38** puis ce dernier est « déméthylé » à l'aide du tribromoborane et enfin le 3,5-dihydroxy-iodobenzène **A39** est étherifié par une réaction de *Williamson* en **A40**.

[53] A. Weisz, D. Andrzejewski, A. Mandelbaum, *Org. Mass. Spectrom.*, 27, 891 (1992).

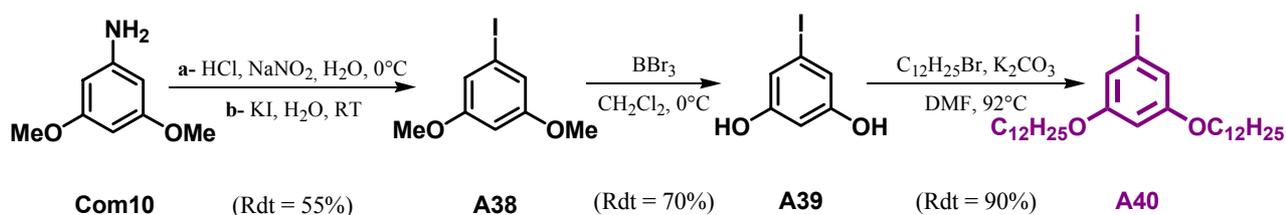


Figure 54: Schéma de synthèse de l'intermédiaire clé **A40**

Le para-dodécyloxyiodobenzène **A37**, quant-à-lui, est obtenu directement par substitution nucléophile entre le 4-iodophénol **Com9** et du bromododécane dans les conditions classiques de réaction de *Williamson* (Figure 55).

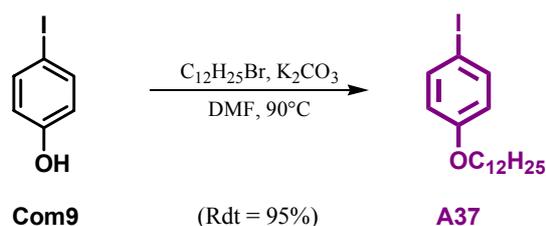


Figure 55: Schéma de synthèse de l'intermédiaire clé **A37**

Malgré les faibles rendements des réactions de *Sandmeyer*, ces trois voies de synthèse permettent de préparer les composés **A35**, **A36**, **A37** et **A40** à l'échelle de plusieurs grammes. Cette condition est indispensable pour l'élaboration de matériaux.

#### I- 4.3.2 Synthèse des intermédiaires clés acides phénylboroniques fonctionnalisés

Les acides boroniques **A41-44** ont été préparés selon une méthode classique de synthèse « one-pot » (Figure 56).

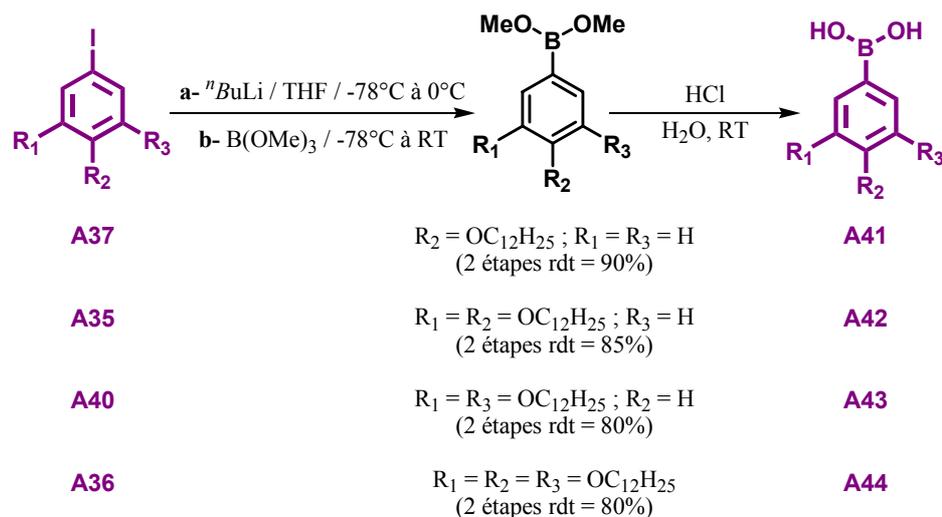
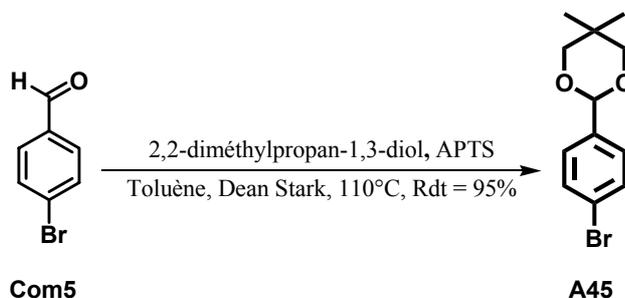


Figure 56: Schéma de synthèse des composés **A41**, **A42**, **A43** et **A44**

Dans un premier temps des organolithiens intermédiaires sont préparés par addition de butyllithium sur les alkoxyiodobenzènes **A35**, **A36**, **A37** et **A40** en solution dans le *THF* à  $-78^{\circ}\text{C}$  (échange halogène-métal). Lorsque la totalité des produits de départ est consommée (suivie par CCM), les organolithiens formés sont piégés par du triméthylborate. Les esters boroniques obtenus sont dans un second temps hydrolysés en milieu acide et permettent ainsi la synthèse des acides boroniques **A41-44** désirés avec des rendements supérieurs à 80% (*Figure 56*). Pour éviter tout risque de déshydratation spontanée -synonyme de trimérisation<sup>[54]</sup>- les acides boroniques sont utilisés immédiatement pour le couplage de *Suzuki*.<sup>[55]</sup> (*Figure 58*).

### I- 4.3.3 Synthèse des briques élémentaires vinylbiphénylènes fonctionnalisées

Le motif biphenyle des briques élémentaires **A54-57** a été synthétisé en utilisant la réaction de couplage croisé de *Suzuki*. Nous avons constaté que pour faciliter les purifications des produits obtenus lors de ce couplage, nous devons protéger le 4-bromobenzaldéhyde **Com5** en acétal **A45** (*Figure 57*).



*Figure 57: Schéma de synthèse du composé A45*

Cette réaction s'effectue à l'aide d'un Dean-Stark, en présence de 2,2-diméthylpropan-1,3-diol et d'une quantité catalytique d'acide (para-toluène)-sulfonique (*ApTS*) en solution dans le toluène. Cette réaction conduit avec un excellent rendement au composé **A45** (*Figure 57*).

Le couplage des acides boroniques **A41-44** et du 1-(4-bromophényl)-4,4-diméthyl-2,6-dioxane **A45** en présence de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  et  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un mélange benzène/éthanol/eau (2/1/1) à  $90^{\circ}\text{C}$  conduit aux composés **A46-49** avec des rendements de l'ordre de 85% (*Figure 58*).

Après purification des composés **A46-49**, le groupe protecteur 4,4'-diméthyl-2,6-dioxane est hydrolysé à l'aide d'acide trifluoroacétique dans un mélange biphasique  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , conduisant quantitativement aux aldéhydes correspondants **A50-53** (*Figure 58*). Bien que le milieu réactionnel soit fortement acide, aucune réaction secondaire n'a été observée.

[54] Tokunaga Yuji, Ueno Hiroki, Seo Toshihiro, Shimomura Youji, *Heterocycles.*, 57, 787 (2002).

[55] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 11, 513 (1981).

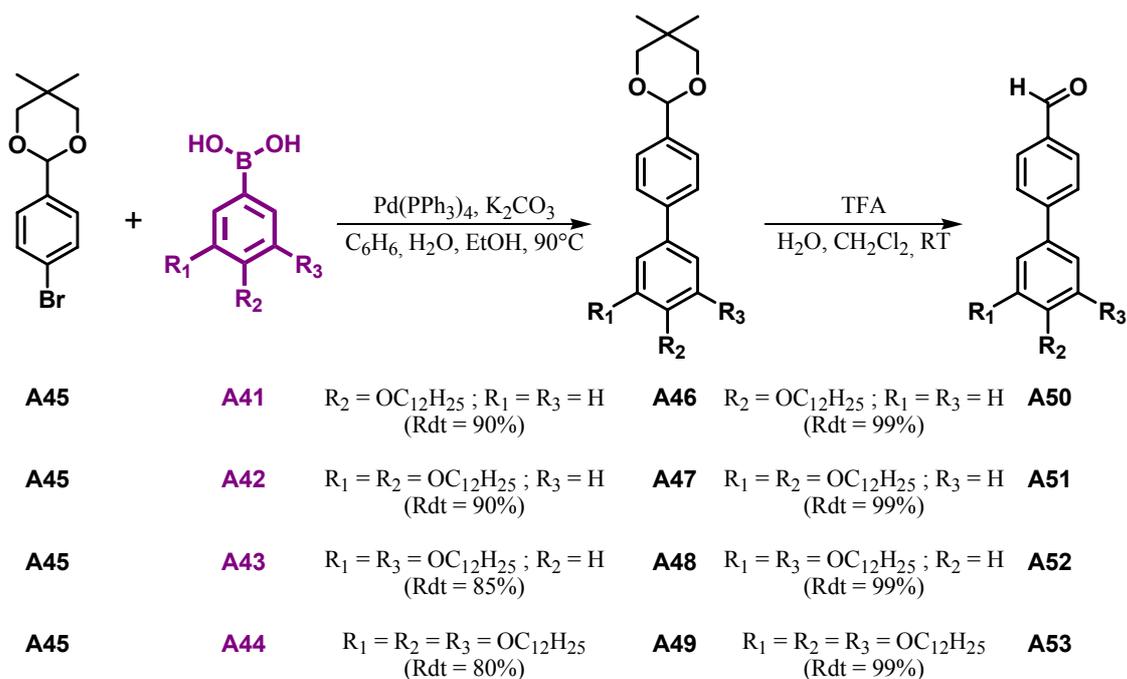


Figure 58: Schéma de synthèse des composés intermédiaires **A50**, **A51**, **A52** et **A53**

Le traitement des alkoxy-para-phénylbenzaldéhydes **A50-53** en solution dans le *THF* par l'ylure de phosphore, formé « in-situ » par addition de tertio-butylate de potassium sur le bromure de méthyltriphénylphosphonium commercial, conduit aux briques élémentaires alkoxy-para-phénylstyrènes **A54-57** avec d'excellents rendements (> 90%) (Figure 59).

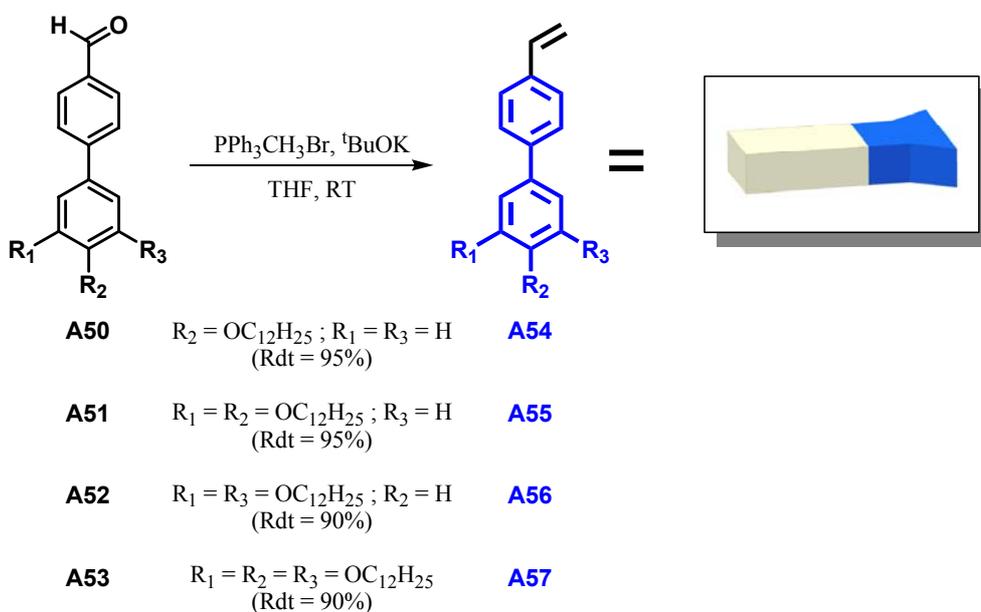


Figure 59: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A54**, **A55**, **A56** et **A57**

### I- 4.3.4 Synthèse des briques élémentaires bromobiphényles fonctionnalisés

Les briques élémentaires **A58-61** ont été synthétisées à l'aide d'un couplage croisé sélectif de *Suzuki* au départ des acides boroniques **A41-44** et du 4-iodobromobenzène **Com6**. Nous nous retrouvons exactement dans le même cas de figure qu'au paragraphe **I-4.2.2**. Le brome et l'iode pouvant tout les deux réagir lors du couplage, l'emploi de conditions plus douces est donc nécessaire pour que seul l'iode réagisse. Pour ce faire la réaction est effectuée à température ambiante et les composés **A58-61** sont obtenus avec d'excellents rendements (*Figure 60*).

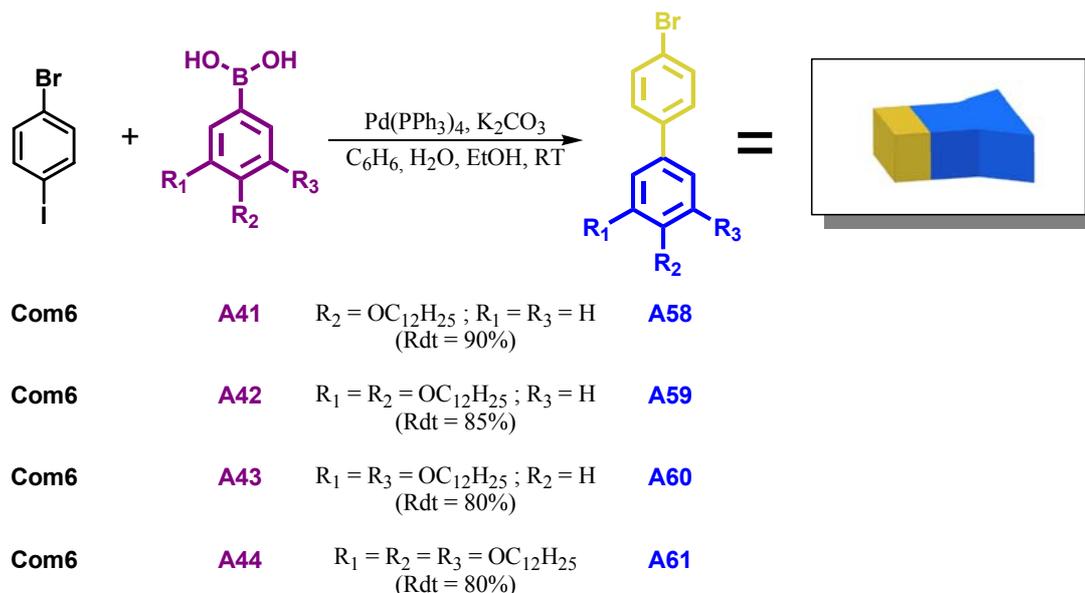


Figure 60: Schéma de synthèse des briques élémentaires **A58**, **A59**, **A60** et **A61**

### I- 4.3.5 Synthèse des briques élémentaires acide biphenylèneboronique fonctionnalisés

L'acide boronique **A62** a été préparé selon la même méthode que celle décrite au paragraphe **I-4.2.3** (*Figure 61*).

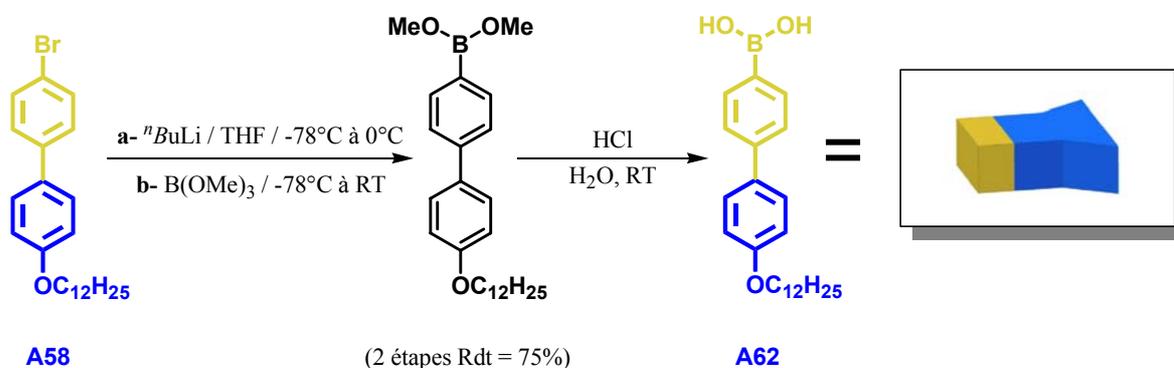


Figure 61: Schéma de synthèse de la brique élémentaire **A62**

Dans un premier temps un organolithien est préparé par addition de butyllithium sur **A58** puis ce dernier est piégé à l'aide de triméthylborate. L'ester boronique obtenu est ensuite hydrolysé en l'acide boronique **A62** désiré (Figure 61).

#### I- 4.3.6 Synthèse des briques élémentaires biphénylèneéthynes fonctionnalisées

Le composé **A64** est obtenu à partir de la brique élémentaire **A58** en deux étapes (Figure 62). La première étape consiste en une réaction de couplage croisé de *Suzuki* entre le bromobiphénylène **A58** et un alcyne vrai protégé. Ce couplage conduit au composé désiré avec un bon rendement, de l'ordre de 85%. Cet alcyne protégé est ensuite converti de façon quantitative en alcyne vrai, à l'aide de fluorure de tétraméthylamonium en solution dans le *THF* technique. Il est bon de noter que l'emploi de *THF* technique n'a qu'un but précis, il contient suffisamment d'eau pour hydrolyser l'intermédiaire de réaction consécutif à la déprotection. Si le *THF* utilisé est exempt d'eau, ce qui est généralement le cas pour des solvant analytiques, l'ajout d'une goutte d'eau dans le milieu réactionnel suffit à la réaction.

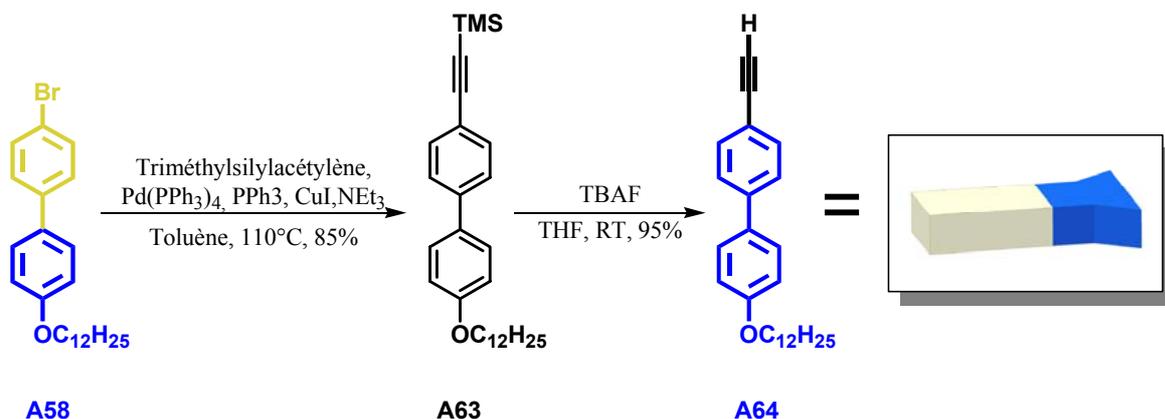


Figure 62: Schéma de synthèse de la brique élémentaire **A64**

#### I- 4.4 Briques élémentaires aminostyrènes

Le potentiel donneur des amines aromatiques, en particulier pour les molécules stables thermiquement, est depuis longtemps reconnu dans le domaine des chromophores 1D, domaine dans lequel les triarylamines sont plus performantes que leurs homologues à substituants alkyles.<sup>[56]</sup>  
<sup>[57]</sup> C'est pourquoi nous nous sommes proposés de synthétiser deux briques élémentaires comprenant le motif aminostyrène à savoir le N,N'-diphénylstyrène et le carbazolylstyrène.

[56] C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 12599 (1993).

[57] C. R. Moylan, S. Ermer, S. Lovejoy, I-H. McComb, D. Leung, R. Wortmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12950 (1996).

### I- 4.4.1 Synthèse de la brique élémentaire N,N'-diphénylstyrène fonctionnalisée

La brique élémentaire **A66** a été synthétisée en deux étapes à partir du produit commercial **Com11** (Figure 63).

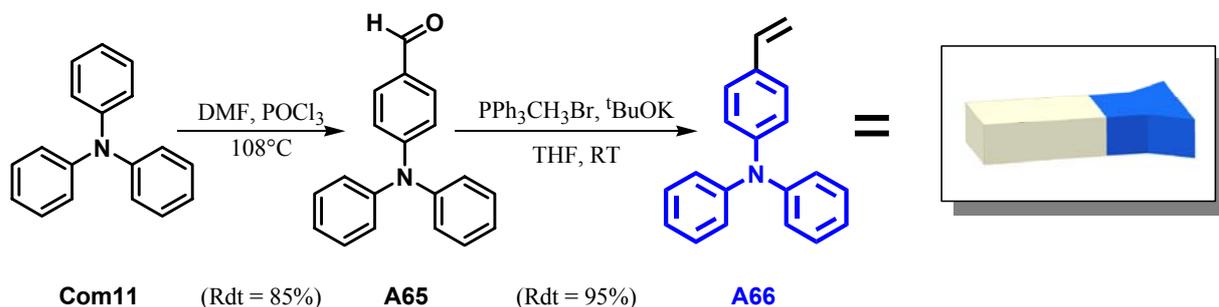


Figure 63: Schéma de synthèse de la brique élémentaire **A66**

L'intermédiaire **A65** a été préparé selon la méthode décrite par Sengupta et collaborateurs<sup>[58]</sup>. Cette méthode consiste en la formylation de la triphénylamine **Com11** par la réaction de *Vilsmeier-Hack* (Figure 63). Cette réaction débute par la préparation du réactif de *Vilsmeier* à l'aide de  $POCl_3$  et de  $DMF$  (Figure 64), suivie d'une substitution électrophile aromatique sur la triphénylamine (Figure 65).

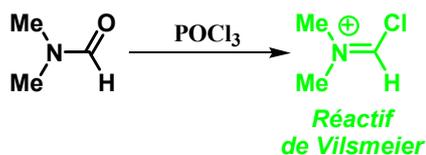


Figure 64: Préparation du réactif de *Vilsmeier*

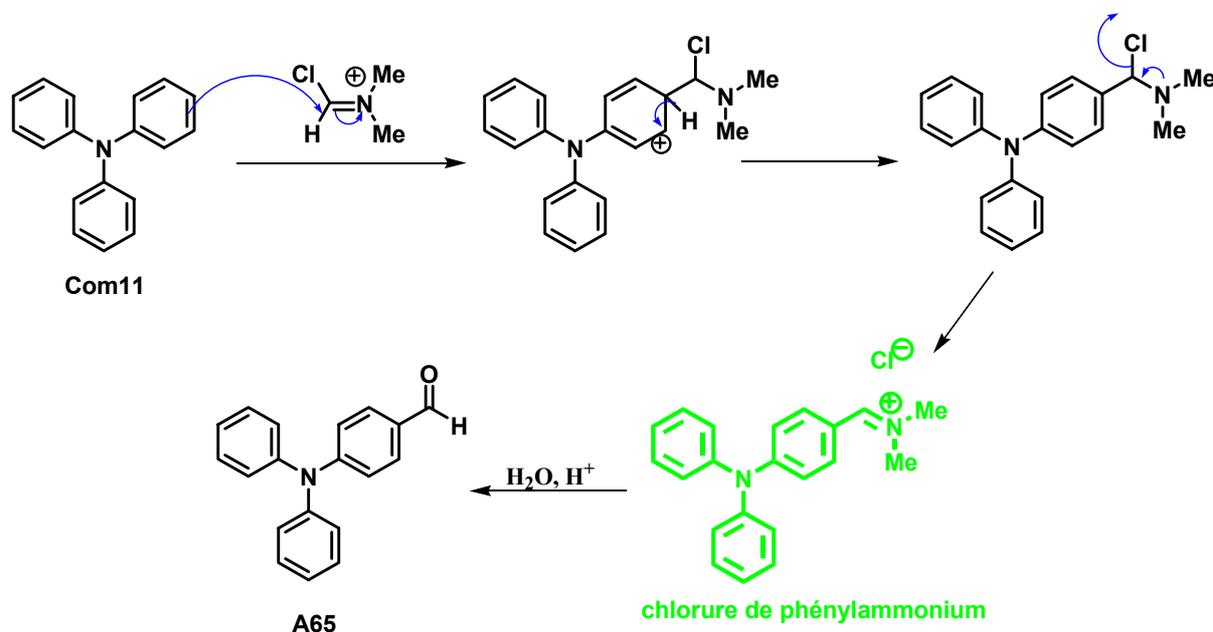


Figure 65: Mécanisme proposé pour la formation du composé **A65**

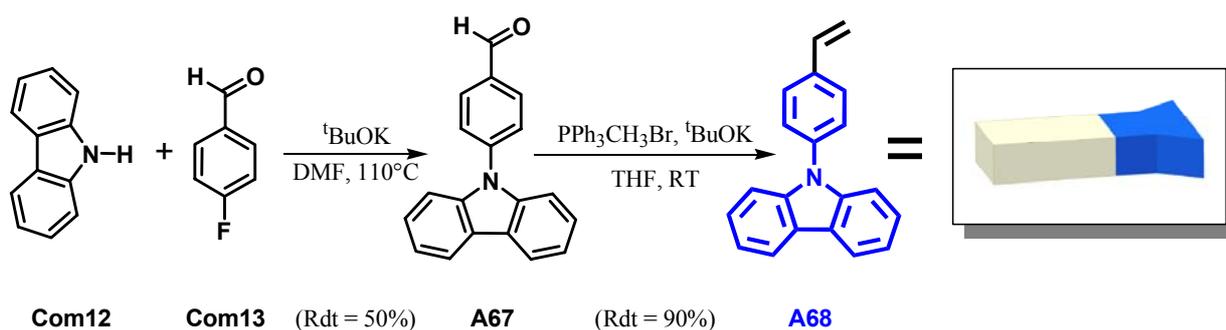
L'ion phénylammonium formé est transformé, après hydrolyse, en composé **A65** avec un

[58] S. Sengupta, S.K. Sadhukhan, S. Muhuri, *Tetrahedron Lett.*, 43, 3521 (2002).

rendement de 85%. La brique N,N'-diphénylstyrène **A66** est obtenue à l'aide d'une réaction de *Wittig* dans des conditions classiques, et avec un rendement de l'ordre de 95% (*Figure 63*). Il est important de noter ici que malgré l'absence de chaînes lipophiles hydrocarbonées, la solubilité de l'espèce **A66** reste suffisante pour envisager l'utilisation de cette brique élémentaire pour la synthèse d'un chromophore soluble dans des solvants organiques classiques.

#### I- 4.4.2 Synthèse de la brique élémentaire carbazolylstyrène fonctionnalisée

La brique élémentaire **A68** est préparée en deux étapes à partir de carbazole **Com12** et de 4-fluorobenzaldéhyde **Com13** (*Figure 66*).



*Figure 66: Schéma de synthèse de la brique élémentaire **A68***

Le composé **A67** est préparé selon une méthode décrite par Jiang et collaborateurs<sup>[59]</sup>. Cette méthode consiste en la condensation du carbazole **Com12** et de 4-fluorobenzaldéhyde **Com13**. Les rendements de cette réaction sont médiocres et la purification du composé obtenu fastidieuse. Malgré un gros effort expérimental, aucune solution ne s'est révélée intéressante. Le composé **A67**, d'une faible pureté, est obtenu avec 50% de rendement. Le composé **A68** quant à lui, est obtenu à l'aide d'une réaction de *Wittig* avec 90% de rendement (*Figure 66*). Il est important de mentionner ici, la faible solubilité de l'espèce **A68**. En effet, la synthèse d'un éventuel chromophore possédant cette sous unité pourrait conduire à un composé insuffisamment soluble pour pouvoir être exploité.

#### I- 4.5 Brique élémentaire silylstyrène fonctionnalisée

La brique élémentaire **A71** a été préparée en trois étapes à partir de l'espèce **A45** (*Figure 67*). La première étape consiste en la formation d'un organolithien par addition de butyllithium sur **A45** en milieu *THF* à  $-78^{\circ}\text{C}$  (échange halogène-métal). Lorsque la totalité du produit de départ est consommée, le chloropentaméthylsilane est additionné pour obtenir le composé **A69**.

[59] X. -M. Wang, Y. -F. Zhou, W. -T. Yu, C. Wang, Q. Fang, M. -H. Jiang, H. Lei, H. -Z. Wang, *J. Mater. Chem.*, 10, 2698 (2000).

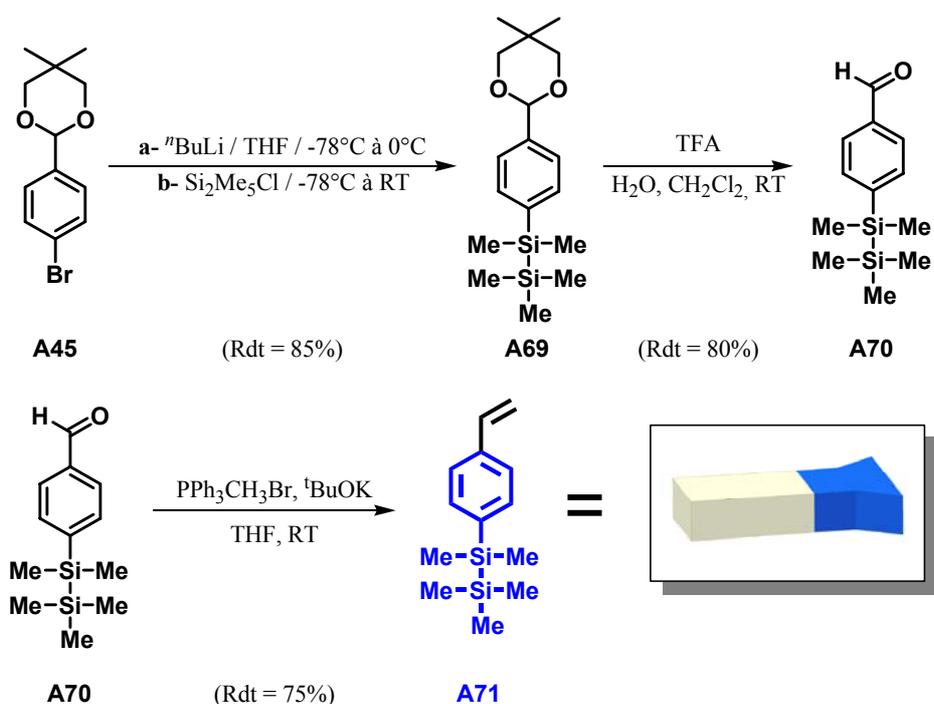


Figure 67: Schéma de synthèse de la brique élémentaire **A71**

Le composé **A69** est ensuite déprotégé à l'aide d'acide trifluoroacétique pour obtenir l'aldéhyde **A70**. Ce dernier est converti grâce à une réaction de *Wittig* en styrène **A71** (Figure 67). Il est important de mentionner ici les précautions à prendre lors de la réaction de *Wittig*. En effet un excès important de tertio-butylate de potassium entraînerait une décomposition du composé formé. Il est donc impératif, lors de la préparation de l'ylure de phosphonium, d'utiliser un léger excès de bromure de méthyltriphenylphosphonium.

#### I- 4.6 Conclusions

La conception de ces briques élémentaires externes repose sur des réactions de couplage catalysées au palladium de type *Sonogashira*, *Suzuki* et *Heck* (Figure 68).

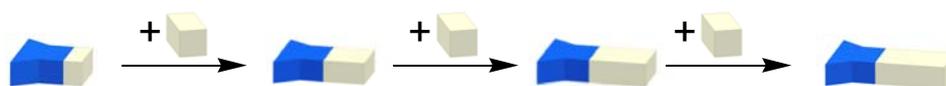
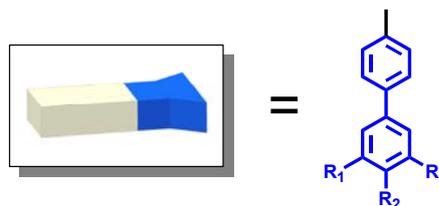


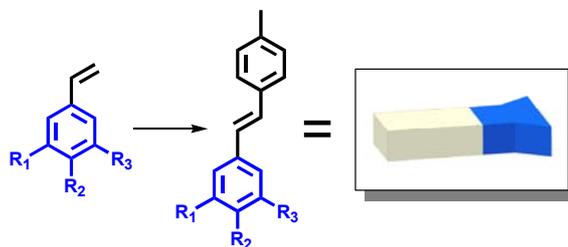
Figure 68: Schéma représentant la conception des briques élémentaires externes pré-fonctionnalisées

La simplicité et la versatilité ne sont pas les moindres avantages de ce type de synthèses catalysées. En effet à partir de composés benzéniques halogénés commerciaux ou relativement faciles d'accès, nous pouvons obtenir rapidement deux types de jonctions entre noyaux aromatiques :

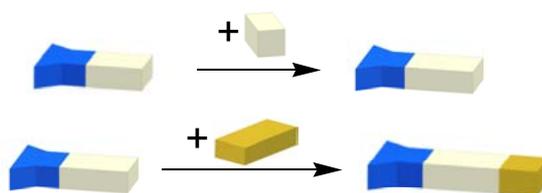
- Par couplage de type *Suzuki*, nous introduisons une liaison simple C-C conduisant à une sous-structure du type biphenylène,



- Par couplage de type *Heck*, nous obtenons une liaison vinylique C=C conduisant à un motif stilbène.



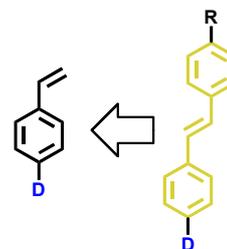
De plus l'emploi de réactions simples comme les réactions de *Wittig*, *Sandmeyer*, *Wilsmeier*, etc, nous a permis d'obtenir les groupes fonctionnels utiles pour la suite (*Figure 69*).



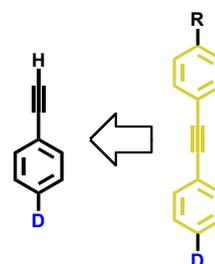
*Figure 69: Schéma représentant les modifications chimiques apportées aux briques pré-fonctionnalisées nécessaires à la suite des synthèses orthogonales et matricielles*

A savoir :

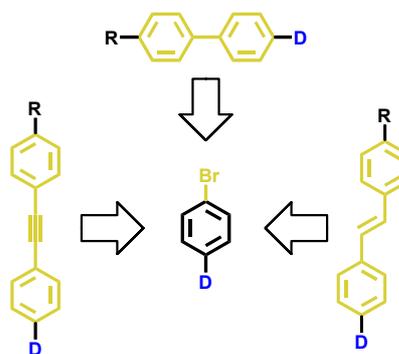
- styrène pouvant conduire par couplage de type *Heck* à un motif stilbène,



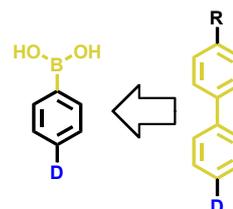
- alcyne vrai pouvant conduire par couplage de type *Sonogashira* à un motif tolène,



- bromobenzène pouvant conduire respectivement, par couplage de type *Heck*, *Suzuki* ou encore *Sonogashira* à un motif stilbène, biphénylène ou tolane,



- acides boroniques pouvant conduire par couplage de type *Suzuki* à un motif biphénylène.



Nous avons donc construit trois types de briques élémentaires externes. Ces dernières peuvent être classées par taille et réactivité (Figure 70).

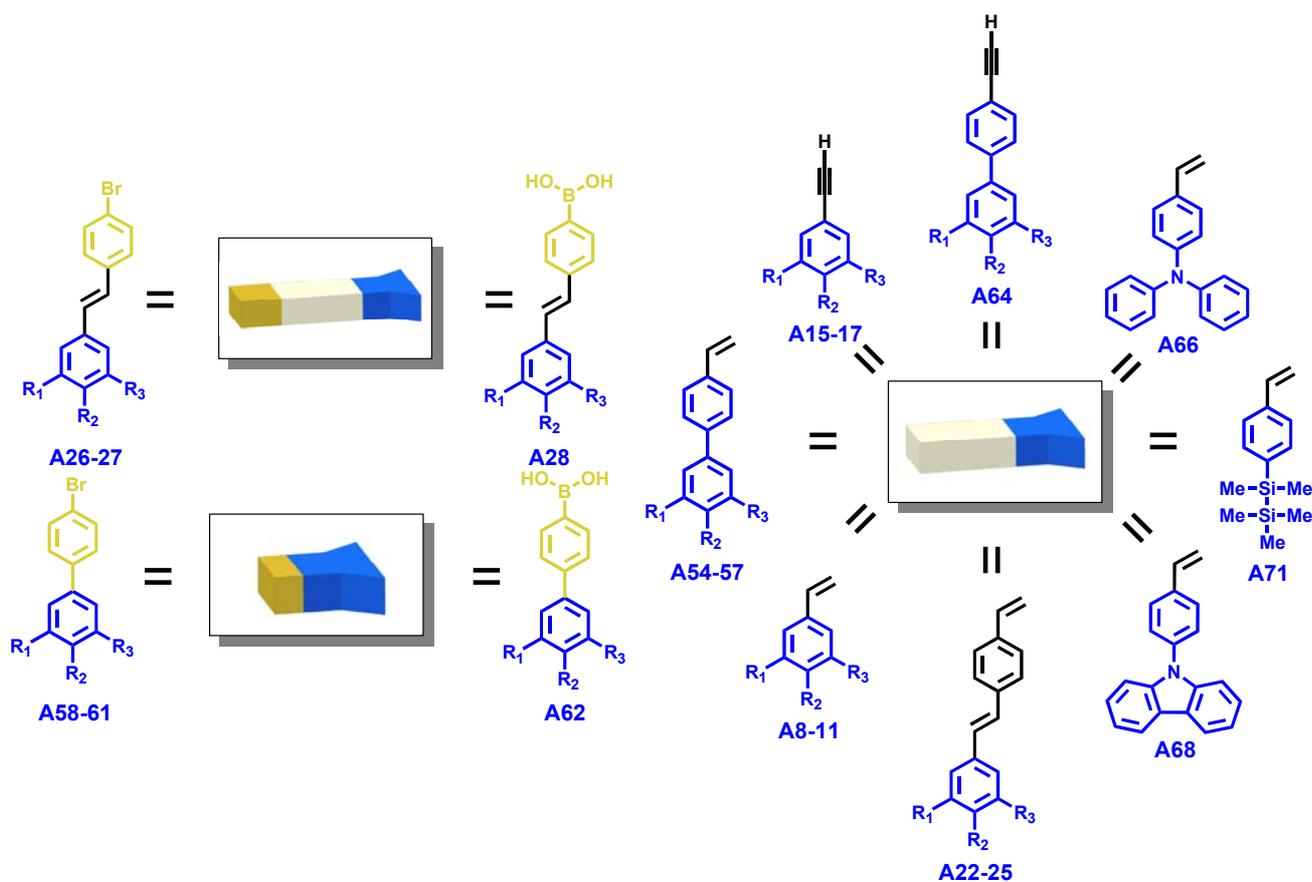


Figure 70: Différentes briques élémentaires synthétisées classées par taille et réactivité

## I- 5 Synthèses des cœurs

Ayant synthétisé nos briques élémentaires externes, il ne nous reste plus qu'à choisir les cœurs des chromophores que nous voulons préparer (Figure 71).



Figure 71: Schéma représentant les différents cœurs

Bon nombre de composés aromatiques polyhalogénés sont commerciaux tels que le 1,4-diiodobenzène **Com16**, le 4,4'-dibromobiphényle **Com17**, le 9,9'-dibromoanthracène **Com18** et le tri(4-bromophényl)-amine **Com19** (Figure 72).

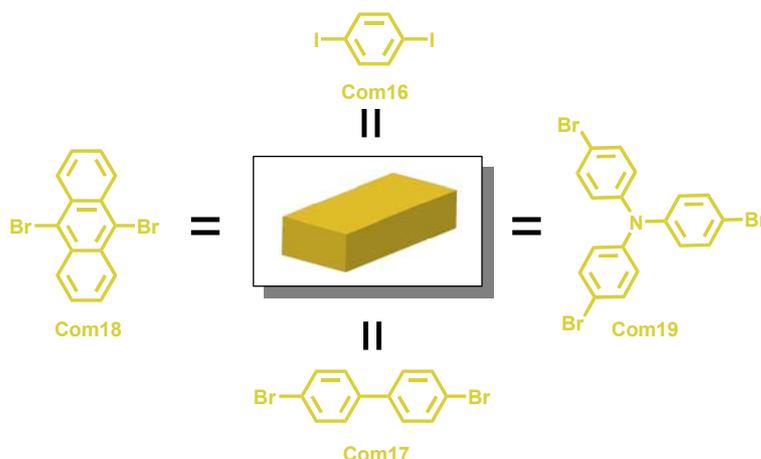


Figure 72: Différents cœurs commerciaux

Afin d'augmenter le nombre et le type de cœurs polyaromatiques, nous nous sommes proposés de synthétiser d'autres cœurs polyhalogénés qui, après greffage des briques externes, peuvent conduire à des structures plus complexes que le modèle classique du chromophore unidimensionnel (Figure 73).

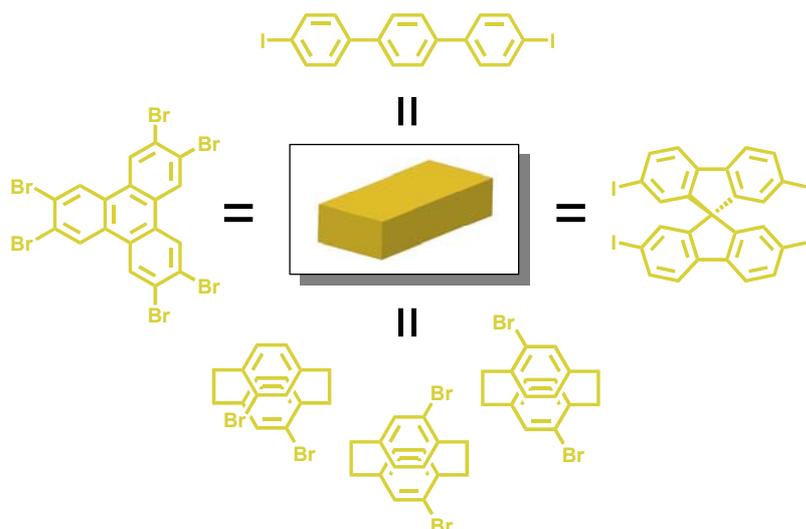


Figure 73: Schéma regroupant les différents cœurs à synthétiser

### I- 5.1 Synthèse du diiodo-*p*-terphényle **B1**

Le composé **B1** a été préparé à partir du produit commercial terphényle **Com14** en une étape (Figure 74).

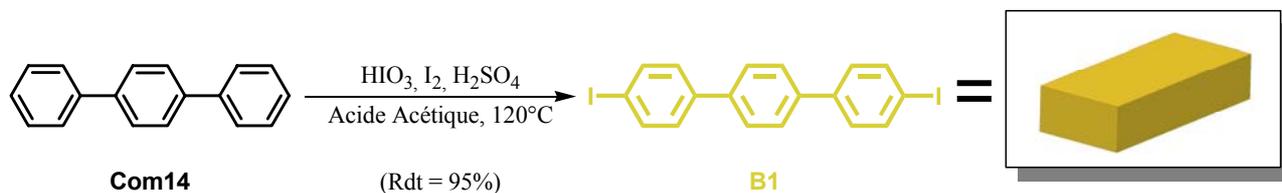


Figure 74: Schéma de synthèse du cœur **B1**

Cette iodation est effectuée à  $120^\circ\text{C}$ , dans l'acide acétique, à l'aide d'acide sulfurique concentré, de diiode et d'acide iodique  $\text{HIO}_3$ . Cette méthode d'iodation est très efficace et très sélective. En effet elle conduit, après recristallisation dans l'acide acétique, au composé **B1** avec 95% de rendement.

### I- 5.2 Synthèse de l'hexabromotriphénylène **B2**

L'hexabromotriphénylène **B2** a été synthétisé à partir de triphénylène commercial **Com15** selon la méthode décrite par Müllen et collaborateurs<sup>[60]</sup>.

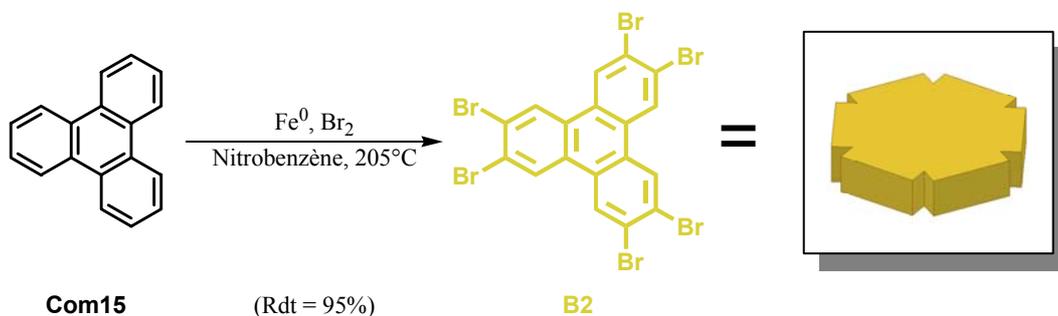


Figure 75: Schéma de synthèse du cœur **B2**

Cette synthèse consiste en une hexabromation, à reflux de nitrobenzène, catalysée au  $\text{FeBr}_3$  préparé « in situ » à l'aide de  $\text{Fe}^0$  (Figure 75). Cette polybromation forcée, quelque peu inhabituelle de par les température atteintes ( $205^\circ\text{C}$ ), conduit au composé **B2** avec 95% de rendement.

[60] T. Yatabe, M. A. Harbison, J. D. Brand, M. Wagner, K. Müllen, P. Samorí, J. P. Rabe., *J. Mater. Chem.*, 10, 1519 (2000).

### I- 5.3 Synthèse du tétraiodospirobifluorène **B6**<sup>[61],[62],[63],[64],[65]</sup>

Il existe deux méthodes de synthèse du composé spirobifluorène **B5**<sup>[66],[67]</sup>. Ces deux méthodes ont en commun le fait de préparer, au départ d'un 2-halobiphényle, un intermédiaire organométallique et de le faire réagir sur la fluorénone. La synthèse décrite par Lai et collaborateurs<sup>[67]</sup> permet d'obtenir le composé **B5** en trois étapes à partir du 2-aminobiphényle commercial **Com20** (Figure 76).

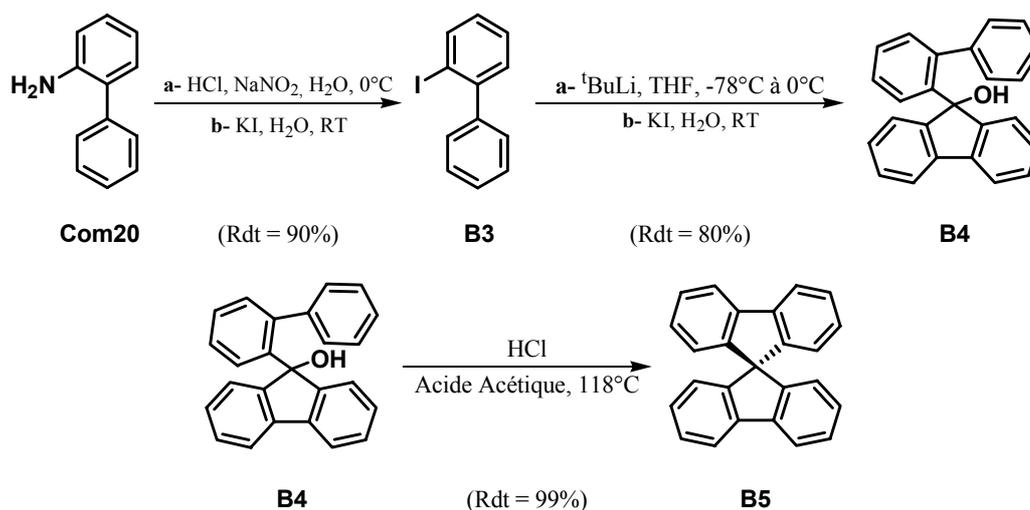


Figure 76: Schéma de synthèse du composé intermédiaire **B5**

La première étape consiste en la transformation de la fonction amine du composé **Com20** en iode à l'aide d'une réaction de *Sandmeyer*. Ensuite, un organolithien est préparé à partir du composé **B3** par addition de butyllithium en milieu *THF* puis cet intermédiaire est additionné sur la fluorénone. La troisième étape consiste en une cyclisation intramoléculaire en milieu acide du composé **B4** en composé **B5**. Le mécanisme proposé de cette réaction serait la formation d'un intermédiaire carbocation résultant de la déshydratation de l'espèce **B4** suivie d'une substitution électrophile aromatique intramoléculaire (Figure 77).

[61] Cheng, X.; Hou, G.-H.; Xie, J.-H.; Zhou, Q.-L. *Org. Lett.*, **2004**; 6(14); 2381-2383.

[62] Wu, Y.; Li, J.; Fu, Y.; Bo, Z. *Org. Lett.*; **2004**; 6(20); 3485-3487.

[63] J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762-1775.

[64] W.-J. Shen, R. Dodda, C.-C. Wu, F.-I. Wu, T.-H. Liu, H.-H. Chen, C. H. Chen, C.-F. Shu, *Chem. Mater.*, **16**, 930 (2004).

[65] Chiang, C.-L.; Shu, C.-F. *Chem. Mater.*, **2002**; 14(2); 682.

[66] Wong, K.-T.; Chien, Y.-Y.; Chen, R.-T.; Wang, C.-F.; Lin, Y.-T.; Chiang, H.-H.; Hsieh, P.-Y.; Wu, C.-C.; Chou, C. H.; Su, Y. O.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**; 124(39); 11576.

[67] Pei, J.; Ni, J.; Zhou, X.-H.; Cao, X.-Y.; Lai, Y.-H.; *J. Org. Chem.*; (Article); **2002**; 67(14); 4924.

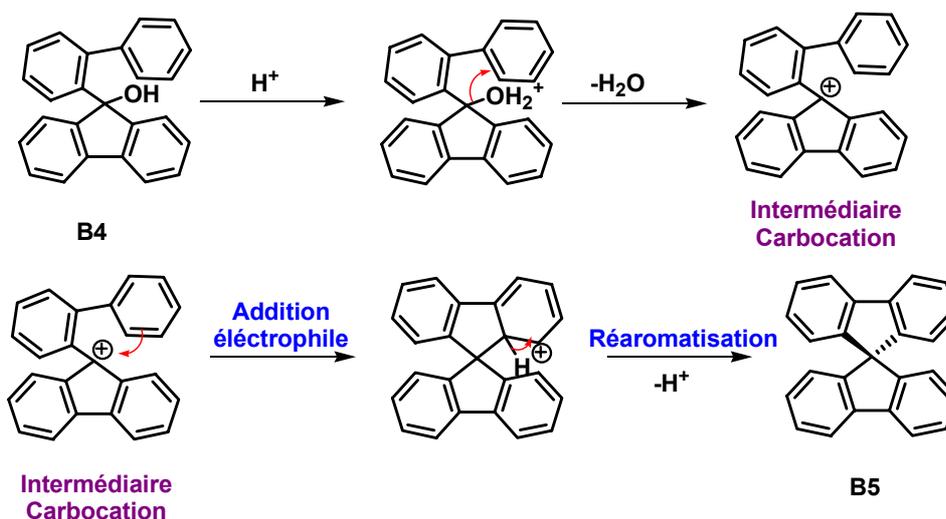


Figure 77 : Mécanisme proposé pour la formation du composé **B5** :

Pour finir, le composé **B5** est iodé selon la même méthode que celle décrite pour la formation du diiodoterphényle **B1** (Figure 78). Cette iodation est effectuée à 80°C, dans l'acide acétique, à l'aide d'acide sulfurique concentré, de diiode et d'acide iodique  $HIO_3$ . Cette méthode conduit efficacement au composé **B6** avec 85% de rendement.



Figure 78: Schéma de synthèse du cœur **B6**

Afin de pouvoir synthétiser en grande quantité le composé **B5**, nous nous sommes proposés de le préparer selon une autre voie de synthèse qui nous serait propre, moins onéreuse, plus efficace et surtout plus rapide. Pour cela, nous nous sommes inspirés d'une étude effectuée sur le 2,2'-dilithiumbiphényle<sup>[68]</sup>. Dans cet article Wittig et Klar mettent en avant le fait que la lithiation en ortho du biphenyle se fait préférentiellement à toutes les autres positions. Des premiers tests de lithiation directe ont été effectués, mais n'ont pas donné satisfaction. Nous nous sommes donc tournés vers un ligand qui par complexation avec le lithium permet de le rendre plus réactif, à savoir la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (*TMEDA*)<sup>[69],[70],[71]</sup> (Figure 79).

[68] G. Wittig, G. Klar, Liebig's, *Ann. Chem.*, 704, 91 (1967).

[69] D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.*, 25, 448 (1992).

[70] S. Harder et M. Lutz, *Organometallics*, 13, 5173 (1994).

[71] M. Stratakis, *J. Org. Chem.*, 62, 3024 (1997).

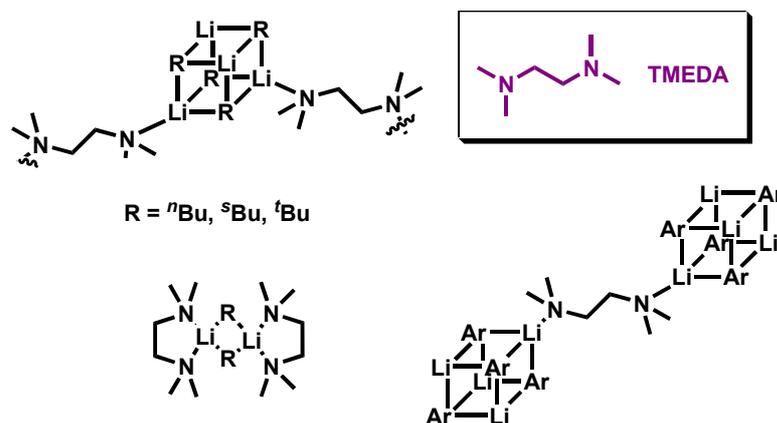


Figure 79: Structure d'agrégats de *N,N,N',N'*-tétraméthyléthylènediamine (*TMEDA*)

Cette fois-ci les résultats sont concluants. En effet l'addition du système *TMEDA/lithium* sur le biphenyle conduit à l'organolithien désiré qui additionné sur la fluorénone permet d'obtenir le composé **B4** avec un excellent rendement et pour un moindre coût (Figure 80).

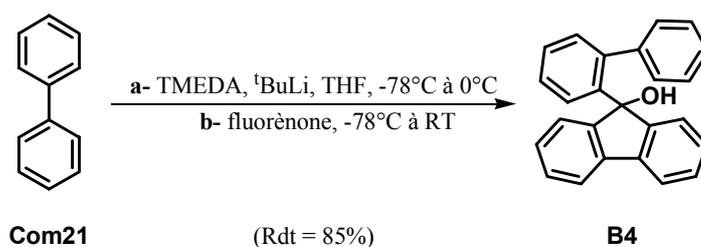


Figure 80: Nouvelle voie de synthèse conduisant au composé intermédiaire **B4**

Afin de valider cette méthode de synthèse, nous nous sommes proposés d'étendre cette étude à un motif de plus pour voir la sélectivité de cette réaction. En doublant les proportions de réactifs par rapport au biphenyle **Com21**, nous obtenons, l'amorce d'un cœur spirotrifluorène (Figure 81).

Malheureusement, pour l'instant, seule la monocyclisation intramoléculaire a pût être réalisée. Au vu des tensions de cycle imputées à la structure spirotriflorène, il est d'ailleurs fort probable que la barrière de l'énergie d'activation nécessaire à cette transformation ne soit jamais franchie (Figure 81).

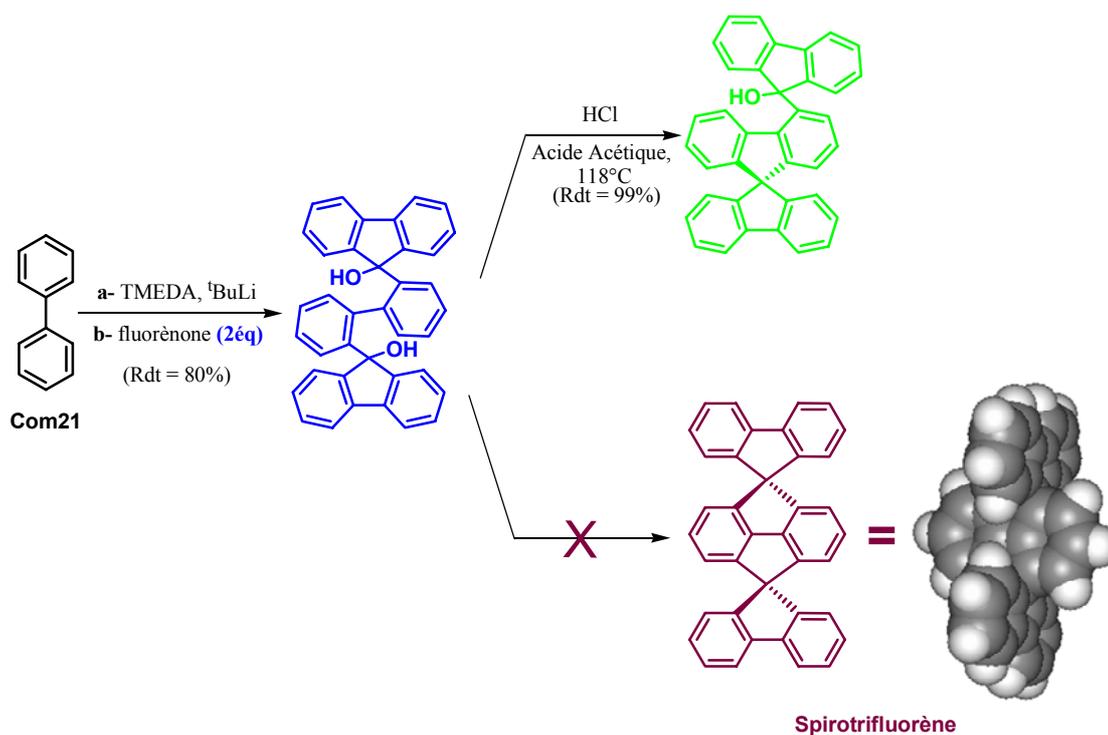


Figure 81: Tentative de synthèse du cœur spirotrifluorène

#### I- 5.4 Synthèse des isomères **B7-9** du dibromo-[2,2]-paracyclophanes

Le [2,2] paracyclophane étant relativement cher à l'achat, nous l'avons synthétisé en deux étapes à partir d' $\alpha$ -chloroparaxylène **Com22** (Figure 82).

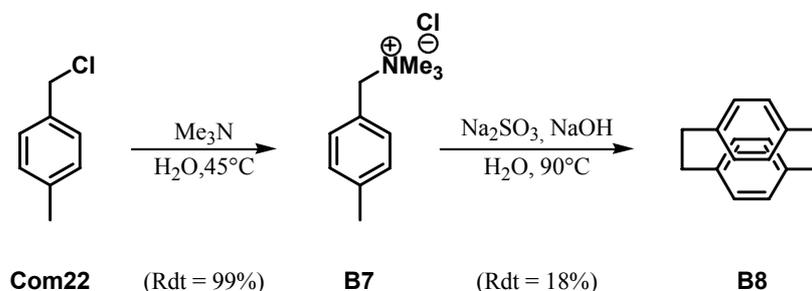


Figure 82: Schéma de synthèse du composé **B8**

La première étape consiste en une substitution nucléophile, en milieu biphasique, de la triméthylamine sur le composé **Com22** pour former le chlorure d' $\alpha$ -(N,N'-diméthylamino)-paraxylène **B7**. La deuxième étape, décrite par Fawcett et collaborateurs<sup>[72]</sup>, consiste en une cycloaddition [2+2]<sup>[73]</sup>, permise thermiquement par les règles de Woodward et Hoffmann, du composé **B7** en cyclophane **B8** à l'aide de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  et de  $\text{NaOH}$  dans l'eau à 90°C (élimination d'Hofmann).

[72] H. E. Winberg, F. S. Fawcett, *Org. Syn. Coll.*, Vol. 5, p883; Vol. 42, p83

[73] H. Hopf, I. Böhm, J. Kleinschroth, *Org. Syn. Coll.*, Vol. 7, p485; Vol. 60, p41

L'optimisation de la réaction et le mode de purification par extraction du cyclophane des polymères formés à l'aide d'un Soxhlet ont permis d'augmenter les rendements de réaction obtenus par Fawcett de 11% à 18%.

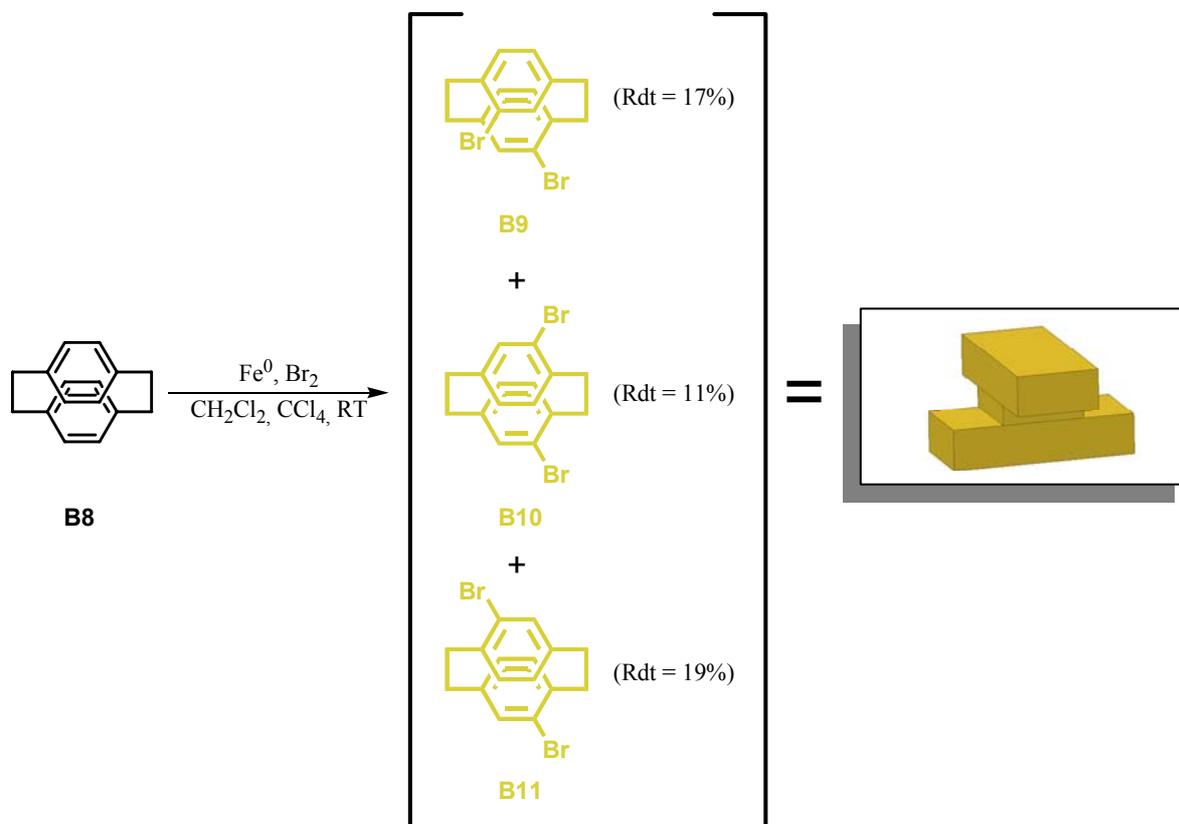


Figure 83: Schéma de synthèse des composés **B9**, **B10** et **B11**

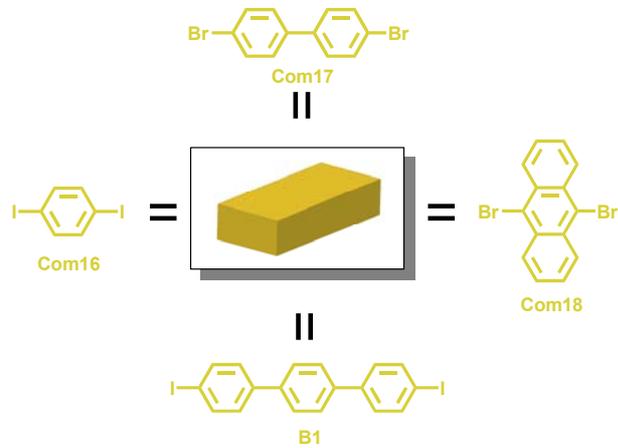
Les cœurs dibromo-[2,2]-paracyclophanes ont été synthétisés selon une méthode décrite par Reich et Cram<sup>[74]</sup>. Cette méthode consiste en une dibromation du cœur [2,2]-paracyclophane catalysée au  $\text{FeBr}_3$  (préparé « in situ » à l'aide de  $\text{Fe}^0$ ) (Figure 83). La difficulté de cette réaction réside principalement dans la séparation des différents isomères formés. En effet, les différents isomères dibromo-[2,2]-paracyclophane « traînent » sur la colonne et doivent être séparés les uns des autres par recristallisations fractionnées puis purifiés successivement par de fastidieuses chromatographies sur silice et sur alumine. Les rendements sont faibles à savoir, 17% pour le pseudo-*o* **B9**, 11% pour le pseudo-*m* **B10** et 19% pour le pseudo-*p* **B11**. De plus leur caractérisation est rendue difficile de par leur faible différence structurale ; seuls leurs points de fusion et leurs  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  permettent de les différencier à coup sûr.

[74] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3527 (1969).

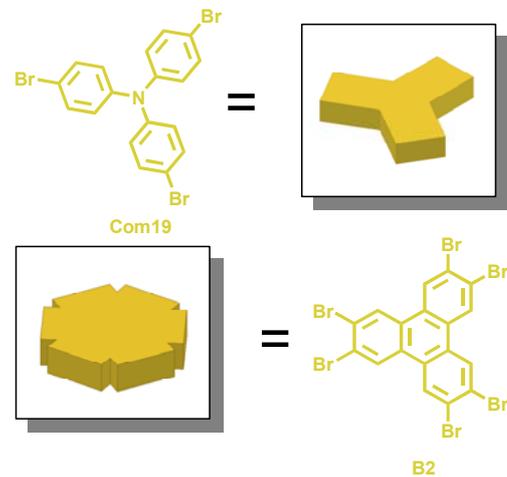
## I- 5.5 Conclusions

Nous avons donc accès à une multitude de cœurs polyhalogénés. Ces derniers, commerciaux ou relativement faciles d'accès peuvent être classés en trois catégories :

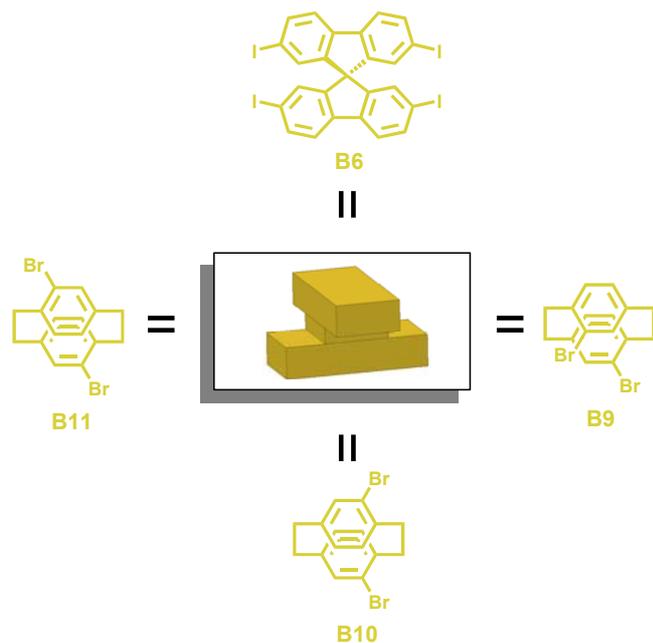
- les cœurs pouvant conduire à un chromophore de structure unidimensionnelle,



- ceux conduisant à une structure bidimensionnelle,



- et enfin logiquement ceux conduisant à une structure tridimensionnelle.



## I- 6 Synthèses des chromophores

### I- 6.1 Synthèse convergente

#### I- 6.1.1 Chromophores symétriques unidimensionnels 1D

Nous obtenons en combinant les cœurs unidimensionnels 1D et les briques élémentaires externes, à l'aide des réactions de *Heck* et de *Sonogashira*, vingt six chromophores symétriques unidimensionnels notés de **C1** à **C26** (Tableau 1 et Tableau 2).

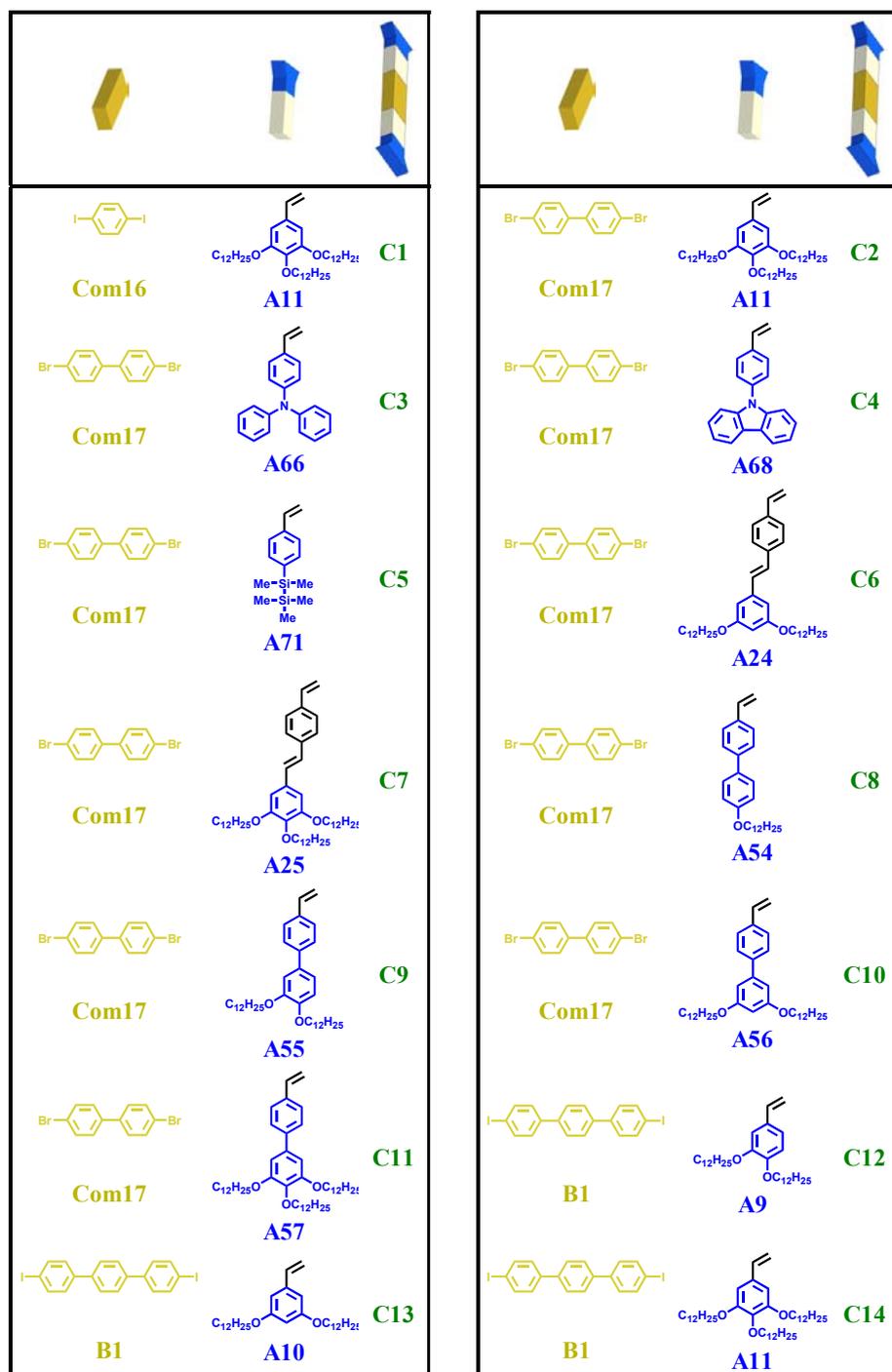


Tableau 1 : Synthèses des chromophores **C1** à **C14** par synthèse modulaire orthogonale

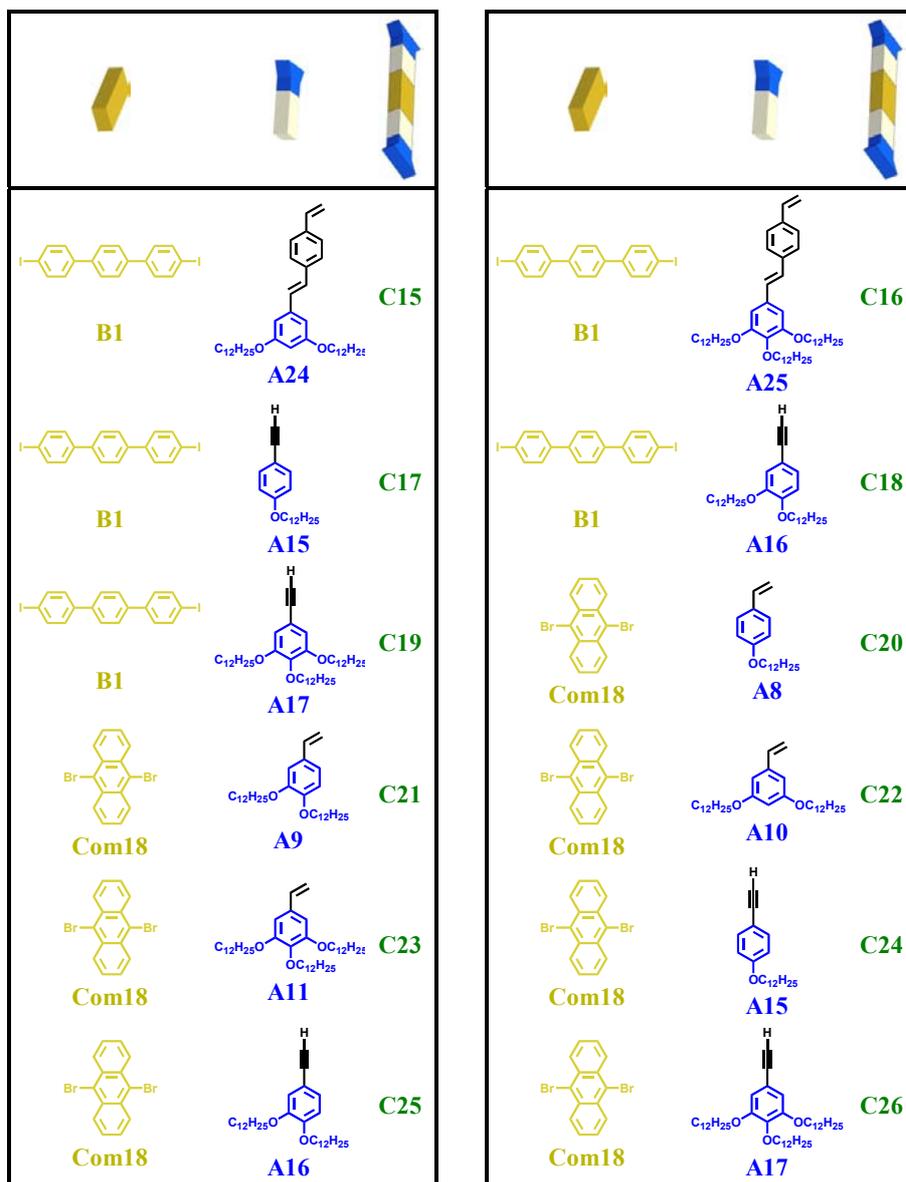


Tableau 2 : Synthèses des chromophores **C15** à **C26** par synthèse modulaire orthogonale

### I- 6.1.2 Chromophores symétriques bidimensionnels 2D

Nous obtenons en combinant les cœurs bidimensionnels 2D et les briques élémentaires externes deux chromophores symétriques bidimensionnels par tri-couplage de *Heck* notés **C27** et **C28** et quatre chromophores discoïdes par hexa-couplage numérotés **C29** à **C32** (Tableau 3).

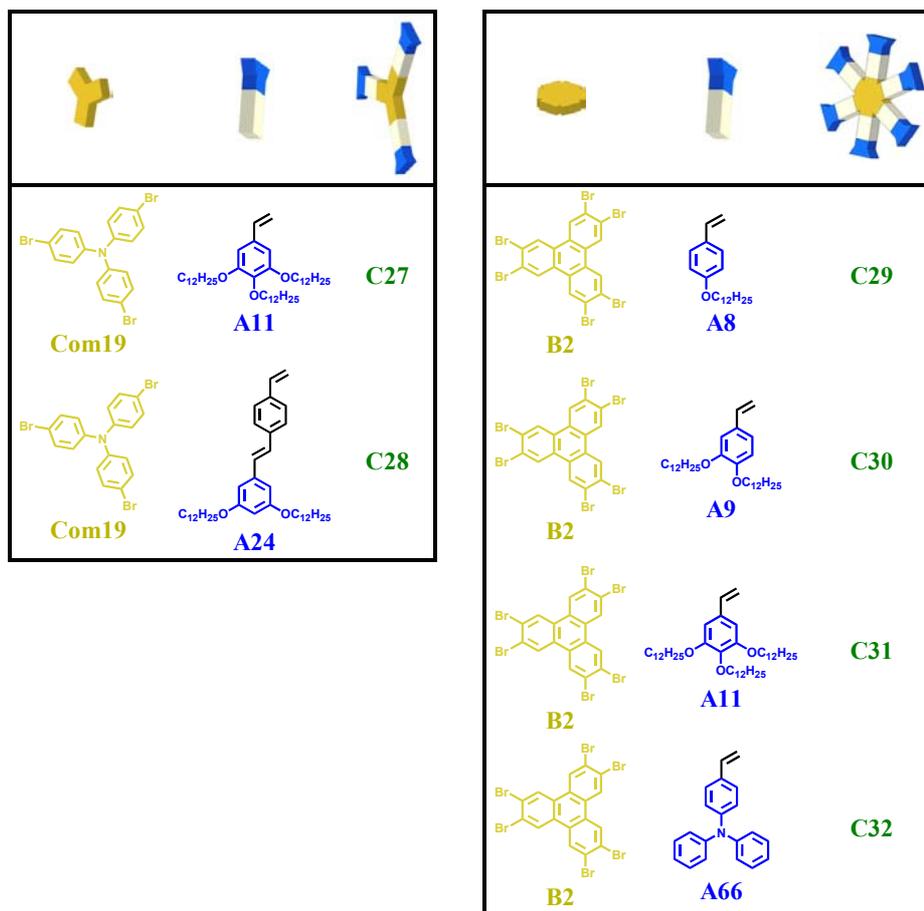


Tableau 3 : Synthèses des chromophores **C27** à **C32** par synthèse modulaire orthogonale

### I- 6.1.3 Chromophores symétriques tridimensionnels 3D

Nous obtenons en combinant les cœurs tridimensionnels 3D et les briques élémentaires externes quatre chromophores symétriques tridimensionnels notés de **C33** à **C36** (Tableau 4).

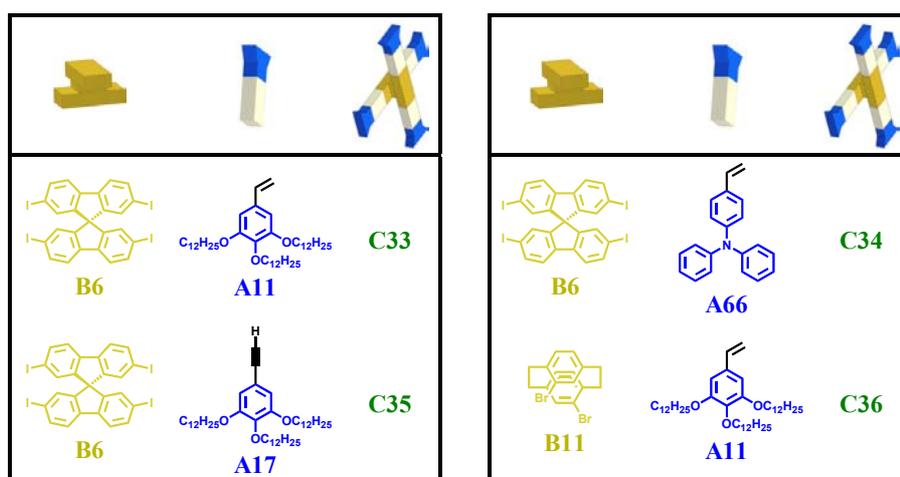


Tableau 4 : Synthèses des chromophores **C33** à **C36** par synthèse modulaire orthogonale

## I- 6.2 Synthèse combinatoire

Nous obtenons en combinant les différentes briques élémentaires externes dix-huit chromophores symétriques unidimensionnels notés de **D1** à **D18** (Tableau 5, Tableau 6 et Tableau 7).

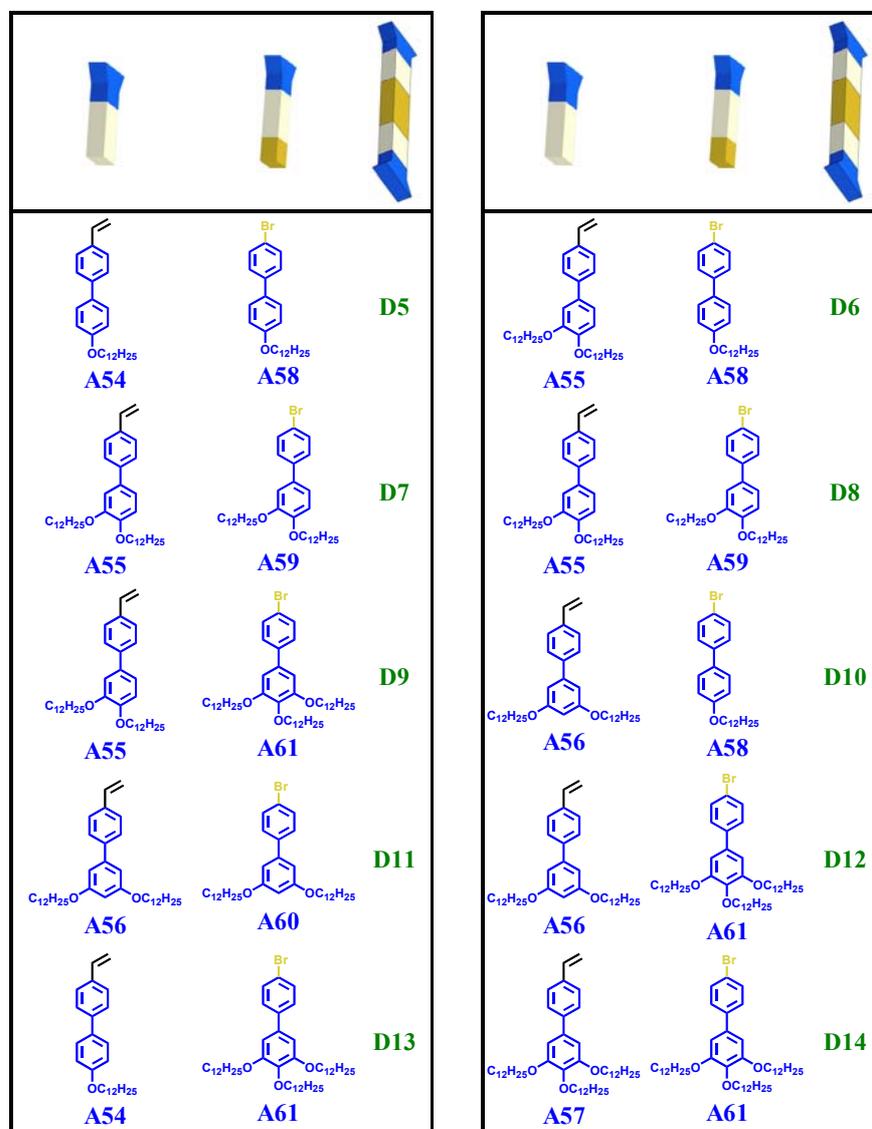


Tableau 5 : Synthèses des chromophores **D5** à **D14** par synthèse modulaire matricielle

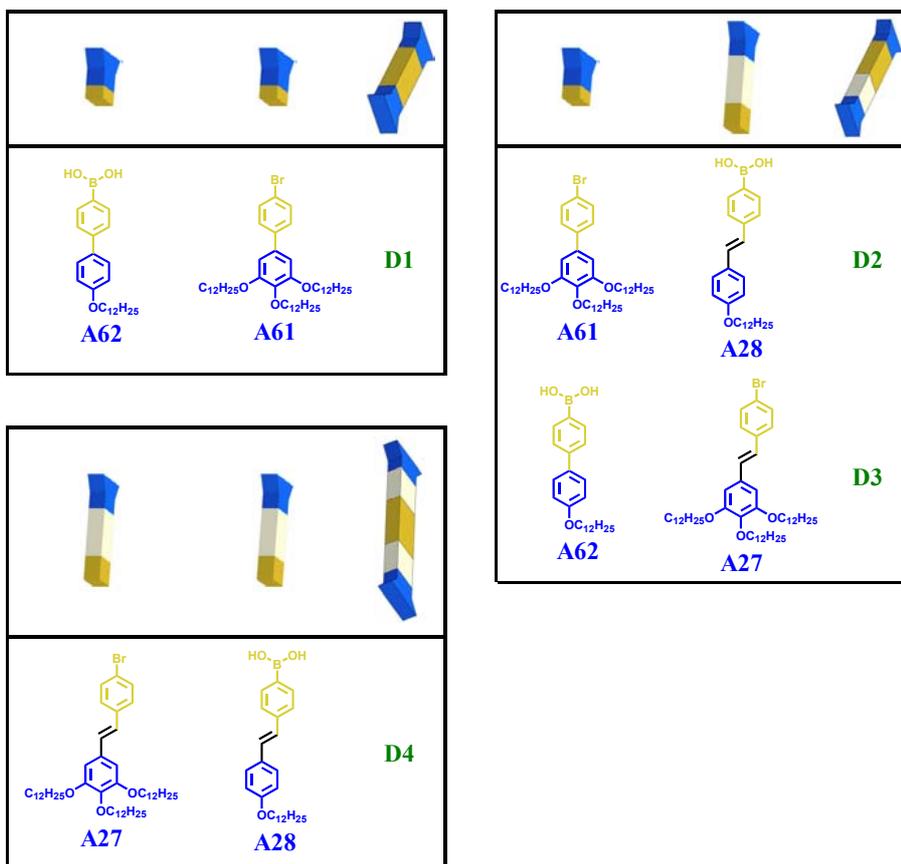


Tableau 6 : Synthèses des chromophores **D1** à **D4** par synthèse modulaire matricielle

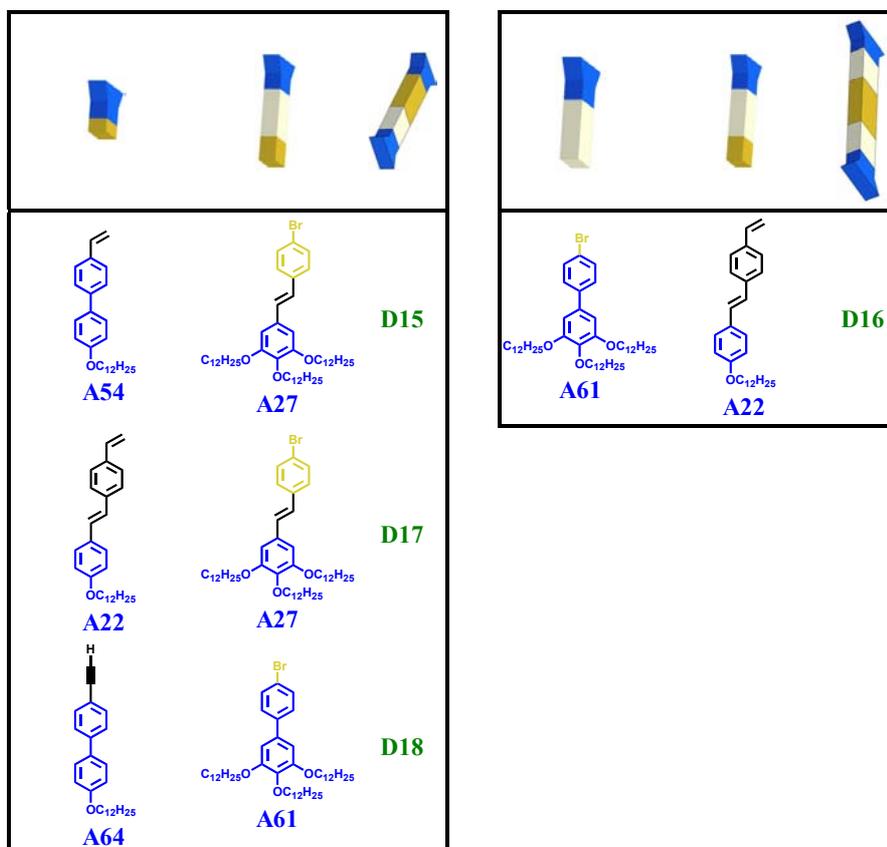


Tableau 7 : Synthèses des chromophores **D15** à **D18** par synthèse modulaire matricielle

### I- 6.3 Conclusions

Vu le nombre de briques élémentaires synthétisées, vu le panel de cœurs halogénés à notre disposition et enfin vu le nombre de possibilités de jonctions conjuguées, il est évident que tous les chromophores possibles n'ont pas été synthétisés. Cependant le nombre et la diversité de structure des chromophores préparés devraient suffire à l'étude et à la compréhension de certaines de leurs propriétés physiques.

### I- 7 Conclusions

La première partie de ce travail de thèse d'ingénierie moléculaire est consacrée à la synthèse de nouveaux chromophores organiques. Les difficultés rencontrées lors des premières synthèses comme des problèmes de solubilité ou de réactivité, nous ont permis de faire ressortir les avantages et les limitations des voies envisagées pour leur préparation. Afin de concevoir rapidement et efficacement de nouveaux chromophores organiques, nous nous sommes donc proposés de développer une nouvelle stratégie de synthèse modulaire dite « convergente » axée sur la préparation de briques élémentaires conjuguées et solubles dans les solvants organiques usuels.

La conception de ces briques élémentaires repose sur des réactions de couplage de type *Suzuki*, *Heck* ou encore *Sonogashira* catalysées au palladium. La simplicité et la versatilité ne sont pas les moindres avantages de ce type de synthèse. En effet, à partir de composés halobenzéniques commerciaux ou relativement faciles d'accès, nous pouvons obtenir rapidement trois types de jonctions entre noyaux aromatiques :

- Par couplage de type *Suzuki*, nous formons une liaison simple C-C conduisant à une sous-structure du type biphényle,
- Par couplage de type *Heck*, nous obtenons une liaison vinylique C=C conduisant à un motif stilbène,
- Et enfin par couplage de type *Sonogashira*, nous introduisons une liaison éthyne C≡C conduisant à un motif tolane.

Une fois ces briques élémentaires synthétisées nous pouvons à nouveau par couplage croisé obtenir rapidement et efficacement des séries de chromophores organiques uni-, bi- ou tri-dimensionnels ayant des sous-structures à motifs uniques de type oligophénylène, oligophénylènevinylène, oligophénylèneacétylène et à des chromophores unidimensionnels à motifs mixtes.



# CHAPITRE II

---

CARACTERISATION  
PHOTOPHYSIQUE NON LINEAIRE,  
INGENIERIE MOLECULAIRE



Les premières observations d'effets non linéaires datent de la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Des études effectuées sur le quartz et le sulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) montrèrent alors que l'application de champs électriques, non linéaires ou linéaires, induisait des variations de l'indice de réfraction de ces matériaux (effets Kerr et Pockels<sup>[1]</sup>). Jusqu'à l'invention du laser en 1960, l'application de champs électromagnétiques permettait uniquement l'étude des phénomènes optiques linéaires, indépendants de l'intensité du rayonnement incident. Le premier effet optique non linéaire, une génération de seconde harmonique dans un cristal de quartz (en plus du rayon incident transmis, un rayonnement ultraviolet de fréquence double ( $\lambda=347$  nm)), fut observé par Peter A. Franken en 1961<sup>[2]</sup> (Figure 1 et Figure 2).

GENERATION OF OPTICAL HARMONICS\*

P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich  
The Harrison M. Randall Laboratory of Physics, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan  
(Received July 21, 1961)

The development of pulsed ruby optical masers<sup>1,2</sup> has made possible the production of monochromatic (6943 Å) light beams which, when focussed, exhibit electric fields of the order of 10<sup>9</sup> volts/cm. The possibility of exploiting this extraordinary intensity for the production of optical harmonics from suitable nonlinear materials is most appealing. In this Letter we present a brief discussion of the requisite analysis and a description of experiments in which we have observed the second harmonic (at 3472 Å) produced upon projection of an intense beam of 6943 Å light through crystal-line quartz.

A suitable material for the production of optical harmonics must have a nonlinear dielectric coefficient and be transparent to both the fundamental optical frequency and the desired overtones. Since all dielectrics are nonlinear in high enough fields, this suggests the feasibility of utilizing materials such as quartz and glass. The dependence of polarization of a dielectric upon electric field  $E$  may be expressed schematically by

$$P = \chi E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots \quad (1)$$

where  $E_x, E_y, E_z, \dots$  are of the order of magnitude of atomic electric fields ( $\sim 10^8$  vol/cm). If  $E$  is sinusoidal in time, the presence in Eq. (1) of terms of quadratic or higher degree will result in  $P$  containing harmonics of the fundamental frequency. Direct-current polarizations should accompany the even harmonics.

Let  $\tilde{p}$  be that part of  $P$  which is quadratic in  $E$ ; that is,  $\tilde{p}$  is a linear function of the components of the symmetric tensor  $\tilde{\chi}_2$ . The eighteen coefficients which occur in this function are subject to restrictions due to the point symmetry of the medium. These restrictions are, in fact, identical with those governing the piezoelectric coefficients. In particular,  $\tilde{p}$  necessarily vanishes in a material such as glass which is isotropic or contains a center of inversion. For crystalline quartz, however, there are two independent coefficients  $\alpha$  and  $\beta$  in terms of which

$$\begin{aligned} p_x &= \alpha E_x^2 + \beta E_y^2 + \beta E_z^2 \\ p_y &= -\alpha E_x E_z + 2\alpha E_y E_z \\ p_z &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

118

Table I. The square of the total  $p$  perpendicular to the direction of propagation of light through crystal-line quartz.

Direction of incident beam	The square of the total $p$ perpendicular to direction of propagation
$x (E_x = 0)$	$p_y^2 + p_z^2 = \alpha^2 E_z^4$
$y (E_y = 0)$	$p_x^2 + p_z^2 = \alpha^2 E_z^4 + \beta^2 E_x^2 E_z^2$
$z (E_z = 0)$	$p_x^2 + p_y^2 = \alpha^2 E_x^2 E_y^2 + \beta^2 E_x^2 E_y^2$

( $z$  is the threefold, or optic, axis;  $x$  a twofold axis). If a light beam traverses quartz in one of the three principal directions, Eq. (2) predicts the results summarized in Table I. The second-harmonic light should be absent in the first case, dependent upon incident polarization in the second case, and independent of this polarization in the third.

If an intense beam of monochromatic light is focussed into a region of volume  $V$ , there should occur an intensity  $I$  of second harmonic given (in Gaussian units) by

$$I = (\omega^2/c^2)(\tilde{p})^2(V/v), \quad (3)$$

where  $\omega$  is the angular frequency of the second harmonic,  $c$  the velocity of light, and  $v$  an effective "volume of coherence"; that is, the size of a region within the sample in which there is phase coherence of the  $\tilde{p}$  excitation. (This volume may in practice be much smaller than  $V$ .) An estimate of  $v$  is governed by several considerations. For example, it is probably no greater extent in the propagation direction than  $\sim (|p_x - p_y - p_z|)^{-1/2}$ , where  $\omega_1$  and  $\omega_2$  are the indices of refraction for the fundamental and second harmonic frequencies, respectively, and  $\lambda_2$  is the wavelength of the second harmonic. The lateral extent of this volume is determined in large part by the coherence characteristics of the optical maser. The situation for a maser of the gas discharge<sup>3</sup> type is clearly more favorable in this respect than that for the ruby device.<sup>1,2</sup> For a coherence volume of  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup>, which we think may be realistic in our case, Eq. (3) indicates



Figure 1 : Article de Peter A. Franken et coll. relatant les premiers effets optiques non linéaires

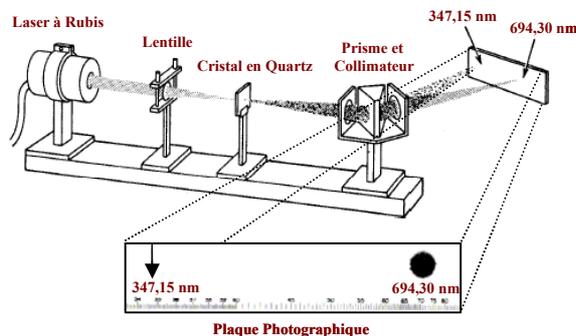


Figure 2 : Doublement de fréquence ( $\lambda = 347,15$  nm  $\Rightarrow$   $\lambda = 694,30$  nm) observé par P. A. Franken et coll.

[1] E. Hecht, *Optics*, Addison-Wesley publishing company (1987).

[2] P. A. Franken, A. E. Hill, C. G. Peters, G. Weinrich, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 118 (1961).

Depuis, de nombreux matériaux organiques et inorganiques font l'objet de recherches car les effets non linéaires permettent en particulier d'étudier les processus physiques et chimiques, au niveau atomique, moléculaire ou macroscopique. [3], [4], [5], [6], [7] Les applications de ces matériaux sont très prometteuses dans les domaines de la communication optique, du stockage et du traitement de l'information. [8], [9], [10], [11] En effet, les dispositifs optiques présentent des avantages sur les systèmes électroniques et en particulier deux propriétés intéressantes. D'une part, contrairement aux électrons, les photons sont des particules neutres qui n'interagissent pas entre elles. Deux faisceaux d'informations optiques peuvent donc se croiser dans le vide sans interaction. D'autre part, les photons se déplacent en tous milieux à une vitesse proche de celle de la lumière dans le vide. En conséquence, les dispositifs optiques de transport d'informations sont plus rapides que leurs homologues électroniques et permettent ainsi de s'affranchir des inconvénients dus aux interactions, et donc de diminuer l'encombrement spatial du système. Notons encore qu'une circulation de photons se fait sans effet Joule et donc sans échauffement.

## II- 1 Principes de base d'optique non-linéaire

En guise d'introduction et pour mieux situer le contexte de ce travail, nous allons rappeler dans la suite, les fondements de l'optique non linéaire.

### II- 1.1 Polarisation macroscopique.

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un échantillon macroscopique, le champ électrique qui lui est associé modifie la position des charges des atomes ou molécules du milieu. La polarisation de matériau dépend ainsi du champ  $E$ . La polarisation peut s'écrire comme un développement en puissances du champ électrique:

$$P = P_0 + \chi^{(1)}.E + \chi^{(2)}.E.E + \chi^{(3)}.E.E.E + \dots \quad \text{Équation 1}$$

où  $E$  est le champ appliqué,  $P_0$  la polarisation intrinsèque du matériau et les tenseurs  $\chi^{(n)}$  les susceptibilités d'ordre  $n$ , non linéaires pour  $n$  supérieur ou égal à 2.

---

[3] D. M. Burland, R. D. Miller, C. A. Walsh, *Chem. Rev.*, 94, 31 (1994).

[4] J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.*, 94, 77 (1994).

[5] R. M. Corn, D. A. Higgins, *Chem. Rev.*, 94, 107 (1994).

[6] D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 94, 195 (1994).

[7] J. L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.*, 94, 243 (1994).

[8] J. B. Grun, B. Hönerlage, R. Lévy, *La Recherche*, 204, 1374 (1988).

[9] E. Abraham, C. Seaton, D. Smith, *Pour la Science*, 66, 85 (1983).

[10] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, D. Ulrich, *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*, Kluwer Academic Publishers (1989).

[11] J. Messier, F. Kajzar, P. Prasad, *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Kluwer Academic Publishers (1991).

Le deuxième terme de ce développement qui peut être écrit sous la forme d'un nombre complexe rend compte des propriétés linéaires du matériau:

- indice de réfraction  $n = \text{Re}(\sqrt{1+\chi^{(1)}})$
- absorption linéaire  $\alpha = \text{Im}(\sqrt{1+\chi^{(1)}})$

A partir du troisième terme, on parlera de polarisation non linéaire. Celle-ci n'apparaît que pour un champ suffisamment intense: dans ce cas, les charges n'oscillent plus à la fréquence du champ incident et de nouvelles fréquences sont générées. Cet effet est illustré *Figure 3*.

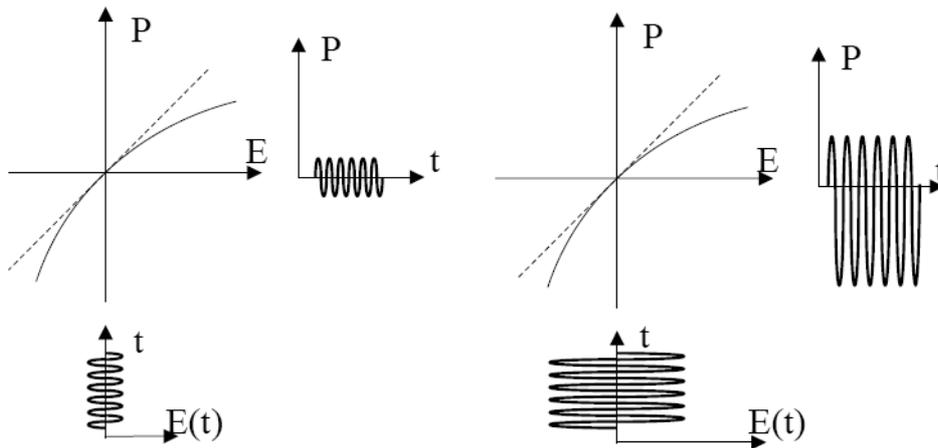


Figure 3 : Polarisation induite sur un matériau non-centrosymétrique en fonction du champ électrique appliqué

## II- 1.2 Polarisabilité moléculaire

Dans le cas d'un matériau moléculaire, il est possible de transposer l'analyse précédente à l'échelle microscopique en appliquant le modèle du "gaz orienté"<sup>[12]</sup>. On considère chaque unité moléculaire indépendamment l'une de l'autre et on suppose alors que les propriétés macroscopiques du matériau sont la somme vectorielle ou tensorielle des propriétés de la molécule isolée. Il est alors possible de relier qualitativement la polarisation moléculaire  $\mu$  à la polarisation macroscopique  $\mathbf{P}$  en prenant en compte des paramètres d'orientation spatiale et de densité numérique des molécules, et surtout en appliquant un facteur de champ qui permet de relier le champ local  $F$  au sein du matériau au champ  $\mathbf{E}$  appliqué. <sup>[13], [14], [15]</sup>

$$\mu_i = \mu_0 + \alpha_{ij} \cdot E_j + \beta_{ijk} \cdot E_j \cdot E_k + \gamma_{ijkl} \cdot E_j \cdot E_k \cdot E_l + \dots \quad \text{Équation 2}$$

où  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des tenseurs qui relient la composante suivant la direction  $i$  au moment dipolaire induit,  $E_j$ ,  $E_k$  et  $E_l$  sont les composantes du champ électromagnétique.

[12] J. Zyss, J.L. Oudar, *Phys. Rev. A*, **26**, 2028 (1982)

[13] D. Pugh, *Cond. Matter News*, **6**, 19 (1997).

[14] D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 690 (1984).

[15] P. N. Prasad, *Thin Solid Films*, **152**, 275 (1987).

En omettant la représentation tensorielle, le moment dipolaire induit peut s'écrire plus simplement en un développement du champ local  $F$  :

$$\mu_{induit} = \mu_0 + \alpha.F + \beta.F^2 + \gamma.F^3 + \dots \quad \text{Équation 3}$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité,  $\beta$  et  $\gamma$  sont les hyperpolarisabilités de premier et second ordres.

Dans une molécule centrosymétrique, le moment dipolaire est indépendant de la direction du champ appliqué. Nous avons donc :

$$\mu_i(F) = -\mu_i(-F) \quad \text{Équation 4}$$

de l'équation 3 nous en déduisons l'équation 5

$$\begin{aligned} \mu_0 + \alpha.F + \beta.F^2 + \gamma.F^3 + \delta.F^4 + \dots &= -[\mu_0 - \alpha.F + \beta.F^2 - \gamma.F^3 + \delta.F^4 + \dots] \\ \Leftrightarrow \beta.F^2 + \delta.F^4 + \dots &= -\beta.F^2 - \delta.F^4 - \dots \end{aligned} \quad \text{Équation 5}$$

Cette équation n'est vérifiée que si  $\beta$ ,  $\delta$  et tous les termes en puissances paires sont nuls. Une molécule centrosymétrique ne peut donc avoir d'hyperpolarisabilité d'ordre pair (en particulier de premier ordre ou  $\beta$ ). Cependant les termes en puissances impaires sont non-nuls. Les propriétés non-linéaires de molécules non-centrosymétriques sont donc définies par les termes  $\beta$  et  $\delta$  alors que celles de molécules centrosymétriques ne sont définies que par le terme  $\gamma$  et les termes impairs suivants.

## II- 2 Matériaux organiques pour l'optique non-linéaire

### II- 2.1 Avantages des matériaux organiques pour l'optique non-linéaire

Les matériaux organiques présentent certains avantages par rapport aux matériaux inorganiques<sup>[16]</sup>. En effet, la propagation des charges qui détermine la polarisation suit des mécanismes très différents dans les deux cas. Pour les composés inorganiques, essentiellement ioniques, cette polarisation est surtout due à des déplacements d'ions relativement massiques. Ces déplacements sont forcément limités dans un réseau ordonné et les polarisations électroniques ne peuvent contribuer que faiblement aux effets non linéaires. Quant à eux, les matériaux organiques ont pour base des systèmes à électrons  $\pi$  conjugués. Cette fois ci, les charges ne sont pas confinées dans des zones limitées de l'espace et peuvent se déplacer sur de grandes distances, ce qui augmente la polarisabilité. Les matériaux organiques présentent des non linéarités non résonnantes plus importantes, dues à des excitations ultra rapides d'états électroniques, qui permettent donc des réponses extrêmement rapides<sup>[17]</sup>. De plus, leur résistance aux contraintes et aux tensions locales

[16] D. R. Ulrich, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, 160, 1 (1988).

[17] K. Y. Wong, C. C. Teng, A. F. Garito, *J. Opt. Soc. Am. B*, 1, 434 (1984).

provoquées par les champs électromagnétiques de forte intensité est généralement meilleure<sup>[18]</sup>. Enfin, les structures potentiellement actives sont extrêmement nombreuses et bénéficient de toute la richesse de la chimie de synthèse pour offrir un compromis et une modularité propriété/structure satisfaisants.

## II- 2.2 Architecture moléculaire des chromophores

Pour présenter des susceptibilités élevées, un matériau doit être fortement polarisable et donc posséder un nuage électronique qui puisse être facilement déformé par les champs électromagnétiques. Suite à la découverte des premiers effets non-linéaires, la recherche s'est au départ essentiellement concentrée sur les systèmes inorganiques ioniques comme le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>). Depuis les années 1970, de très nombreux matériaux organiques ont été étudiés et ont montré d'importantes propriétés non-linéaires.

### II- 2.2.1 Les chromophores « donneur-accepteur »

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les phénomènes d'optiques non-linéaires proviennent de l'interaction du champ électrique lumineux avec le nuage électronique de la molécule, et qu'il en résulte une polarisation asymétrique. Il y a une trentaine d'années, il a été reconnu à la suite d'études théoriques et expérimentales qu'une molécule à transfert de charge intramoléculaire pouvait présenter une hyperpolarisabilité  $\beta$  élevée.<sup>[19]</sup>

Pour obtenir des hyperpolarisabilités  $\beta$  et des susceptibilités  $\chi^{(2)}$  non nulles, le système doit être forcément non-centrosymétrique aux niveaux moléculaire et macroscopique. La non-centrosymétrie moléculaire est acquise par une distribution des charges asymétriques et donc la plupart du temps par la présence d'un moment dipolaire permanent. Un tel dipôle est facilement obtenu en associant un groupement accepteur et un groupement donneur d'électrons. Ces molécules dites « push-pull ou donneur-accepteur » sont constituées typiquement d'un groupement donneur et d'un groupement accepteur placés en positions conjuguées aux extrémités d'un système d'électrons  $\pi$  délocalisables appelé « transmetteur » (Figure 4).

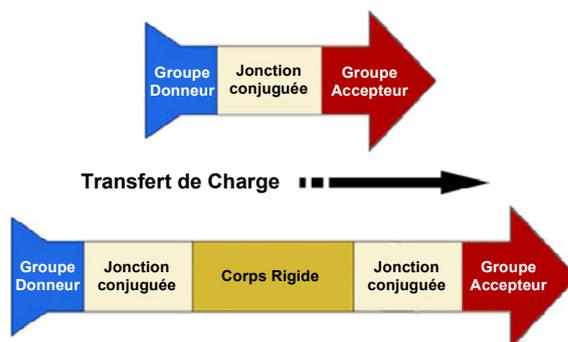
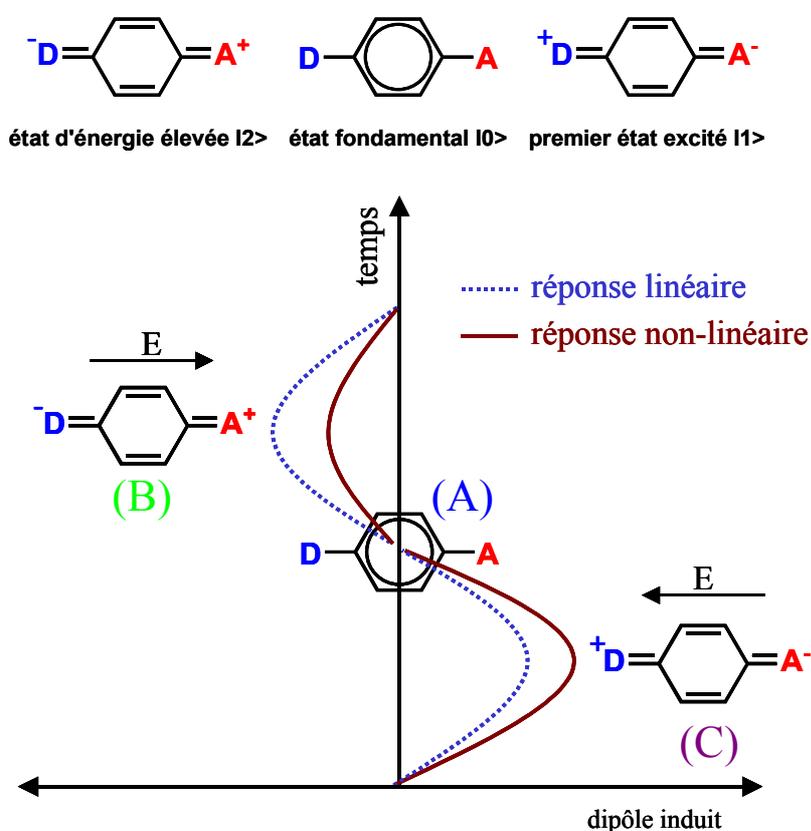


Figure 4 : Schéma de principe d'une molécule hyperpolarisable unidimensionnelle

[18] S. Basu, *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, 183 (1984).

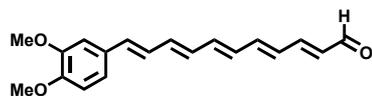
[19] J. F. Nicoud, R. J. Twieg, *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, D. S. Chemla, J. Zyss, Eds Academic Press, 1, 227 (1987).

L'origine physique de la non linéarité des molécules conjuguées  $\pi$  est illustrée à la *Figure 5*. Prenons le cas d'un chromophore simple « donneur-accepteur » lié par un transmetteur phényle. Lorsque ce chromophore est placé dans un faisceau laser, le champ électrique polarise le nuage électronique alternativement dans un sens ou dans l'autre, en faisant évoluer la densité électronique vers la forme (B) ou la forme (C). Dans le cas de la forme (B), la structure est très défavorisée puisque le donneur doit recevoir un électron de l'accepteur, et il est impossible dans cet exemple d'écrire une forme mésomère limite rigoureuse. L'amplitude de la délocalisation électronique dans ce sens est donc faible. En revanche, l'évolution vers la forme (C) correspond au transfert de charge naturel donneur vers accepteur et la déformation du nuage électronique est dans ce cas de forte amplitude. Ce comportement de "diode moléculaire" est à l'origine de la réponse asymétrique de la polarisation.

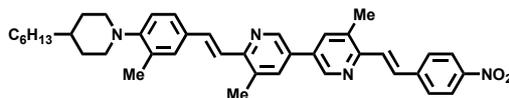


*Figure 5 : Représentation simple de la réponse non linéaire d'une molécule conjuguée : le transfert de charge du donneur vers l'accepteur est favorisé alors que le transfert dans l'autre direction est très défavorable. La polarisation induite par le champ optique est donc asymétrique*

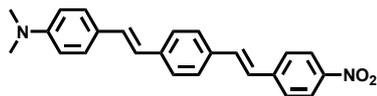
La Figure 6 donne quelques exemples de chromophores unidimensionnels « donneur-accepteur » pour l'optique non-linéaire.



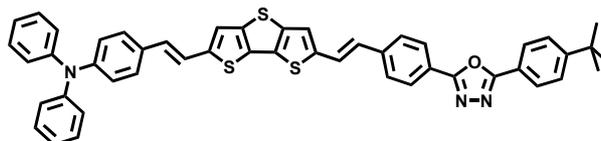
Andraud, Collet et coll. [20]



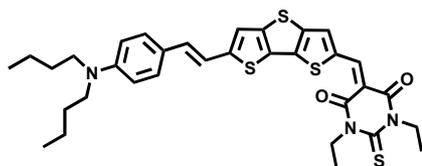
Attias et coll. [21]



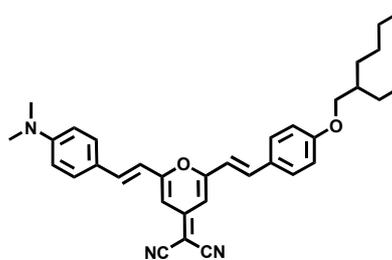
Marder et coll. [22]



Prasad et coll. [23]



Balanchard-Desce, Barzoukas, Fort, Kim et Lehn [24]



Shim et coll. [25]

Figure 6 : Exemples de chromophores « donneur-accepteur » O.N.L.

Pour que le matériau fournisse une réponse du second ordre ( $\chi^{(2)}$ ), les molécules doivent également être organisées de manière non-centrosymétrique au niveau macroscopique. Ce peut être le cas dans un réseau cristallin non-centrosymétrique, un cristal liquide orienté sous champ ou encore un polymère orienté incluant des motifs actifs en optique non linéaire quadratique. Ces conditions de symétrie ne s'appliquent pas en optique non linéaire cubique. Les molécules précédentes, arrangées dans un système centrosymétrique, pourront ainsi présenter des réponses d'ordre trois ( $\chi^{(3)}$ ).

[20] T. Brotin, C. Andraud, I. Ledoux, S. Brasselet, J. Zyss, M. Perrin, A. Thozet, A. Collet, *Chem. Mater.*, 8, 890 (1996).

[21] N. Lemaitre, A. -J. Attias, I. Ledoux, and J. Zyss, *Chem. Mater.*, 13, 1420 (2001).

[22] P. Nguyen, G. Lesley, T. B. Marder, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Mater.*, 9, 406 (1997).

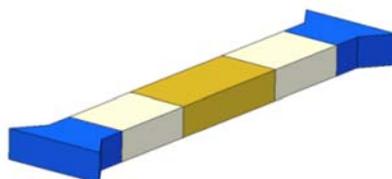
[23] O. -K. Kim, K. -S. Lee, H. Y. Woo, K. -S. Kim, G. S. He, J. Swiatkiewicz, P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, 12, 284 (2000).

[24] O. -K. Kim, A. Fort, M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, J. -M. Lehn, *J. Mater. Chem.*, 9, 2227 (1999).

[25] B. -J. Jung, C. -B. Yoon, H. -K. Shim, L. -M. Do, T. Zyung, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 430 (2001).

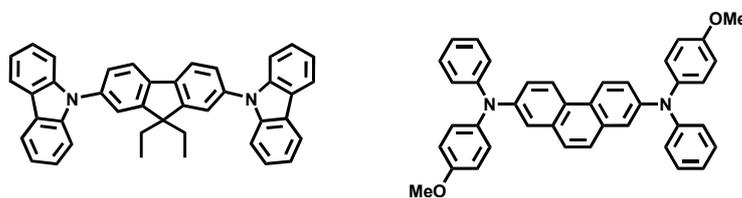
## II- 2.2.2 Les chromophores “donneur-donneur”

Des études préliminaires [26], [27] ont montré que des systèmes à transfert de charges symétriques de type « donneur-donneur » soumis à une forte excitation présentent une bonne efficacité en absorption à deux photons, propriété pouvant être exploitée en limitation optique dans le visible. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le paragraphe précédent, la structure unidimensionnelle dans un chromophore « donneur-donneur » peut être schématisée par la forme générale présentée à la *Figure 7*.

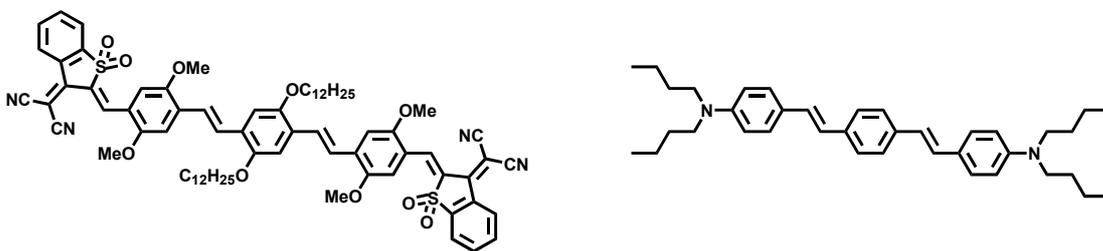


*Figure 7 : Structure générale d'un chromophore unidimensionnel (1D) de type « donneur-donneur »*

Les chromophores « donneur-donneur » sont constitués d'un corps rigide aromatique (en jaune), de groupes donneurs (en bleu) placés en positions conjuguées aux extrémités d'une ou plusieurs jonctions centrales (en beige). La centrosymétrie du système conduit à une approche simplifiée de la conception et de la synthèse. Une multitude de structures peuvent être imaginées et ceci sans aucune restriction structurale ; c'est pourquoi, un grand nombre de chromophores unidimensionnels « donneur-donneur » sont répertoriés dans la littérature. La *Figure 8* en donne quelques exemples.



*Andraud et coll. [28].*

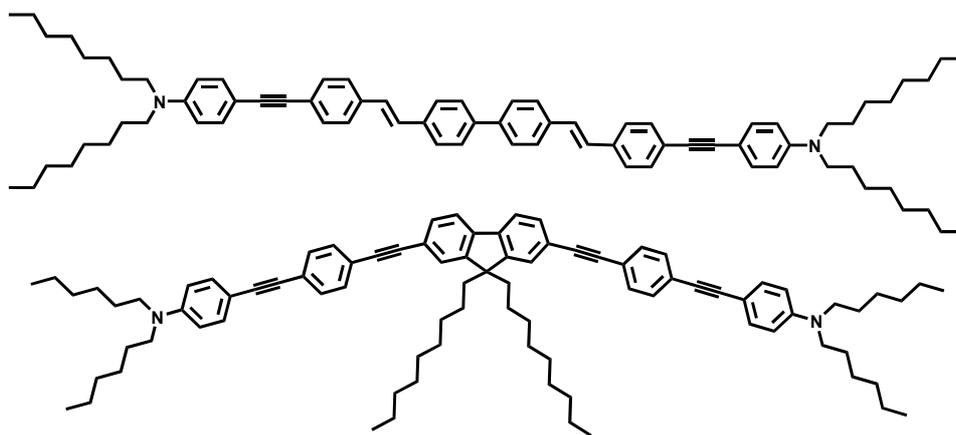


*Marder, Brédas, Webb et coll. [26]*

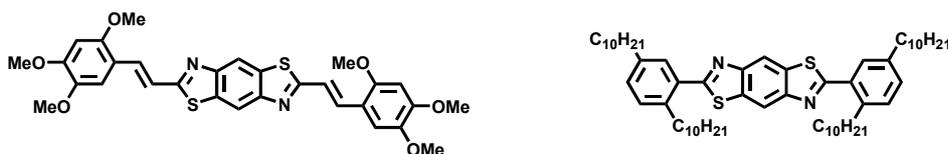
[26] M. Albota, D. Beljonne, J. -L. Brédas, J. E. Ehrlich, J. -Y. Fu, A. A. Heikal, S. E. Hess, T. Kogej, M. D. Levin, S. R. Marder, D. McCord-Maughon, J. W. Perry, H. Röckel, M. Rumi, G. Subramaniam, W. W. Webb, X. -L. Wu, C. Xu, *Science*, 281, 1653 (1998).

[27] P. A. Chollet, V. Dumarcher, J. M. Nunzi, P. Fenyrou, P. L. Baldeck, *Nonlinear Optics*, 21, 299 (1999).

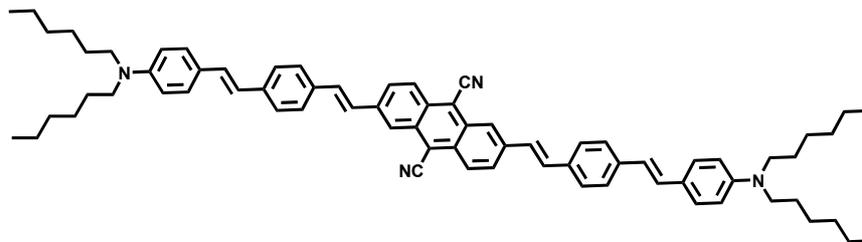
[28] R. Anémian, Y. Morel, P. L. Baldeck, B. Paci, K. Kretsch, J. -M. Nunzi, C. Andraud, *J. Mater. Chem.*, 13, 2157 (2003).



Blanchard-Desce et coll. [29]



Prasad, Reinhardt et coll. [30]



Chao, Jeon et coll. [31]

Figure 8 :Exemples de chromophores unidimensionnels « donneur-donneur » O.N.L.

### II- 3 Effets et applications de l'absorption à deux photons

Depuis plusieurs années, l'engouement pour les matériaux à forte absorption multiphotonique est grandissant et est essentiellement dû aux multiples applications dans des domaines variés. Citons par exemple la limitation optique, la microfabrication 3D, la thérapie photodynamique, le stockage optique ou encore l'imagerie de milieux biologiques par fluorescence à deux photons.

[29] O. Mongin, L. Porrès, L. Moreaux, J. Mertz, M. Blanchard-Desce, *Org. Lett.*, 4, 719 (2002).

[30] B. A. Reinhardt, M. R. Unroe, R. C. Evers, M. Zhao, M. Samoc, P. N. Prasad, M. Sinsky, *Chem. Mater.*, 3, 864 (1991).

[31] S. K. Lee, W. J. Yang, J. J. Choi, C. H. Kim, S.-J. Jeon, B. R. Cho, *Org. Lett.*, 7, 323 (2005).

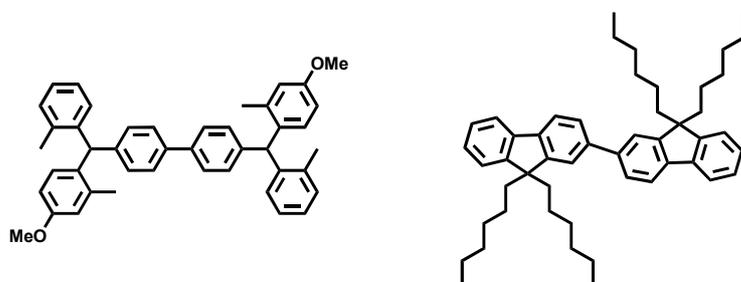
## II- 3.1 Limitation optique dans le visible

De nos jours, les sources de lumière cohérente sont de plus en plus banalisées. Le domaine d'application des lasers est immense, et ces derniers se révèlent un élément indispensable du monde moderne. Nous trouvons des sources lasers dans des domaines variés tels que : la médecine (dermatologie, chirurgie,...), le génie civil (téléométrie,...), l'armement militaire (téléètres, jumelles lasers, désignateur laser, *LIDAR (Light Detection And Ranging)*, *DOP (Détection d'Optiques Pointées)*,...), l'industrie (usinage, soudure,...), l'esthétique (épilation, peeling...) la vie de tous les jours (lecteurs et graveurs de DVD, pointeurs laser, domotique,...).

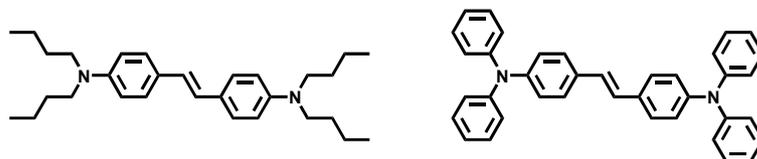
Bien sûr, cette généralisation des lasers pose inévitablement le problème du risque laser, et des moyens de s'en protéger. En effet, les lasers sont des sources lumineuses cohérentes de forte puissance, qui peuvent éblouir, voire aveugler de manière permanente une personne. La limitation optique a pour objectif de réduire l'intensité lumineuse émise par ces lasers. Dans ce cadre, l'absorption multiphotonique (*A.M.P.*) offre l'avantage d'obtenir un matériau:

- auto-activée avec un temps de réponse quasi instantané,
- transparent à bas flux optique (radiations de faibles énergies),
- ne possédant pas d'effet de saturation (contrairement à l'absorption saturable inverse)
- et bien sûr fortement absorbant à des intensités élevées.

La *Figure 9* présente quelques exemples pertinents de chromophores limiteurs à deux photons.



*Andraud, Baldeck et coll.* [32], [33]

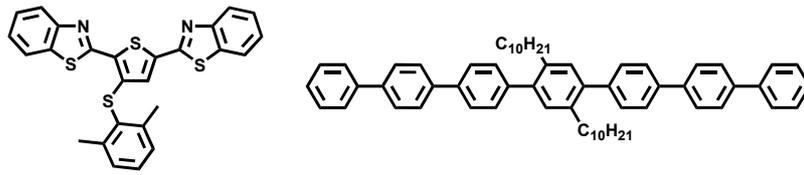


*Marder, Perry et coll.* [34]

[32] Y. Morel, A. Irimia, P. Najechalski, Y. Kervella, O. Stephan, P. L. Baldeck, C. Andraud, *J. Chem. Phys.*, **114**, 5391 (2001).

[33] G. Lemercier, J.-C. Mulatier, C. Martineau, R. Anémian, C. Andraud, I. Wang, O. Stéphan, N. Amari, P. Baldeck, *C. R. Chimie*, **8**, 1308 (2005).

[34] J. E. Ehrlich, X. L. Wu, I.-Y. S. Lee, Z.-Y. Hu, H. Röckel, S. R. Marder, J. W. Perry, *Opt. Lett.*, **22**, 1843 (1997).



Prasad, Reinhardt et coll. [35]

Figure 9 : Exemples de chromophores A.D.P. proposés pour la limitation optique

## II- 3.2 Microfabrication 3D

Lorsqu'elle est initiée par absorption à deux photons, la photopolymérisation n'a lieu qu'au point focal du laser. Cette résolution tridimensionnelle permet donc la fabrication de micro-objets avec une grande précision ( $<100$  nm). Plusieurs types de composants peuvent ainsi être obtenus: structures guidantes tridimensionnelles (Figure 10), micro-machines (Figure 11), micro-objets fonctionnels et/ou artistiques (Figure 13 et Figure 12), etc.

Les photoinitiateurs à deux photons doivent présenter des propriétés multiples:

- une section efficace d'absorption à deux photons élevée,
- la présence de fonctions chimiques réactives en initiation de la polymérisation,
- l'induction d'un mécanisme d'activation photochimique efficace au niveau des fonction réactives à la suite de l'excitation.

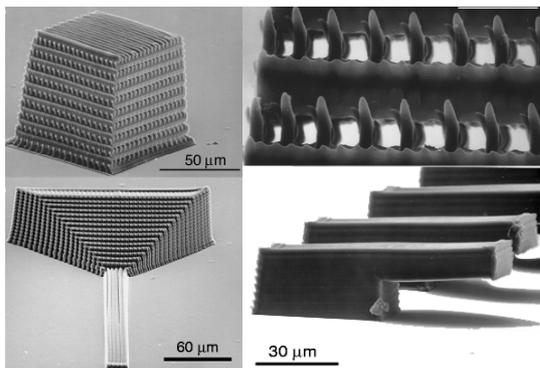


Figure 10 : Structures guidantes tridimensionnelles fabriquées par photopolymérisation à deux photons [36]

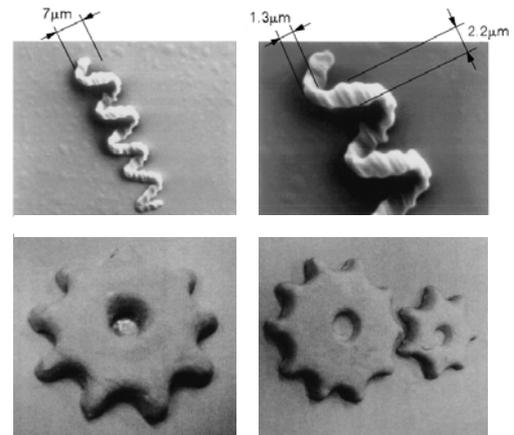


Figure 11 : Micromachines fabriquées par photopolymérisation à deux photons [37],[38]

[35] G. S. He, G. C. Xu, P. N. Prasad, B. A. Reinhardt, J. C. Bhatt, A. G. Dillard, *Opt. Lett.*, 20, 435 (1995).

[36] B. H. Cumpston, S. P. Ananthavel, S. Barlow, D. L. Dyer, J. E. Ehrlich, L.L. Erskine, A. A. Heikal, S. M. Kuebler, I. -Y.S. Lee, D. McCord-Maughon, J. Qin, H. Röckel, M. Rumi, X. -L. Wu, S. R. Marder, J. W. Perry, *Nature*, 398, 51 (1999).

[37] S. Maruo, O. Nakamura, S. Kawata, *Optics Letters*, 22, 132 (1997).

[38] H.-B. Sun, T. Kawakami, Y. Xu, J.-Y. Ye, S. Matuso, H. Misawa, M. Miwa, R. Kaneko, *Optics Letters*, 25, 1110 (2000).

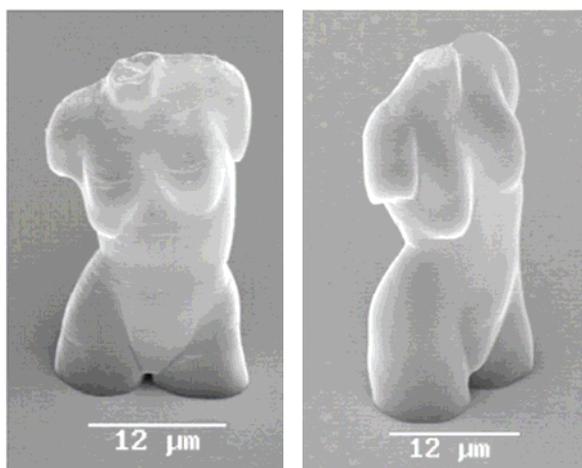


Figure 13 : Reproduction 3D de Vénus réalisée par photopolymérisation à deux photons<sup>[40]</sup>

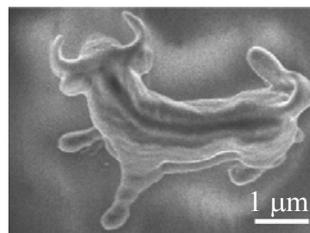


Figure 12 : Reproduction 3D d'un taureau réalisée par photopolymérisation à deux photons<sup>[39]</sup>

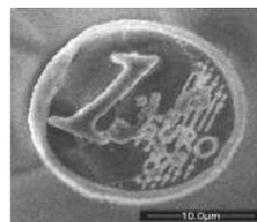
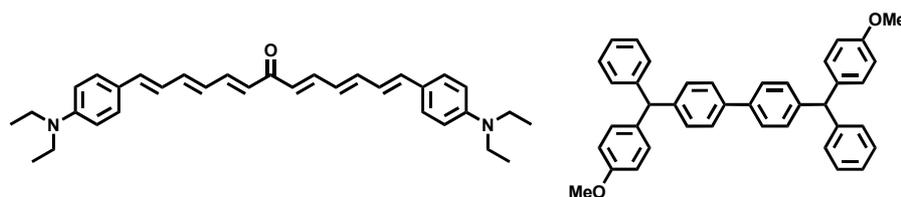
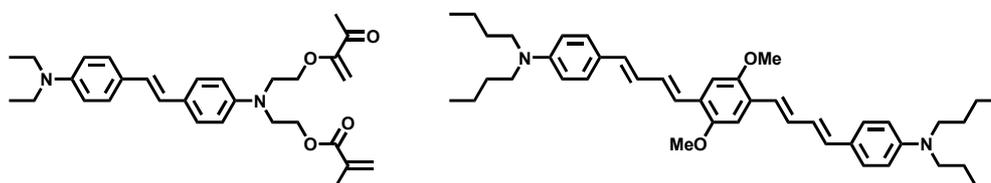


Figure 14 : Reproduction 3D d'une pièce de 1 Euro réalisée par photopolymérisation à deux photons<sup>[33]</sup>

La Figure 15 présente quelques exemples d'initiateurs optimisés pour la polymérisation à deux photons.



Andraud, Baldeck et coll. <sup>[33]</sup>



Marder, Perry et coll. <sup>[36]</sup>

Figure 15 : Exemples de chromophores photoinitiateurs de polymérisation à deux photons

### II- 3.3 Thérapie photodynamique

La thérapie photodynamique (P.D.T.) est un traitement médical destiné à certains types de cancer. Cette thérapie associe une lumière laser et un médicament photosensible pour détruire sélectivement les cellules cancéreuses. Le médicament s'accumule préférentiellement dans les cellules cancéreuses, mais demeure inactif jusqu'à son exposition à une lumière laser de longueur d'onde appropriée. L'illumination de la tumeur par un rayon laser active le médicament qui interagit alors

[39] S. Kawata, H. -B. Sun, T. Tanaka, K. Takada, *Nature*, 412, 697 (2001).

[40] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, B. N. Chichkov, R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, C. Cronauer, L. Fröhlich, M. Popall, *Optics Letters*, 28, 301 (2003).

avec l'oxygène et forme une substance transitoire, appelée oxygène singulet, qui détruit les cellules cancéreuses. A l'heure actuelle, les patients déjà traités par chirurgie, radiothérapie ou chimiothérapie peuvent recevoir une *P.D.T.* de façon complémentaire.

### II- 3.4 Stockage optique<sup>[41]</sup>

Un premier prototype de disque de stockage à deux photons a été construit par Esener et coll. en 2003, l'écriture se fait suivant un processus non-linéaire alors que la lecture est un processus linéaire (Figure 16). Il présente une capacité de stockage de 22 Go dans un disque de 9 cm de diamètre pour 3 mm d'épaisseur (Figure 17).<sup>[42]</sup>

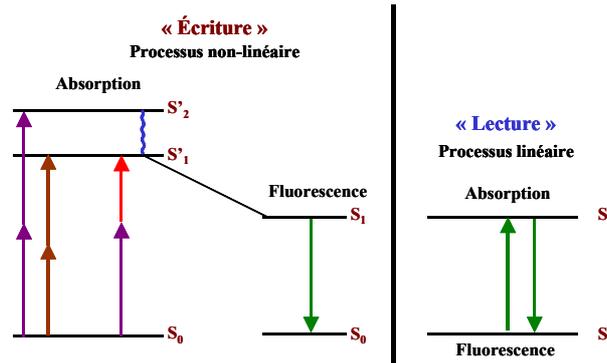


Figure 16 : Principe d'« écriture » et de « lecture » d'un disque de stockage à deux photons<sup>[43]</sup>

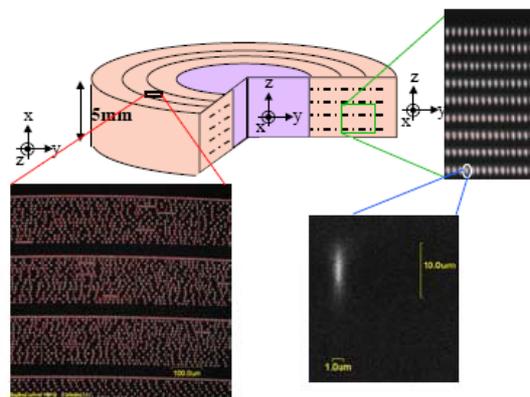


Figure 17 : Premier disque de stockage à deux photons réalisé par Esener et coll.

Malgré une densité de stockage moins compétitive que celle obtenue de nos jours en stockage magnétique, ce résultat reste une prouesse technique et scientifique qui entouvre une vision de l'informatique « tout optique ».

[41] D.A. Parthenopoulos, P.M. Rentzepis, *Science*, 245, 843 (1989).

[42] E. P. Walker, Y. Zhang, A. Dvornikov, P. Rentzepis, S. Esener, *Optics in Computing* (2003).

[43] Y. Zhang, E. P. Walker, W. Feng, H. Zhang, F. B. McCormick, S. Esener, *Optics express*, 13, 4560 (2005).

## II- 3.5 Imagerie de milieux biologiques par fluorescence biphotonique<sup>[44]</sup>

Les nouvelles techniques d'imagerie multiphotonique telles que la microscopie de génération de deuxième harmonique (SHG) et / ou de fluorescence induite par excitation à deux photons (TPEF) connaissent à l'heure actuelle un véritable engouement de part les multiples avantages qu'elles offrent pour l'imagerie du vivant. En effet, ces techniques permettent d'opérer à des longueurs d'onde d'excitation "douces" (situées dans le proche IR (700-1200 nm)) et de s'affranchir des problèmes liés à la forte diffusion ainsi que de la photo-toxicité de la lumière UV-visible dans les milieux biologiques. A ces longueurs d'onde, la diffusion, les effets d'inhomogénéité, la photo-toxicité sont en effet fortement diminués.

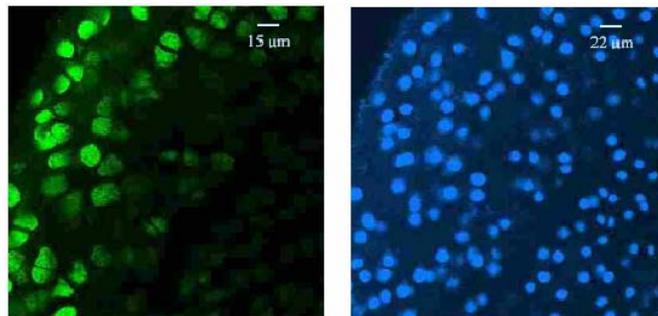


Figure 18 : Profondeur de pénétration ; en vert : monophotonique à 488 nm, en bleu : biphotonique à 720 nm

De plus, le caractère non-linéaire des phénomènes impliqués (absorption à deux photons, génération de seconde harmonique) permet un confinement de l'excitation au point de focalisation du laser, ce qui donne accès à une résolution tridimensionnelle ( $1 \mu\text{m}^3$ ) intrinsèque.

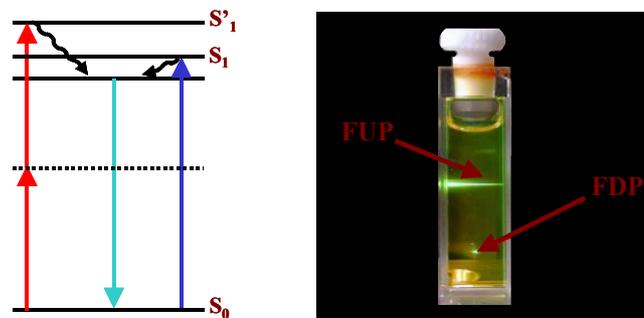


Figure 19 : Fluorescence induite à un photon (FUP) et à deux photons (FDP)

Ainsi des tranches de tissus biologiques d'une épaisseur de l'ordre du micron peuvent être imagées *in vivo* jusqu'à des profondeurs de 500  $\mu\text{m}$  environ, sans dommage pour ces tissus. Par ailleurs, la microscopie de génération de seconde harmonique (SHG)<sup>[45]</sup> - de par son caractère

[44] W. Denk, J.H. Strickler, W.W. Webb, *Science*, 248, 73 (1990).

[45] L. Moreaux, T. Pons, V. Dambrin, M. Blanchard-Desce, J. Mertz, *Optics Letters*, 28, 625 (2003).

cohérent - donne la possibilité d'accéder de façon non-invasive à des informations inaccessibles par microscopie de fluorescence, en particulier celles relatives à l'ordre local (symétrie, organisation).

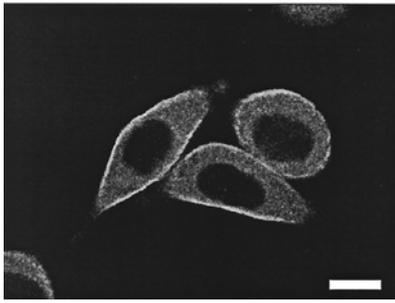


Figure 20 : Cellules Ncad1 marquées avec une sonde membranaire par fluorescence biphotonique.



Figure 21 : Microscopie de génération du second harmonique (SHG), les molécules dans le cytoplasme ne produisent pas de SHG car leurs distribution spatiale est centro-symétrique

La combinaison des deux types de microscopies - cohérente (SHG) et incohérente (TPEF) - permet d'accéder à des informations complémentaires et peut donc se révéler un outil puissant (Figure 20 et Figure 21).<sup>[46]</sup>

## II- 4 Méthodes de caractérisations des propriétés photophysiques non-linéaires

La caractérisation de nos chromophores ONL est effectuée à l'aide de techniques expérimentales et à partir de modélisations et simulations de spectres à deux photons.

### II- 4.1 Caractérisations expérimentales, spectres d'absorption et d'émission linéaires

La première étape consiste en la caractérisation des propriétés photophysiques linéaires de nos chromophores. Les acquisitions de spectres d'absorption, d'émission et d'excitation à un photon ont été effectuées par nos soins. De la Figure 22 à la Figure 47 sont donnés les spectres d'absorption et d'émission à un photon de nos chromophores ONL. Les différentes données photophysiques nécessaires aux études non linéaires sont répertoriées dans le Tableau 1.

---

[46] L. Moreaux, O. Sandre, S. Charpak, M. Blanchard-Desce, J. Mertz, *Biophys. J.*, 80, 1568 (2001).

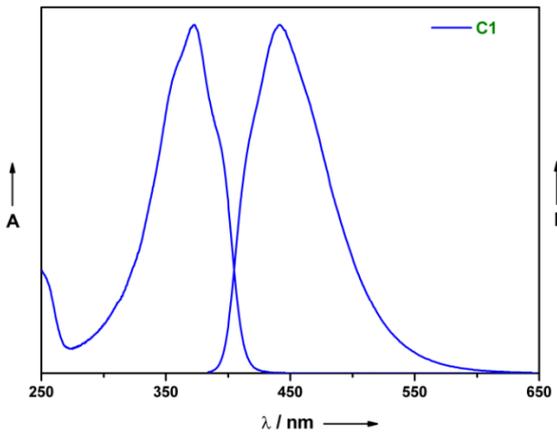


Figure 22 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C1**

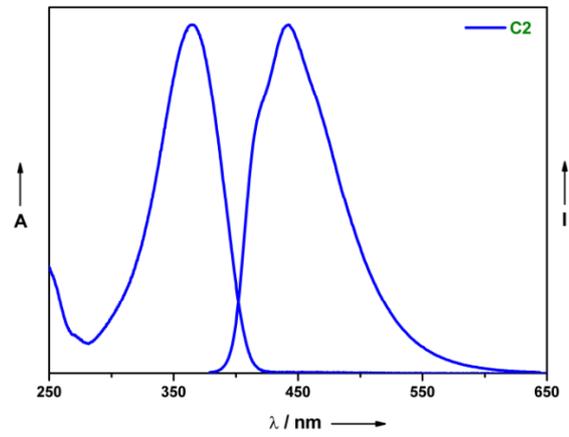


Figure 23 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C2**

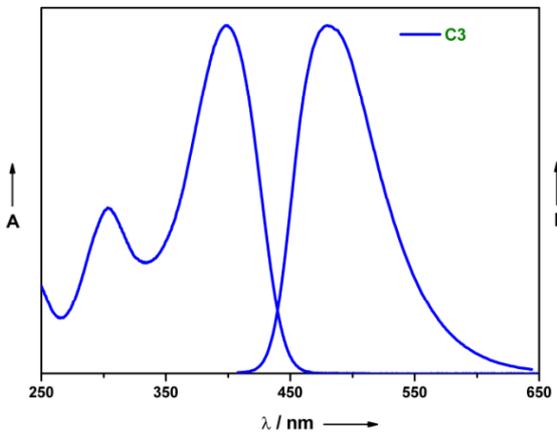


Figure 24 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C3**

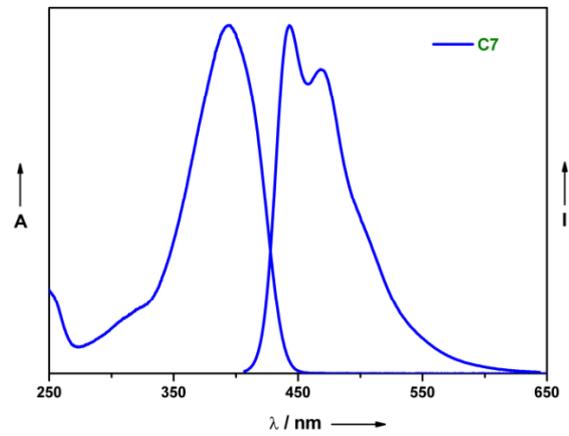


Figure 25 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C7**

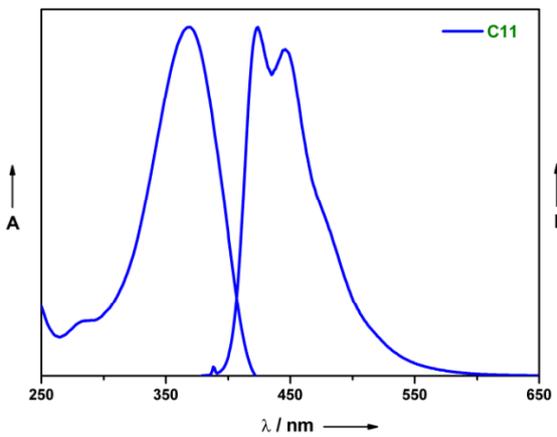


Figure 26 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C11**

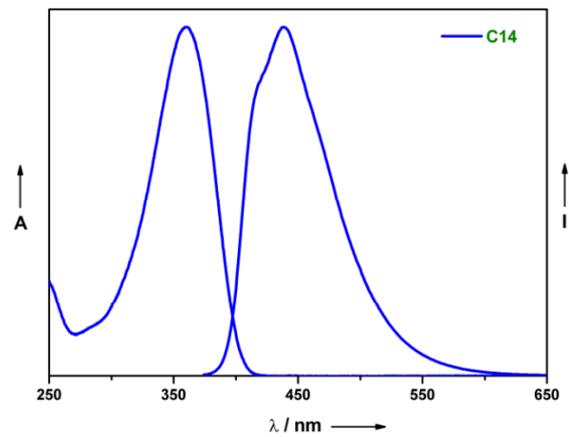


Figure 27 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C14**

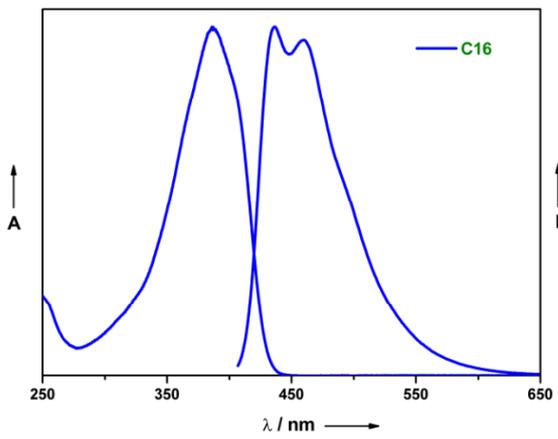


Figure 28 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C16**

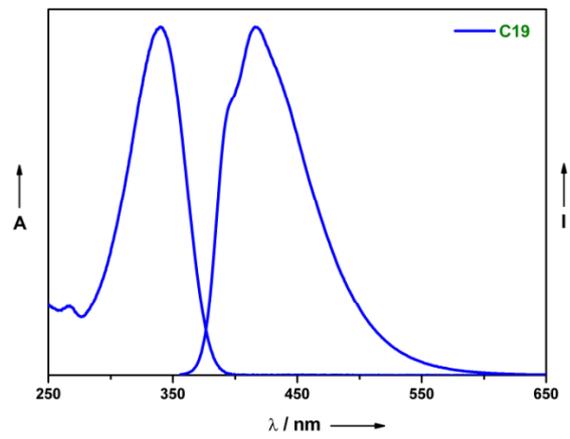


Figure 29 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C19**

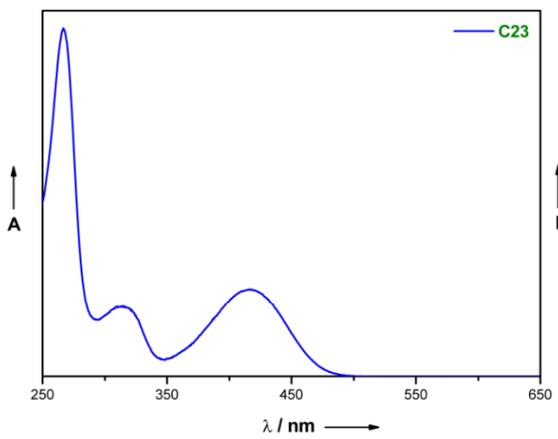


Figure 30 : Spectres d'absorption à un photon du composé **C23**

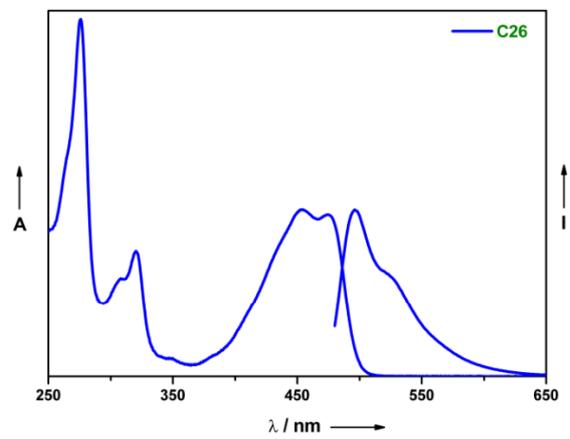


Figure 31 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C26**

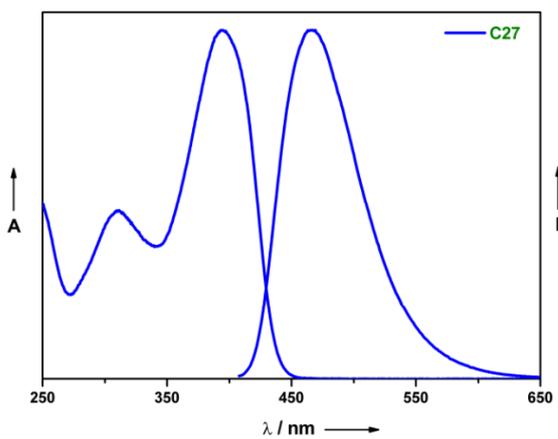


Figure 32 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C27**

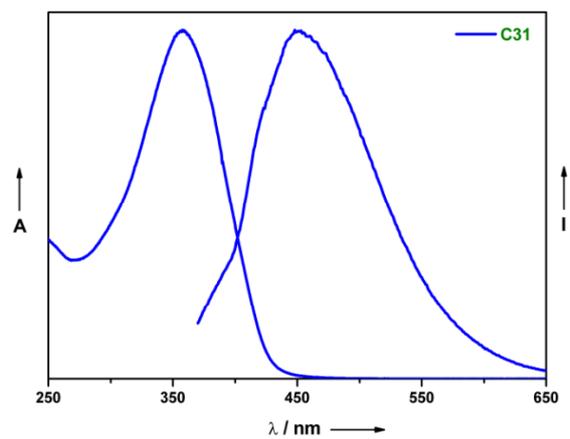


Figure 33 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C31**

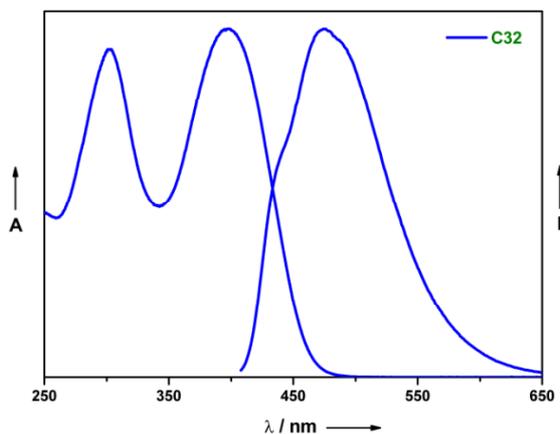


Figure 34 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C32**

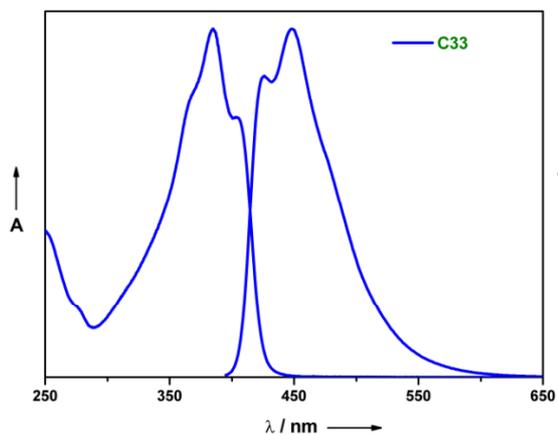


Figure 35 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C33**

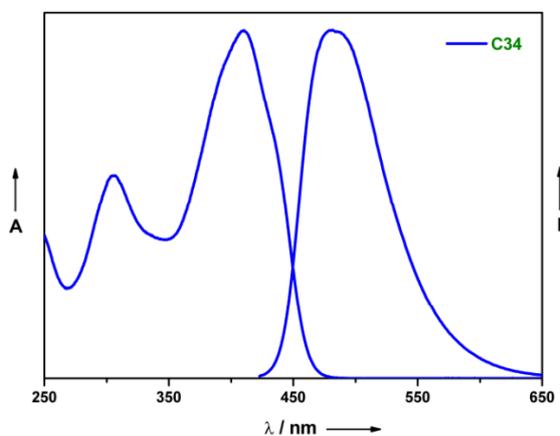


Figure 36 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C34**

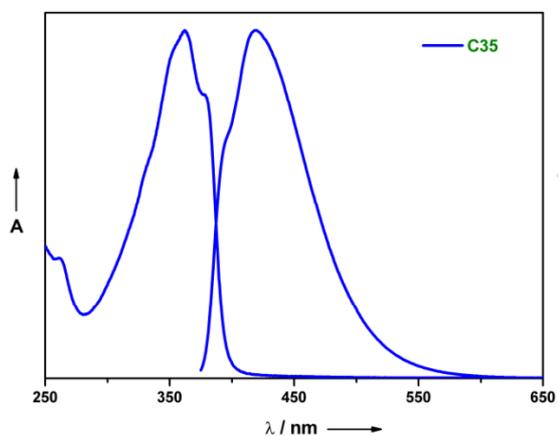


Figure 37 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C35**

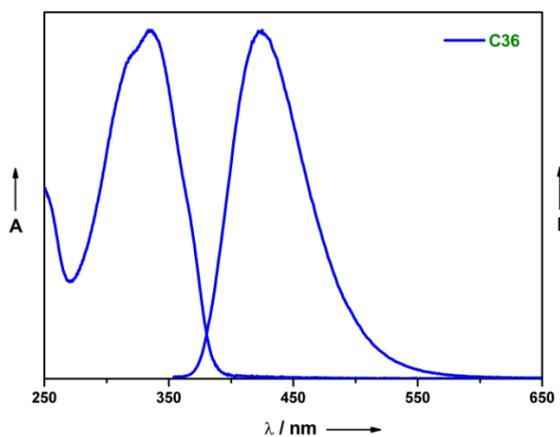


Figure 38 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **C36**

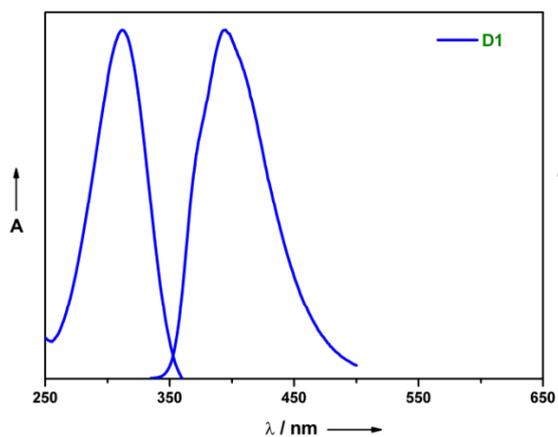


Figure 39 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D1**

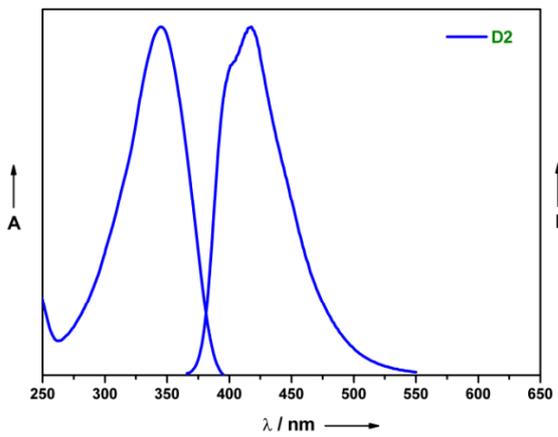


Figure 40 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D2**

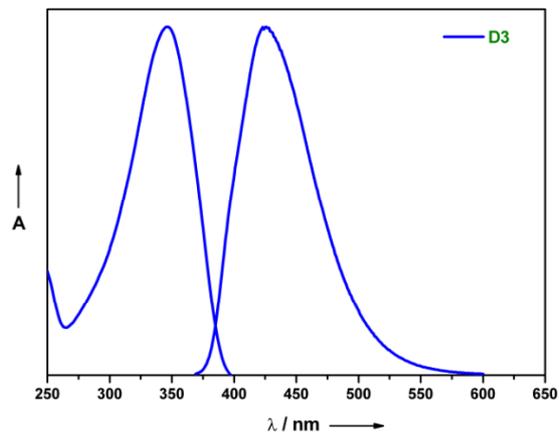


Figure 41 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D3**

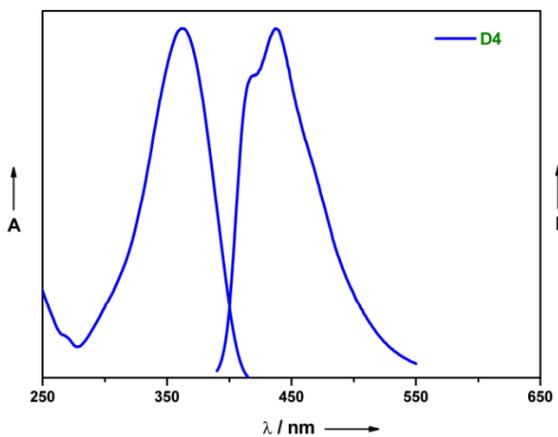


Figure 42 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D4**

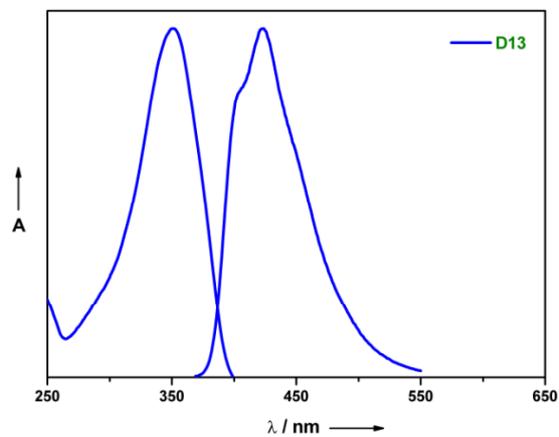


Figure 43 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D13**

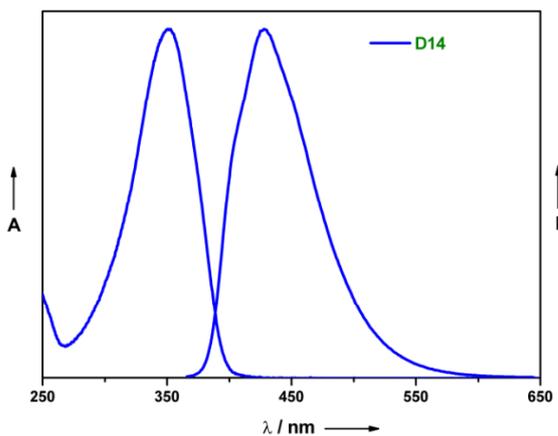


Figure 44 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D14**

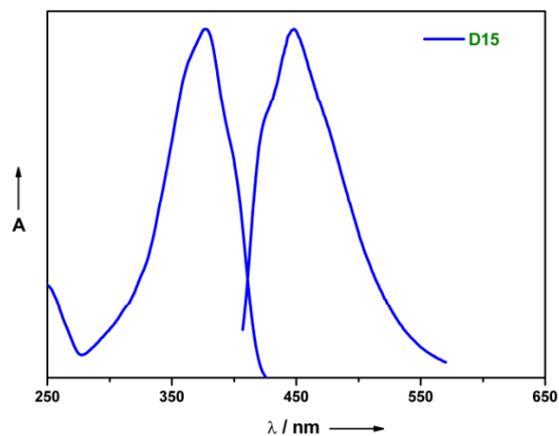


Figure 45 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D15**

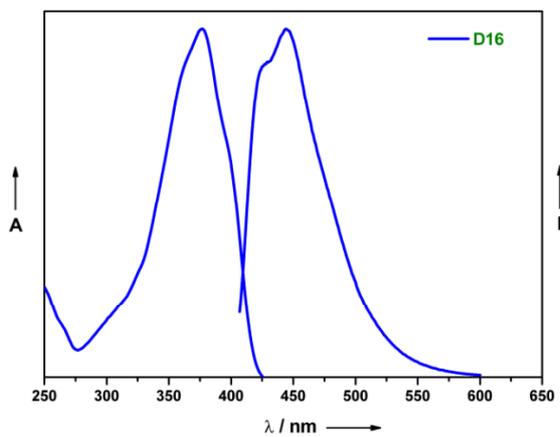


Figure 46 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D16**

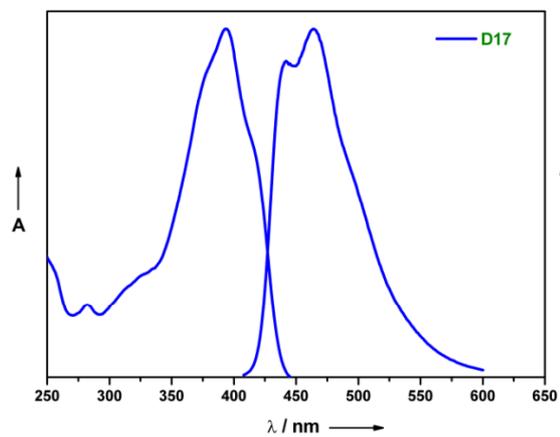


Figure 47 : Spectres d'absorption et d'émission à un photon du composé **D17**

Composés	$\lambda$ abs. [nm] <sup>[a]</sup>	$\epsilon$	log $\epsilon$	$\lambda$ ex. [nm] <sup>[a]</sup>	$\lambda$ em. [nm] <sup>[a]</sup>	fwhm abs [nm] <sup>[b]</sup>	fwhm em. [nm] <sup>[b]</sup>	Stokes shift [nm] <sup>[c]</sup>	$\Phi$ <sup>[d]</sup>
<b>C1</b>	373	63100	4,81	379	442	63	84	69	0,75
<b>C2</b>	366	80300	4,90	370	442	59	77	76	0,75
<b>C3</b>	398	89000	4,95	398	480	65	77	82	0,90
<b>C7</b>	395	128600	5,11	399	443 (468)	65	64	48 (73)	0,90
<b>C11</b>	369	89170	4,95	396	424 (444)	71	68	55 (75)	0,90
<b>C14</b>	361	91500	4,96	363	439	76	75	78	0,75
<b>C16</b>	386	148700	5,17	397	437 (460)	65	74	51 (74)	0,55
<b>C19</b>	341	91600	4,96	346	416	79	79	75	0,60
<b>C23</b>	(313) 415	21700	4,34	/	/	71	/	/	<0,05
<b>C26</b>	(320) 454 (473)	39100	4,59	469	496	72	51	42	0,25
<b>C27</b>	394	83900	4,92	398	465	65	73	71	0,35
<b>C31</b>	357	140500	5,15	361	448	88	114	91	0,15
<b>C32</b>	(302) 397	134000	5,13	398	474	168	100	(172) 96	0,50
<b>C33</b>	385	140600	5,15	385	(426) 448	67	72	(41) 63	0,95
<b>C34</b>	411	134300	5,13	412	481	78	75	70	0,85
<b>C35</b>	362	136000	5,13	365 (380)	420	63	78	58	0,80
<b>C36</b>	335	47000	4,67	345	425	73	71	90	0,5
<b>D1</b>	312	48600	4,69	324	395	50	68	83	0,54
<b>D2</b>	345	60200	4,78	356	418	59	61	73	0,36
<b>D3</b>	345	55700	4,75	358	426	62	71	81	0,44
<b>D4</b>	363	75100	4,88	380	437	59	69	74	0,42
<b>D13</b>	350	54700	4,74	358	423	59	66	73	0,62
<b>D14</b>	352	57700	4,76	357	428	60	59	76	0,75
<b>D15</b>	377	69500	4,84	397	448	65	77	71	0,74
<b>D16</b>	377	70100	4,84	396	444	64	66	67	0,71
<b>D17</b>	394	77500	4,89	398	464	68	73	70	0,43

Tableau 1: Caractérisation photo physique. [a] Seuls les maxima d'absorption sont listés. [b] « fwhm = full widths at half maximum » largeur de bande à demi hauteur. [c] Stokes shift = déplacement de la longueur d'ondes d'émission par rapport à la longueur d'onde d'absorption. [d] Rendement quantique de fluorescence déterminé par rapport à la fluorescéine en une solution aqueuse de NaOH 0,1 N.<sup>[47]</sup>

[47] J. N. Demas, G. A. Crosby, *J. Phys. Chem.*, 75, 991, (1971).

## II- 4.2 Caractérisations expérimentales, spectres d'excitation à deux photons

Les acquisitions de spectres d'excitations à deux photons ont été effectuées en étroite collaboration avec l'équipe M.O.T.I.V. (Matériaux, Optique et Techniques Instrumentales pour le Vivant) du laboratoire de Spectrométrie Physique de Grenoble sous la direction du Dr Patrice Baldeck.

## II- 4.3 Emission de fluorescence sous excitation à deux photons :

Dans le cas d'une absorption linéaire et en absence de saturation, le nombre de photons absorbés par unité de temps et de volume est :

$$N_{abs1} = \sigma.C.\phi_i \quad \text{Équation 6}$$

où  $C$  est la concentration des fluorophores (en molécules.cm<sup>-3</sup>),  $\sigma$  la section efficace d'absorption à un photon (en cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>) et  $\phi_i$  le flux de photons incident (photons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>).

Le flux de photons de fluorescence émis  $\phi_{fluor1}$  (photons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) est alors donné par l'Équation 7.

$$\phi_{fluor1} = K.C.\sigma.\eta.\phi_i \quad \text{Équation 7}$$

où  $K$  est une constante dépendant des conditions expérimentales (incluant l'efficacité de détection, la sensibilité du détecteur en fonction de la longueur d'onde, etc.) et  $\eta$  le rendement quantique de fluorescence.

L'intensité de fluorescence émise varie donc ici linéairement avec l'intensité incidente. La section efficace d'absorption à un photon est relativement élevée pour la plupart des molécules fluorescentes (de l'ordre de 10<sup>-17</sup> cm<sup>2</sup>.molécule<sup>-1</sup>).

Dans le cas d'une absorption à deux photons, le nombre de photons absorbés par unité de temps et de volume varie de manière quadratique avec l'intensité incidente, donc :

$$N_{abs2} = \sigma_{ADP}.C.\phi_i^2 \quad \text{Équation 8}$$

où  $\sigma_{ADP}$  est la section efficace d'absorption à deux photons (en cm<sup>4</sup>.s.molécule<sup>-1</sup>.photon<sup>-1</sup>), le flux de photons de fluorescence émis,  $\phi_{TPA}$ , est dans ce cas :

$$\phi_{ADP} = \frac{K.C.\eta.\sigma_{ADP}.\phi_i^2}{2} \quad \text{Équation 9}$$

Les valeurs de section efficace d'absorption à deux photons sont généralement faibles (de l'ordre de  $10^{-50} \text{ cm}^4 \cdot \text{s} \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{photon}^{-1}$ ). Pour mesure  $\sigma_{ADP}$ , l'expérimentateur procède à des mesures de fluorescence excitée à deux photons. Il nous reste à présent à regarder quelles sont les relations entre la section efficace et les paramètres moléculaires. Nous voulons mesurer la dépendance spectrale de la section efficace à deux photons. Ainsi nous avons effectué des mesures de fluorescence excitée à deux photons. Pour cela, nous focalisons un laser sur l'échantillon, nous maintenons l'énergie constante et nous faisons varier la longueur d'onde entre 650 et 450nm. L'échantillon fluoresce de manière plus ou moins forte et nous détectons alors le signal de fluorescence émis perpendiculairement au trajet optique.

## II- 4.4 Montage expérimental et mode opératoire

### II- 4.4.1 Montage expérimental

Pour mesurer la dépendance spectrale de la section efficace d'absorption à deux photons, nous avons utilisé un montage comprenant un laser Nd :Yag Quantel à impulsions nanosecondes, émettant à 1064 nm sur lequel sont accolés des modules doubleur et tripleur de fréquence permettant de générer les longueurs d'ondes 532 et 355 nm.

La génération des harmoniques est effectuée par des cristaux de KDP hautement deutérés. Chaque cristal est stabilisé en température ce qui assure une bonne stabilité à long terme de la conversion de fréquence et une durée de vie élevée. A la sortie du laser, on trouve un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). La longueur d'onde UV générée par le module tripleur permet de pomper l'OPO constitué de cristaux de BBO. Deux plages de longueurs d'onde, 450-650 nm et 750 1200 nm, sont accessibles suivant la position de l'OPO. Le déplacement en longueur d'onde est commandé par un moteur continu. (Figure 48)

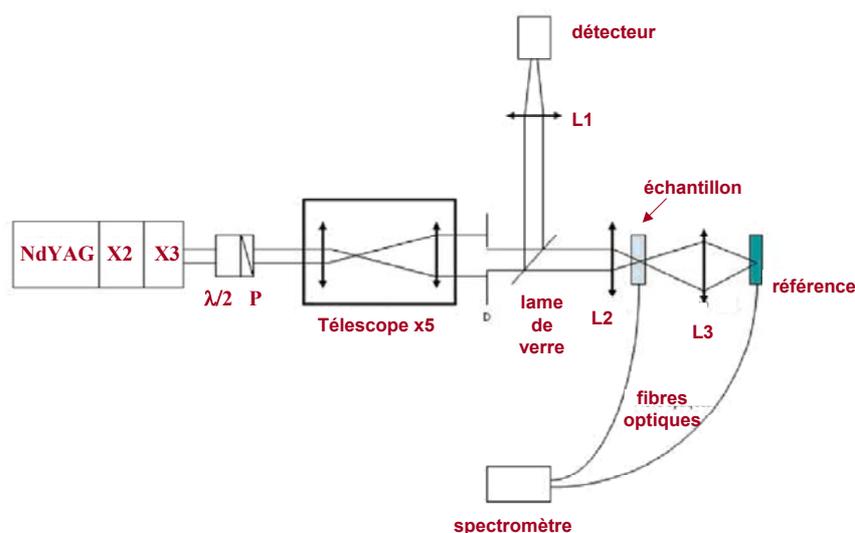


Figure 48 : Schéma du montage expérimental

A la sortie de l'OPO, le faisceau traverse un système atténuateur composé de deux polariseurs croisés entre lesquels une lame demi onde est placée, permettant ainsi de faire varier l'intensité transmise par rotation de la polarisation, cette rotation est assurée par un moteur. Le faisceau est ensuite agrandi à l'aide d'un télescope possédant un grandissement de cinq. On supprime aussi les longueurs d'onde UV grâce à la présence d'un filtre. Un diaphragme de diamètre 1cm permet de ne prendre que la partie centrale du faisceau. Ainsi, on obtient un faisceau possédant un éclairage uniforme. Puis, celui-ci est scindé en deux à l'aide d'une lame de verre. Le premier bras (10% de l'énergie) est dirigé, puis focalisé à l'aide d'une lentille L1, sur un capteur de type Moletron qui, grâce à sa réponse spectrale plate, permet de mesurer aisément l'énergie du faisceau. Le deuxième bras (90% de l'énergie) est quant à lui focalisé sur l'échantillon à étudier par une lentille achromatique L2. Enfin, la fluorescence est recueillie à l'aide d'une fibre optique placée perpendiculairement au trajet optique. Celle-ci est reliée à un spectromètre Ocean Optics qui permet d'enregistrer le spectre de fluorescence. A la sortie de l'échantillon, le faisceau est à nouveau focalisé à l'aide d'une lentille L3 sur l'échantillon de référence. On récolte le signal de fluorescence à l'aide d'une fibre optique placée perpendiculairement au trajet. Elle est aussi reliée au spectromètre. Lors de l'acquisition d'un spectre, nous n'avons pas besoin de prendre en compte le signal de fluorescence de la référence. Celui-ci est utilisé pour calibrer nos spectres. (Figure 48)

Le laser est caractérisé par une durée d'impulsion de 2,6 ns , un taux de répétition de 10 Hz et un rayon  $210 \mu\text{m}$  ( $\lambda 1/e^2$ ), la longueur expérimentale de Rayleigh est de 5 mm, donc pour tous les échantillons d'épaisseur inférieur à 5 mm, l'approximation échantillon mince est vérifiée.

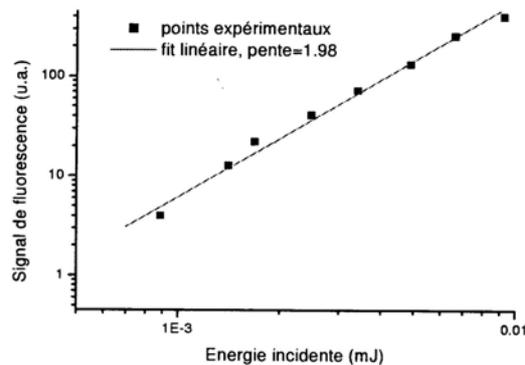
#### **II- 4.4.2 Mode opératoire :**

La section efficace d'absorption à deux photons  $\sigma_{ADP}$  est déterminée par des mesures de fluorescence excitée à deux photons. Les mesures sont effectuées sur des échantillons de concentration  $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et se déroule en trois étapes. La première étape est la recherche de l'énergie à fournir à l'échantillon. La deuxième étape consiste à déterminer la plage de balayage du laser ainsi que les bornes d'intégration de notre signal, puis à faire la mesure. Enfin, la troisième étape est la calibration des spectres obtenus.

#### **II- 4.4.3 Dépendance quadratique avec l'intensité incidente :**

Une caractérisation préliminaire des conditions d'excitation consiste à étudier la variation de l'intensité de fluorescence émise par les molécules concernées en fonction de l'intensité laser incidente. En effet, lorsque l'énergie incidente est élevée, l'absorption non linéaire ne se limite plus au seul phénomène d'absorption à deux photons et nous ne pouvons plus négliger les termes d'ordre supérieur liés aux processus d'absorption à trois photons.

Pour vérifier que l'absorption à deux photons est bien le processus dominant, il faut que la variation du signal de fluorescence soit quadratique en fonction de l'énergie incidente. La *Figure 49* montre un exemple de variation quadratique de la fluorescence en fonction de l'intensité incidente.

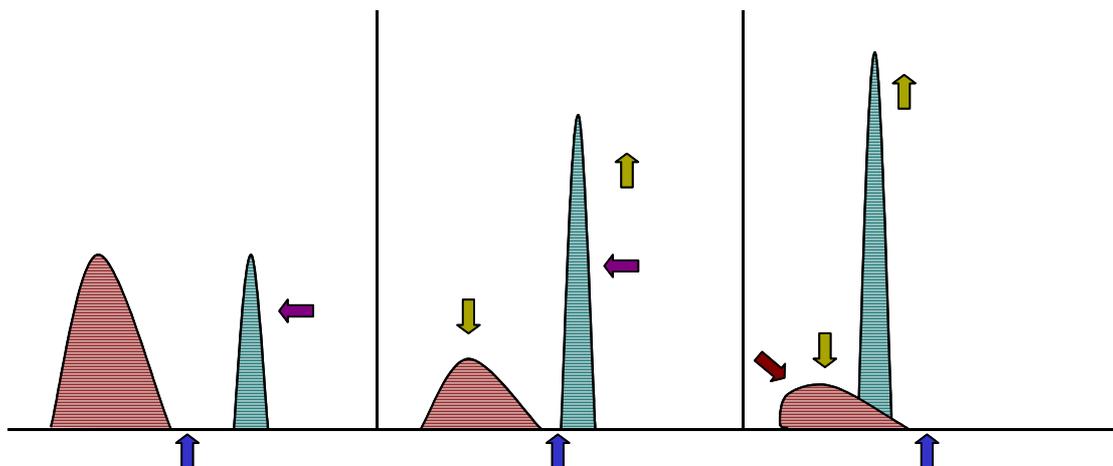


*Figure 49 : Variation quadratique du signal de fluorescence en fonction de l'énergie incidente*

Pour une énergie de  $25\mu J$  la majorité des chromophores étudiés génère une fluorescence à deux photons détectable.

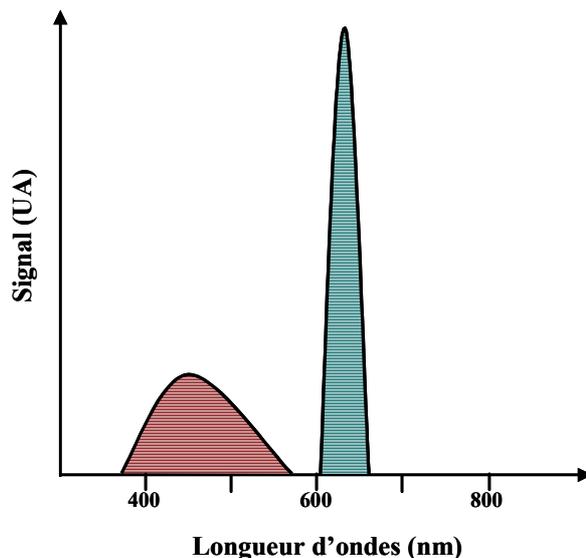
#### II- 4.4.4 Détermination des bornes d'intégration et de la plage de longueur d'onde balayée par le laser :

L'énergie incidente déterminée, il reste à définir la plage de longueur d'onde que va balayer le laser, ainsi que les bornes d'intégration du signal de fluorescence. Cette opération est effectuée en balayant manuellement l'ensemble du spectre visible à l'aide du laser. et de trouver un compromis entre l'étendue du spectre balayé et le rapport signal sur bruit désiré (*Figure 50*) (en rouge est schématisé le signal de fluorescence de l'échantillon et en vert, celui du laser).



*Figure 50 : Signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde*

Dans le cas présenté dans la *Figure 51* représentant le signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde, nous choisissons comme bornes de balayage 650nm-480nm et comme bornes d'intégration 400-450nm.



*Figure 51 : Signal de fluorescence en fonction de la longueur d'onde*

Nous remarquons que la borne supérieure de l'intégration et la bornes inférieure du laser ne sont différentes. En effet, la lumière du laser n'est pas au sens strict monochromatique. Elle possède une certaine extension spectrale. Si les bornes étaient identiques, une partie de la lumière laser serait prise en compte dans l'intégration et les résultats seraient faussés. Les paramètres adéquats déterminés, l'acquisition proprement dite du spectre « non calibré » dure entre 30 et 60 min selon la longueur de la plage balayée et le nombre de points désirés.

#### II- 4.4.5 Calibration des spectres d'absorption à deux photons :

Il est nécessaire de calibrer les spectres obtenus. Cette calibration est effectuée par mesure comparative de l'intensité de fluorescence de notre échantillon par rapport à une référence dont la section efficace  $\sigma_{TPA}$  est connue : le p-bis(o-methylstyryl)benzène (Bis-MSB).

Le signal de fluorescence accumulé à la sortie du spectromètre, pour un échantillon x, peut être donné par :

$$F_x = \int I_F^2 d\lambda \quad \text{Équation 10}$$

Où  $I_F$  est l'intensité de fluorescence détectée.

Pour obtenir  $F_x$ , il nous faut donc accumuler l'intégralité du signal de fluorescence de l'échantillon et du Bis-MSB. Puis de normaliser ces signaux par la valeur de l'intensité de fluorescence du maximum.

Cette mesure est effectuée en plaçant sur le banc l'échantillon à calibrer et la référence. Nous mesurons alors le rapport entre l'intensité du pic de fluorescence de l'échantillon et celle du Bis-MSB en maintenant la longueur d'onde et l'énergie constantes.

Puis nous divisons le signal par la courbe de sensibilité du spectromètre. L'intégration numérique de la courbe obtenue nous donne le signal  $F_x$ . Mais cette intégrale n'est valable que pour les concentrations des échantillons et du Bis-MSB préparées. De plus, elle n'est valable que pour une valeur de rendement quantique donnée. Pour obtenir un spectre calibré, il faut donc normaliser ces derniers en concentration et en efficacité de fluorescence (rendement quantique).

$$F_x^N = \frac{F_x}{C_x \cdot \eta_x} \quad \text{Équation 11}$$

où  $C_x$  est la concentration et  $\eta_x$  le rendement quantique de fluorescence.

Ce signal normalisé est aussi égal à :

$$F_x^N = \sigma_{ADP}^x \cdot K \quad \text{Équation 12}$$

où  $\sigma_{ADP}^x$  est la section efficace à deux photons de l'échantillon  $x$  et  $K$  une constante d'appareil. Ainsi en effectuant le rapport entre  $F_x^N$  et  $F_{MSB}^N$ . Nous obtenons alors la relation :

$$\sigma_{ADP}^x = \sigma_{ADP}^{MSB} \cdot \frac{F_x^N}{F_{MSB}^N} \quad \text{Équation 13}$$

Pour finir, le spectre est corrigé à l'aide des valeurs obtenue pour le Bis-MSB (70 GM\* (1GM=10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>.s.photon<sup>-1</sup>.molécule<sup>-1</sup>) à 570nm).

## II- 4.5 Modélisations – Simulations de spectres à deux photons et des diagrammes d'énergies correspondants

Les simulations de spectres à deux photons ont été effectuées en étroite collaboration avec le laboratoire de Stéréochimie et des Interactions Moléculaires de l'École Normale Supérieure de Lyon sous la direction du Dr Chantal Andraud.

La description des molécules repose sur la mécanique quantique. Les paramètres qui décrivent nos chromophores sont les moments dipolaires de transition et les énergies de transition. Il faut donc relier ces paramètres à la section efficace d'absorption à deux photons.<sup>[48], [49]</sup> Comme l'absorption à deux photons est un processus non linéaire d'ordre trois, nous pouvons modéliser le phénomène par un modèle à trois niveaux comme nous le montre la *Figure 52*.

\* 1GM=10<sup>-50</sup> cm<sup>4</sup>.s.photon<sup>-1</sup>.molécule<sup>-1</sup>

[48] C. Andraud, R. Anémian, A. Collet, J. -M. Nunzi, Y. Morel, P. L. Baldeck, *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.*, 2, 284 (2000).

[49] S. L. Marcus, Y. Chao, J. O. Dickey, P. Gegout, *Science*, 281, 1656 (1998).

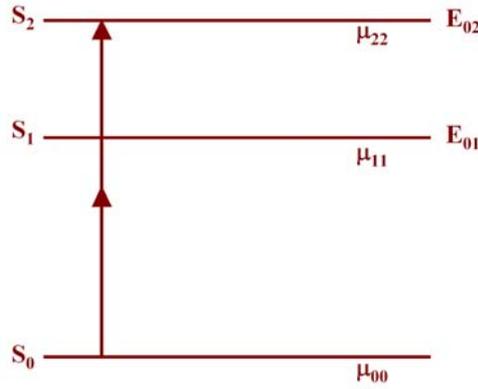


Figure 52 : Mécanismes d'absorption à trois niveaux.

Dans ce modèle,  $S_0$  est l'état fondamental,  $S_1$  l'état excité caractérisant l'absorption linéaire et  $S_2$  un état excité fortement couplé à l'état  $S_1$ . Les calculs quantiques permettent de relier la section efficace à deux photons aux moments dipolaires de transitions. L'expression générale de  $\sigma_{ADP}$  est complexe, mais peut être réduite en considérant des molécules unidimensionnelles. Nous obtenons alors l'Équation 14 :

$$\sigma_{ADP}^x \propto \frac{\mu_{01}^2 (\Delta\mu_{00} - \Delta\mu_{11})^2}{E_{01}^2} + \frac{\mu_{01}^2 \cdot \mu_{02}^2}{(E_{01} - \frac{E_{02}}{2})} \quad \text{Équation 14}$$

où  $\mu_{ij}$  désigne le moment dipolaire de transition entre les états  $S_i$  et  $S_j$ ,  $\Delta\mu_{ii}$  représente le moment dipolaire permanent de l'état  $S_i$ ;  $E_{ij}$  est l'énergie de transition.

Nous pouvons observer que  $\sigma_{TPA}$  est la contribution de deux termes :

- le premier est le terme dipolaire. Il n'apparaît que dans les matériaux non centrosymétriques. En effet, les molécules centrosymétriques n'ont pas de moment dipolaire permanent  $\Delta\mu_{ii} = 0$ .
- le deuxième est le terme « deux photons », il est non nul quelle que soit la symétrie du matériau.

Dans le cas de molécules centrosymétriques, la relation qui établit le lien entre l'absorption à deux photons et les paramètres moléculaires (énergies de transition et moments dipolaires) se simplifie donc en l'Équation 15.

$$\sigma_{ADP}^x \propto \frac{\mu_{01}^2 \cdot \mu_{02}^2}{(E_{01} - \frac{E_{02}}{2})} \quad \text{Équation 15}$$

Nous pouvons donc par simulation informatique quantifier la section efficace d'absorption à deux photons en calculant les différents niveaux de transitions possibles liés aux moments dipolaires induit par ces transitions.

## II- 5 Etudes des propriétés d'absorption à deux photons de chromophores symétriques

### II- 5.1 Influences des groupes terminaux électrodonneurs sur l'A.D.P.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre précédent, notre étude porte sur trois groupes électrodonneurs (*Figure 53*).

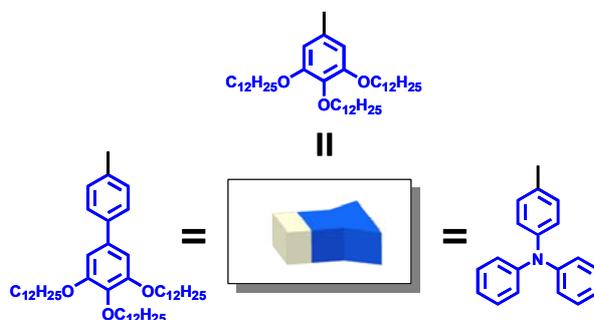


Figure 53 : Groupes électrodonneurs choisis dans le cadre de notre étude

Rappelons que pour les groupes électrodonneurs carbazolyphénylène et pentaméthylidisilylphénylène aucune mesure n'a pu être effectuée, le premier substituant conduisant à des chromophores insolubles et le deuxième n'ayant pas été obtenu dans des quantités suffisantes pour effectuer les mesures.

#### II- 5.1.1 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels à cœur biphenyle

Nous nous sommes tout d'abord proposés d'étudier l'influence de groupements électrodonneurs sur l'absorption à deux photons de chromophores unidimensionnels. Pour ce faire une série de chromophores avec le même cœur biphenyle a été étudiée tant du point de vue théorique qu'expérimental (*Figure 54*).

Les résultats expérimentaux montrent une nette augmentation de l'efficacité d'absorption à deux photons du composé **C11** par rapport au composé **C2**. Le cas du composé **C3** peut prêter à confusion, comme le nombre de points de mesure est insuffisant pour déterminer les valeur de  $\sigma_{ADP}$ . En effet les bornes d'intégration expérimentales imposées par le système **C3** ne peuvent inclure la position de son maximum d'excitation à deux photons.

Pour les groupes donneurs N,N'-diphénylaminophénylène (composé **C3**), les spectres théoriques d'absorption à deux photons (*Figure 56* et *Figure 57*) montrent, par rapport aux groupes 3,4,5-trialkoxyphénylène (composé **C2**), une augmentation de la section efficace et un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge.

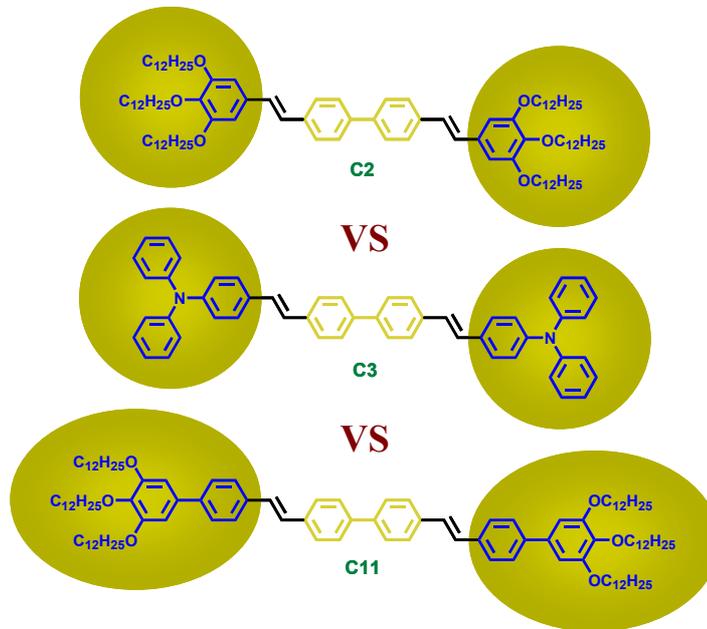


Figure 54 : Série à cœur unidimensionnel biphenyle

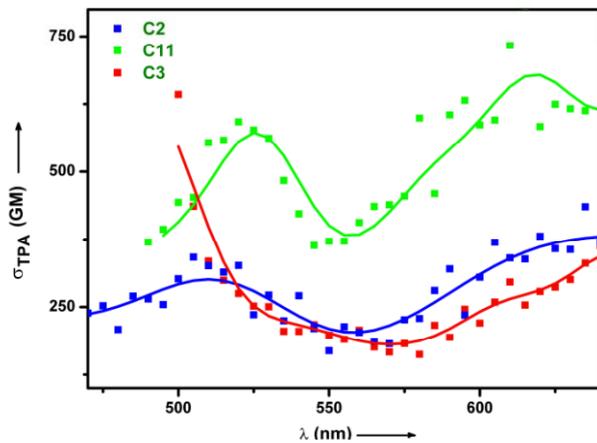


Figure 55 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C2**, **C3** et **C11**

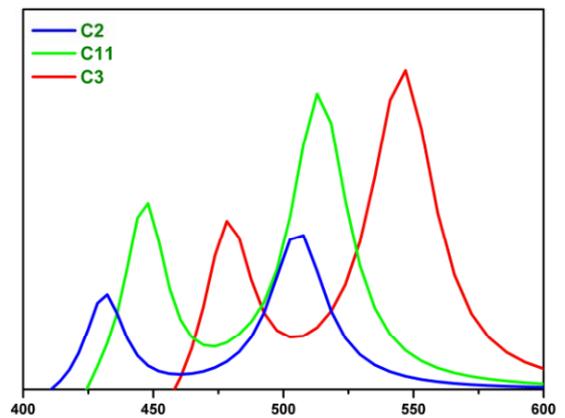


Figure 56 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C2**, **C3** et **C11**

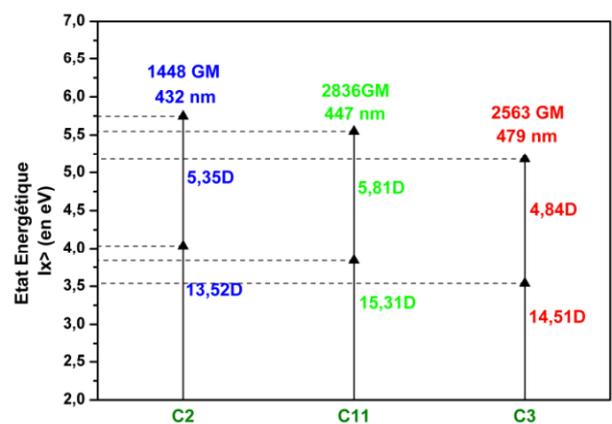
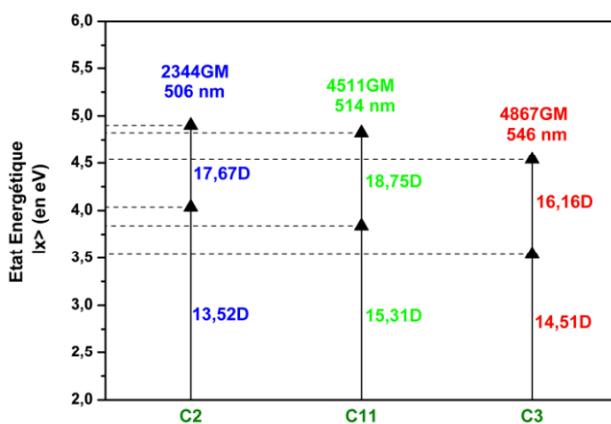
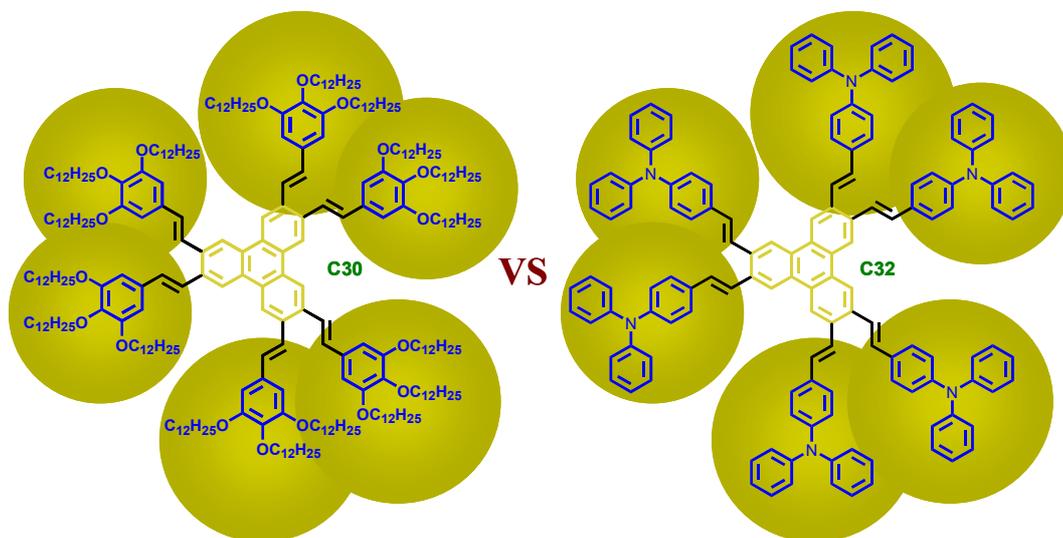


Figure 57 : Diagramme d'énergie des transitions  $S_0-S_1$  et  $S_0-S_2$  des composés **C2**, **C3** et **C11**

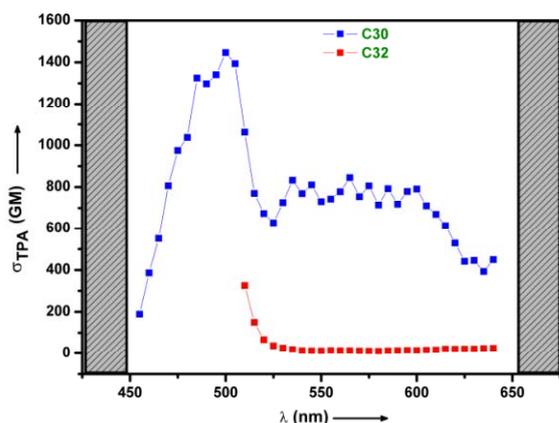
## II- 5.1.2 Etude d'une série de chromophores bidimensionnels à cœur triphénylène

Pour valider les hypothèses faites précédemment, nous nous sommes proposés d'étudier une série de deux chromophores bidimensionnels (*Figure 58*).

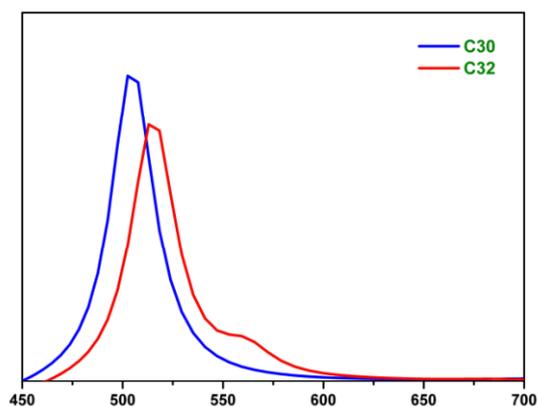


*Figure 58 : Série à cœur bidimensionnel triphénylène*

Les résultats obtenus expérimentalement ne permettent pas de conclure. En effet les bornes d'intégration expérimentales dictées par le système ne peuvent inclure la position du maximum d'excitation à deux photons du composé **C32**. ces bornes d'intégration résultent d'un compromis entre l'étendue du spectre balayé et le rapport signal sur bruit désiré (*Figure 50* et *Figure 51*).



*Figure 59 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C30** et **C32***



*Figure 60 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C30** et **C32***

Cependant, les spectres théoriques d'absorption à deux photons permettent de trouver une cohérence dans les résultats. Dans ce cas de figure, nous observons comme auparavant un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge, mais cette fois-ci nous observons une diminution de la section efficace  $\sigma_{ADP}$  du composé **C32**. Ceci pourrait être explicité par la forme limite obtenue par minimisation des énergies. En effet, l'encombrement stérique induit par les substituants phényle du groupe électrodonneur, impose une distorsion du chromophore au niveau des doubles liaisons. La différence de planéité entre les molécules **C32** (la moins plane) et **C30**, expliquerait donc cette différence d'efficacité.

### II- 5.1.3 Etude d'une série de chromophores tridimensionnels à cœur spirobifluorène

Nous pouvons également étudier l'effet du donneur sur une série à cœurs tridimensionnels (Figure 61).

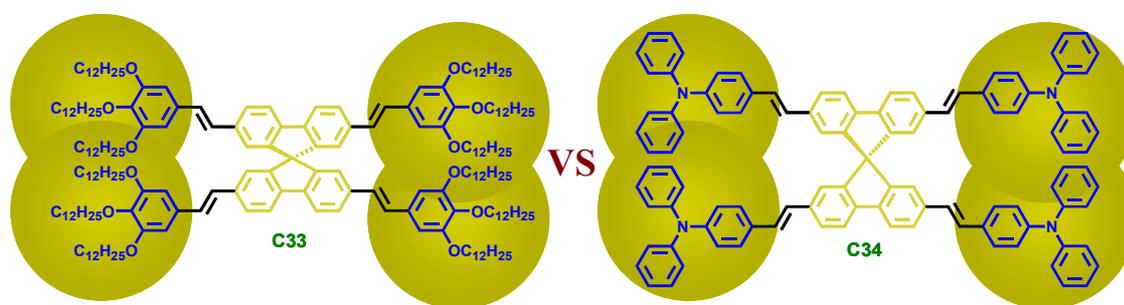


Figure 61 : Série à cœur tridimensionnel spirobifluorène

Les résultats expérimentaux ne sont pas, à nouveau, exploitables. Les spectres théoriques d'absorption à deux photons confirment une augmentation de l'efficacité d'absorption à deux photons et un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge, dans le cas d'emploi de groupement donneurs N,N'-diphénylaminophénylène (**C34**) par rapport au 3,4,5-trialkoxyphénylène (**C33**).

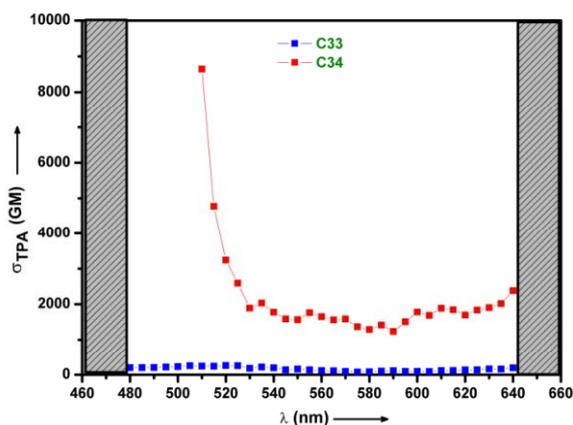


Figure 62 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C33** et **C34**

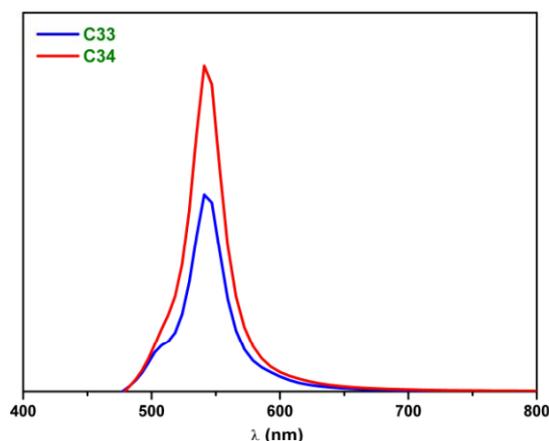


Figure 63 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C33** et **C34**

## II- 5.1.4 Conclusion

Les meilleurs résultats en absorption à deux photons ont été obtenus avec la N,N'-diphénylaminophénylène en tant que groupe électrodonneur. Cependant, ces résultats sont à prendre en considération avec prudence. En effet les largeurs des bandes d'absorption linéaires des produits obtenus sont beaucoup plus élevées que dans le cas des groupes 3,4,5-trialkoxyphénylènes et les produits obtenus sont donc colorés et d'un usage limité pour certaines applications. Les groupes 3,4,5-trialkoxyphénylènes sont donc optimisés pour la limitation optique dans le visible alors que les groupes diphénylaminophénylène le sont pour l'imagerie par fluorescence biphotonique de milieux biologiques. Notons également que l'emploi du diphénylaminostyrène est beaucoup moins pratique : les rendements de réaction sont plus faibles, les produits obtenus sont moins solubles dans les solvants organiques usuels et les chromophores semblent avoir une stabilité photochimique limitée. L'emploi des synthons tridodécylcoxybenzène ou diphénylaminostyrène dépend donc des applications visées.

## II- 5.1.5 Influences des jonctions conjuguées sur l'A.D.P.

Intéressons nous maintenant aux jonctions conjuguées (Figure 53).

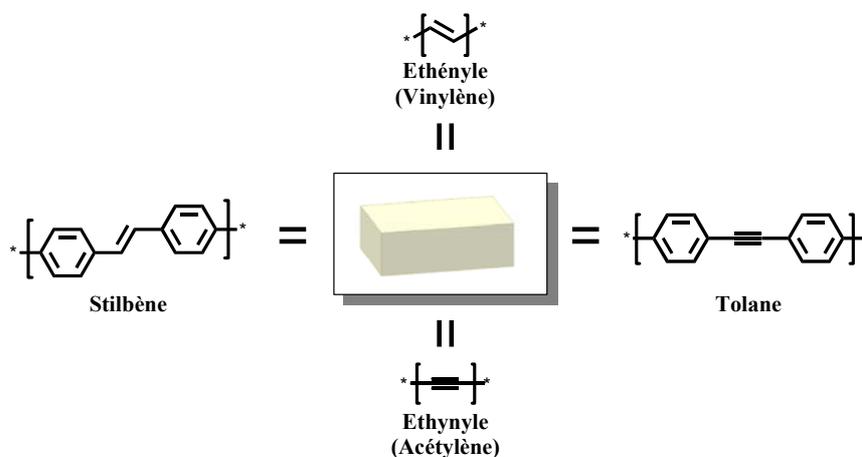


Figure 64 : Jonctions conjuguées

### II- 5.1.5.1 Double liaison versus triple liaison

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'influence d'une jonction vinylique vis à vis d'une jonction acétylique en absorption à deux photons.

## II- 5.1.5.1.1 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels à cœur terphényle

Pour ce faire deux chromophores unidimensionnels à cœur terphényle ont été étudiés (Figure 65).

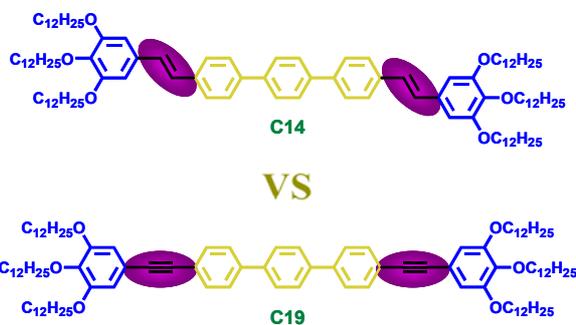


Figure 65 : Série à cœur terphényle

Les résultats expérimentaux montrent une légère augmentation de la section efficace d'absorption à deux photons pour le composé à motif acétylénique (**C19**  $\approx$  450 GM) par rapport à celui à motif vinylique (**C14**  $\approx$  300 GM).

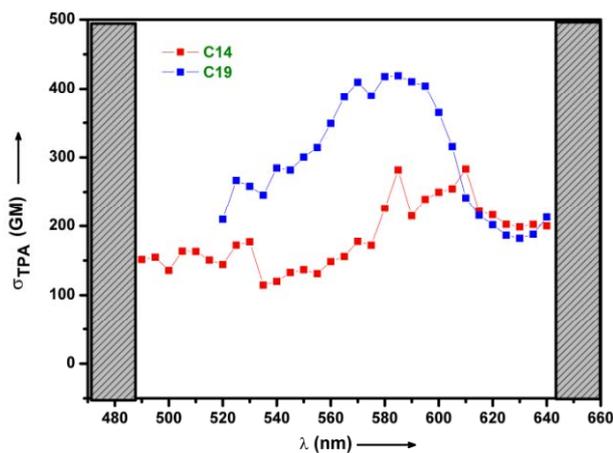


Figure 66 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C14** et **C19**

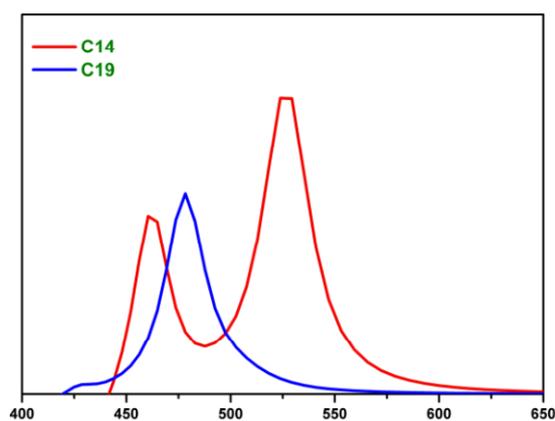
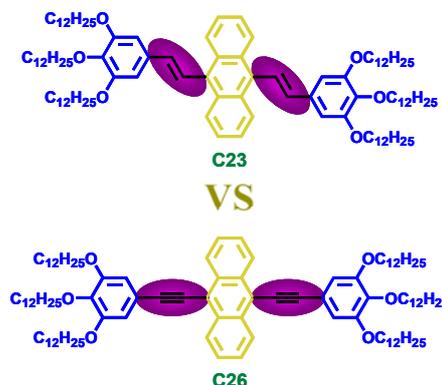


Figure 67 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C14** et **C19**

Cependant, les spectres théoriques d'absorption à deux photons dévoilent une augmentation de l'efficacité d'absorption à deux photons et un déplacement du maximum d'absorption vers le rouge, dans le cas d'une jonction vinylique (**C14**).

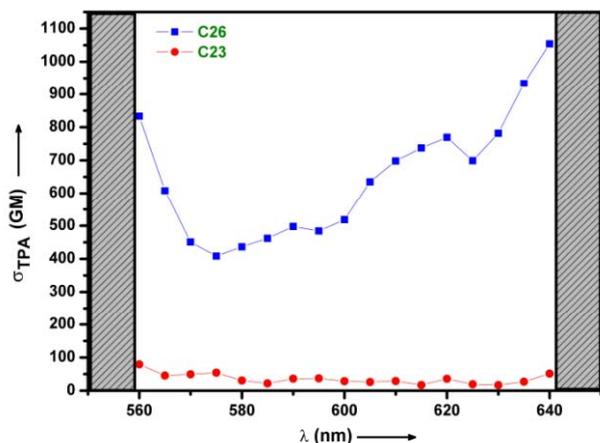
## II- 5.1.5.1.2 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels à cœur anthracène

Le cas de dérivés d'anthracène a également été étudié (*Figure 68*).

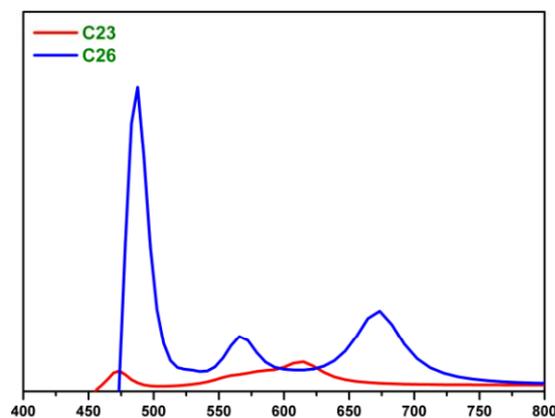


*Figure 68 : Série à cœur anthracène*

Les résultats expérimentaux et théorique sont en accord parfait. Le composé **C23** n'absorbe pas ou plutôt peu à deux photons. Dans ce cas de figure, il serait possible de conclure que l'emploi de liaison vinylique est à proscrire. Mais ne concluons pas trop hâtivement. Une étude de modélisation par minimisation de l'énergie du composé **C23** montre qu'une gêne stérique entre le cœur anthracène et les jonctions vinyliques conduit à une structure éclipsée du motif et donc à une rupture de la conjugaison.



*Figure 69 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C23** et **C26***



*Figure 70 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C23** et **C26***

### II- 5.1.5.1.3 Etude d'une série de chromophores tridimensionnels à cœur spirobifluorène

Pour valider les hypothèses faites précédemment, nous nous sommes proposé d'étudier deux chromophores tridimensionnels (Figure 71)

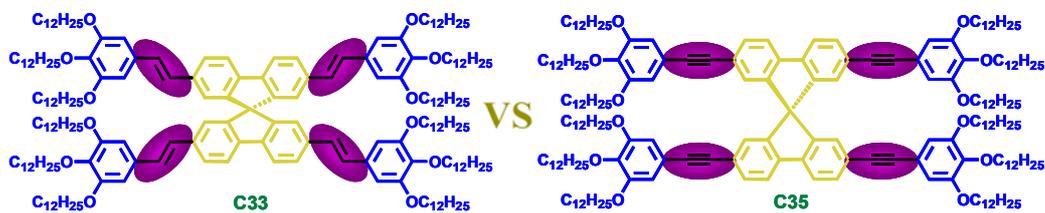


Figure 71 : Série à cœur spirobifluorène

Les limites expérimentales ne permettant pas de balayer la zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **C33** et **C35**, nous ne pouvons pas confirmer les hypothèses faites précédemment.

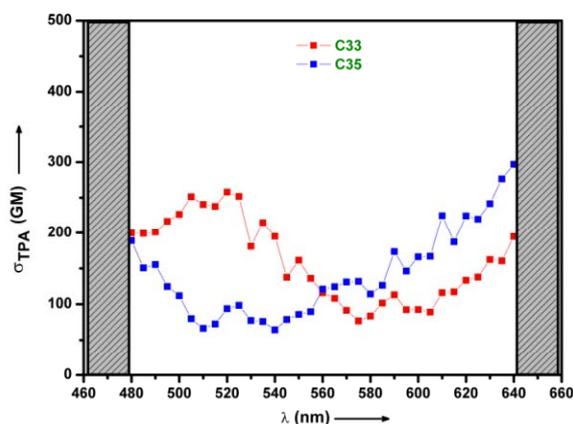


Figure 72 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C33** et **C35**

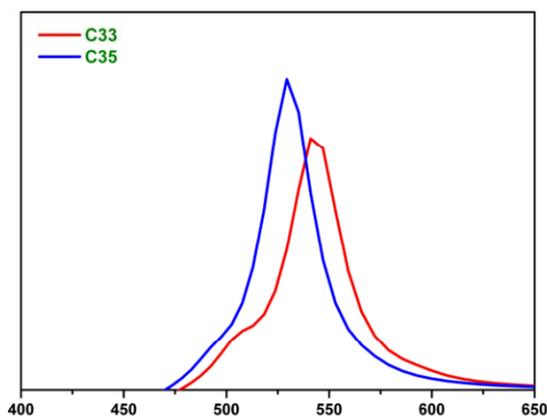


Figure 73 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C33** et **C35**

Les résultats théoriques montrent une légère augmentation de la section efficace d'absorption à deux photons et un déplacement du maximum d'absorption à deux photons vers le bleu pour le composé à motif acétylénique (**C33**) par rapport à celui à motif vinylique (**C35**).

### II- 5.1.5.1.4 Conclusions

Les premiers résultats obtenus semblent distinguer le motif acétylénique du motif vinylique. Cependant vu les faibles différences d'efficacité enregistrées, il serait préférable de privilégier l'aspect synthétique dans la conception des chromophores (accessibilité et purification).

## II- 5.1.5.2 Phénylènevinylène vs oligophénylvinylène vs biphénylènevinylène

Nous nous sommes dans un second temps intéressés à l'influence en absorption à deux photons de jonctions phénylènevinylènes vis à vis d'une part de jonctions oligophénylènevinylènes et d'autre part de jonctions biphénylènevinylènes.

### II- 5.1.5.2.1 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels à cœur biphényle

Pour ce faire une série de trois chromophores unidimensionnels à cœur biphényle a été étudiée (Figure 74).

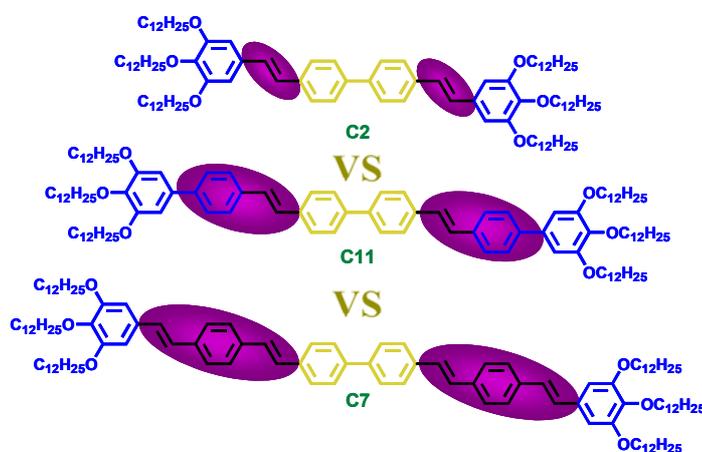


Figure 74 : Série à cœur biphényle

Les résultats expérimentaux montrent une augmentation de la section efficace d'absorption à deux photons liée à l'augmentation du nombre d'unités conjuguées au sein de la molécule.

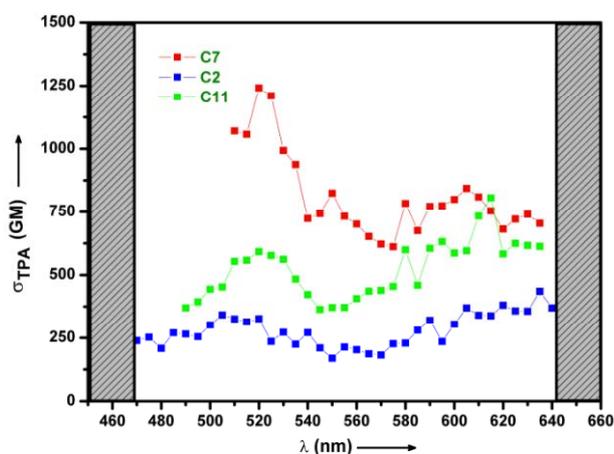


Figure 75 : Spectre d'excitation à deux photons des composés C2, C7 et C11

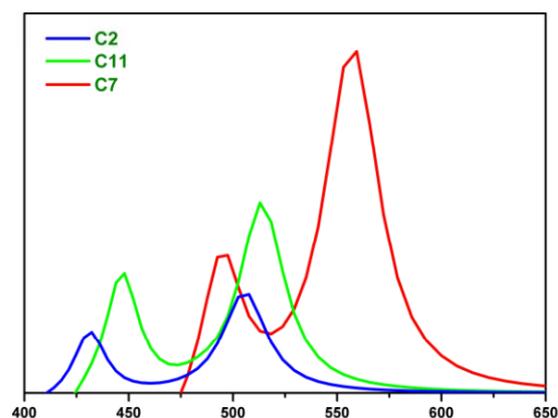


Figure 76 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés C2, C7 et C11

Les résultats théoriques confirment cet état de fait. Plus le motif stilbène est répété plus le chromophore absorbe efficacement à deux photons et plus la longueur d'onde du maximum d'absorption se déplace vers le rouge. Nous pouvons également noter que l'insertion d'un noyau aromatique phényle au sein du motif stilbène apporte un gain d'efficacité non négligeable pour un déplacement vers le rouge limité. Ce motif serait donc une alternative aux jonctions polyphénylène-vinylènes généralement choisies pour augmenter la conjugaison au sein d'un chromophore.

### II- 5.1.5.2 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels à cœur terphényle

Pour valider les hypothèses faites précédemment, nous nous sommes proposés d'étudier deux chromophores à cœur unidimensionnels terphényle (Figure 77).

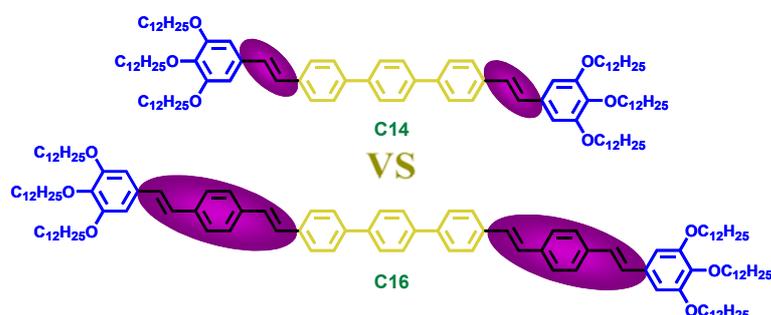


Figure 77 : Série à cœur terphényle

Les limites expérimentales ne permettant pas de balayer la zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **C14** et **C16**, nous ne pouvons donc pas confirmer les hypothèses faites précédemment sur les chromophores à cœur biphényle.

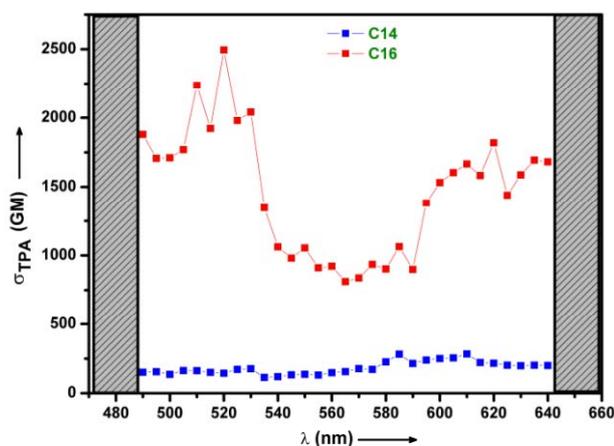


Figure 78 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C14** et **C16**

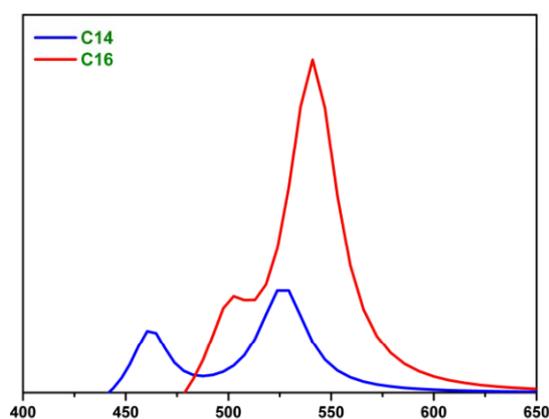


Figure 79 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C14** et **C16**

Par contre, les résultats théoriques sont en accord avec ces hypothèses. Plus le motif stilbène est répété plus le chromophore absorbe efficacement à deux photons et plus la longueur d'onde du maximum d'absorption se déplace vers le rouge.

### II- 5.1.5.3 Conclusions

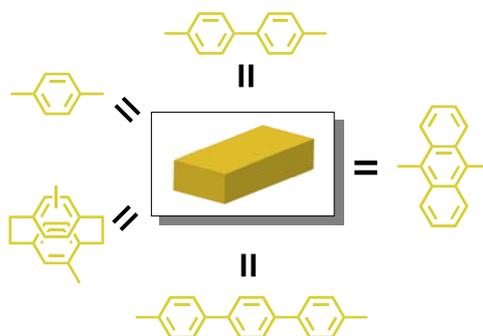
Les premières observations faites ne semblent donc pas dégager de réelle préférence quant à l'emploi d'unités stilbène ou tolane. Les différences n'étant qu'infimes, l'emploi des jonctions stilbènes nous semble préférable car elles sont d'accessibilité synthétique et de purification plus aisées.

Nous pouvons également noter que plus le motif stilbène est répété plus le chromophore absorbe efficacement à deux photons. Cependant, l'augmentation du nombre de motifs au sein de la jonction conjuguée implique un matériau plus coloré et donc d'un usage limité pour certaines applications. Une solution pour remédier à cette limitation est l'emploi de jonctions biphénylènevinylènes très efficaces et moins conjuguées que les jonctions phénylènevinylène.

Les jonctions conjuguées à bas motif (stilbène ou tolane) ou motif biphénylènevinylène (PBV) sont donc optimisées pour la limitation optique dans le visible alors que celles à motif polyphénylènevinylène (PPV) le sont pour l'imagerie par fluorescence biphotonique de milieux biologiques. Notons également que le fait d'augmenter l'anisotropie structurale du système favorise les phénomènes d'agrégation et donc diminue la solubilité des molécules. Insolubles ou peu solubles, ces molécules n'en seront que plus difficiles d'emploi.

### II- 5.1.6 Influence des cœurs sur l'A.D.P.

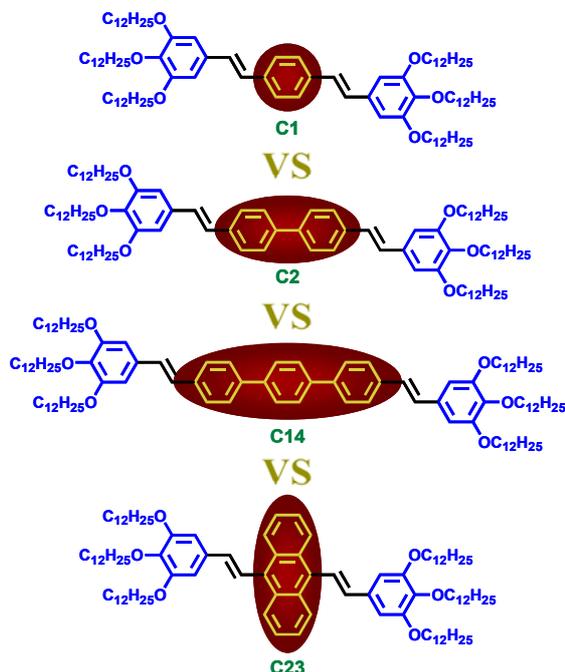
Intéressons-nous maintenant à l'influence des cœurs aromatiques sur l'absorption à deux photons (*Figure 80*).



*Figure 80 : Cœurs aromatiques*

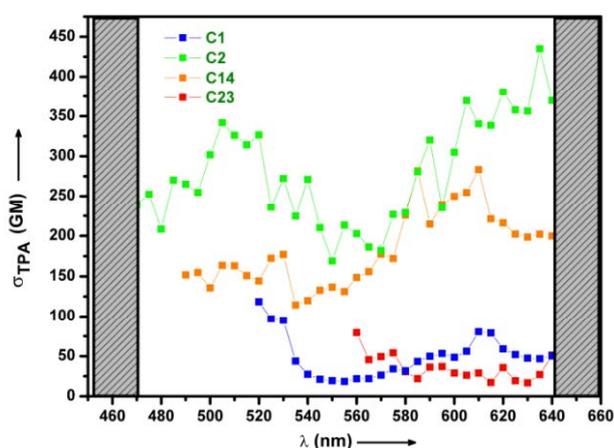
## II- 5.1.6.1 Etude d'une série de chromophores unidimensionnels

Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'influence de cœurs unidimensionnels en absorption à deux photons (*Figure 81*).

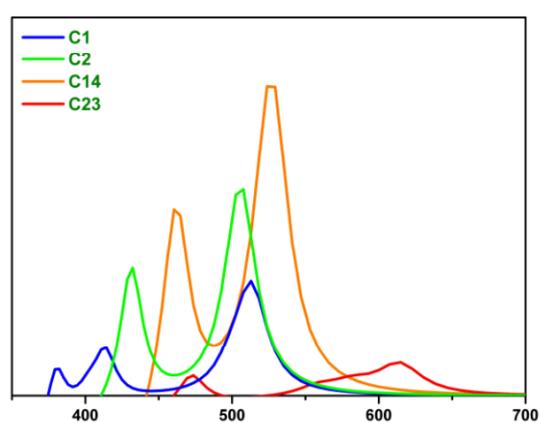


*Figure 81 : Série de chromophores unidimensionnels*

La zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **C1**, **C2** et **C14** n'a pu être atteinte expérimentalement. Nous ne pouvons donc pas quantifier les effets imputés à l'efficacité d'absorption à deux photons par les cœurs.



*Figure 82 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C1**, **C2**, **C14** et **C23***



*Figure 83 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C1**, **C2**, **C14** et **C23***

Les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent une augmentation de la section efficace et un décalage vers le rouge des maxima d'absorption, liés tous les deux, à l'augmentation du nombre d'unités phényles constituant le cœur.

## II- 5.1.6.2 Influence de la dimensionnalité sur l'A.D.P.

Nous nous sommes dans un second temps intéressés au concept de dimensionnalité coopérative en absorption à deux photons. (Figure 84).

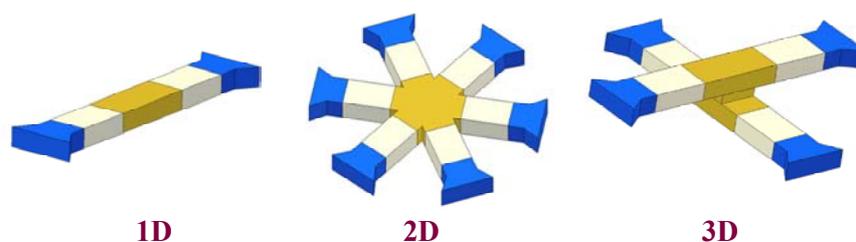


Figure 84 : Représentation schématique de chromophores « donneur-donneur » uni-, bi- et tri-dimensionnels

### II- 5.1.6.2.1 Etude d'une série de chromophores uni-, bi- et tri-dimensionnels à groupes électrodonneurs 3,4,5-trialkoxyphénylène

Pour ce faire une série de trois chromophores uni- bi- et tri-dimensionnels à groupe électrodonneurs 3,4,5-trialkoxyphénylène a été étudiée (Figure 85).

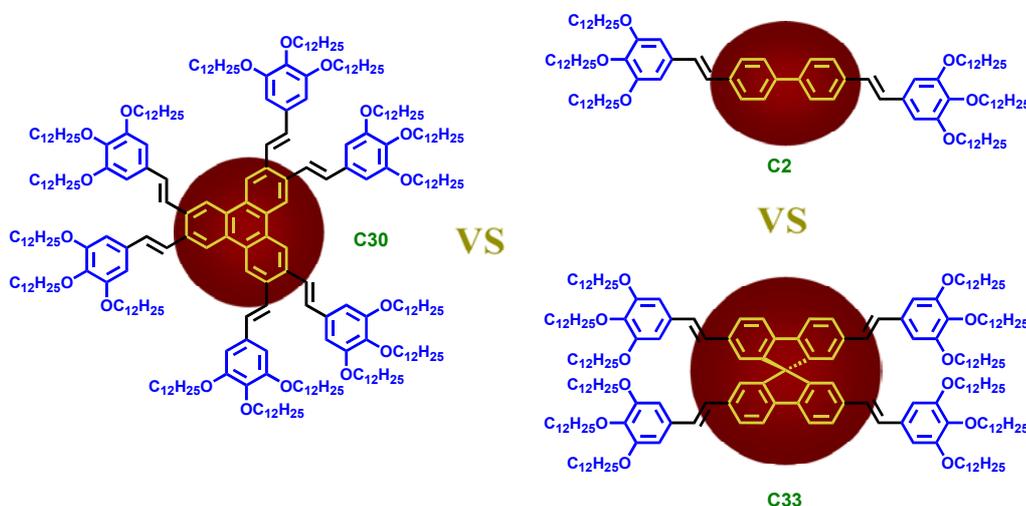


Figure 85 : Série à groupes électrodonneurs 3,4,5-trialkoxyphénylène

Une fois encore les mesures expérimentales ne permettent pas de balayer la zone contenant les maxima d'absorption de tous nos composés. Nous devons donc nous appuyer sur les calculs théoriques.

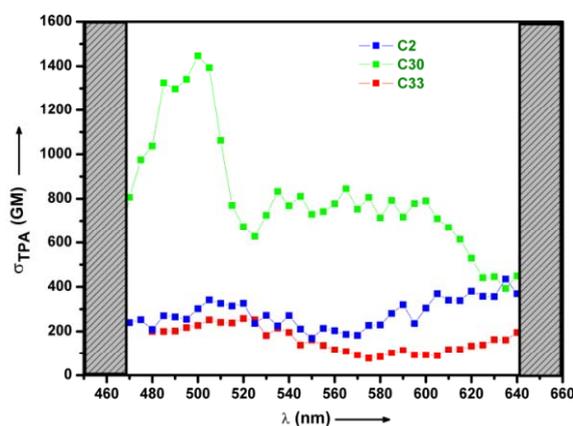


Figure 86 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C2**, **C30** et **C33**

Les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent que les sections efficaces des chromophores bi- et tri-dimensionnels **C30** et **C33** sont plus élevées que celle déterminée pour le chromophores unidimensionnel **C2**.

En considérant que le chromophore bidimensionnel **C30** est constitué de trois unités unidimensionnelles réparties sur les trois transferts de charges principaux et que le composé **C33** est quant à lui composé de deux chromophores en interaction perpendiculaire, nous pouvons normaliser les spectres théoriques en divisant les valeurs obtenues par le nombre de contributions totales, à savoir trois pour le chromophore bidimensionnel et deux pour le chromophore tridimensionnel.

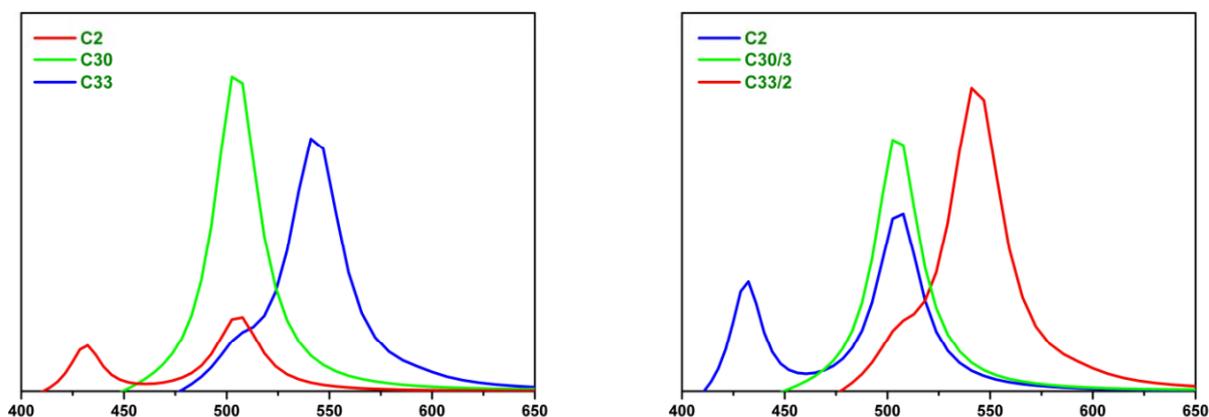


Figure 87 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C2**, **C30** et **C33**

Nous constatons que l'efficacité augmente de paire avec la dimensionnalité. Nous pouvons donc en déduire qu'il existe un effet coopératif (additif) des chromophores dans les trois directions de l'espace.

## II- 5.1.6.2.2 Etude d'une série de chromophores uni-, bi- et tri-dimensionnels à groupes électrodonneurs N,N-diphénylaminophénylène

Etudions maintenant la même série mais avec des groupes électrodonneurs N,N-diphénylaminophénylènes (Figure 88).

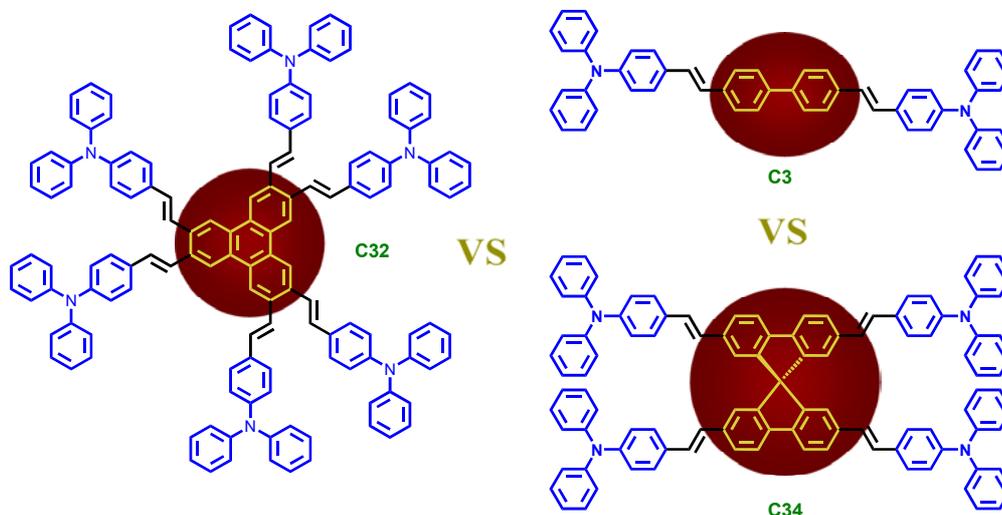


Figure 88 : Série à groupes électrodonneurs N,N'-diphénylaminophénylène

Les limites expérimentales ne permettant pas de balayer la zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **C3**, **C32** et **C34**, nous ne pouvons donc pas confirmer les hypothèses faites ci-dessus.

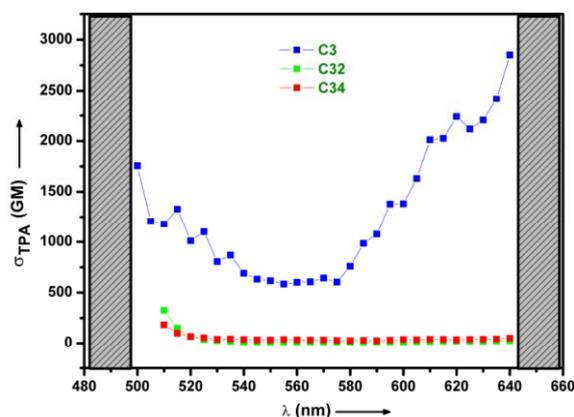


Figure 89 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C3**, **C32** et **C34**

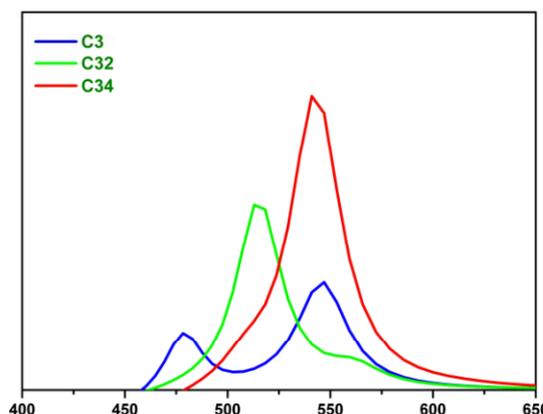


Figure 90 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **C3**, **C32** et **C34**

Néanmoins, les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent que les sections efficaces des chromophores bi- et tri-dimensionnels **C32** et **C34** sont plus élevées que celle déterminée pour le chromophore unidimensionnel **C3**, mais cette fois-ci nous observons également un effet coopératif lorsque deux chromophores sont en interaction dans l'espace.

Pour le composé **C32**, la relation émise plus haut n'est plus vraie. Mais ne concluons pas trop hâtivement. Une étude de modélisation par minimisation de l'énergie du composé **C32** montre qu'une gêne stérique entre les groupement donneurs conduit à une rupture partielle de la conjugaison. Nous pouvons donc en conclure que dans le cas d'un cœur triphénylène tout comme dans le cas du cœur anthracène, la taille du groupe donneur influence les caractéristiques électroniques. Ce n'est plus la force du donneur qui dicte les propriétés non linéaires, mais sa structure.

### II- 5.1.6.2.3 Etude d'une série de chromophores à cœur [2,2] paracyclophane

Nous nous sommes également proposés d'étudier l'influence d'un cœur à transfert de charge non plus conjugué par recouvrement orbitalaire mais à travers l'espace. Pour ce faire une série évoluant autour du cœur tridimensionnel [2,2] paracyclophane a été étudiée tant du point de vue théorique qu'expérimental (*Figure 91*).

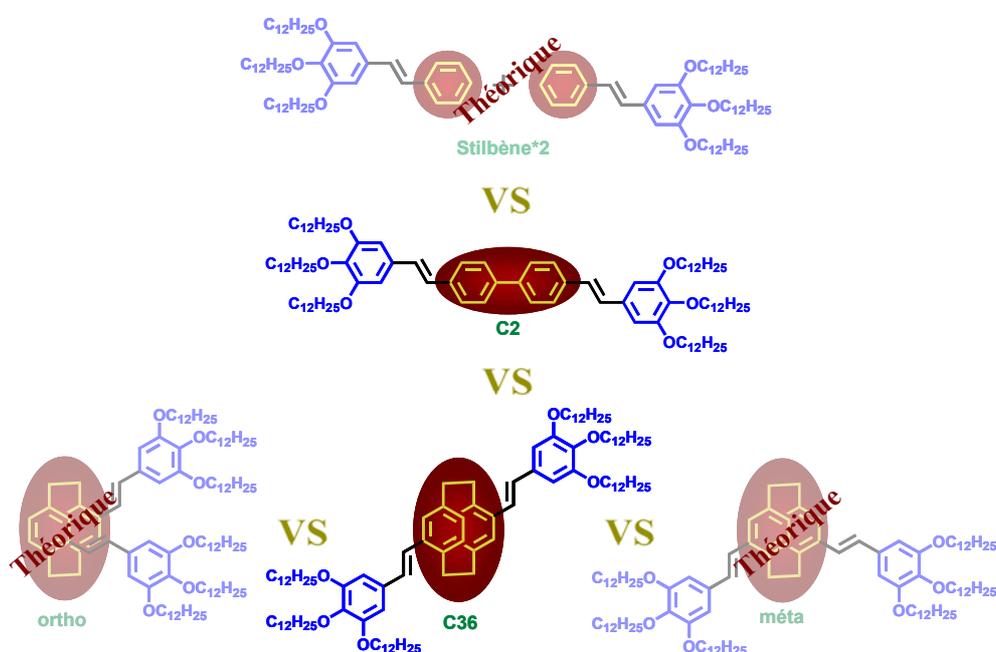


Figure 91 : Série à cœur [2,2]paracyclophane

Les mesures expérimentales montrent l'inefficacité d'un cœur [2,2]-paracyclophane vis à vis d'un cœur biphenyle. Cependant à la vue des analyses théoriques effectuées, nous pouvons affirmer qu'un transfert de charge dans l'espace au sein de l'unité cyclophane existe. En effet, si nous tenons compte des différents spectres théoriques d'absorption à deux photons obtenus pour les différents isomères du [2,2]-paracyclophane, nous nous rendons compte que les interactions entre noyaux aromatiques sont fixée par la géométrie de l'isomère. De plus nous observons que la valeur de la section efficace d'absorption à deux photons est supérieure à deux fois celle d'une demi unité cyclophane (deux stilbène).

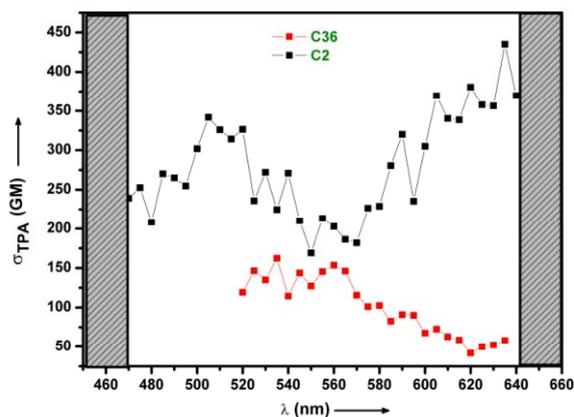


Figure 92 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **C2** et **C36**

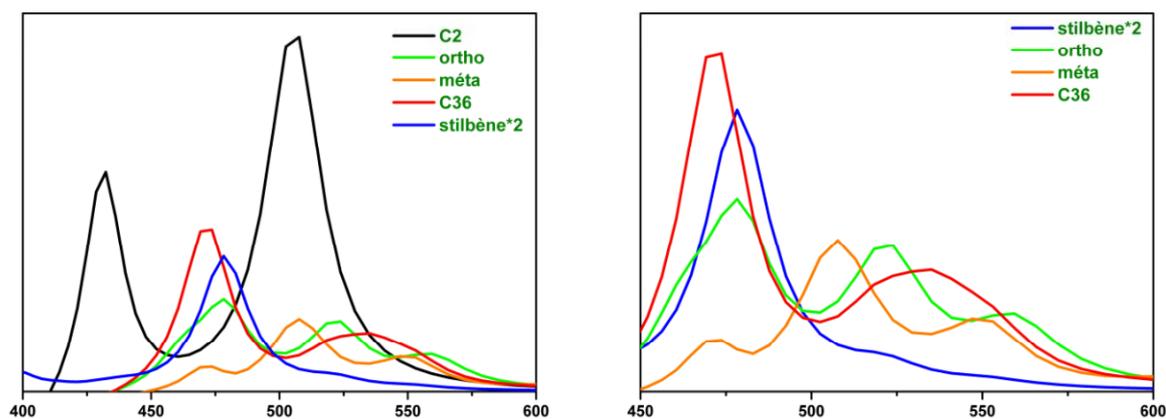


Figure 93 : Spectre théorique d'absorption à deux photons de la série [2,2] paracyclophane

### II- 5.1.6.3 Conclusions

Les premières observations faites montrent que le cœur doit donc être plan et connecté le long de l'axe principal de la molécule pour rigidifier le système et ainsi accroître la conjugaison sur l'ensemble de la molécule en optimisant les recouvrements orbitaux. En second lieu, nous avons observé que les chromophores 2D et 3D sont de loin les plus efficaces en absorption à deux photons. Nous pouvons donc en conclure qu'il existe certainement un effet coopératif reliant l'absorption à la dimensionnalité. Au regard des bénéfices apportés par la prise en compte de transfert de charge bi- et tri-dimensionnel, le concept de chromophore unidimensionnel 1D traditionnel apparaît donc réducteur par rapport aux possibilités d'ingénierie moléculaire offertes par la chimie organique.

## II- 5.2 Etudes des propriétés d'absorption à deux photons de chromophores dissymétriques

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de chromophores unidimensionnels non centrosymétriques (*Figure 99*).

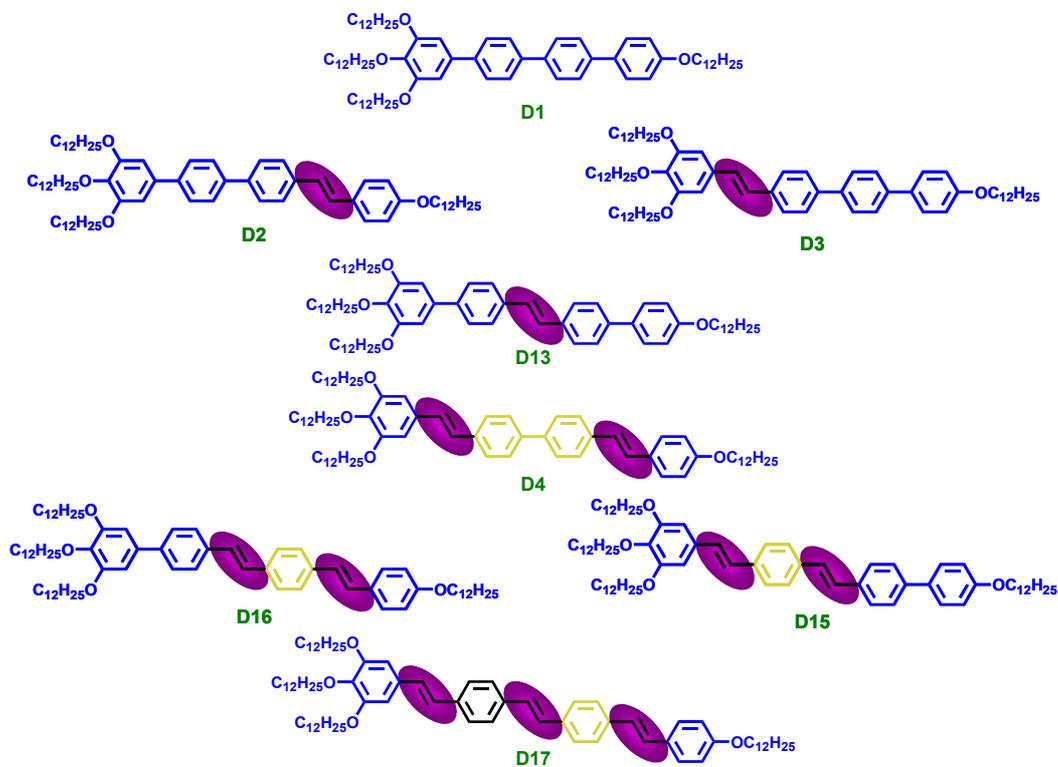


Figure 94 : Série de chromophores dissymétriques

Nous pouvons regrouper les différents chromophores selon leurs structures en trois groupes d'études distincts. Le premier regroupe deux séries de chromophores en dissociant ceux à cœurs symétriques (*Figure 95*) de ceux à cœurs dissymétriques (*Figure 96*).

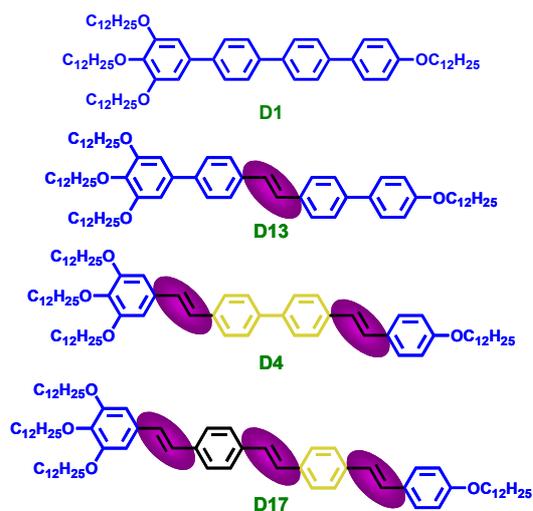


Figure 95 : Série de chromophores à cœurs symétriques

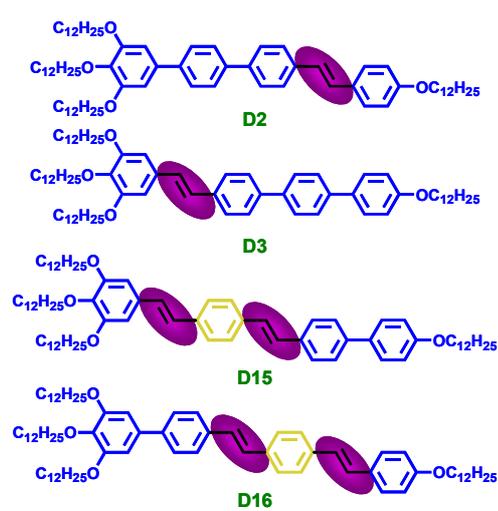


Figure 96 : Série de chromophores à cœurs dissymétriques (Isomères)

Le deuxième groupe rassemble deux séries de chromophores. La première série regroupe les chromophores possédant une double liaison (Figure 97), et la deuxième regroupant ceux possédant deux doubles liaisons (Figure 98).

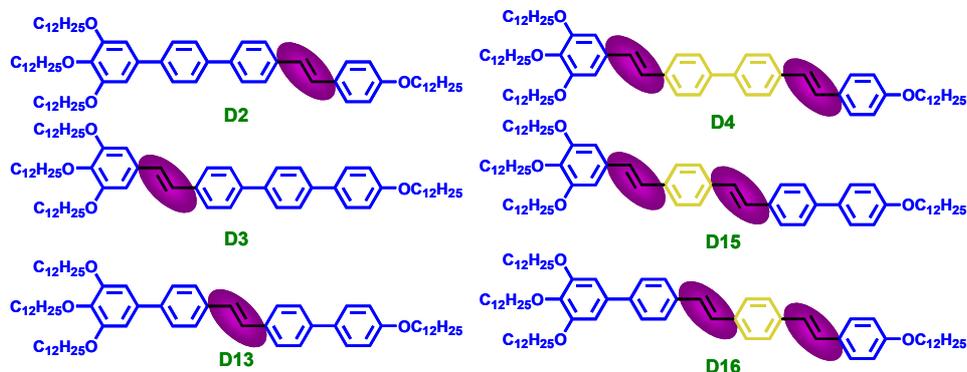


Figure 97 : Série de chromophores possédant une double liaison

Figure 98 : Série de chromophores possédant deux doubles liaisons

Enfin le troisième groupe classe les chromophores en fonction de l'augmentation de l'anisométrie du système conjugué (Figure 99).

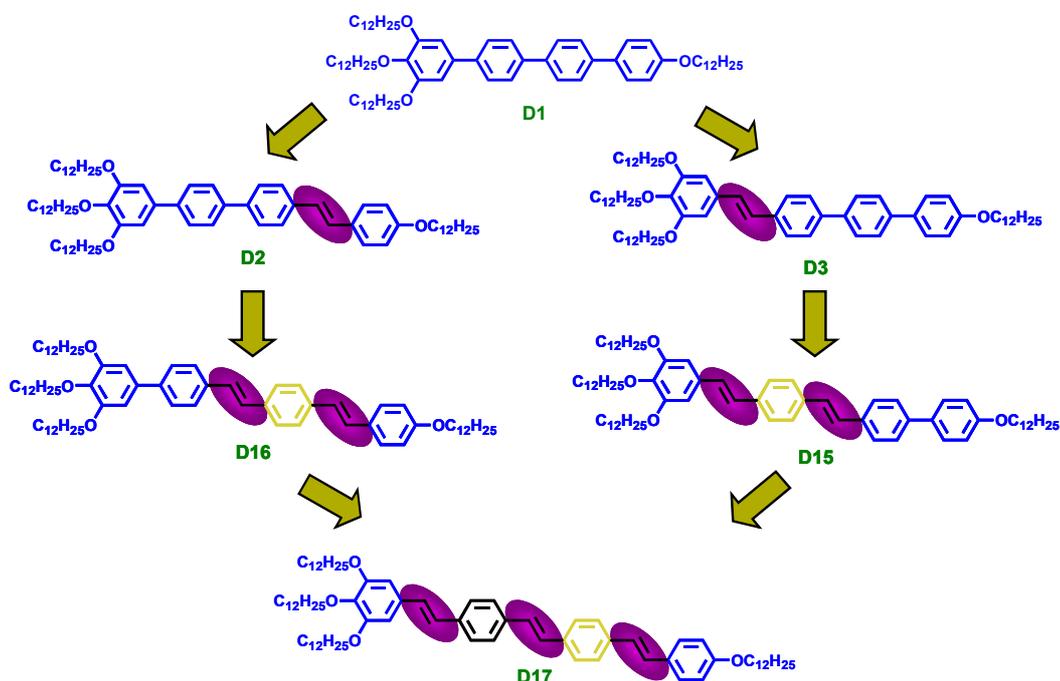


Figure 99 : Augmentation progressive de l'anisométrie du système conjugué

## II- 5.2.1 Chromophores non symétrique à cœurs symétriques ou dissymétrique

### II- 5.2.1.1 Chromophores non symétrique à cœurs symétriques

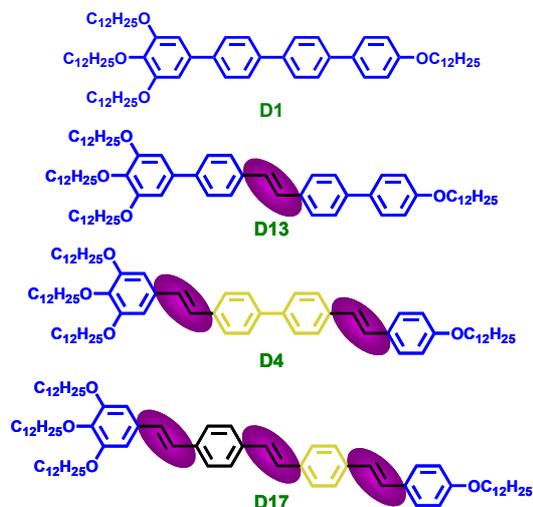


Figure 100 : chromophores non-centrosymétriques à cœur symétrique

Les mesures expérimentales montrent, excepté pour le chromophores **D17**, un décalage des maxima d'absorption à deux photons vers le rouge liés à l'augmentation progressive du nombre total d'insaturations présentes dans le système.

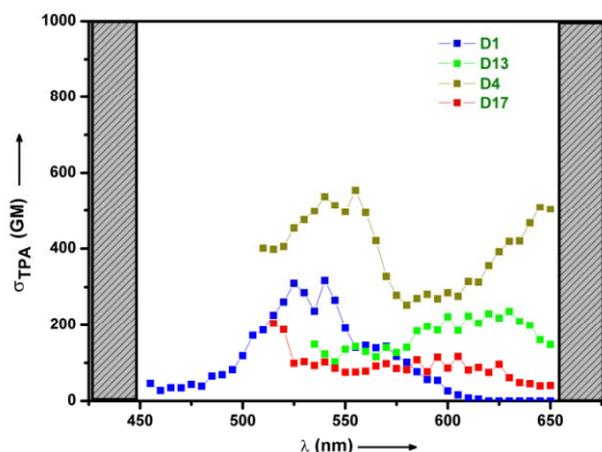


Figure 101 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D1**, **D13**, **D4** et **D17**

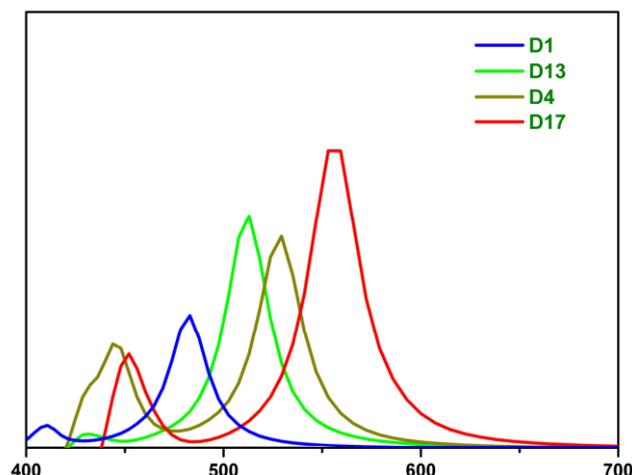


Figure 102 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D1**, **D13**, **D4** et **D17**

Les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent que l'augmentation du nombre d'insaturations et l'augmentation globale de la conjugaison du système conduisent à une augmentation de la section efficace et un décalage vers le rouge des maxima d'absorption.

## II- 5.2.1.2 Chromophores non symétrique à cœurs dissymétriques

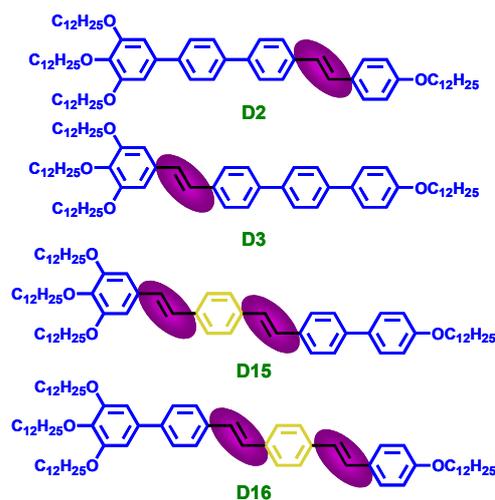


Figure 103 : chromophores non-centrosymétriques à cœurs dissymétriques

La zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **D2**, **D3**, **D15** et **D16** n'a pu être atteinte expérimentalement. Nous ne pouvons donc pas quantifier les effets imputés à l'efficacité d'absorption à deux photons par la symétrie des cœurs aromatiques.

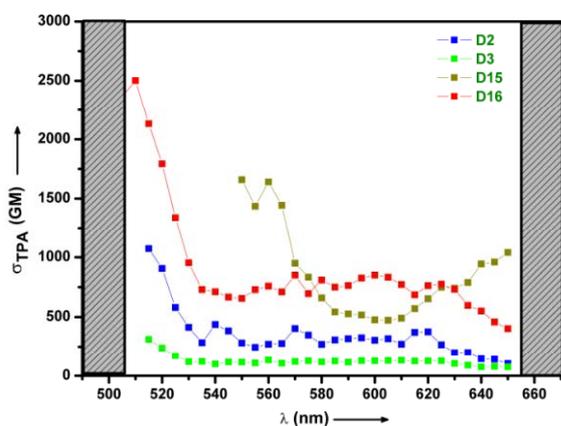


Figure 104 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D2**, **D3**, **D15** et **D16**

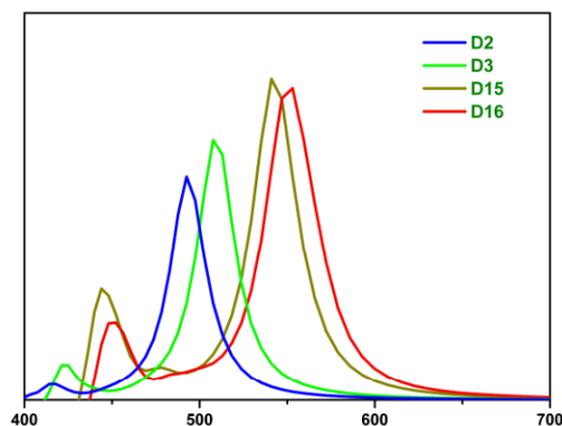


Figure 105 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D2**, **D3**, **D15** et **D16**

Les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent une augmentation de la section efficace et un décalage vers le rouge des maxima d'absorption, liés tous les deux, à l'augmentation du nombre d'insaturations et donc à l'augmentation globale de la conjugaison du système. Nous pouvons également remarquer qu'il existe une différenciation photophysique entre les isomères **D2** et **D3** et les isomères **D15** et **D16** et donc une différence d'efficacité entre les deux groupes électrodonneurs (3,4,5-trialkoxyphénylène et 4-alkoxyphénylène). Cependant les résultats obtenus ne permettent pas de quantifier cette différence, mais nous pouvons tout de même faire l'hypothèse que le fait de dissymétriser des chromophores « donneur-donneur » permet d'assimiler ces derniers à des chromophores pseudo « donneur-accepteur », caractérisés par des distribution des charges asymétriques et donc par une hyperpolarisabilités  $\beta$  non nulles

## II- 5.2.2 Influence de la position des doubles liaisons

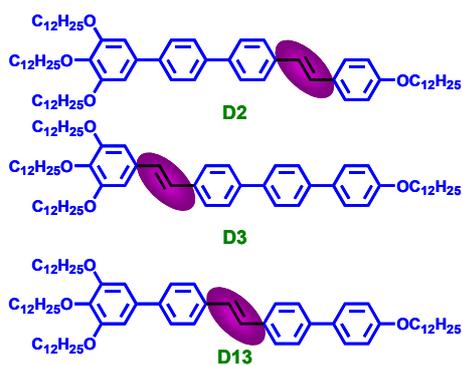


Figure 106 : Série de chromophores possédant une double liaison

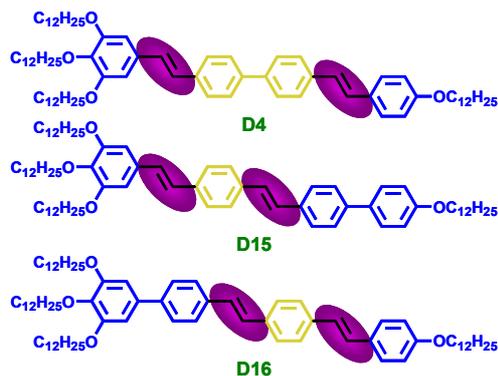


Figure 107 : Série de chromophores possédant deux doubles liaisons

Les limites expérimentales ne permettent pas de « balayer » la zone contenant les maxima d'absorption non-linéaire des composés **D2**, **D3** et **D13** et des composés **D4**, **D15** et **D16**.

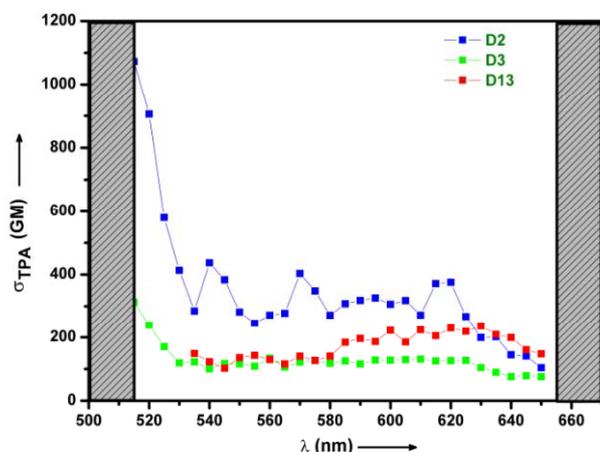


Figure 108 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D2**, **D3** et **D13**

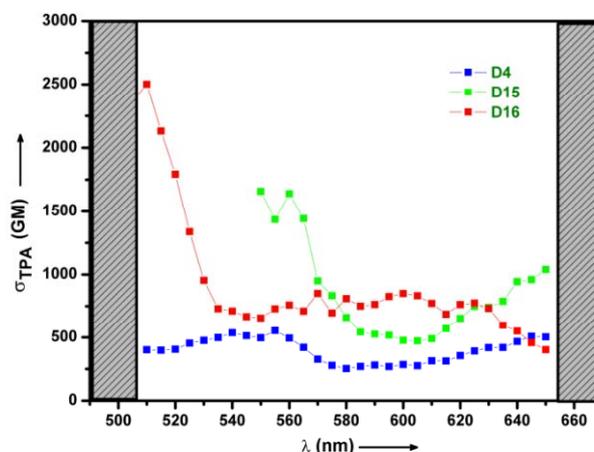


Figure 109 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D4**, **D15** et **D16**

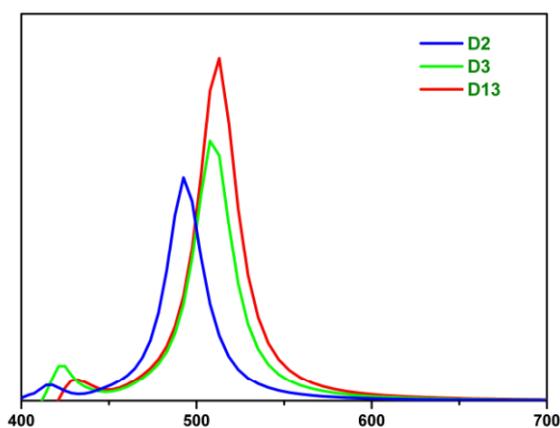


Figure 110 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D2**, **D3** et **D13**

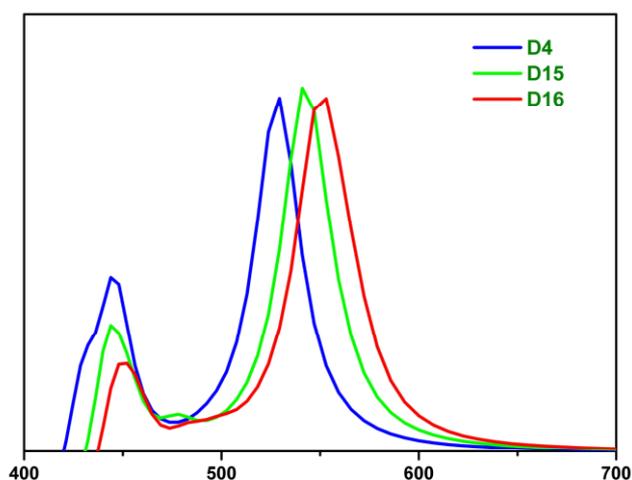


Figure 111 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D4**, **D15** et **D16**

Les spectres théoriques d'absorption à deux photons distingue le chromophore **D13** des isomères **D2** et **D3**, par une section efficace plus importante. Le nombre de chromophores est insuffisant pour pouvoir trouver une relation structure/efficacité. Dans le cas des chromophores à deux doubles liaisons, les spectres théoriques d'absorption à deux photons ne montrent pas d'évolution significative de la section efficace. Le composé **D4** a son maximum d'absorption décalé vers le bleu par rapport aux deux isomères **D15** et **D16**. Ce fait pourrait être expliqué par un moins bon recouvrement orbitalaire imputé à la géométrie du biphenyle central.

### II- 5.2.3 Augmentation progressive de l'anisométrie du système conjugué

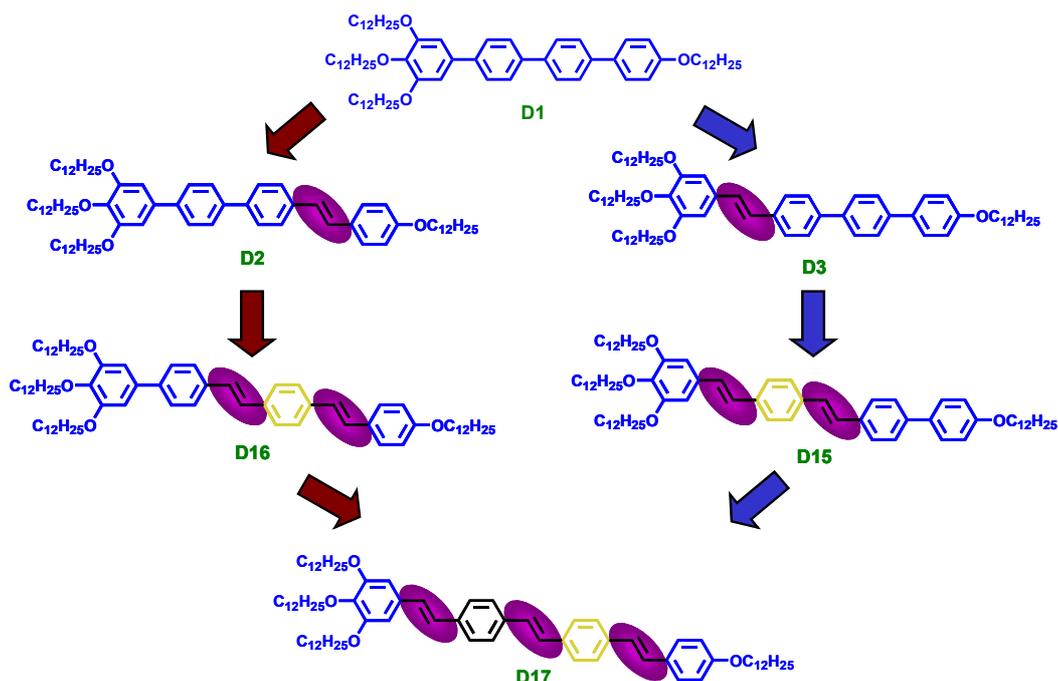


Figure 112 : Augmentation progressive de l'anisométrie du système conjugué

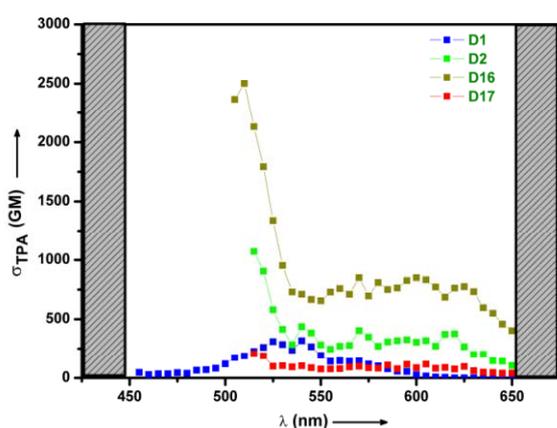


Figure 113 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D1**, **D2**, **D16** et **D13** (chemin rouge)

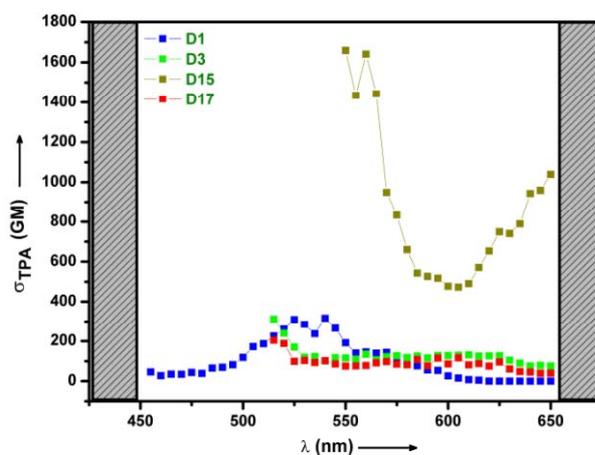


Figure 114 : Spectre d'excitation à deux photons des composés **D1**, **D3**, **D15** et **D17** (chemin bleu)

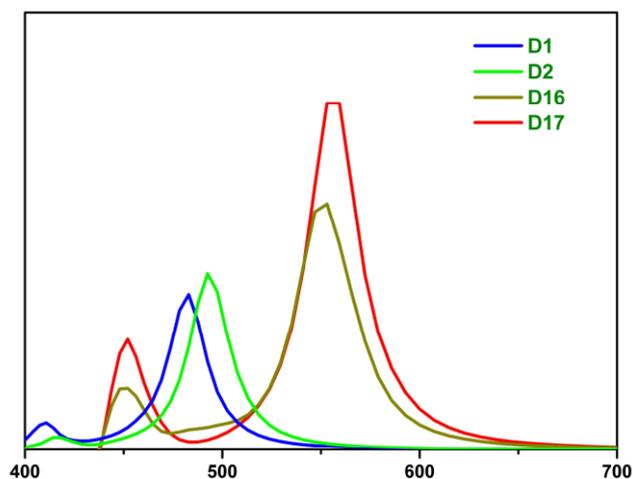


Figure 115 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D1**, **D2**, **D16** et **D13**

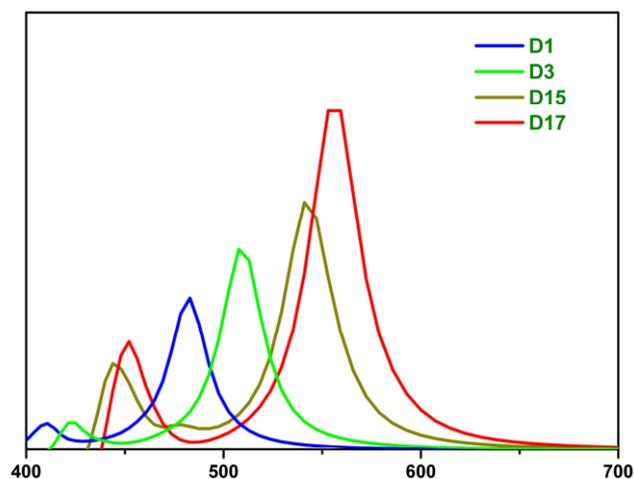


Figure 116 : Spectre théorique d'absorption à deux photons des composés **D1**, **D3**, **D15** et **D17**

Nous ne pouvons pas exploiter les mesures expérimentales pour en tirer des conclusions claires. Cependant, dans les deux cas de figure, les spectres théoriques d'absorption à deux photons montrent une augmentation de la section efficace et un décalage vers le rouge des maxima d'absorption, liés tous les deux, à l'augmentation du nombre d'insaturations et donc à l'augmentation globale de la conjugaison du système.

## II- 6 Conclusions

L'étude de ces séries homologues de chromophores nous a permis de trouver des relations entre les structures moléculaires et l'absorption multiphotonique macroscopique, et ainsi de définir un certain nombre de règles qui prédisent l'aptitude d'un composé à absorber deux photons, voire à en déterminer son efficacité.

Les groupes terminaux électrodonneurs peuvent être composés de groupes polaires donneurs du type amino, alkoxy, silane... Les meilleurs résultats en absorption à deux photons ont été obtenus avec la triphénylamine en tant que groupe électrodonneur.

Ces résultats sont à prendre en considération avec prudence. En effet les gammes d'absorption dans le visible des produits obtenus sont beaucoup plus élevées que dans le cas des groupes tridodécyloxybenzènes et les produits obtenus sont alors colorés et donc limités dans leurs applications. De plus l'emploi du diphenylaminostyrène est beaucoup moins pratique : les rendements de réaction sont plus faibles, les produits obtenus sont moins solubles dans les solvants organiques usuels et les chromophores semblent avoir une stabilité photochimique limitée. L'emploi des synthons tridodécylcoxybenzenes semble donc être le meilleur compromis solubilité-efficacité-application.

Les jonctions centrales permettent de rigidifier le système en connectant les cycles de la partie rigide le long de l'axe principal du chromophore et ainsi d'accroître la conjugaison sur l'ensemble de la molécule. Les groupements qui constituent ces jonctions peuvent être des fonctions polaires de type azo, amides... ou moins polaires tel que des jonctions vinyliques, acétyléniques, ou de simples liaisons carbone-carbone. Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes intéressés aux jonctions de type stilbène et tolane. Les premiers résultats obtenus ne semblent pas dégager de préférence quant à l'emploi de l'une ou l'autre de ces unités.

Les différences n'étant qu'infimes, l'emploi des jonctions stilbènes a été préféré aux jonctions tolanes car d'accessibilité synthétique et de purification plus faciles. Plus le motif stilbène est répété plus le chromophore absorbe efficacement à deux photons. Cependant, l'accroissement de ces jonctions limite l'emploi de ces matériaux en optique non linéaire. En effet l'accroissement de la partie conjuguée déplace la valeur de la longueur d'onde du maximum d'absorption linéaire vers le rouge. Il en résulte un matériau coloré et donc inutilisable dans certains domaines tel que la limitation optique dans le visible. De plus, cette augmentation de l'anisotropie structurale favorise les phénomènes d'aggrégation et donc diminue la solubilité des molécules. Insolubles ou peu solubles, ces molécules ne seront que plus difficiles d'emploi.

La partie rigide peut être constituée de carbo- ou d'hétérocycles aromatiques peu polaires et légèrement déficients en électrons. Elle doit être plane et connectée le long de l'axe principal de la molécule pour rigidifier le système et ainsi accroître la conjugaison par recouvrements orbitales sur l'ensemble de la molécule.

Nos travaux d'ingénierie moléculaire se sont poursuivis vers un autre aspect de l'optique non-linéaire jusque là pas ou peu exploré : l'étude de l'absorption à deux photons en fonction de la dimensionnalité du matériau. Pour ce faire nous avons synthétisé deux cœurs présentant la sous-structure biphenyle mise en interaction dans deux puis trois directions de l'espace.

Les chromophores 2D et 3D sont de loin les plus efficaces en absorption à deux photons. Nous pouvons donc en conclure qu'il existe certainement un effet reliant l'absorption à la dimensionnalité. Cependant d'autres mesures devront être effectuées sur d'autres types de cœurs pour pouvoir confirmer et généraliser cette hypothèse. Ce travail est en cours au laboratoire.



# CHAPITRE III

---

CARACTERISATION PHYSICO-  
CHIMIQUE, ETUDE DES  
PROPRIETES MESOMORPHES



La découverte des cristaux liquides remonte au XIX<sup>ème</sup> siècle. Ce sont les biologistes Virchow en 1858<sup>[1]</sup>, Planar et Löbisch en 1861 puis Reinitzer en 1888<sup>[2]</sup>, qui décrivent les premiers l'apparition de couleurs iridescentes et d'une opacité optique quand des esters de cholestérol sont chauffés à partir de l'état cristallin ou quand ils sont refroidis à partir de l'état liquide. Une correspondance abondante entre Reinitzer et Otto Lehmann<sup>[3]</sup> conduit ce dernier à publier en 1890 dans le *Zeitschrift für Physikalische Chemie* un article intitulé *Über fließende Kristalle*<sup>[4]</sup>. La dénomination de « cristal fluide » ou « cristal liquide »<sup>[5]</sup> fait alors son apparition<sup>†</sup>.



Figure 1 : Friedrich Reinitzer (1857-1927) et Otto Lehmann (1855-1922)

Freitag, den 14/3 1888

Herrn Lehmann!

Lehrer! Ich habe nun endlich die  
Möglichkeit gefunden, die  
Mischung, von der ich Ihnen  
schon vor einiger Zeit geschrieben  
habe, mit der Lauge, die Sie  
mir geschickt haben, zu untersuchen.  
Ich finde nun, dass die Mischung  
eine kristalline Phase (Cholesterin) und  
eine flüssige Phase (Cholesterin) enthält.  
Die kristalline Phase ist  
schwarzlich und die flüssige  
Phase ist weißlich. Die  
Mischung zeigt also die  
Eigenschaften eines  
Cholesterins.

Ich habe nun auch die  
Mischung, die Sie mir  
geschickt haben, mit  
der Lauge, die Sie  
mir geschickt haben,  
zu untersuchen. Ich  
finde nun, dass die  
Mischung eine kristalline  
Phase (Cholesterin) und  
eine flüssige Phase  
(Cholesterin) enthält.  
Die kristalline Phase  
ist schwarzlich und  
die flüssige Phase ist  
weißlich. Die Mischung  
zeigt also die  
Eigenschaften eines  
Cholesterins.

Friedrich Reinitzer  
14/3 1888  
Königsberg

Figure 2 : Reproduction d'une lettre de Friedrich Reinitzer adressée à Otto Lehmann le 14 mars 1888, lui demandant de l'aide dans l'identification des propriétés spécifiques du benzoate de cholestéryle

### III- 1 Les cristaux liquides

La dénomination antinomique « cristal liquide » traduit à elle seule le caractère ambigu de ces composés et définit parfaitement cet état de la matière intermédiaire<sup>‡</sup> entre le solide cristallin, état de la matière parfaitement ordonné, et le liquide isotrope, fluide et désordonné par essence.

Les cristaux liquides sont classés selon leur mode d'obtention en deux grandes familles : les cristaux liquides *lyotropes*<sup>[6]</sup> dont le polymorphisme mésomorphe résulte d'interactions entre un ou plusieurs solvants et des molécules amphiphiles, la nature de la mésophase observée dépendant des

[1] R. Virchow, *Virchows Archiv*, 6, 571 (1854).

[2] F. Reinitzer, *Monatsh.Chem.* 9, 421 (1888). G.W. Gray, *Handbook of Liquid Crystals*, chapter: *Introduction and Historical Development*, VCH (Wiley), Weinheim (1997).

[3] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* 4, 462 (1889).

[4] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* V 5, 427 (1890).

[5] O. Lehmann, *Verhandl. d. Deutschen. Phys. Ges.*, Sitzung v. 16, 1 (1900).

† perçus à l'époque comme des curiosités de laboratoire, il a fallu attendre les années 1960 pour que l'on réalise leur intérêt physique et pratique

‡ pour cette raison on l'appelle également mésophase (du grec « mesos » = moyen)

[6] A. Skoulios, *Ann. Phys.*, 3, 421 (1978).

proportions relatives de soluté et de la température de l'échantillon ; et les composés *thermotropes*, dont la succession des phases s'obtient par modification de la température. Notons que dans certains cas, ces deux processus peuvent être cumulés: on parle alors de cristaux liquides *amphotropes*<sup>[7]</sup>.

Nous étant intéressés uniquement à l'étude de composés *thermotropes*, nous nous limiterons à la description de ces derniers dans la suite de ce manuscrit.

### III- 1.1 Architecture moléculaire des mésogènes

Toutes les molécules ne sont pas susceptibles de s'organiser en mésophases. En effet, parmi les substances organiques seules certains types de molécule montrent des propriétés mésomorphes. D'une manière générale la symétrie des phases *thermotropes* est étroitement liée à la structure des mésogènes<sup>[8]</sup>. Ces derniers ont tous comme caractéristique commune une anisotropie structurale (ou anisométrie).

La *Figure 3* et la *Figure 4* schématisent le concept d'isotropie et d'anisotropie structurales moléculaires des mésogènes, et précisent les caractéristiques de symétries moléculaires rencontrées dans les systèmes susceptibles de s'auto-organiser en mésophase.

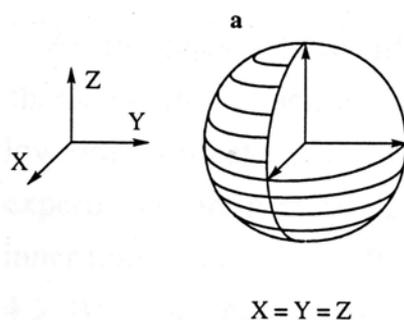


Figure 3 : Représentation schématique de l'isotropie structurale

La sphère **a**, par définition isométrique, est caractérisée par une rétention des informations physiques et structurales dans les trois directions de l'espace (*Figure 3*). Isotrope, elle est rencontrée dans le cas de cristaux plastiques, un type de mésophase faisant partie de la grande famille de la matière molle mais différente d'un point de vue structural de l'état cristallin.

Les structures **b**, **c** et **d** quant à elles montrent les trois anisotropies possibles à la base de la conception moléculaire des cristaux liquides (*Figure 4*). Les deux anisotropies cylindriques **b** et **c** représentent les deux structures limites les plus souvent rencontrées dans le cas de cristaux liquides *thermotropes*. L'ellipsoïde **b** représente des molécules allongées en forme de bâtonnet<sup>[9]</sup> (« *prolate* ») plus communément appelées calamitiques et le discoïde **c** schématise des molécules plates en forme

[7] S. Fuller, J. Hapwood, A. Rahaman, N. Shinde, G.J.T. Tiddy, G.S. Attard, O. Howell, S. Sproston, *Liq. Cryst.* 12, 521 (1992); J. Corcoran, S. Fuller, A. Rahaman, N. Shinde, G.J.T. Tiddy, G.S. Attard, *J. Mater. Chem.* 2, 695 (1992).

[8] K.J. Toyne, *Thermotropic Liquid Crystals*, J. Wiley and Sons, 2 (1987).

[9] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 165, 45 (1988) ; D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 5, 75 (1989).

de disque<sup>[10]</sup> (« *oblate* ») appelées discotiques. Quant aux molécules possédant trois axes moléculaires distincts (structure **d**), elles sont sensées générer des phases nématiques dites « biaxes » ou des phases dites « lamello-colonnaires »<sup>[11], [12]</sup>.

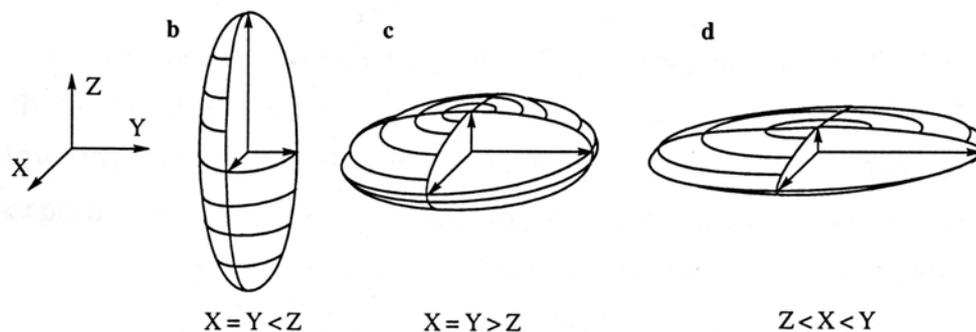


Figure 4 : Représentation schématique de l'anisotropie structurale

Les molécules<sup>†</sup> susceptibles de s'organiser spontanément pour former des mésophases sont donc grossièrement réparties en deux grandes catégories liées à leur architecture moléculaire<sup>[13]</sup> :

- les mésogènes calamitiques
- les mésogènes discotiques.



Cette classification est fondée sur la forme des molécules uniquement et bien que cette taxinomie ne puisse rendre compte de toutes les propriétés physiques et du comportement thermique, comme cela apparaîtra évident par la suite, elle permet tout de même de fournir un cadre suffisant, simple et efficace pour comprendre le comportement mésomorphe. En effet, nous verrons que la conception moléculaire des cristaux liquides n'est pas limitée à ces seuls critères structuraux, et bien d'autres systèmes comme par exemple des molécules bananes, des molécules coniques, des molécules sanidiques ou encore des polycaténaires se sont aussi révélés être des matériaux mésomorphes. Nous reviendrons sur quelques-uns de ces exemples dans la suite de ce manuscrit.

### III- 1.1.1 Les molécules calamitiques

Ces molécules allongées en forme de bâtonnet<sup>[9]</sup> ont été longtemps considérées comme les seules molécules pouvant induire des mésophases thermotropes. Elles sont caractérisées par une

[10] A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.*, 80, 149 (1983).

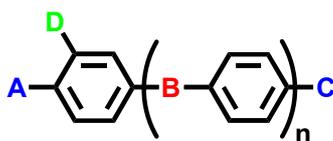
[11] S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 124, 1 (1985) ; S. Chandrasekhar, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 243, 1 (1994).

[12] K. Praefcke, B. Kohne, D. Singer, D. Demus, G. Pelzl, S. Diele, *Liq. Cryst.*, 7, 589 (1990) ; K. Praefcke, B. Kohne, B. Gündogan, D. Singer, D. Demus, S. Diele, G. Pelzl, U. Bakowsky, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 198, 393 (1991).

<sup>†</sup> appelées « *mésogènes* ».

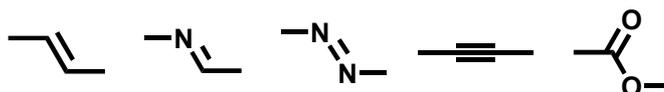
[13] P. J. Colling, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Taylor and Francis, (1997).

structure amphipathique liée aux deux parties antagonistes la constituant. La structure des mésogènes calamitiques peut être schématisée par la formule générale présentée *Figure 5*.



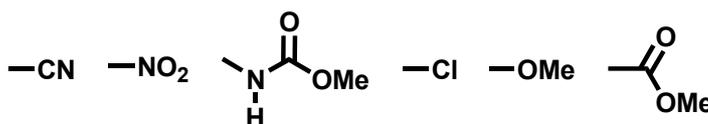
*Figure 5 : Représentation condensée de la structure d'une molécule calamitique*

Cette formule regroupe les trois composantes fondamentales nécessaires à l'obtention de mésophases : une partie rigide schématisée par des noyaux benzéniques, une ou plusieurs jonctions internes **B**, d'un ou plusieurs groupes latéraux **D** et de groupes terminaux **A**, **C**. La partie rigide peut être constituée de carbo- ou d'hétérocycles aromatiques ou non aromatiques et leur nombre  $n$  n'excède généralement pas deux. Ce cœur rigide confère au système l'anisotropie structurale nécessaire pour stabiliser thermiquement et thermodynamiquement la mésophase. Les jonctions internes **B** sont constituées de fonctions polaires<sup>[14]</sup> (ester, azo, amides, thioester, ...) ou apolaires (vinylène, acétylène, simples liaisons carbone-carbone...) (*Figure 6*). Elles permettent de rigidifier et d'augmenter l'anisométrie du système en connectant les cycles de la partie rigide le long de l'axe principal de la molécule.



*Figure 6 : Exemples de jonctions internes B*

L'un des groupes terminaux **A** et **C** est nécessairement composé d'une chaîne lipophile hydrocarbonée, fluorée, éthylèneoxy ou silylée. L'autre peut être constitué soit d'une chaîne de ce type soit d'un groupe polaire plus petit (nitrile, nitro, halo, méthoxy...) (*Figure 7*).

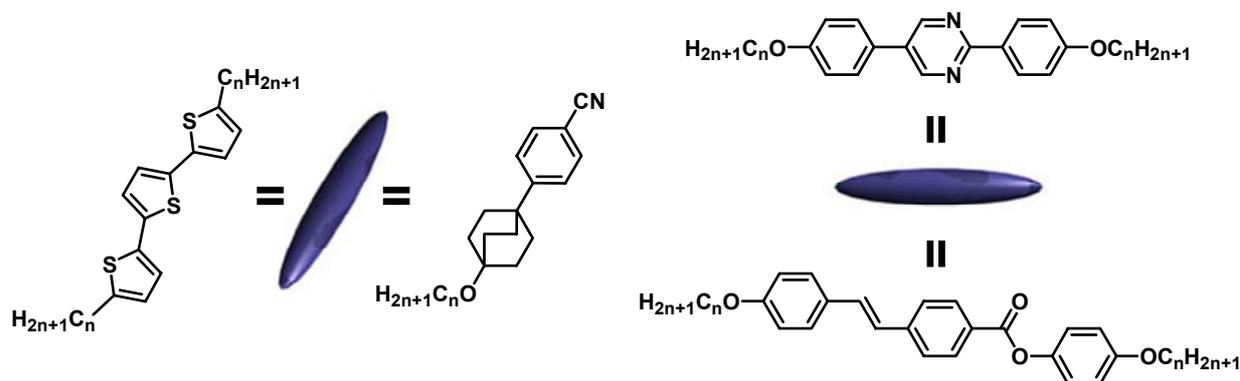


*Figure 7 : Exemples de groupes terminaux polaires A ou C*

Ces groupes terminaux **A** et **C** sont nécessaires à l'obtention de mésophase. En effet par leur nature antagoniste à celle des parties rigides ils permettent une meilleure ségrégation et ainsi la formation de mésophase. De plus ils permettent d'augmenter la taille du système et donc de stabiliser l'anisotropie moléculaire. Quelquefois, les mésogènes peuvent posséder des groupes latéraux **D**, polaires (halogènes, cyano, etc...) ou aliphatiques (une ou plusieurs chaînes). Selon la nature de ce groupe, l'anisotropie générale sera diminuée, et les interactions intermoléculaires latérales modifiées, provoquant ainsi des effets drastiques sur la nature et la stabilité des mésophases (bénéfiques à savoir une stabilisation thermique et/ou thermodynamique de la mésophase, ou au

[14] G. W. Gray, A. Mosley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37, 213 (1976).

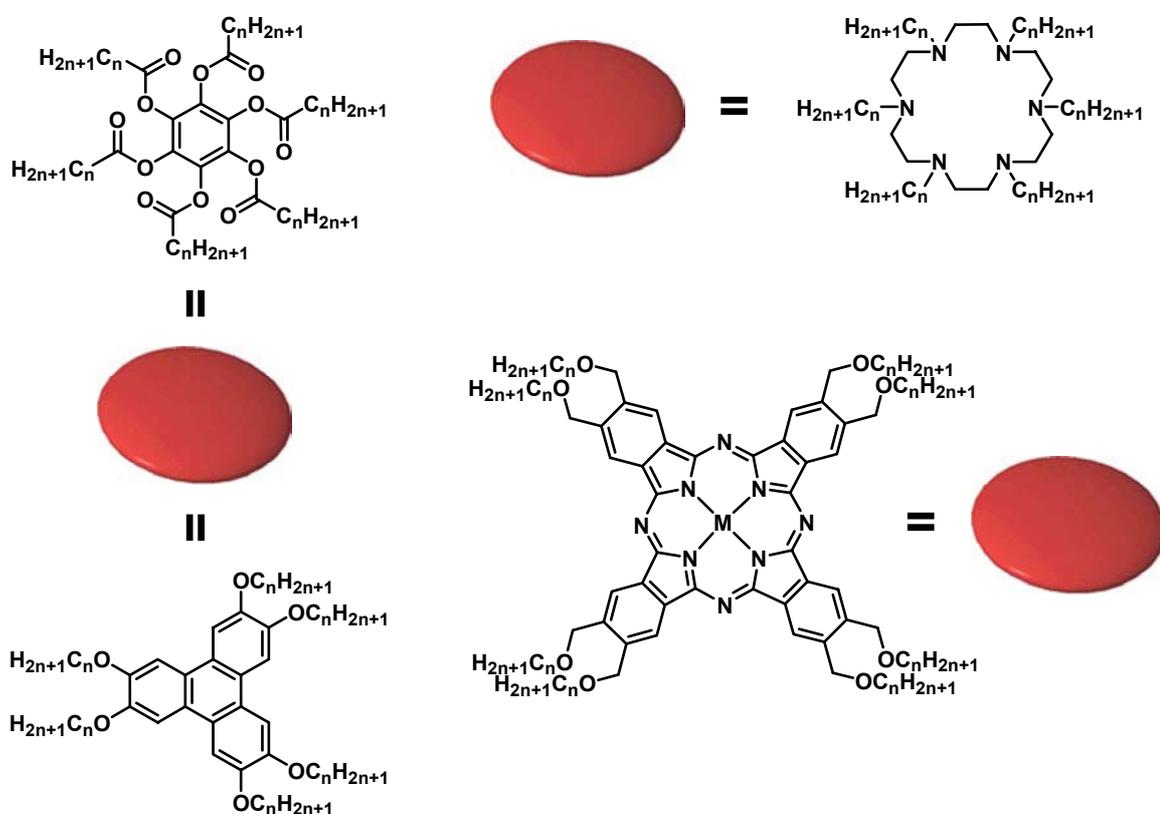
contraire dommageables à savoir un changement de la nature de la mésophase voire la suppression de cette dernière). Quelques exemples de molécules calamitiques possédant des mésophases smectiques ou nématiques sont présentées *Figure 8*.



*Figure 8 : Exemples de molécules calamitiques*

### III- 1.1.2 Les molécules discotiques

Les propriétés mésomorphes des molécules discotiques n'ont été mises en évidence que bien plus tard vers la fin des années 1970 avec la découverte du mésomorphisme colonnaire qui leur est associé. Comme les mésogènes calamitiques, ces molécules en forme de disque<sup>[10]</sup> sont caractérisées par une structure amphipathique. Elles sont formées d'un corps plat et le plus souvent rigide autour duquel au moins trois chaînes aliphatiques sont greffées.



*Figure 9 : Exemples de molécules discotiques*

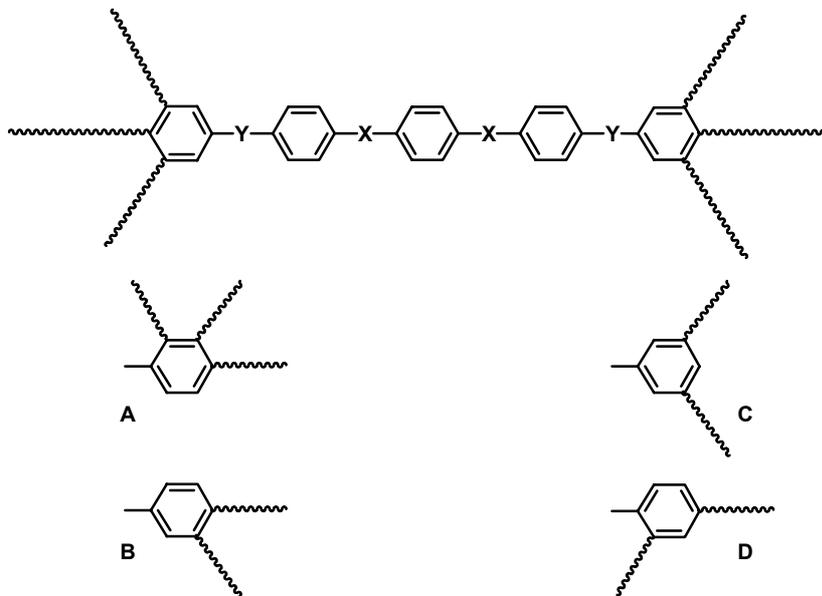
La partie rigide peut être constituée de carbo- ou d'hétérocycles polyaromatiques (benzène, triphénylène, porphyrine, phtalocyanine...) et plus rarement de composés alicycliques (dérivés du cyclohexane, dérivés des sucres<sup>[15]</sup>...). L'utilisation de groupes polaires ainsi que de chaînes de nature chimique différente permet de moduler les différentes propriétés chimiques et physiques de ces systèmes. Les exemples de mésogènes discotiques sont très nombreux, la *Figure 9* en donne quelques-uns.

### III- 1.1.3 Autres architectures moléculaires

Comme brièvement mentionné plus haut, il existe une grande variété de systèmes mésomorphes dont les critères structuraux sont distincts de ceux du « disque » ou du « bâton ». C'est le cas des polycaténaires, des molécules de forme banane, des molécules sanidiques... Certains de ces systèmes peuvent présenter un mésomorphisme soit mixte combinant celui des composés calamitiques et discotiques, soit intermédiaire à ces derniers. Quelques systèmes atypiques seront discutés ci-dessous.

#### III- 1.1.3.1 Les polycaténaires

Alors que la formation de mésophases colonnaires est essentiellement associée aux molécules discotiques, il existe une famille de molécules non discotiques où ce type de mésophases apparaît fréquemment, les polycaténaires<sup>[16]</sup>. Les mésogènes polycaténaires sont fondés sur un motif calamitique, ayant un cœur central plutôt allongé, dont les extrémités sont fonctionnalisées par plusieurs chaînes aliphatiques (*Figure 10*).<sup>†</sup>



*Figure 10 : Structure moléculaire d'un polycatenaire. A, B, C et D représentent d'autres possibilités de substitution de chaînes*

[15] J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 110, 205 (1984).

[16] M. Gharbia, A. Gharbi, H.T. Nguyen, J. Malthête, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7,312 (2002).

<sup>†</sup> d'où leur nom, polycaténaires peut se traduire littéralement par « plusieurs chaînes ».

Les polycaténaires sont définis selon le nombre de chaînes terminales totales qu'ils possèdent. Ainsi ils sont nommés tricaténaires lorsqu'ils possèdent trois chaînes, tétracaténaires, pentacaténaires et hexacaténaires lorsqu'ils en possèdent respectivement quatre, cinq et six. Il est intéressant de mentionner ici le cas particulier des composés tétracaténaires où deux types de répartition des chaînes terminales sont possibles, soit symétrique soit dissymétrique. La *Figure 11* donne l'exemple de quatre isomères possibles en répartition des chaînes pour des composés tétracaténaires.

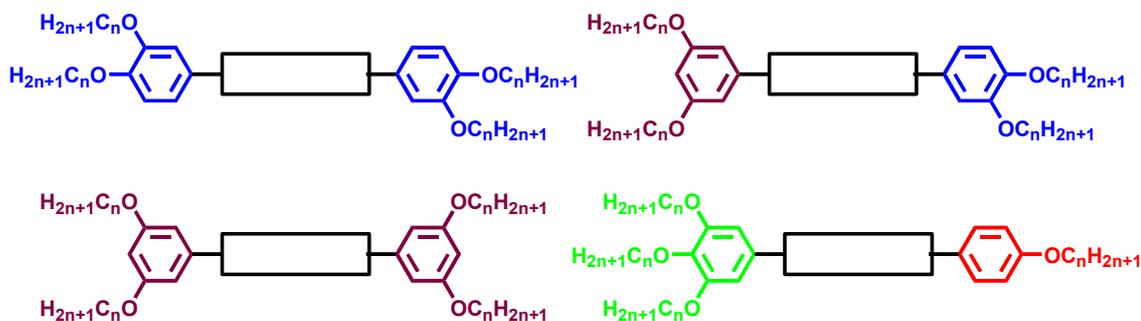


Figure 11 : Structure schématique de quatre des isomères possibles d'un mésogène tétracaténaire

Le nombre et l'arrangement de ces chaînes influencent le mésomorphisme, c'est-à-dire la nature et la stabilité thermodynamique des mésophases, et il est donc possible de contrôler de façon relativement simple ces propriétés. Ces matériaux ne sont pas sans intérêt car au sein d'une même série homologue, comme celle des tétracaténaires par exemple, le mésomorphisme peut présenter les caractéristiques à la fois d'un mésogène calamitique et d'un mésogène discotique. La *Figure 12* donne un exemple du polymorphisme riche des tétracaténaires<sup>[17]</sup>.

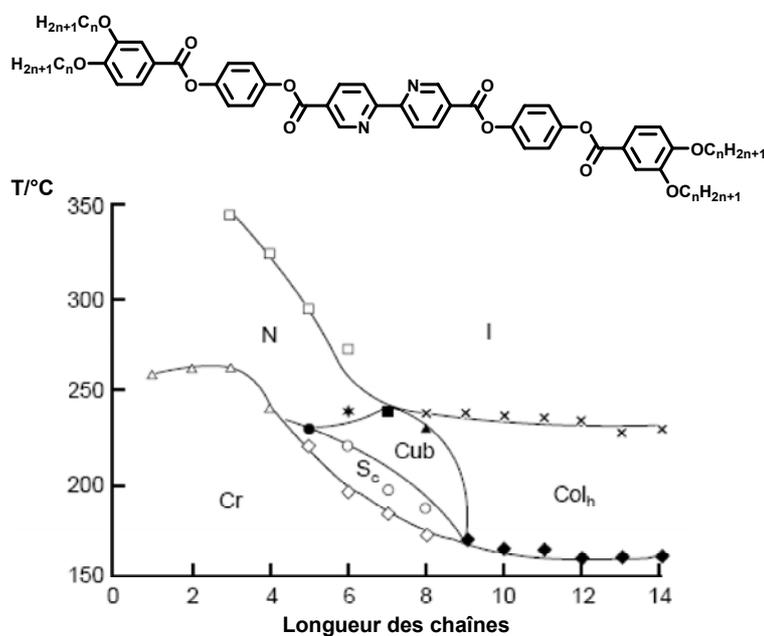


Figure 12 : Diagramme de phase d'un mésogène tétracaténaire

[17] K. E. Rowe D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, 8, 331 (1998).

### III- 1.1.3.2 Les molécules sanidiqques

Les molécules sanidiqques ont une forme rectangulaire ou de planche, et possèdent entre deux et quatre chaînes terminales (Figure 13).<sup>[18], [19], [20]</sup> Ces molécules présentent donc des caractéristiques structurales intermédiaires à celles des mésogènes calamitiques (bâton) et à celles des mésogènes discotiques (disque). Ces mésogènes sanidiqques présentent généralement des mésophases lamello-colonnaires intermédiaires aux phases smectiques et colonnaires. Nous pouvons également mentionner l'observation de phases nématiques, de phases smectiques biaxes ainsi que de phases laminées avec ce type de matériau.

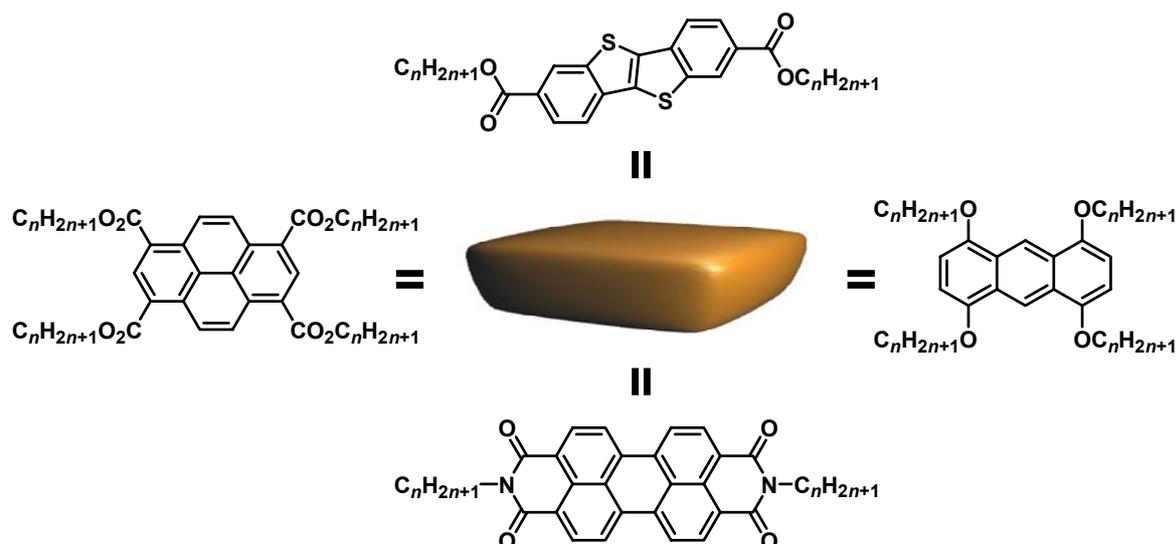


Figure 13 : Exemples de molécules sanidiqques à deux et quatre chaînes

### III- 1.1.3.3 Les molécules « bananes »

Depuis 1996, les molécules « bananes », c'est-à-dire des molécules à deux branches en forme de « V », forment une nouvelle classe de matériaux mésomorphes ; la partie rigide, au lieu d'être linéaire, présente un coude ce qui conduit à une structure moins symétrique que la structure calamitique (Figure 14).<sup>[21], [22]</sup> Du fait de cette caractéristique structurale, ces molécules possèdent un fort moment dipolaire qui a un impact non-négligeable sur leur organisation en mésophases, notamment dans le cas des arrangements polaires de type ferri-, ferro-, ou antiferro-électriques, les molécules étant disposées soit parallèle aux couches smectiques soit le long de l'axe des colonnes. A cause de ces contraintes stériques et dipolaires, l'arrangement de ces molécules génère toute une série de phases smectiques ou colonnaires très différentes de celles rencontrées dans les cas précédents. Ces nouvelles phases ont été dénommées phases « bananes » avec une nomenclature de B1 à B7 (pour l'instant !).

[18] S. Méry, D. Haristoy, J. -F. Nicoud, D. Guillon, S. Diele, H. Monobe, Y. Shimizu, *J. Mater. Chem.*, 12, 37 (2002).

[19] S. Norvez, *J. Org. Chem.*, 58, 2414 (1993).

[20] T. Hassheider, S. A. Benning, H. -S. Kitzerow, M. -F. Achard, H. Bock, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2060 (2001).

[21] M. Kuboshita, Y. Matsunaga, H. Matsuzaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 199, 318, (1991).

[22] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 9, 661 (1999); G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog, *Adv. Mater.*, 11, 707 (1999); D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 1593 (2000); G. Dantlgraber, D. Shen, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Mater.*, 14, 1149 (2002).

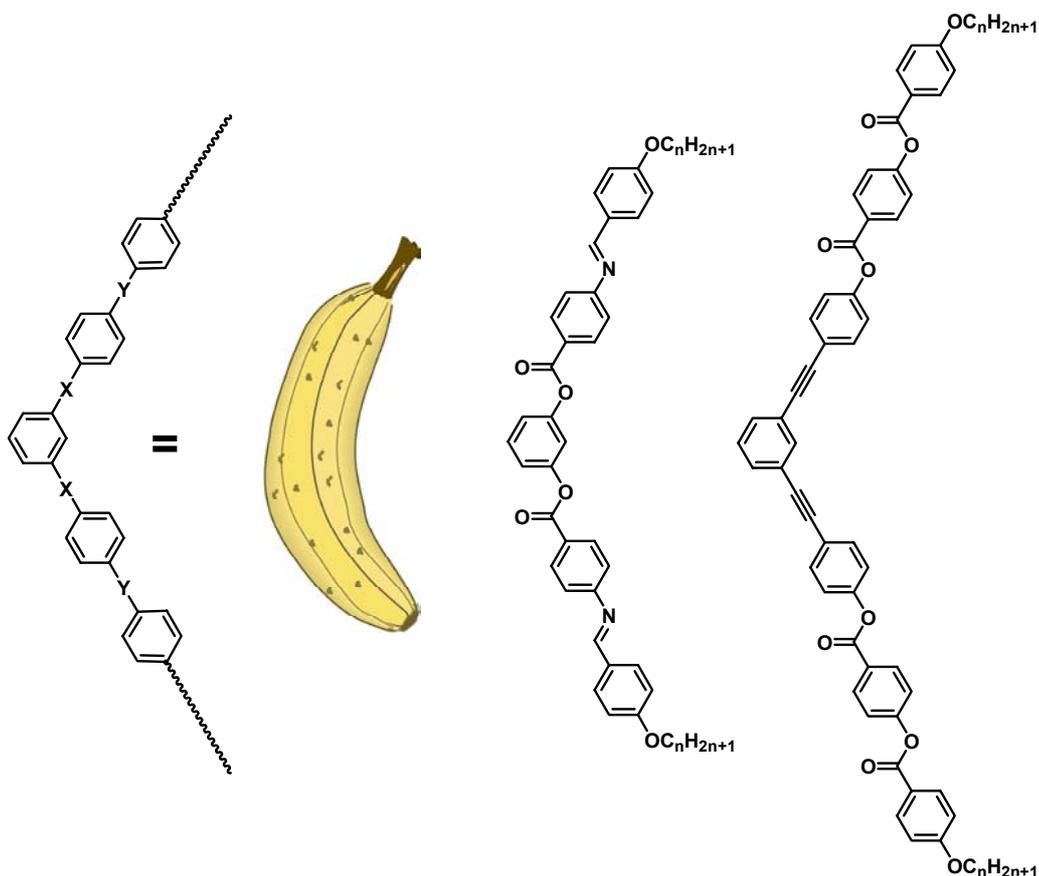


Figure 14 : Structure schématique et exemples de molécules bananes

### III- 1.1.3.4 Les molécules coniques

Les molécules coniques quant à elles conduisent à un mésomorphisme exclusivement colonnaire. Ici, le cœur aromatique n'est plus plan, mais adopte une forme conique (Figure 15) qui implique un empilement polaire des molécules dans les colonnes.<sup>[23]</sup>

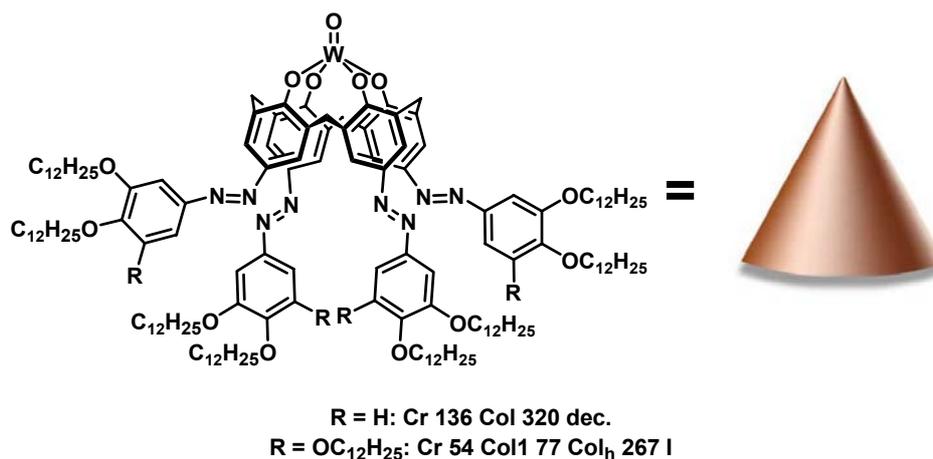


Figure 15 : Exemples de molécules coniques

[23] B. Xu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 1159 (1993), B. Xu, P. J. Caroll, T. M. Swager, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35, 2094 (1996).

### III- 1.1.3.5 Et encore d'autres...

#### III- 1.1.3.5.1 Les polyphiles :

Les polyphiles<sup>[24], [25], [26]</sup> sont des molécules en bloc, de type ABC, composées de parties chimiquement très différentes les unes des autres. La partie rigide, structurellement proche de celle des molécules calamitiques, est constituée de noyaux aromatiques sur lesquels sont attachés, en différents points du cœur, des groupements hydrophiles, des chaînes hydrocarbonées ou perfluorées. Cette topologie fournit un grand nombre de mésophases inédites, comme les phases laminées ou tétraogonales 3D. Quelques exemples de molécules polyphiles sont présentés ci-dessous (Figure 16).

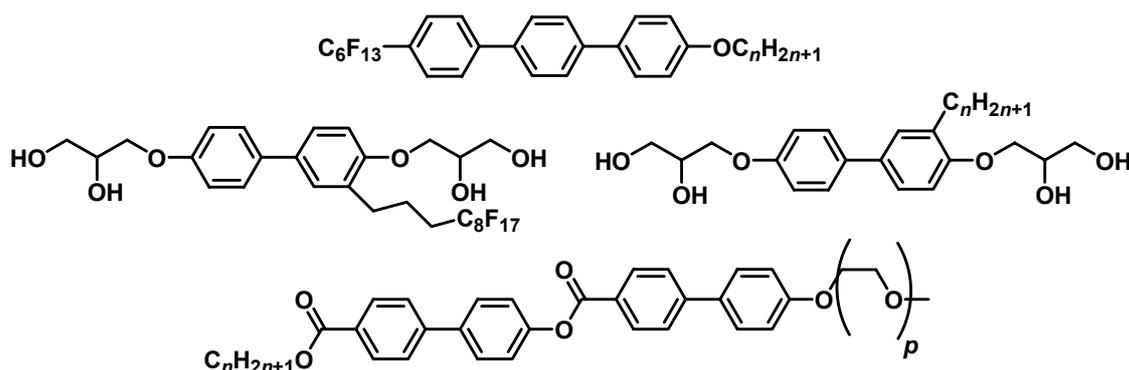


Figure 16 : Exemples de composés polyphiles

#### III- 1.1.3.5.2 Les métallomésogènes :

L'utilisation de métaux dans la structure d'un mésogène, conduisant à un métallomésogène, peut apporter au système des propriétés spécifiques comme le magnétisme, la biréfringence, l'indice de réfraction ou une densité électronique importante. De plus, l'existence de plusieurs degrés d'oxydation permet d'accéder à toute une variété de géométries de coordination, offrant ainsi de nouvelles opportunités dans la conception moléculaire de cristaux liquides.<sup>[27]</sup> En effet, des complexes organométalliques cristaux liquides ayant une symétrie tétraédrique, octaédrique, prismatique, cubique ou antiprismatique (Figure 17) ont été conçus grâce à un choix subtil d'association ligand-métal, permettant ainsi de démontrer que les critères énoncés plus hauts sont restrictifs, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives intéressantes.

[24] F. Tournilhac, L. Bosio, J.-F. Nicoud, J. Simon, *Chem. Phys Lett.*, 145, 452 (1988).

[25] B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M. K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*; ASAP Article, (2005).

[26] M. Lee, B.-K. Cho, H. Kim, W.-C. Zin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 638 (1998).

[27] B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 15258 (2004).

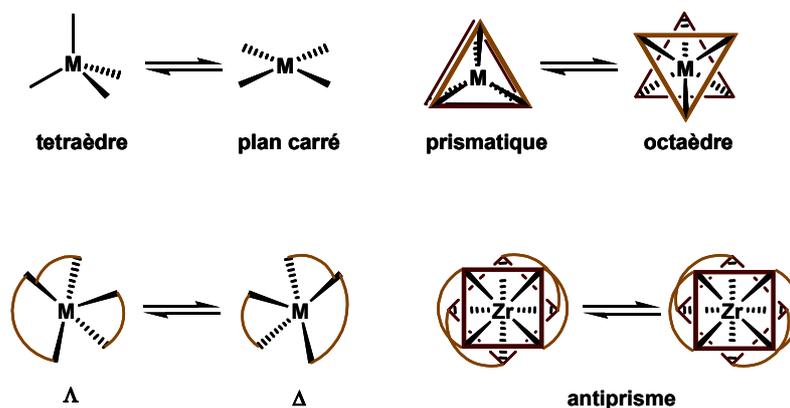


Figure 17 : Différentes géométries obtenues avec les métallomésogènes

### III- 1.1.3.6 Et bien d'autres encore ...

#### III- 1.1.3.6.1 Les polymères

Des systèmes de hauts poids moléculaires, comme les polymères ou copolymères à blocs cristaux liquides ont également été réalisés.

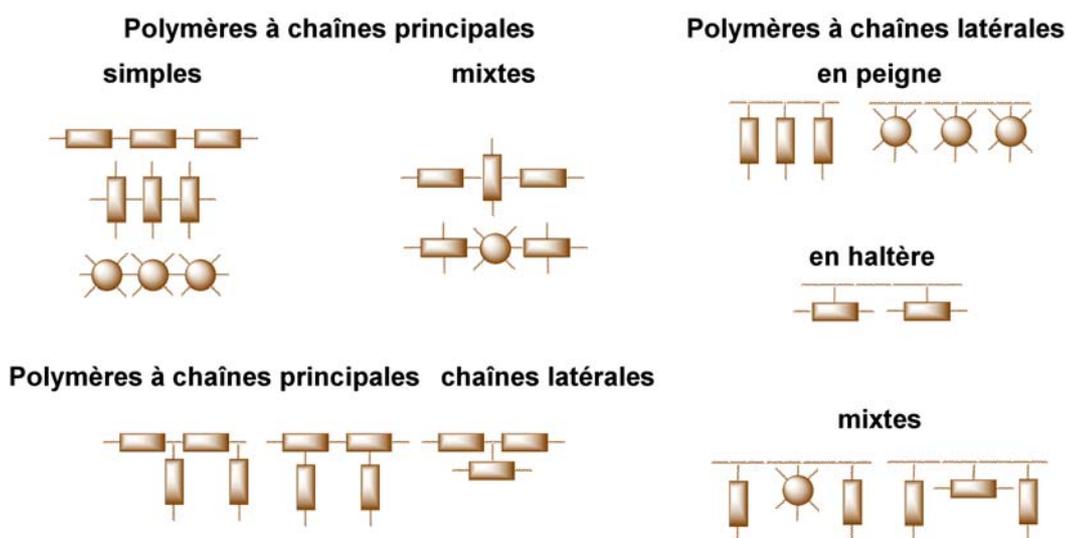
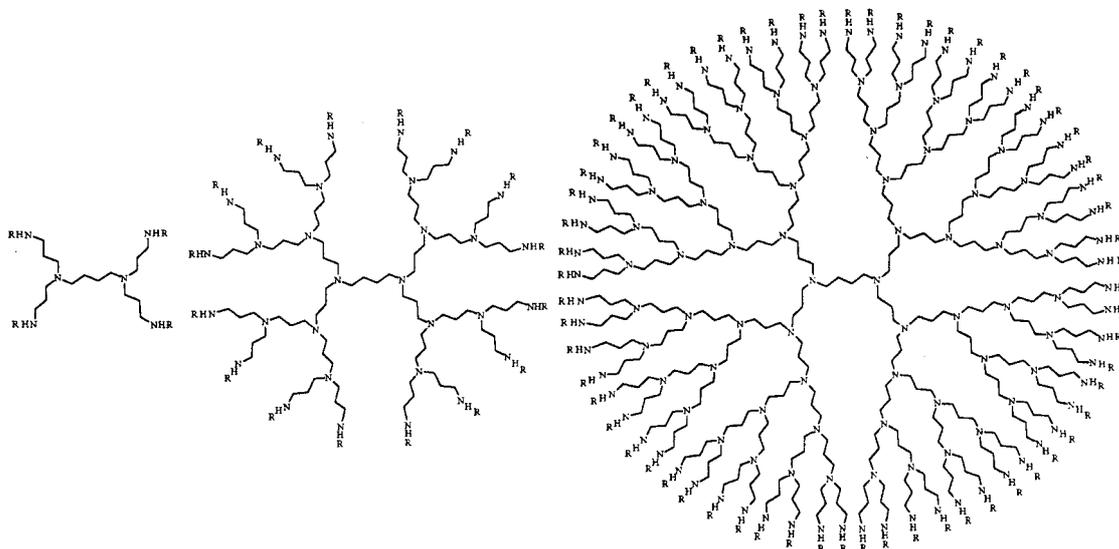


Figure 18 : Représentation schématiques de différents types de polymères cristaux liquides

Les polymères cristaux liquides sont obtenus par greffage de groupes mésogènes sur un pré-polymère ou par la polymérisation d'un monomère porteur d'un groupe mésogène. Deux grandes familles s'en distinguent suivant la position des mésogènes par rapport à la chaîne du polymère: les mésogènes peuvent être soit insérés dans la chaîne polymère (polymère à chaîne principale), soit fixés comme pendentifs (polymères à chaînes latérales) (Figure 18). Le mésomorphisme sera évidemment influencé par la nature du mésogène (calamitique, discotique, banane, etc.), le mode de greffage mais aussi par la topologie du polymère et sa nature. Dans la figure (Figure 18) ci-dessus sont reproduits plusieurs types de polymères cristaux liquides.

### III- 1.1.3.6.2 Les dendrimères

Les dendrimères sont des supermolécules arborescentes, construites autour d'un cœur central sur lequel est attaché des branches « dendritiques » de générations variables (*Figure 19*). Ils se comportent comme des polymères, mais sont monodisperses.



*Figure 19 : Schéma illustrant la croissance dendritique*

Les dendrimères peuvent également posséder des propriétés mésomorphes.<sup>[28]</sup>

## III- 1.2 Les différentes mésophases

Dans les systèmes thermotropes, l'origine des différentes organisations moléculaires en phase condensée est essentiellement due aux interactions multipolaires et de van der Waals. La formation de mésophases est donc liée à l'anisotropie relative des mésogènes. Les séquences d'apparition de ces phases par diminution de la température correspondent, en général, à l'introduction progressive de l'ordre moléculaire dans le matériau.

### III- 1.2.1 La phase nématique

#### III- 1.2.1.1 Les phases nématiques N et N<sub>D</sub>

La phase nématique<sup>†</sup> est la plus désordonnée des phases mésomorphes. Elle présente une structure à une dimension caractérisée par une perte complète de l'ordre positionnel mais avec une rétention de l'ordre orientationnel (*Figure 20*).

[28] L. Gehringer, C. Bourgoigne, D. Guillon, B. Donnio, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 3856 (2004).

<sup>†</sup> du grec nematos = fils

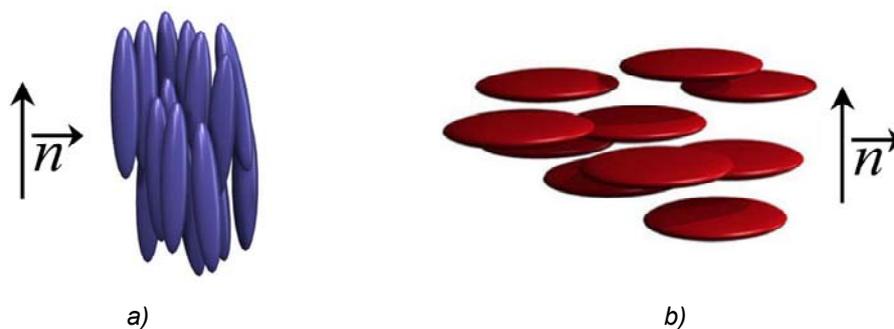


Figure 20 : Représentation schématique de l'organisation des mésogènes dans les cristaux liquides nématiques : a) pour des molécules calamitiques N, b) pour des molécules discotiques  $N_D$

En effet les molécules sont orientées parallèlement à une direction privilégiée définie par le directeur  $\vec{n}$ , mais restent libres de se déplacer dans l'espace ce qui se traduit macroscopiquement par une grande fluidité de l'échantillon. On retrouve par exemple le même phénomène orientationnel dans un banc de poissons ou dans le vol d'oiseaux migrateurs... (Figure 21).



Figure 21 : Exemples d'ordre orientationnel dans un banc de poissons et dans le vol d'oiseaux migrateurs

La phase nématique est généralement observée dans le cas de molécules rigides de forme anisotrope calamitique (notée alors N) ou discotique (notée alors  $N_D$ ) (Figure 22).<sup>[9], [29]</sup>

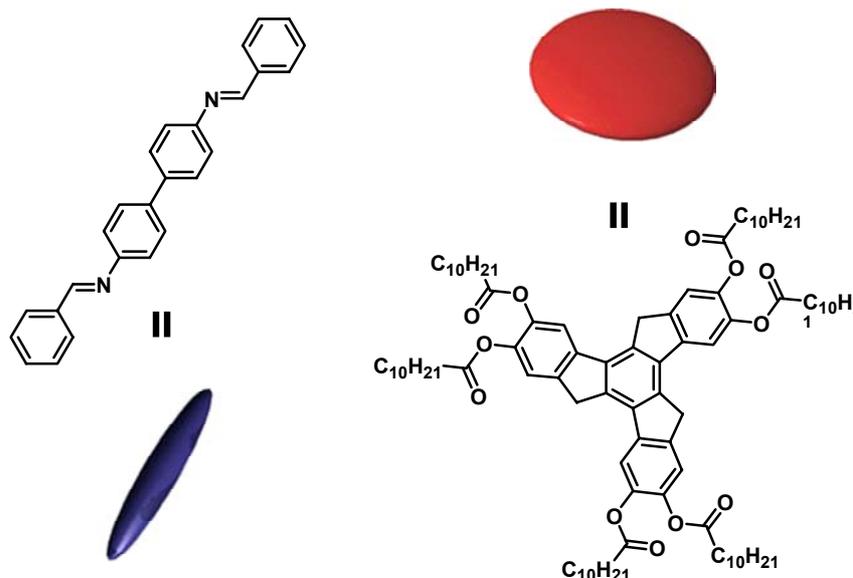


Figure 22 : Exemples de mésogènes calamitique et discotique conduisant à la formation de cristaux liquides nématiques

[29] C. Destrade, N. H. Tinh, H. Gasparoux, J. Malthête, A. M. Levelut, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 71, 111 (1981) ; C. Destrade, H. Gasparoux, H. Badeau, N. H. Tinh, J. Malthête, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 67, 37 (1981).

### III- 1.2.1.2 La phase nématique chirale N\*

Une phase nématique chirale (notée N\*) est observée quand une phase nématique est montrée par un énantiomère pur ou par un mélange d'énantiomères en proportion non équimolaire, ou bien par un racémique ou composé non-chiral dopé par un matériau chiral. C'est une des phases observées par Reinitzer avec le benzoate de cholestéryle ; elle est également connue sous le nom de phase cholestérique bien que le terme « nématique chirale » soit plus judicieux.



Figure 23 : Représentation schématique de l'organisation de molécules calamitiques dans la phase nématique chirale

Du fait des contraintes imposées par la chiralité les molécules ne peuvent s'aligner côte à côte aussi facilement et l'axe moléculaire principal va se décaler légèrement par rapport à ses voisins. Le directeur se déplace alors avec un mouvement de précession et décrit une hélice gauche ou droite suivant la chiralité moléculaire, deux énantiomères dessinant une hélice de sens opposé. Le pas de cet hélice est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde du visible et peut être très sensible aux faibles variations de températures (Figure 23).

### III- 1.2.2 Les phases smectiques

Il existe une grande diversité de phases smectiques. Ces dernières présentent un ordre supérieur à celui de la phase nématique et sont caractérisées par le degré d'organisation des molécules au sein des couches. Du fait de leur structure interne périodique, les couches smectiques se superposent soit en registre orientationnel, pour former alors des cristaux liquides dits *hexatiques*, soit en registre positionnel, pour former de véritables cristaux tridimensionnels appelés *cristaux smectiques*. Les phases smectiques sont essentiellement obtenues avec des molécules calamitiques (Figure 24).<sup>[30], [31]</sup>

[30] G. W. Smith, Z. G. Gardlund, R. J. Curtis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 19, 327 (1973).

[31] G. W. Gray, M. Hird, K. J. Toyne, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 204, 43 (1991).

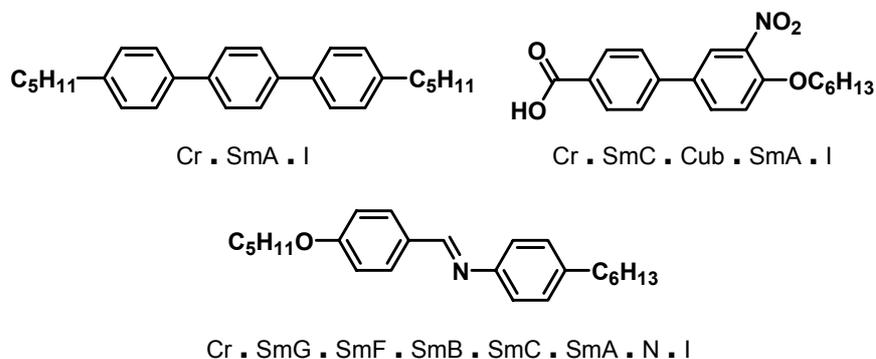


Figure 24 : Exemples de mésogènes conduisant à la formation de phases smectiques

### III- 1.2.2.1 Les phases smectique A (*SmA*) et smectique C (*SmC*)

Il existe plusieurs variétés de phases lamellaires dépendantes de l'organisation des mésogènes au sein des couches. Conservant l'ordre orientationnel comme dans la phase nématique N, la phase smectique a une structure à deux dimensions caractérisée par un ordre positionnel macroscopique à une dimension. En effet, les molécules sont, comme pour la phase nématique, orientées parallèlement à une direction privilégiée mais de plus, elles sont disposées en couches parallèles et équidistantes, libres de glisser les unes sur les autres (Figure 25).

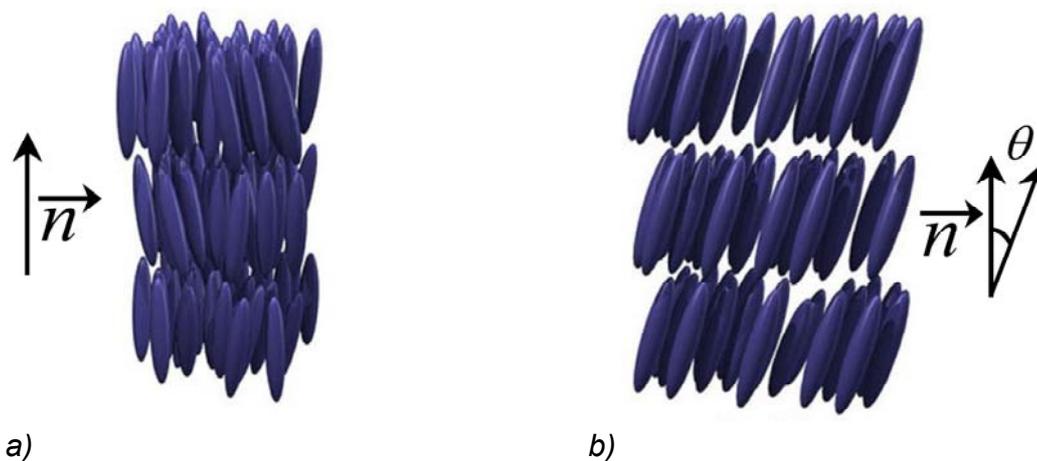


Figure 25 : Représentation schématique de l'organisation des mésogènes dans les cristaux liquides : a) smectique A (*SmA*), b) smectique C (*SmC*)

Par exemple, dans la phase smectique A (*SmA*), les mésogènes sont orientés, en moyenne, parallèlement à la normale aux couches, formant ainsi des phases dites droites, alors que dans la phase smectique C (*SmC*), les molécules sont inclinées d'un angle moyen  $\theta$  par rapport à la normale aux couches (Figure 25).

### III- 1.2.2.2 Les phases smectiques B (*SmB*), F (*SmF*) et I (*SmI*)

Mentionnons également trois autres phases smectiques caractérisées par un ordre positionnel au sein des couches, à savoir les phases smectique B (*SmB*), smectique F (*SmF*) et smectique I (*SmI*) (Figure 26).

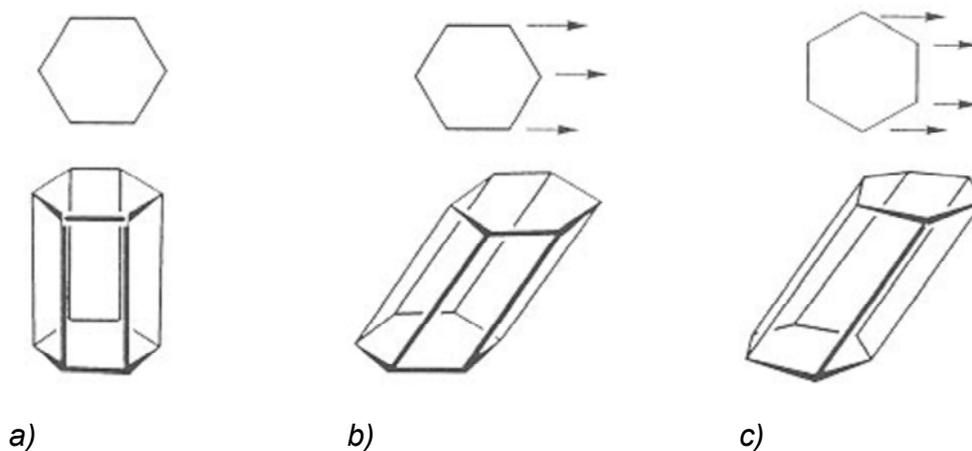
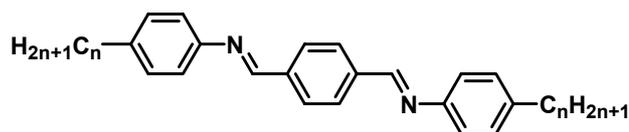


Figure 26 : Représentation schématique de l'organisation des mésogènes au sein des couches dans les phases : a) smectique B (*SmB*), b) smectique I (*SmI*) et c) smectique F (*SmF*)

Dans la phase *SmB* ou hexatique B, les molécules sont, en moyenne, parallèles à la normale aux couches et organisées à l'intérieur de ces couches suivant un arrangement hexagonal. Les phases *SmF* et *SmI* sont dérivées de la phases *SmB*. Les molécules sont en plus inclinées à l'intérieur des couches s'organisant selon un arrangement hexagonal (Figure 26).

### III- 1.2.2.3 Les autres phases smectiques

Les cinq phases décrites précédemment sont considérées comme étant les « vraies » phases smectiques. Dans une séquence idéale, ces phases devraient apparaître dans l'ordre suivant à partir du liquide isotrope :  $N \bullet SmA \bullet SmC \bullet SmI \bullet SmF \bullet Cr$ . La Figure 27 donne des exemples de composés possédant ce type de séquence d'apparition des phases nématique et smectiques. Comme nous pouvons le constater, les dérivés téréphthalylidène-bis-4-pentylaniline et téréphthalylidène-bis-4-décydaniline présentent une phase smectique G notée *SmG* que nous n'avons pas pour l'instant mentionnée.



n = 5 : N . SmA . SmC . SmF . G . Cr  
 n = 10 : SmA . SmC . SmI . SmF . G . Cr

Figure 27 : Exemples de dérivé terephthalylidène-bis-4-alkylaniline

En fait il existe, en plus des cinq phases décrites précédemment, une série de structures appelées cristaux smectiques mais qui ne sont pas à proprement parlé de vraies mésophases, mais plutôt des cristaux désordonnés. Ces phases cristal smectiques sont dérivées des phases smectiques  $SmB$ ,  $SmF$  et  $SmI$ , mais possèdent en fait un ordre bidimensionnel (Figure 28).<sup>[32]</sup>

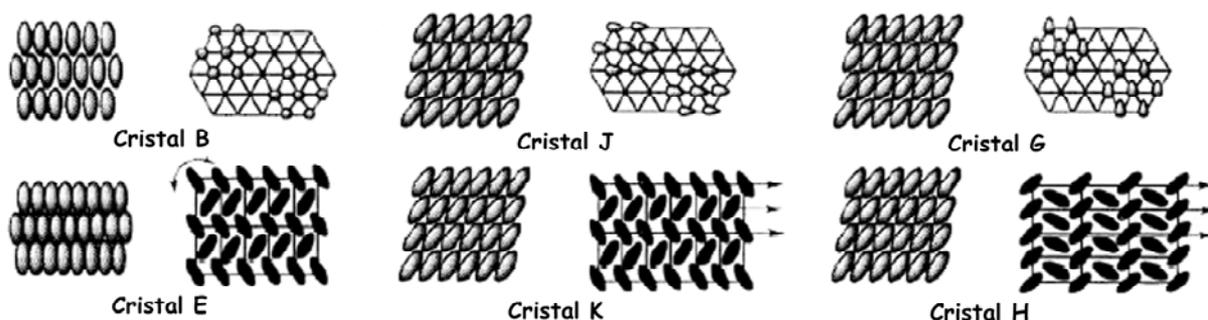


Figure 28 : Organisation des molécules dans les phases smectiques cristallines

Les phases  $B$ ,  $G$  et  $J$  sont caractérisées par des corrélations inter-lamellaires, alors que les phases  $E$ ,  $H$  et  $K$  dérivées des précédentes ont en plus perdu leur libre rotation (Figure 28). Mais ne rentrons pas dans les détails, l'essentiel est de retenir que ces phases sont malgré tout désordonnées et sont bien des phases intermédiaires entre l'état cristallin et l'état liquide isotrope.

### III- 1.2.2.4 Les phases smectiques chirales $Sm^*$

Les phases chirales  $SmC^*$ ,  $SmI^*$  et  $SmF^*$  peuvent exister en tant que modifications respectives des phases  $SmC$ ,  $SmI$  et  $SmF$ , soit par dopage d'un additif chiral, soit par résolution<sup>†</sup> d'un matériau calamitique racémique montrant une de ces phases.

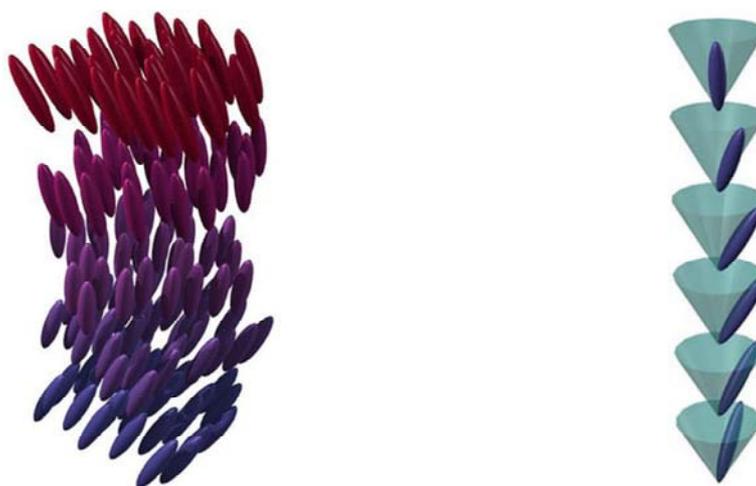


Figure 29 : Représentation schématique de l'organisation moléculaire dans la phase  $SmC^*$

[32] H. Sackmann, *Liq. Cryst.* 5, 43 (1989).

<sup>†</sup> consiste à séparer des énantiomères d'un mélange racémique à l'aide de cristallisations fractionnées successives ou purification sur colonne chirale. Le terme « dédoublement » est également usité.

La structure de ces phases montre une disposition des molécules en couches avec une torsion continue et d'une couche à l'autre les directeurs successifs des molécules décrivent une hélice. Grâce à la symétrie  $C_2$  de ces phases, les dipôles moléculaires s'alignent dans les couches de manière ferroélectrique (Figure 29).

### III- 1.2.3 Les phases colonnaires

#### III- 1.2.3.1 Les phases colonnaires hexagonale ( $Col_h$ ), rectangulaire ( $Col_r$ ) et oblique ( $Col_o$ )

Les phases colonnaires résultent de la superposition de disques moléculaires ou plutôt de l'empilement de molécules discoïdes pour former des colonnes. Ces colonnes, parallèles les unes aux autres, s'organisent périodiquement suivant un réseau cristallin périodique bidimensionnel conduisant ainsi à des édifices caractérisés par un ordre positionnel à deux dimensions (Figure 30).

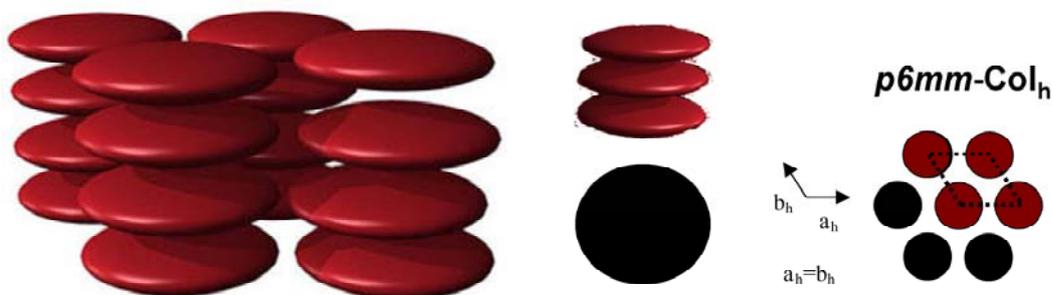


Figure 30 : Représentation schématique de l'empilement des disques en colonne et organisation des colonnes en réseau bidimensionnel hexagonal ( $Col_h$ )

Ces réseaux peuvent adopter des symétries hexagonale, rectangulaire et oblique, formant respectivement trois classes d'organisation colonnaire : les mésophases colonnaires de type hexagonal ( $Col_h$ ) (Figure 30), rectangulaire ( $Col_r$ ) et oblique ( $Col_o$ ) (Figure 31).

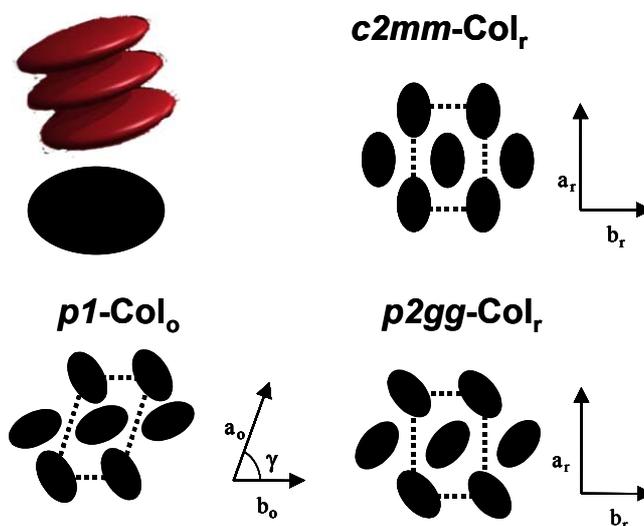


Figure 31 : Représentation schématique de l'empilement des disques en colonnes et organisation des colonnes en réseaux bidimensionnels rectangulaire ( $Col_r$ ) et oblique ( $Col_o$ )

Ces mésophases sont rencontrées pour des architectures moléculaires de type discoïde et polycaténaires (Figure 32).

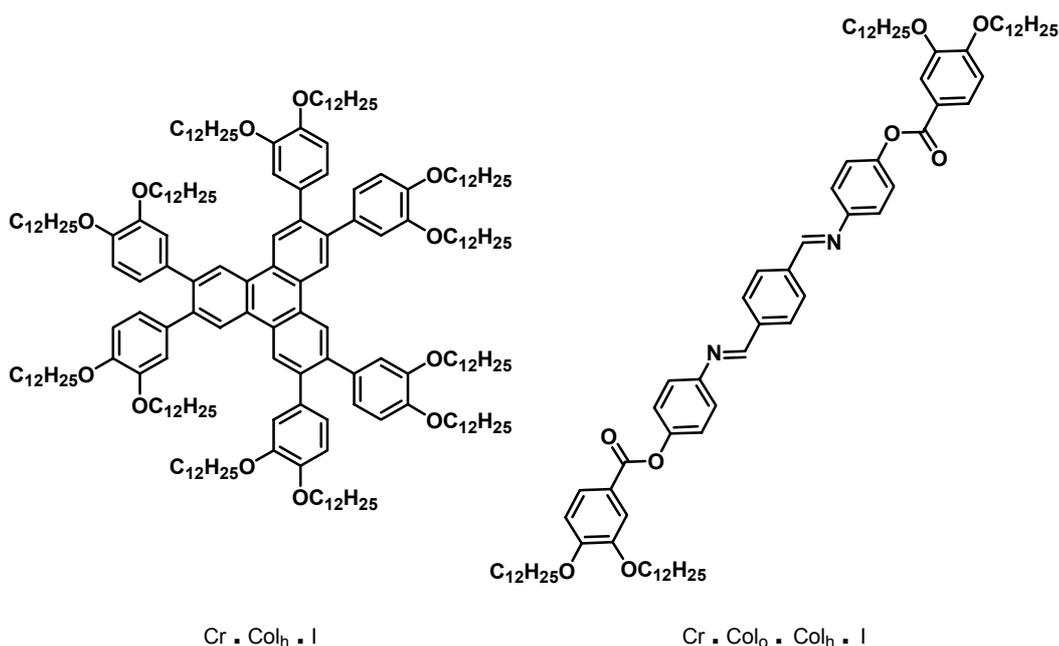


Figure 32 : Exemples de mésogènes conduisant à la formation de cristaux liquides colonnaires

Dans le cas des polycaténaires, la phase colonnaire est obtenue par agrégation de plusieurs mésogènes formant le cœur de la colonne (Figure 33).

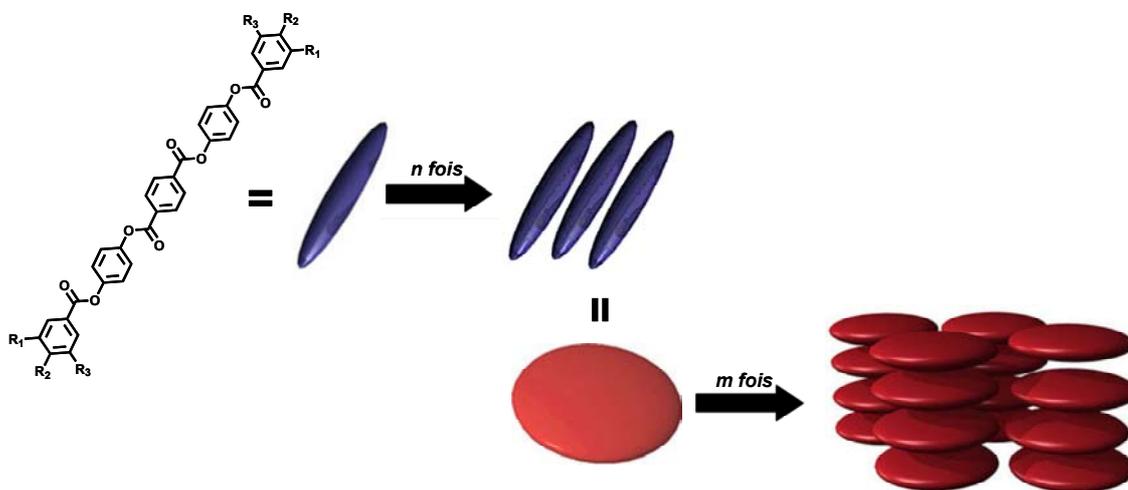
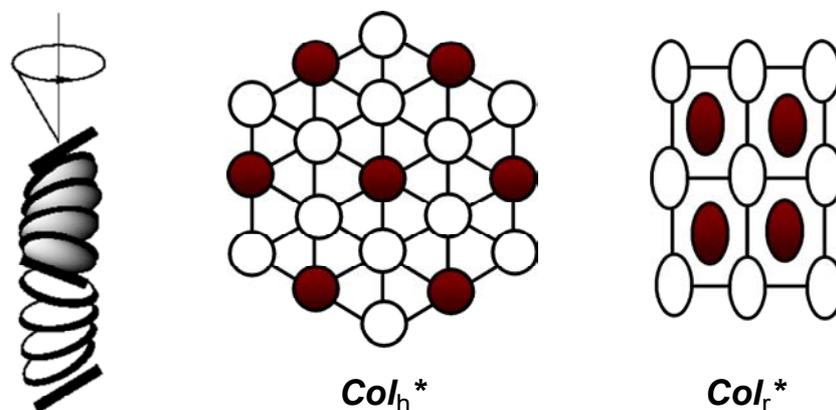


Figure 33 : Organisation supramoléculaire de polycaténaires en phase colonnaire

Afin de différencier l'origine des phases, il est convenu d'employer la terminologie  $D_x$  pour des mésogènes discoïques et  $\Phi_x$  pour les polycaténaires. L'indice  $x$  correspond à la symétrie du réseau bidimensionnel formé par les colonnes c'est-à-dire : hexagonale  $h$ , rectangulaire  $r$  ou oblique  $o$ .

### III- 1.2.3.2 Les phases colonnaires chirales Col\*

Des phases colonnaires chirales ont également été obtenues à partir de mésogènes discotiques chiraux. Dans le modèle proposé, une torsion le long de l'axe colonnaire (ou d'empilement), due aux contraintes stériques générées par la chiralité, peut expliquer une telle organisation (*Figure 34*).



*Figure 34 : Arrangement hélicoïdal de disques chiraux en colonne torsadée. Représentation de leur arrangement en  $Col_h^*$  et  $Col_r^*$ . Les sections rouges et blanches représentent les configurations absolues de signes opposés*

Ces colonnes « chirales » peuvent ensuite s'organiser dans des réseaux bidimensionnels hexagonaux ou rectangulaires (*Figure 34*). Le seul moyen d'échapper à un arrangement polaire macroscopique consiste à placer les colonnes dans un réseau rectangulaire 2D de manière antiparallèle afin de compenser et d'annuler les deux directions de polarisation. Dans le cas d'un réseau hexagonal,  $Col_h^*$ , une chiralité doit nécessairement dominer, et la phase doit être en théorie ferroélectrique.

### III- 1.2.4 Les phases cubiques

Les phases cubiques sont certainement les mésophases les plus singulières trouvées dans les cristaux liquides et sont structurellement les plus complexes. En raison de leur symétrie cubique, ces phases sont isotropes et de ce fait ne présentent aucune biréfringence lorsqu'elles sont observées sous microscope optique entre polariseur et analyseur croisés. Malgré une nette différence de viscosité, il est donc difficile de différencier ce type de mésophases du liquide isotrope. C'est pourquoi ces mésophases n'ont été découvertes qu'en 1957, quand Gray a distingué, pour un dérivé de cyanobiphényle, une phase inattendue isotrope entre les phases  $SmC$  et  $SmA$ , nommée dans cette circonstance  $SmD$ .<sup>[33]</sup> L'identification correcte de cet état et donc de la symétrie cubique n'a été effectuée qu'après une étude par diffraction des rayons X par Sackmann et Pelzl.<sup>[34]</sup>

[33] Gray G.W., Jones B., Marson F., *J. Chem. Soc.* **393** (1957) ; Gray G.W., Winsor P.A., *Adv. Chem.* **152**, 1 (1984).

[34] Pelzl G., Sackmann H., *Symp. Faraday Soc.* **5**, 68 (1971).

Ces phases sont différenciées par leur groupe d'espace. Elles peuvent être continues (phases cubiques micellaires) résultant de l'arrangement de micelles sphéroïdes disposés aux nœuds d'un réseau cubique (les micelles sont séparés par un continuum aliphatique), ou bicontinues (*Figure 35* et *Figure 36*), elles sont décrites dans ce cas soit par deux réseaux infinis mutuellement interpénétrés soit par des surfaces minimales, périodiques et infinies.<sup>[35], [36]</sup>

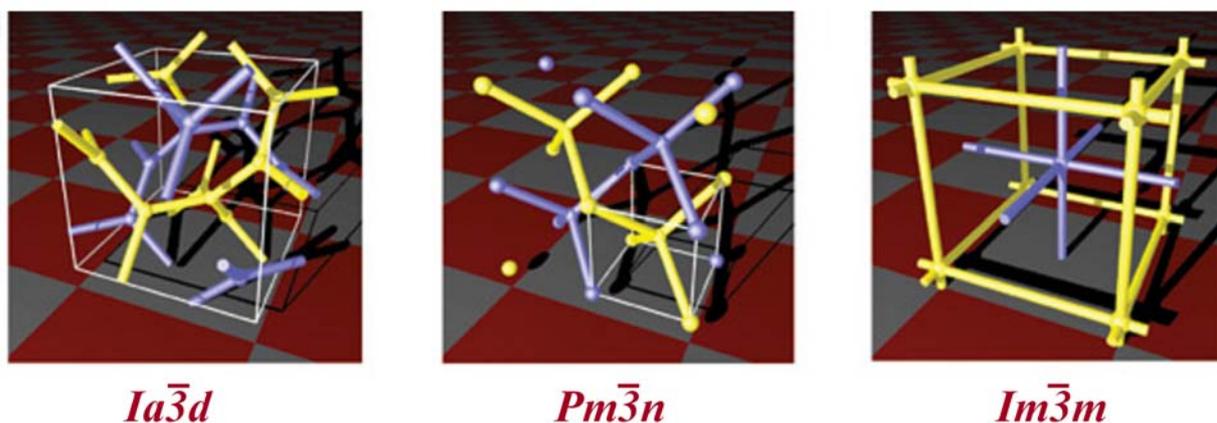


Figure 35 : Illustration de deux labyrinthes enchevêtrés pour les phases cubiques bicontinues  $Ia3d$ ,  $Pm3n$  et  $Im3m$

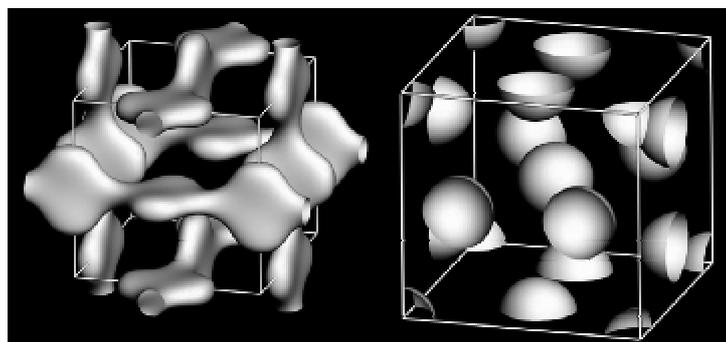


Figure 36 : Représentation schématique de deux structures possibles de la maille cubique de symétrie  $Pm3n$

La phase cubique est fréquemment rencontrée dans les cristaux liquides lyotropes essentiellement dans le cas de systèmes micellaires ou vésiculaires ; par contre dans le cas de cristaux liquides thermotropes, elle est rare et n'est que partiellement comprise. A ce jour, les phases cubiques thermotropes ont été observées avec des dendrimères, des systèmes sphéroïdiques, des amphiphiles et également avec des molécules calamitiques ou encore polycaténares (*Figure 37*). Pour ces derniers, les cœurs rigides des mésogènes forment un réseau de symétrie cubique ; les chaînes paraffiniques comblent les espaces non occupés autour du polyèdre.

[35] Fischer W., Koch E., *Z. für Kristallographie* **179**, 21 (1987).

[36] Luzzati V., Spert P.A., *Nature* **215**, 710 (1967).

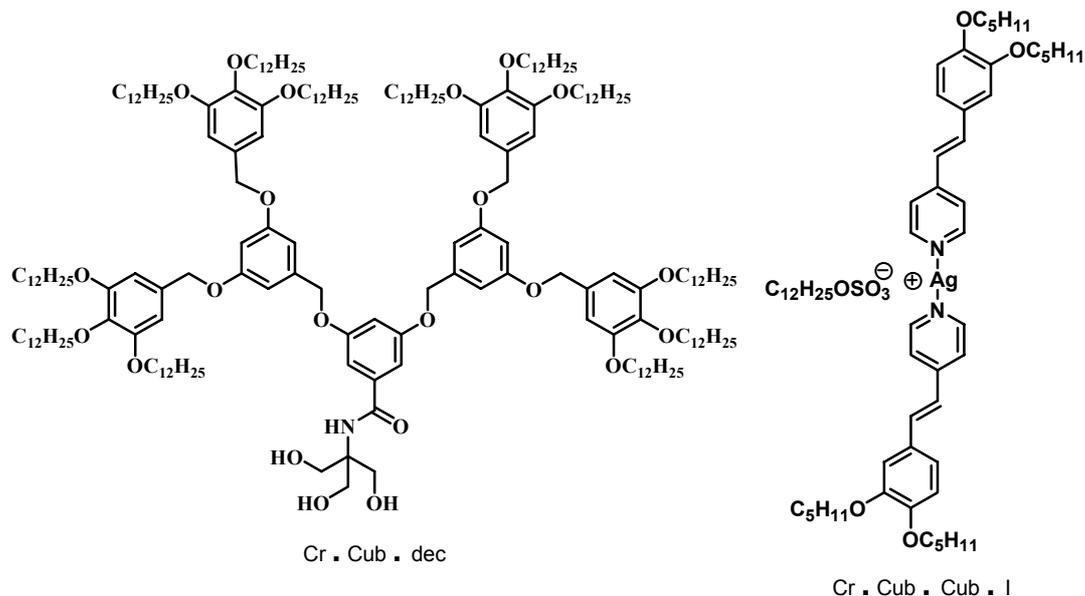


Figure 37 : Exemples de mésogènes conduisant à la formation de cristaux liquides cubiques

### III- 1.2.5 Et encore d'autres...

#### III- 1.2.5.1 Les phases bananes

La symétrie réduite de ce type de molécules conduit à leur empilement forcé en couches smectiques, avec un ordre polaire induit parallèle aux lamelles. Afin d'échapper à une polarisation macroscopique, une première possibilité est la formation d'une mésophase colonnaire de symétrie rectangulaire comme dans le cas de la phase  $Col_r$  (Figure 34). Dans ce cas, les bananes peuvent aligner leur moment dipolaire perpendiculairement à l'axe des colonnes (Figure 38). Les molécules bananes peuvent ainsi s'arranger dans le plan pour former des rubans disposés dans un mode antiparallèle afin de supprimer l'ordre polaire à l'échelle macroscopique (Figure 38 et Figure 39).

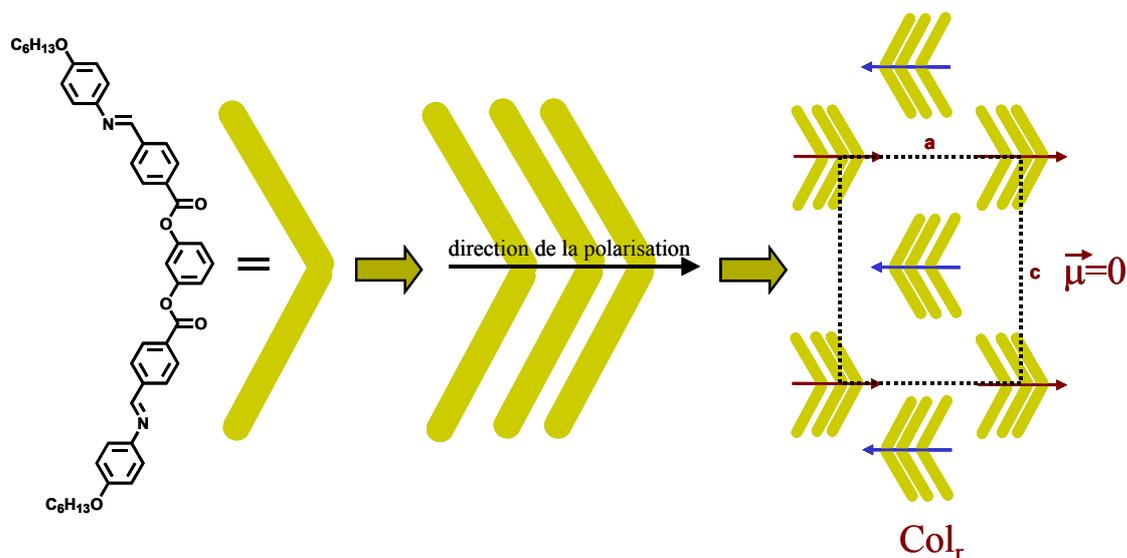
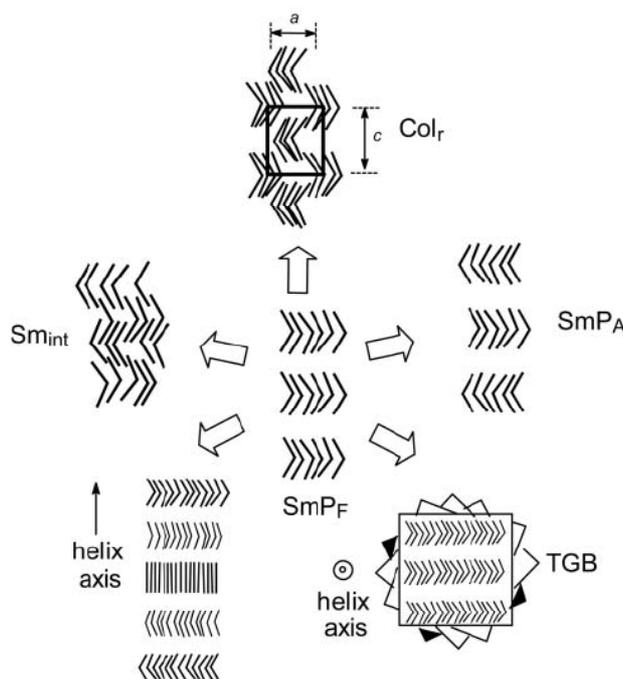


Figure 38 : Direction de la polarisation d'agrégats de molécules en forme de bananes.

Dans le cas des phases smectiques, plusieurs autres arrangements sont possibles afin d'échapper à la polarisation macroscopique. L'arrangement peut être tel que la polarisation entre deux couches adjacentes s'annulent ( $SmP_A$ ) donnant lieu à une phase antiferroélectrique. Des phases ferroélectriques sont aussi formées si les molécules sont inclinées par rapport à la normale aux couches ( $SmCP_A$ ). La chiralité qui en résulte peut donc conduire à des mésophases ayant des structures supramoléculaires chirales. La formation de structures suprahélicoïdales est également un moyen d'échapper à la polarisation macroscopique, comme illustrée au bas de la *Figure 39*. Il s'agit d'une autre approche de la chiralité dans des systèmes composés de molécules achirales.



*Figure 39* : Phases colonnaires et smectiques formées de molécules en forme de bananes.  $Sm_{int}$  (intercalée),  $SmP_A$  (phase antiferroélectrique avec corrélation entre lamelles),  $SmP_F$  (phase ferroélectrique avec corrélation entre couches adjacentes)

### III- 1.2.5.2 Les phases laminées

Les phases laminées sont obtenues par certains composés ayant une structure sanidique et par des molécules polyphiliques. Ce type de mésophases résulte de la disposition parallèle de plans infinis, dénommés feuillettes, dans lesquels les cœurs aromatiques sont allongés dans ces plans. Ces feuillettes sont séparés les uns des autres par des sous-couches de chaînes alkyles. Plusieurs types de feuillettes existent ; ils sont définis par l'orientation des molécules dans ces feuillettes et par la corrélation de ces feuillettes dans la troisième direction de l'espace (*Figure 40*). Si le mésogène a une forme de planche, il peut y avoir des corrélations dans et entre les couches donnant lieu à des symétries bidimensionnelles rectangulaires (*Figure 41*).

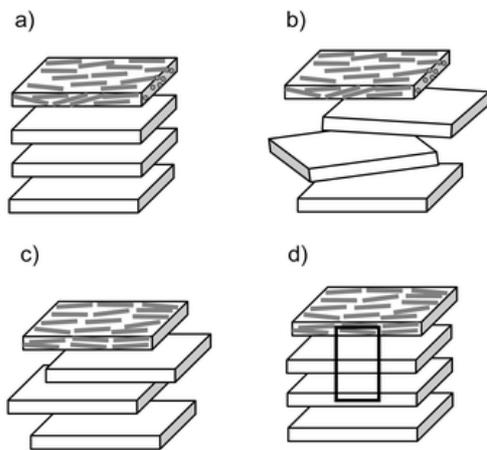


Figure 40 : Phase laminées induites par des composés polyphiles: a) phase laminée nématique  $Lam_N$ , b) phase laminée isotrope  $Lam_I$ , c) et d) phases laminées smectiques  $Lam_{SmA}$ .

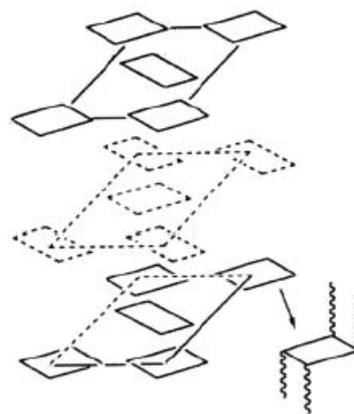


Figure 41 : Phase laminées bidimensionnelles induites par des sanidiques à quatre chaînes

### III- 1.2.5.3 Les phases lamello-colonnaires et smectiques biaxes

La mésophase lamello-colonnaire  $Col_L$  est observée pour des mésogènes de forme rectangulaire de type sanidique. De par cette structure en forme de planche, les molécules ont tendance à s'empiler les unes sur les autres pour former des colonnes. Le nombre de chaînes étant réduit, l'ordre positionnel entre colonnes peut disparaître et les colonnes préfèrent alors s'arranger parallèlement en couches smectiques, sans corrélation entre couches, donnant naissance à la phase  $Col_L$  (Figure 42).

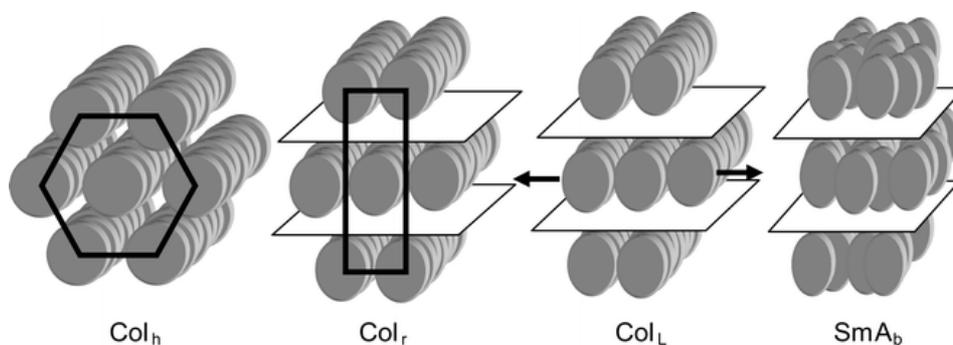


Figure 42 : Représentation des phases  $Col_L$  et  $SmA_b$ . Les variantes inclinées sont également possibles

La phase  $SmA_b$ , quant à elle résulte d'une perte supplémentaire de l'ordre positionnel à longue distance des molécules au sein des couches, conduisant à la disparition des agrégats colonnaires. La forme pseudo-planche de ces molécules empêche leur libre rotation le long du grand axe moléculaire, conduisant à un arrangement parallèle des mésogènes dans les couches: il en résulte la formation d'une mésophase smectique A biaxe notée  $SmA_b$  (Figure 42).

### III- 1.3 Méthodes de caractérisation - Identification des mésophases

Depuis les premières découvertes de Planar, Löbisch, Lehmann et Reinitzer, de nombreuses méthodes d'analyse des propriétés mésomorphes ont été développées. Actuellement, il est d'usage d'employer trois méthodes de caractérisation complémentaires :

- La microscopie optique entre polariseurs croisés (*POM* pour *Polarised optical microscopy*),
- L'analyse calorimétrique différentielle (*DSC* pour *Differential Scanning Calorimetry*)
- La diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg (*SAXS*)

#### III- 1.3.1 Microscopie optique – textures optiques des mésophases

L'analyse d'un produit mésomorphe commence dans un premier temps par l'observation d'un échantillon de ce produit au microscope optique entre polariseurs croisés<sup>[37]</sup>. Cette analyse est la plus ancienne technique utilisée dans l'identification de mésophases et malgré le nombre de nouvelles méthodes d'analyses développées, elle reste la première employée pour une première approche de l'identification et de la caractérisation de mésophases.

##### III- 1.3.1.1 Lumière polarisée

La lumière ordinaire (naturelle ou artificielle) est une onde électromagnétique qui vibre dans toutes les directions dans un plan perpendiculaire au trajet de propagation. Lorsque cette lumière traverse un filtre particulier -un *polariseur* - elle ne vibre que dans une seule direction, cette lumière est appelée lumière polarisée. Dans un microscope optique entre polariseurs croisés, l'échantillon à observer est sur le trajet optique entre deux polariseurs, le second appelé *analyseur* est placé perpendiculairement au premier. (*Figure 43*).

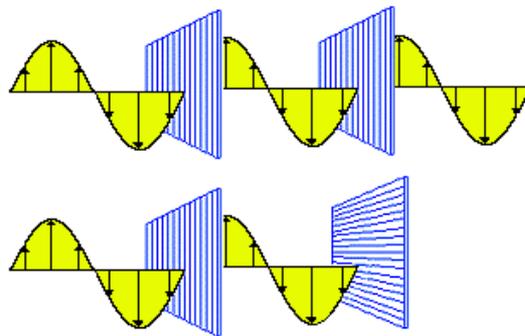


Figure 43 : Propagation d'une onde polarisée linéairement en fonction de l'orientation de polariseurs.

Si les directions des deux polariseurs sont parallèles, la lumière passe à travers le deuxième. Si les polariseurs ont des directions perpendiculaires, la lumière est bloquée par le deuxième (*Figure 43*).

[37] G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals; Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow, (1984).

### III- 1.3.1.2 Biréfringence

Une propriété remarquable de la plupart des matériaux mésomorphes est l'existence d'au moins deux indices de réfraction. L'existence de ces deux indices est appelée *biréfringence* et cette dernière est caractérisée par la différence  $\Delta n$  entre les deux indices (Figure 44).

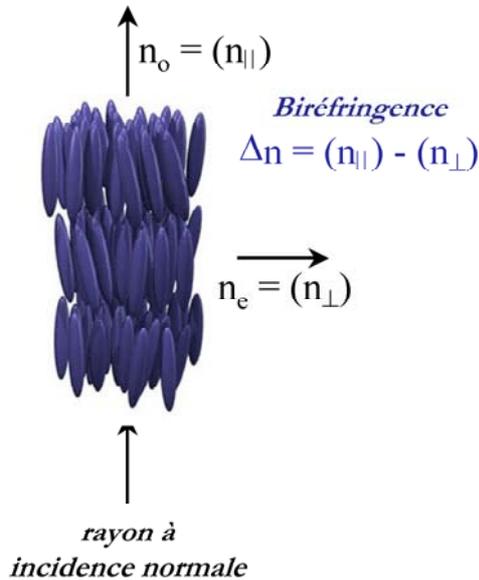


Figure 44 : Les deux indices de réfraction d'une mésophase anisotrope

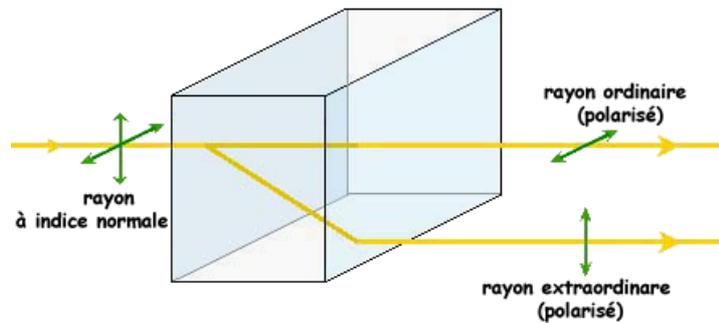


Figure 45 : Phénomène de biréfringence.

Quand un rayon à incidence normale traverse un matériau biréfringent, il se divise en deux rayons réfractés – un rayon ordinaire  $n_o$ , qui prolonge le rayon incident, et un rayon extraordinaire  $n_e$  qui est dévié en traversant l'objet (Figure 44 et Figure 45).

### III- 1.3.1.3 Microscope optique entre polariseur et analyseur croisés

Un microscope optique entre polariseurs croisés est composé d'une source lumineuse, d'un polariseur, d'un porte échantillon, d'une platine chauffante, d'un polariseur perpendiculaire au premier nommé également *analyseur* et enfin d'un dispositif classique de microscopie optique (Figure 46). La lumière passe tout d'abord par le premier polariseur, puis par l'échantillon disposé sur une platine chauffante et maintenu serré entre lame et lamelle et enfin par le deuxième polariseur perpendiculaire au premier. Le liquide isotrope ne possède qu'un seul indice de réfraction. Le plan de polarisation de la lumière reste donc inchangé lorsque la lumière polarisée traverse l'échantillon et au final cette dernière est absorbée par l'analyseur (Figure 43). L'état isotrope apparaît donc noir entre polariseur et analyseur croisés. Bien sûr il en est de même pour toutes les phases isotropes telles que la phase cubique par exemple.

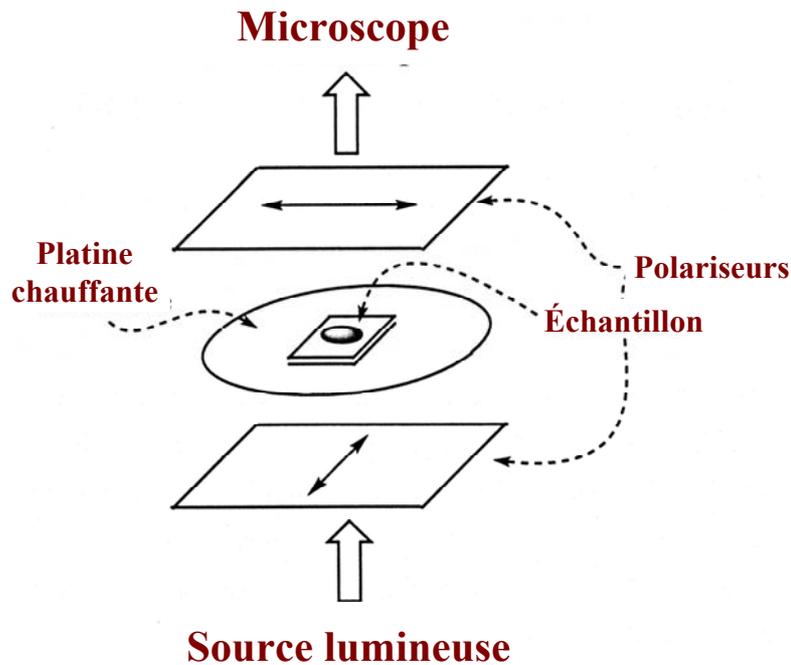


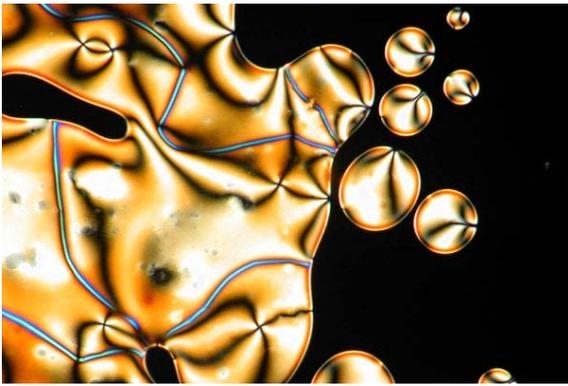
Figure 46 : Représentation schématique d'un microscope optique muni de polariseur et analyseur croisés

Dans le cas de l'observation d'un échantillon possédant une phase cristal liquide, exceptée bien sur la phase cubique, on observe que le plan de polarisation de la lumière tourne en même temps que le directeur des molécules du cristal liquide – les rayons réfractés se déplacent à des vitesses différentes en générant une différence de phase entre les deux ondes et par conséquent une onde polarisée elliptiquement ; en conséquence une image éclairée et colorée se crée. Cette dernière est généralement appelée *texture*. (Figure 43)

### III- 1.3.1.4 Textures

La *texture optique* rend possible l'identification de la mésophase car elle peut être spécifique de l'organisation des molécules qui génère des défauts particuliers. Normalement on distingue facilement des signes caractéristiques pour chaque mésophase, mais effectuer la relation entre les défauts géométriques des *textures* et la symétrie de la phase est un exercice délicat qui nécessite des années d'expériences.

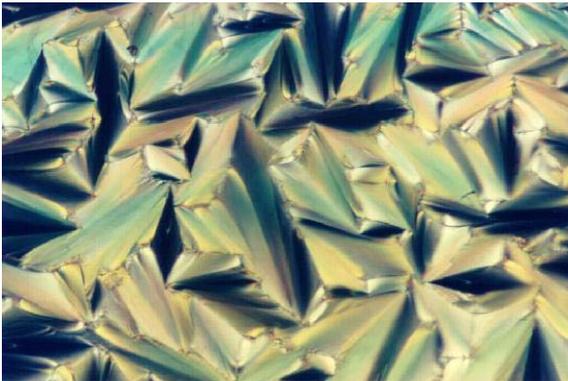
La croissance de *textures optiques naturelles* est réalisée par refroidissement lent à partir du liquide isotrope jusque dans la mésophase ; remarquons que cette technique est relativement délicate. La Figure 47 présente quelques *textures* caractéristiques rencontrées dans le cas de l'étude de mésogènes polycaténaires.



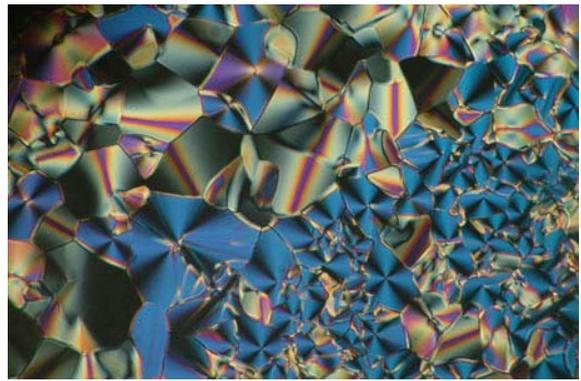
a) schlieren de la phase nématique (N)



b) coniques focales de la phase cholestérique polygonale (N\*)



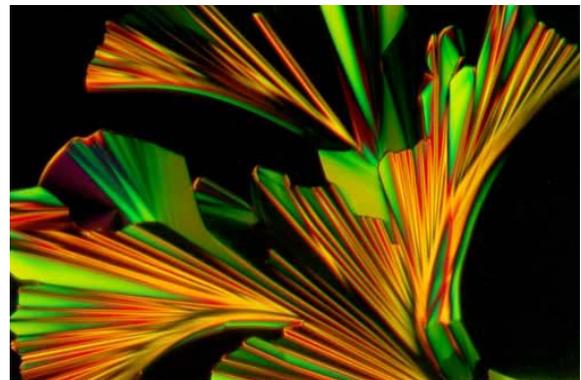
c) coniques focales de la phase smectique A (SmA)



e) domaines cylindriques développables d'une phase colonnaire hexagonale (Col<sub>h</sub>)



f) fougères et dendrites d'une phase banane 1 (B1)



g) éventails d'une nouvelle phase banane encore non-indexée

Figure 47 : Exemples de textures optiques

### III- 1.3.2 Analyses thermiques ATG-DSC - Stabilité et transitions

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est une méthode d'analyse du comportement thermique des produits. Cette technique permet d'obtenir des paramètres thermodynamiques comme les températures de transition de phases et les variations d'enthalpies  $\Delta H$  liées à ces transitions.

Le principe de cette méthode est la mesure de la différence d'énergie entre un creuset inerte et calibré contenant un échantillon de quelques milligrammes du produit à analyser et un creuset de référence vide, en fonction de la température ou du temps. Les capsules sont maintenues à la même température dans un appareil contrôlé par un système électronique (Figure 48). Lorsqu'une transition de phase survient, elle est accompagnée d'une variation de chaleur spécifique et d'une variation de l'enthalpie de l'échantillon **E**. La quantité d'énergie requise afin de maintenir le système à l'équilibre est directement proportionnelle au différentiel d'énergie entre la référence **R** et l'échantillon **E** (Figure 49). Ces variations sont alors détectées et mesurées par le système.

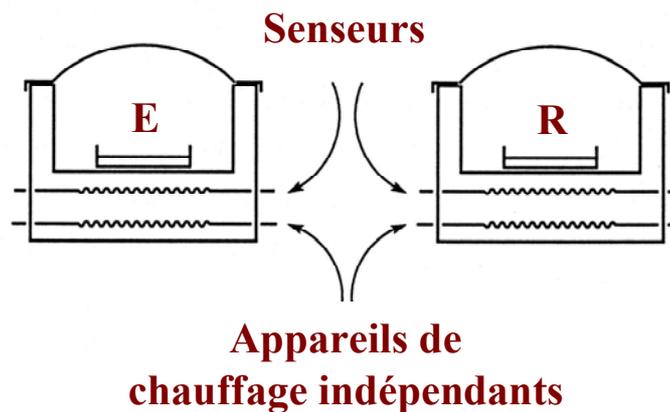


Figure 48 : Représentation schématique d'un analyseur calorimétrique différentiel DSC : **E** représente l'emplacement de l'échantillon et **R** celui de la référence

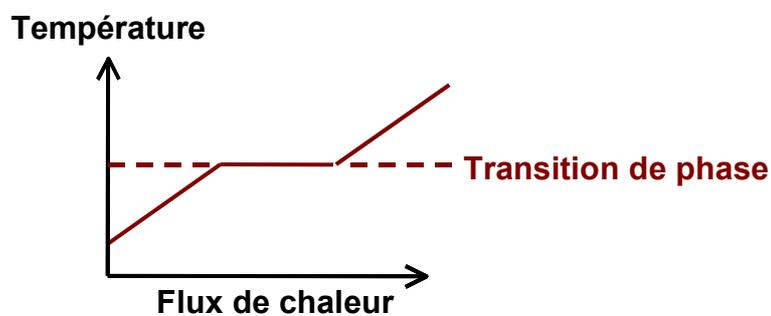


Figure 49 : Graphique illustrant la température en fonction du flux de chaleur

La variation d'entropie de transition du système peut alors être déduite à l'équilibre de l'Équation 1.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Équation 1}$$

où  $\Delta G$  est la variation de l'énergie libre,  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie du système,  $\Delta S$  est la variation d'entropie et  $T$  est la température de transition absolue.

Puisque le système est à l'équilibre, l'énergie libre de transition  $\Delta G$  est égale à zéro. L'Équation 1 peut donc se simplifier en Équation 2.

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \quad \text{Équation 2}$$

où  $\Delta H_m$  est la variation d'enthalpie molaire du système.

Or la variation d'entropie  $\Delta S$  est directement liée au gain et à la perte de l'ordre orientationnel et positionnel au sein de l'organisation structurale des mésogènes dans l'échantillon. Ainsi une transition de phase cristal-cristal liquide est beaucoup plus énergétique qu'une transition entre deux phases mésomorphes ou encore entre une phase mésomorphe et le liquide isotrope. La Figure 50 nous donne un exemple de thermogramme enregistré pour le composé **D10** entre 50 et 130°C.

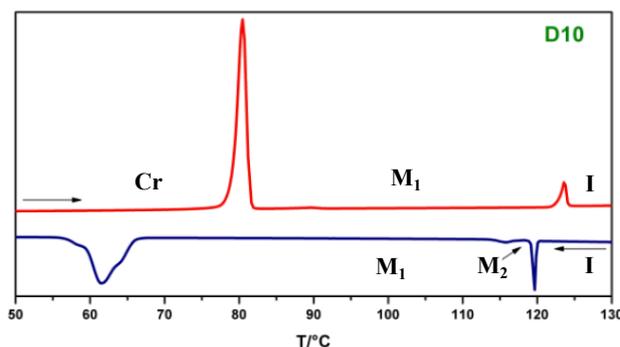


Figure 50 : Exemple de thermogramme enregistré pour **D10** entre 50 et 130°C : (—) représente le deuxième chauffage et (—) représente le deuxième refroidissement

Nous pouvons noter la présence d'une transition cristal-cristal liquide aux alentours de 80°C et une transition cristal liquide-liquide isotrope proche de 125°C au chauffage. Au refroidissement nous observons l'apparition d'une phase supplémentaire par rapport au chauffage. Cependant la nature de ces phases ne peut être déduite de ces mesures. L'emploi d'une technique complémentaire est donc nécessaire : la *diffraction des rayons X*.

### III- 1.3.3 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X<sup>[38], [39]</sup> est la méthode utilisée pour recueillir l'information structurale nécessaire pour caractériser une phase mésomorphe.

[38] R. H. Templer, *Hand book of Liquid Crystals*, 1, Chaps. 2 and 3, edited by D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Speiss and V. Vill.

[39] A. De Vries, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1985 **131**, 125.

La méthode générale consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau de rayons X, et à enregistrer l'intensité des rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». Un film sensible aux rayons X ou un compteur électronique, placé après l'échantillon, enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau, produisant un diagramme de diffraction appelé *diffractogramme* (Figure 51).

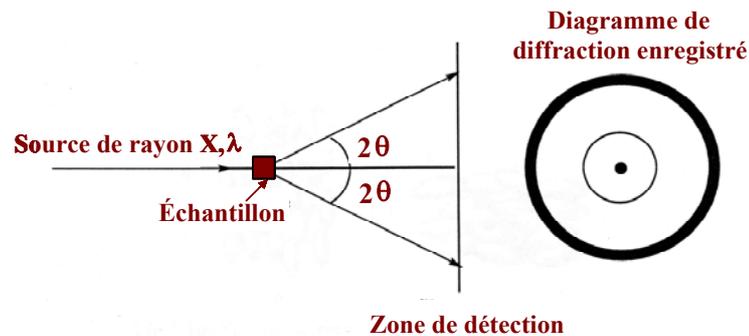


Figure 51 : Représentation schématique d'une expérience de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est effectuée sur des échantillons sous forme de poudre (on parle de fait de « méthode des poudres »), contenu dans des capillaires scellés de Lindelmann en verre de 1 mm de diamètre et 10 microns d'épaisseur de paroi. Les clichés sont réalisés à l'aide de deux chambres de diffraction de géométrie Guinier à focalisation directe, montée sur un générateur à tube scellé et équipée d'une lame de quartz courbée dans une pince permettant l'obtention d'un faisceau  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  monochromatique ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ). Dans le premier montage de diffraction des rayons X, l'échantillon est placé au bord du cercle de focalisation et le diagramme de diffraction est enregistré sur film ou sur image plate, avec une distance film-échantillon de 125 mm. La mesure de la distance entre les réflexions diffractées est réalisée au moyen d'un scanner et d'un logiciel de traitement d'images. La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $40^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire réalisé au laboratoire et le contrôle en température, de l'ambiante à  $300^\circ\text{C}$ , est assuré par un régulateur EURO THERM. Dans le second montage de diffraction des rayons X, mais l'échantillon est placé au centre du cercle de focalisation et le diagramme de diffraction est enregistré à l'aide d'un compteur courbe CPS 120 de Inel avec une distance compteur-échantillon de 250 mm. La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $60^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire réalisé au laboratoire et le contrôle en température, de l'ambiante à  $200^\circ\text{C}$ , est assuré par un ordinateur muni d'une carte MK1 INSTEC.

Les molécules dans la mésophase sont arrangées périodiquement avec une certaine régularité et chaque mésophase possède sa propre symétrie. Aussi les règles standard de la cristallographie peuvent être appliquées. Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marche (Figure 52) des rayons réfléchis par ces plans soit égale à un nombre entier ( $n$ ) de fois la longueur d'onde incidente.

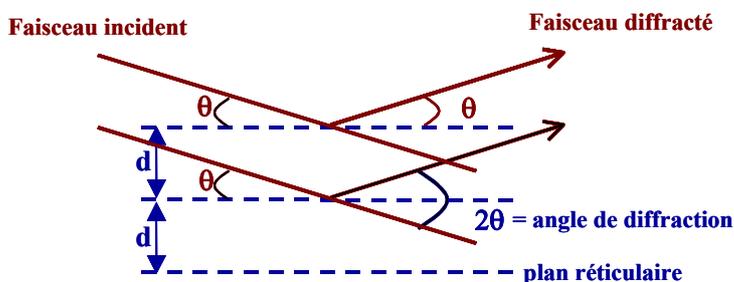


Figure 52 : Schéma élémentaire de diffractions par des plans réticulaires équidistants

Dans ce cas, l'angle suivant lequel le faisceau de rayons X est dévié, est égal à l'angle d'incidence  $\theta$  et est caractéristique de la distance interplanaire  $d$ . Connaissant la longueur d'onde  $\lambda$  du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle  $\theta$  l'équidistance  $d$  selon la loi de Bragg (Équation 3).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 3}$$

Les petits espacements  $d$  correspondent à la région des grands angles de diffraction (*WAXS* de l'anglais *Wide-Angle X-Ray Scattering*), alors que les grands espacements  $d$  correspondent aux petits angles (*SAXS* de l'anglais *Small-Angle X-Ray Scattering*). Pour une phase mésomorphe, un large halo est généralement observé aux grands angles de Bragg, ( $2\theta \approx 20^\circ$ ,  $d \approx 4.5 \text{ \AA}$ ) ; il résulte de l'état désordonné des chaînes aliphatiques et des parties rigides. Aux petits angles de Bragg, une série d'interférences constructives, ou plus couramment appelées *réflexions*, permet le plus souvent de caractériser de façon univoque la mésophase. (Figure 53).

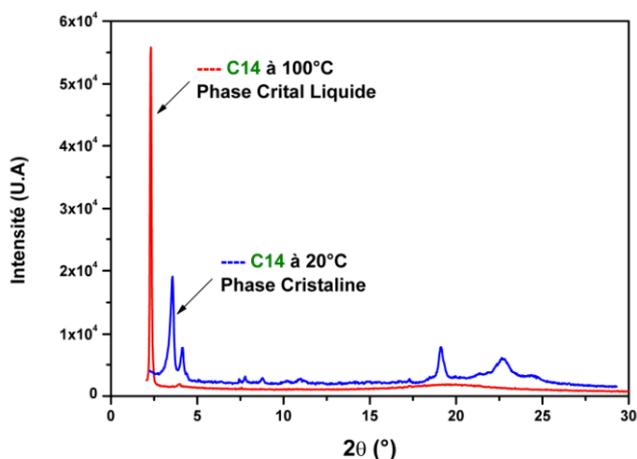


Figure 53 : Diagramme de diffractions des rayons X du composé C14 à 20 et 100°C: (—) phase cristal liquide et (—) phase cristalline

Toutefois le désordre intrinsèque à toute mésophase ne permet que de déterminer l'arrangement supramoléculaire et à la limite inter-moléculaire, mais ne permet en aucun cas de déterminer les positions atomiques comme dans toute expérience de cristallographie classique sur un monocristal. C'est pourquoi la diffraction des rayons X aux angles de Bragg supérieurs à 30° ne nous apporte pas d'information utile.

### III- 1.3.4 Conclusion

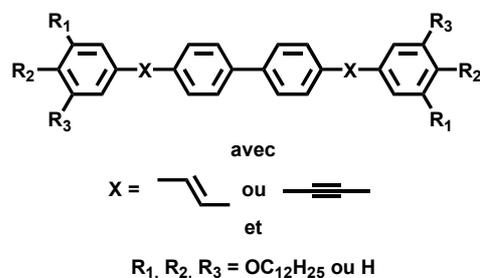
L'identification complète d'une mésophase nécessite donc au moins trois techniques complémentaires. L'observation au microscope optique sous lumière polarisée permet de visualiser des textures particulières du fait du phénomène optique de biréfringence. Certaines textures sont caractéristiques d'une mésophase, mais d'une manière générale, cette technique ne permet pas de fournir une réponse univoque. L'enthalpie calorimétrique différentielle permet, par une simple variation de la température, d'identifier toute transition ou changement d'état et de déterminer la nature de ces transitions et les enthalpies qui y sont associées. La diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg (SAXS) permet le plus souvent une caractérisation univoque de la mésophase, et est essentielle pour déterminer sa structure.

## III- 2 Etude des propriétés mésomorphes

Les systèmes unidimensionnels préparés par synthèse modulaire possèdent les qualités structurales nécessaires à l'élaboration de phases mésomorphes. C'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier le mésomorphisme de ces chromophores calamitiques unidimensionnels appelés « polycaténaires » (cf IV- 1.1.3.1).

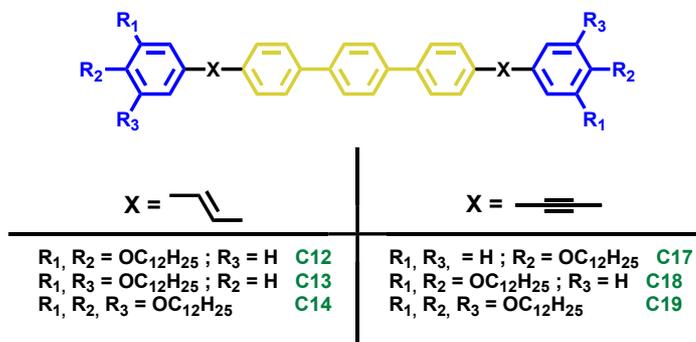
### III- 2.1 Etude des deux séries à cœur terphenyle

Pour se faire, des études préliminaires ont été effectuées au laboratoire sur un motif distilbène et sur un motif ditolane (*Figure 54*).



*Figure 54 : Série à motifs distilbène et ditolane*

Cette série de composés mésogènes ne présente pas de mésomorphisme cristal liquide. Nous nous sommes donc proposés d'augmenter l'anisométrie du système en intercalant un noyau aromatique phényle entre les motifs stilbènes et tolanes et ainsi d'étudier de façon systématique, l'influence du nombre des chaînes lipophiles hydrocarbonées greffées de chaque côté du système conjugué, sur ce mésomorphisme (*Figure 55*).



*Figure 55 : Série à cœur terphényle et jonction stilbène ou tolane*

### III- 2.1.1 Discussion

L'observation des échantillons **C12**, **C13**, **C17**, **C18** et **C19** au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés montre clairement le caractère non-mésomorphe de ces derniers. En effet seule des transitions de type cristal/liquide isotrope sont observées (*Figure 56*). Le composé **C14** quant à lui, présente un caractère quelque peu ambigu. En effet, uniquement, lors du premier cycle de chauffage, une phase fluide et biréfringente est observée. Cette texture comprenant de larges domaines développables en forme de « fougère » (*Figure 57*) pourrait être caractéristique d'une mésophase bidimensionnelle colonnaire.



*Figure 56 : Cristallites observée pour **C19** au POM à 76°C*



*Figure 57 : Texture observée pour **C14** au POM à 100°C à la première montée*

Les thermogrammes obtenus pour les composé **C12-C13** et **C17-C19** confirment les observations faites au microscope optique en lumière polarisée. Ces derniers ne montrent que des transitions très énergétiques caractéristiques de transitions cristal/isotrope et donc l'absence de mésophases. Cependant l'observation ambiguë au microscope pour le composé **C14** est confirmée par le thermogramme présenté *Figure 58*. En effet lors du premier cycle de chauffage, nous observons la fusion du solide en mésophase et la transformation de la mésophase en liquide isotrope. Cette transition n'est observée ni lors des cycles de refroidissement ni au cours des cycles de chauffage suivants.

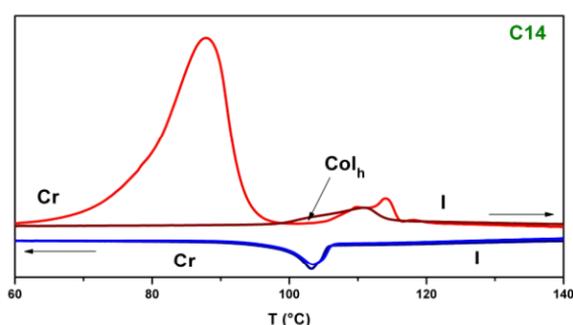


Figure 58 : Thermogramme de **C14** entre 60 et 140°C : (-) premier chauffage, (-) deuxième chauffage, (-) premier refroidissement et (-) deuxième refroidissement

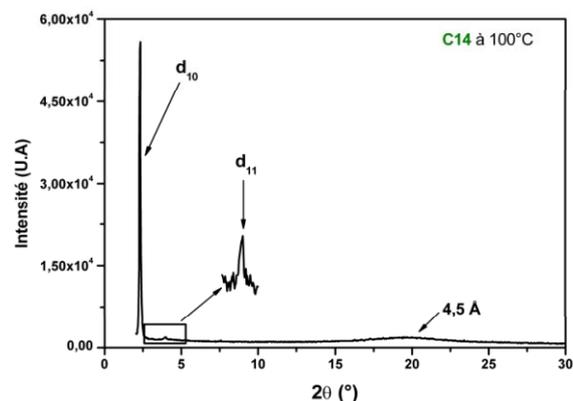


Figure 59 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C14** à 100°C

Le cliché de diffraction des rayons X du composé **C14** à 100°C lors du premier cycle de chauffage présente un halo diffus situé à 4,5 Å décrivant l'état liquide des chaînes alkyles. Aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ), deux réflexions fines sont observables dans un rapport 1 et  $\sqrt{3}$  (*Figure 59*). Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hk) = (10)$  et  $(11)$  et attestent de l'organisation de l'hexacaténaire **C14** en colonnes selon un réseau bidimensionnel hexagonal (*Figure 80*). Cependant cette mésophase n'existe que dans un domaine très étroit de températures et est, de plus, thermodynamiquement instable. L'apparition de cette phase colonnaire hexagonale est certainement dû au hasard de la cristallisation lors de la synthèse du composé **C14**. Elle n'existe plus lors du deuxième cycle de chauffage (*Figure 58*).

### III- 2.1.2 Conclusions

Les deux premières séries de composés polycaténaires ne possèdent donc pas de réel polymorphisme. Cependant le cas particulier du composé **C14** nous indique que nous sommes sur la bonne voie. L'anisométrie de ce composé étant insuffisante pour générer un mésomorphisme stable, il serait donc opportun de conforter cette tendance en augmentant la taille de la partie rigide de façon plus significative.

### III- 2.2 Etude de séries d'homologues à cœurs biphényle et terphényle

Nous nous sommes donc proposés d'augmenter l'anisométrie du système au départ de la structure distilbène (*Figure 54*), en intercalant un noyau aromatique phényle au sein de chaque unité stilbène (composés **C8**, **C9**, **C10** et **C11**). Puis nous avons encore augmenté cette anisométrie en intercalant une double liaison au sein de ce nouveau motif « biphénylène » (composés **C6** et **C7**) et enfin en ajoutant un noyau aromatique phényle au sein du cœur biphénylène central (composés **C15** et **C16**) (*Figure 60*).

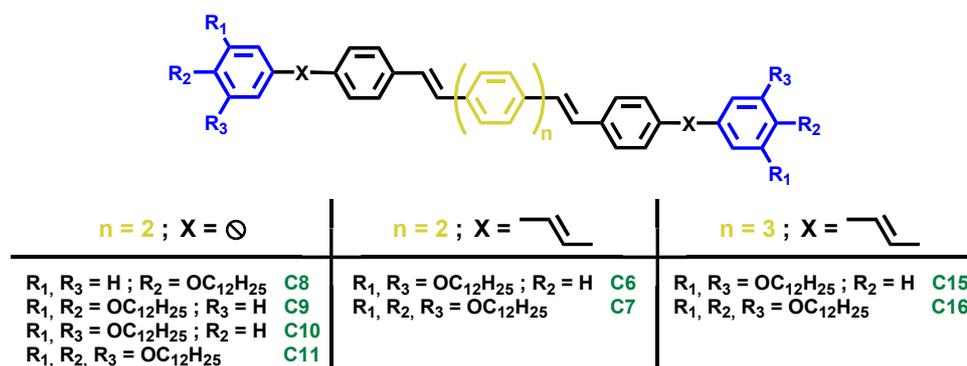


Figure 60 : Séries à jonction phénylènevinylène ou biphénylène et à cœur biphénylène ou terphényle

#### III- 2.2.1 Série OBV-3 (composés **C8**, **C9**, **C10** et **C11**)

Une série de polycaténaires symétriques constitués de trois motifs biphénylènevinylènes appelés **OBV-3** (pour OligoBiphénylèneVinylène) nous a permis d'étudier de façon systématique l'influence sur le polymorphisme du nombre et de la position des chaînes lipophiles hydrocarbonées greffées de chaque côté du système conjugué.

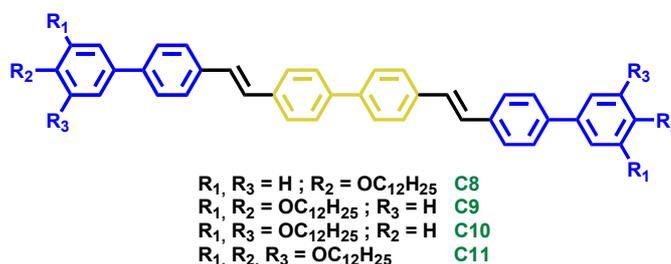
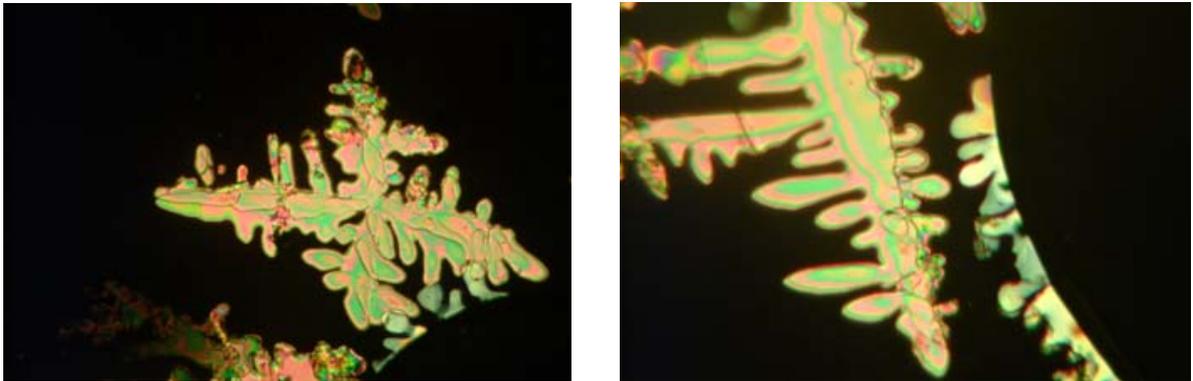


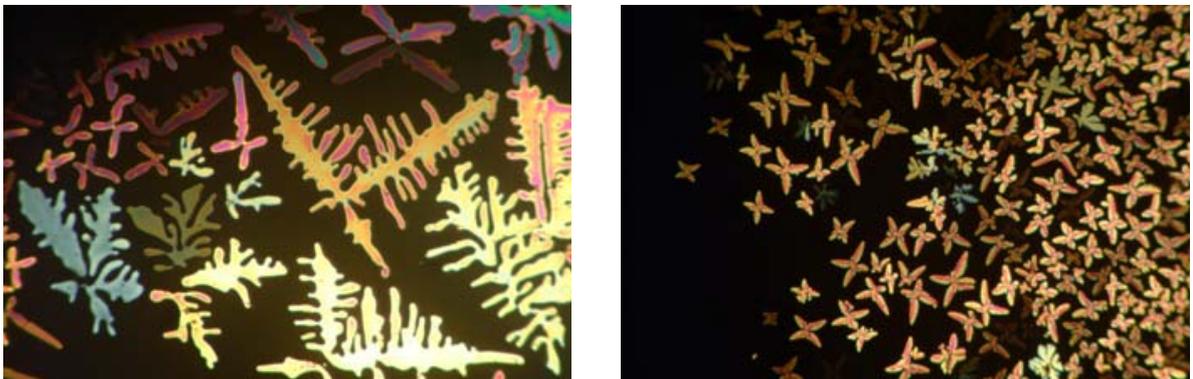
Figure 61 : Série OligoBiphénylèneVinylène **OBV-3**

### III- 2.2.1.1 Microscopie Optique

Les *Figures 63, 64 et 65* présentent respectivement les textures observées au microscope optique à lumière polarisée (POM) des composés **C9**, **C10** et **C11**.



*Figure 62 : Texture observée pour C9 au MOP à 222°C*



*Figure 63 : Texture observée pour C10 au POM à 181°C*



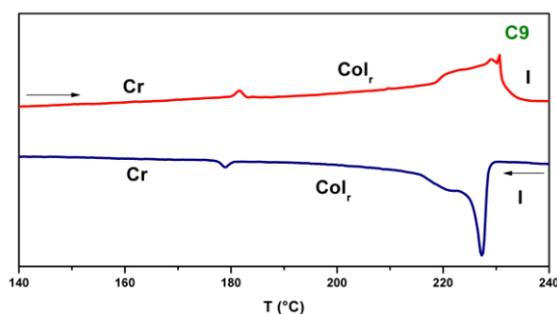
*Figure 64 : Texture observée pour C11 au MOP à 142°C*

L'observation des textures obtenues pour les échantillons **C9**, **C10** et **C11** révèle à des températures élevées l'existence de domaine biréfringents et fluides bien qu'assez visqueux. La croissance des textures optiques enregistrées pour le composé **C9** conduit à de grands monodomaines caractéristiques de phases bidimensionnelles mésomorphes organisées de type colonnaire (*Figure 62*).

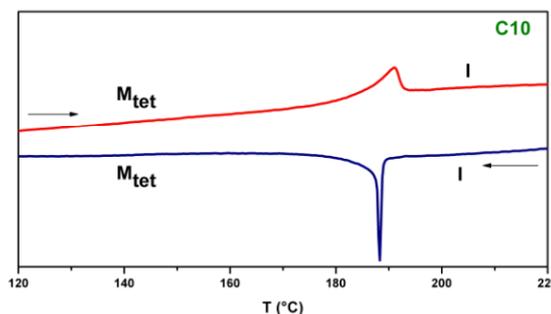
Les composés **C10** et **C11** quant à eux forment, au refroidissement du liquide isotrope vers la mésophase, de beaux domaines en forme de fougère grandissant le long de deux ou trois directions préférentielles (*Figure 63* et *Figure 64*). Ces fougères s'entremêlent en textures atypiques en forme de mosaïques hexagonales avec des bords parfaitement définis (*Figure 64*). La présence de ces grands défauts de symétrie quaternaire est compatible avec une organisation tétragonale de la phase.

### III- 2.2.1.2 Enthalpimétrie Différentielle

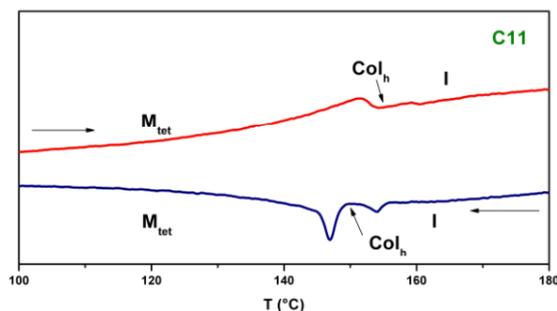
Les *Figures 65*, *66* et *67* présentent respectivement les thermogrammes enregistrés des composés **C9**, **C10** et **C11**.



*Figure 65 : Thermogramme de C9 entre 140 et 240°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement*



*Figure 66 : Thermogramme de C10 entre 120 et 220°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement*



*Figure 67 : Thermogramme de C11 entre 100 et 180°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement*

Les résultats des mesures effectuées en DSC confirment bien les températures de transition et l'existence de mésophases déduites des observations faites au POM. Le thermogramme obtenu pour le composé **C8** (deux chaînes  $(p)(p)^\dagger$ ) ne montre aucune transition entre 25 et 300°C (limites imposées par l'appareillage). Les thermogrammes obtenus pour les composés **C9** (quatre chaînes  $(mp)(mp)$ ) et **C10** (quatre chaînes  $(mm)(mm)$ ) montrent deux transitions réversibles : la fusion du solide en mésophase et la transformation de cette mésophase en liquide isotrope (*Figure 65* et *Figure 66*).

† L'une des nomenclatures possibles des polycaténaires est de préciser entre parenthèses la position des chaînes de chaque côté du corps rigide; *o* pour ortho, *m* pour méta et *p* pour para. Par exemple  $(p)(p)$  signifie une distribution symétrique des chaînes, une de chaque côté du cycle en position para.

Le thermogramme obtenu pour le composé **C11** (six chaînes  $(mpm)(mpm)$ ) montre trois transitions réversibles : la fusion du solide en mésophase, le passage d'une mésophase à une autre et la transformation de la mésophase en liquide isotrope (*Figure 67*). Les températures de transition des composés **C8**, **C9**, **C10** et **C11** sont répertoriées dans le *Tableau 1*.

### III- 2.2.1.3 Diffraction des Rayons X

Les clichés de diffraction RX du composé tétracaténaire  $(mp)(mp)$  **C9** montrent une série de réflexions fines, qui peuvent être indexées selon les réflexions (20), (11), (31), (02), (40) et (22) d'un réseau rectangulaire (*Figure 68*).

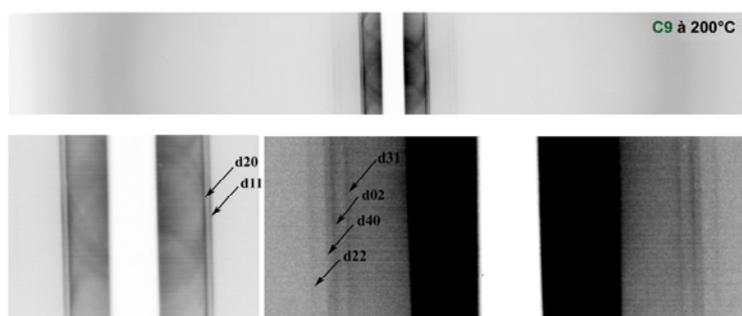


Figure 68 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C9** à 200°C

Le composé tétracaténaire  $(mm)(mm)$  **C10** présente une phase thermodynamiquement plus stable, caractérisée par un halo diffus situé à 4,5 Å décrivant l'état liquide des chaînes alkyles. Aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ), plusieurs réflexions fines sont observables dans un rapport 1,  $\sqrt{2,4}$ ,  $\cong \sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  (*Figure 69*). Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hkl) = (110)$ , (002), (211) et (220) et attestent de l'organisation du tétracaténaire **C10** en micelles selon un réseau tridimensionnel tétragonal (*Figure 87*).

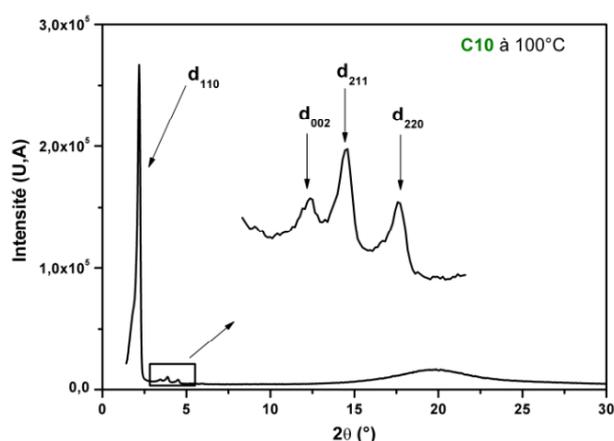


Figure 69 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C10** à 100°C

Le composé hexacaténaire  $(mpm)(mpm)$  **C11** présente deux phases. La première, similaire à celle observée pour le composé **C10**, est caractérisée aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ), par plusieurs réflexions fines dans un rapport 1,  $\sqrt{2,7}$ ,  $\cong \sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  (*Figure 70*).

Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hkl) = (110)$ ,  $(002)$ ,  $(211)$  et  $(220)$  et attestent de l'organisation du composé **C11** en phase tétragonale corps centré (Figure 87). La deuxième mésophase identifiée est une phase colonnaire hexagonale caractérisée par trois réflexions fines dans un rapport  $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$  et indexées respectivement comme  $(hk) = (10)$ ,  $(11)$ ,  $(20)$  (Figure 71). Le comportement thermique et les caractérisations effectuées par diffraction des rayons X des composés **C9**, **C10** et **C11** sont rassemblés dans le Tableau 1.

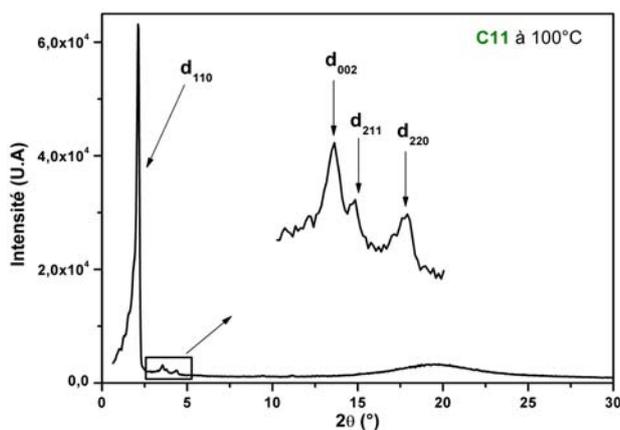


Figure 70 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C11** à 100°C

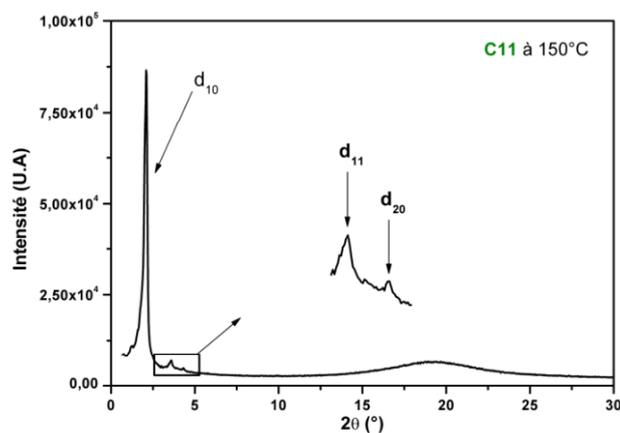


Figure 71 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C11** à 150°C

Composé	Températures de transition (°C)	Indexation				Paramètres de la mésophase	N		
		$d_{mes}$ (Å)	I	$hk(l)$	$d_{calc}$ (Å)				
<b>C9</b>	Cr <sub>1</sub> 89,7 Cr <sub>2</sub> 180,1 Co <sub>1</sub> 228,5 I	40,55	VS	20	40,55	T = 200 °C a = 81,1Å b = 41,9Å S = 3395 Å <sup>2</sup> V <sub>mol</sub> = 2349 Å <sup>3</sup> V <sub>cell</sub> = 15277 Å <sup>3</sup>	3,2		
		37,20	VS	11	37,20				
		22,65	M	31	22,70				
		21,00	M	02	20,90				
		20,20	M	40	20,30				
		18,55	VW	22	18,60				
<b>C10</b>	Cr 76,3 M <sub>tet</sub> 184,2 I	4,5	br	h	4,5	T = 100 °C a = 55,1Å c = 49,8Å V <sub>mol</sub> = 2230 Å <sup>3</sup> V <sub>cell</sub> = 150982 Å <sup>3</sup>	68		
		38,95	VS	110	38,95				
		24,88	S	002	24,90				
		22,47	M	211	22,10				
		19,45	S	220	19,50				
<b>C11</b>	Cr 64,4 M <sub>tet</sub> 143,2 Co <sub>h</sub> 155,6 I	4,5	br	h	4,5	T = 100 °C a = 59,0Å c = 50,5Å V <sub>mol</sub> = 2889 Å <sup>3</sup> V <sub>cell</sub> = 175375 Å <sup>3</sup>	60		
		41,67	VS	110	41,70				
		25,23	S	002	25,30				
		23,77	M	211	23,40				
		20,87	S	220	20,85				
		4,5	br	h	4,5				
		42,15	VS	10	42,20			T = 150 °C a = 48,7Å S = 2056 Å <sup>2</sup> V <sub>mol</sub> = 2991 Å <sup>3</sup> V <sub>cell</sub> = 9253 Å <sup>3</sup>	3,1
		24,32	M	11	24,30				
21,12	S	20	21,10						
		4,5	br	h	4,5				

Tableau 1: Comportement thermique et caractérisation par diffraction des rayons X des composés **C9**, **C10**, et **C11**.  $d_{mes}$  et  $d_{calc}$  sont respectivement les distances mesurées et calculées des pics de diffraction. I est l'intensité du pic de diffraction (VS : très intense, S : intense, M : moyen, br : large).  $hk$  correspond aux indexations de la maille colonnaire hexagonale ou de la maille colonnaire rectangulaire.  $hkl$  correspond aux indexations de la maille tétragonale corps centré, a et c sont les paramètres de ces mailles. V<sub>cell</sub> correspond au volume d'une cellule, V<sub>mol</sub> au volume d'une molécule et N au nombre de molécules par cellule.

### III- 2.2.2 Augmentation de l'anisométrie en introduisant deux doubles liaisons au motif OBV-3 (composés C6 et C7)

Dans la suite, nous allons présenter l'étude des propriétés mésomorphes de deux polycaténaires symétriques C6 et C7 constitués de deux motifs tris(phénylènevinylène) (Figure 72).

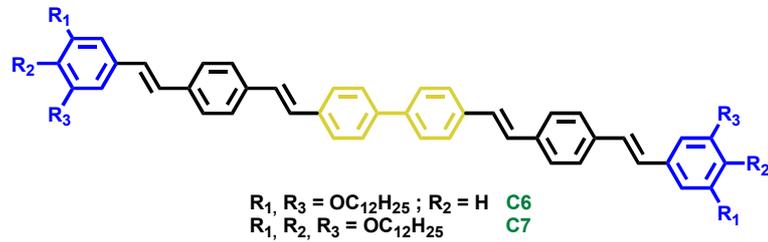


Figure 72 : Série di(tris-phénylènevinylène), structures des composés C6 et C7

#### III- 2.2.2.1 Microscopie Optique

L'observation des échantillons C6 et C7 (Figure 73 et Figure 74) au microscope optique à lumière polarisée révèle à température élevée l'existence de domaines en forme de fougère de symétrie quaternaire proches de ceux déjà observés pour les composés C10 et C11 (Figure 63 et Figure 64). La présence de ces grands défauts est compatible avec une organisation tétragonale de la phase.

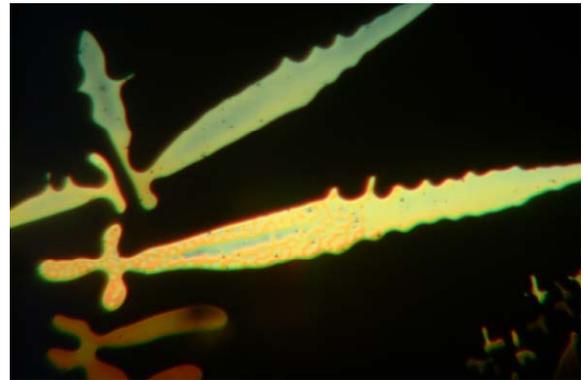
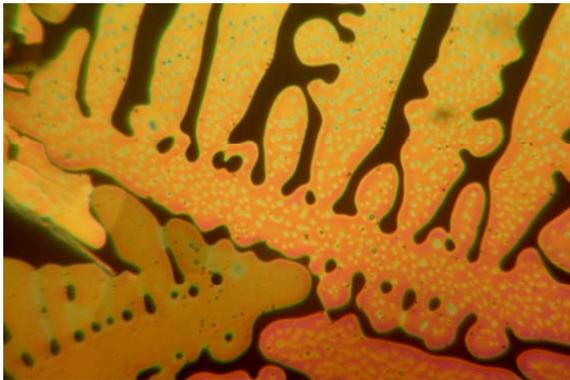


Figure 73 : Texture observée pour C6 au POM à 185°C

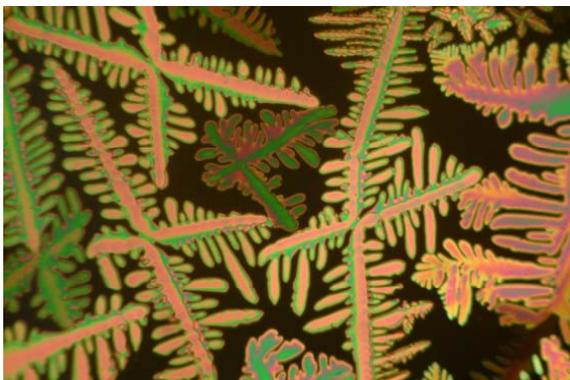


Figure 74 : Texture observée pour C7 au POM à 190°C

### III- 2.2.2.2 Diffraction des Rayons X

Les composés tétracaténaire **C6** et hexacaténaire **C7** présentent tous deux une phase thermodynamiquement stable, caractérisée par un halo diffus situé à 4,5 Å décrivant l'état liquide des chaînes alkyles. Aux petits angles de Bragg, plusieurs réflexions fines sont observables dans un rapport 1,  $\sqrt{2,4}$ ,  $\cong\sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  pour le composé **C6** et dans un rapport 1,  $\sqrt{2,6}$ ,  $\cong\sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  pour le composé **C7** (Figure 75). Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hkl) = (110)$ ,  $(002)$ ,  $(211)$  et  $(220)$ , et attestent de l'organisation des polycaténaires **C6** et **C7** en selon un réseau tridimensionnel tétragonal (Figure 87). Le Tableau 2 présente les caractérisations effectuées par diffraction des rayons X des composés **C6** et **C7**.

Composé	Indexation $M_{\text{tet}}$				Paramètres de la mésophase	N
	$d_{\text{mes}}$ (Å)	I	hkl	$d_{\text{calc}}$ (Å)		
<b>C6</b>	44,01	VS	110	44,00	$T = 100\text{ °C}$ $a = 62,2\text{ Å}$ $c = 56,9\text{ Å}$ $V_{\text{mol}} = 2324\text{ Å}^3$ $V_{\text{cell}} = 220494\text{ Å}^3$	94
	28,46	M	002	28,45		
	25,47	M	211	25,00		
	22,05	S	220	22,00		
	4,5	br	h	4,5		
	43,36	VS	110	43,40	$T = 150\text{ °C}$ $a = 61,3\text{ Å}$ $c = 56,2\text{ Å}$ $V_{\text{mol}} = 2405\text{ Å}^3$ $V_{\text{cell}} = 211322\text{ Å}^3$	88
	28,10	M	002	28,10		
	25,16	M	211	24,65		
	21,65	S	220	21,70		
	4,5	br	h	4,5		
	42,47	VS	110	42,50	$T = 200\text{ °C}$ $a = 60,1\text{ Å}$ $c = 54,8\text{ Å}$ $V_{\text{mol}} = 2487\text{ Å}^3$ $V_{\text{cell}} = 197758\text{ Å}^3$	80
	27,41	S	002	27,40		
	24,31	M	211	24,12		
	21,27	S	220	21,25		
	4,5	br	h	4,5		
<b>C7</b>	45,16	VS	110	45,15	$T = 100\text{ °C}$ $a = 63,9\text{ Å}$ $c = 56,0\text{ Å}$ $V_{\text{mol}} = 2382\text{ Å}^3$ $V_{\text{cell}} = 228253\text{ Å}^3$	96
	27,98	S	002	28,00		
	26,16	M	211	25,45		
	22,65	S	220	22,60	$T = 150\text{ °C}$ $a = 62,9\text{ Å}$ $c = 54,9\text{ Å}$ $V_{\text{mol}} = 3087\text{ Å}^3$ $V_{\text{cell}} = 217022\text{ Å}^3$	70
	4,5	br	h	4,5		
	44,45	VS	110	44,45		
	27,46	S	002	27,45		
	22,19	S	220	22,20		
	4,5	br	h	4,5		

Tableau 2: Caractérisation par diffraction des rayons X des composés **C6** et **C7**.  $d_{\text{mes}}$  et  $d_{\text{calc}}$  sont respectivement les distances mesurées et calculées des pics de diffraction. I est l'intensité du pic de diffraction (VS : très intense, S : intense, M : moyen, br : large). hkl correspond aux indexations de la maille tétragonale corps centré, a et c sont les paramètres de cette maille.  $V_{\text{cell}}$  correspond au volume d'une cellule,  $V_{\text{mol}}$  au volume d'une molécule et N au nombre de molécules par cellule.

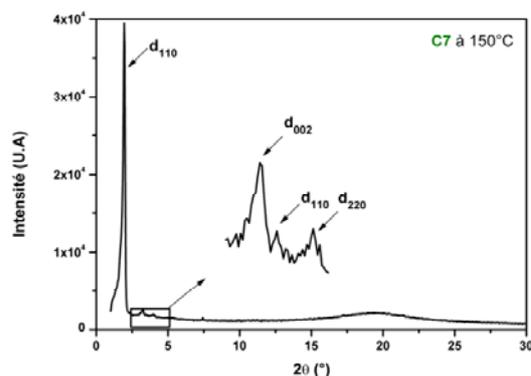


Figure 75 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C7** à 150°C

### III- 2.2.3 Augmentation de l'anisométrie en introduisant deux doubles liaisons et un noyau benzénique au motif OBV-3

Dans la suite, nous allons présenter l'étude des propriétés mésomorphes de deux polycaténaires symétriques **C15** et **C16** constitués de deux motifs tris(phénylènevinylène) liés par un phényle central (Figure 76).

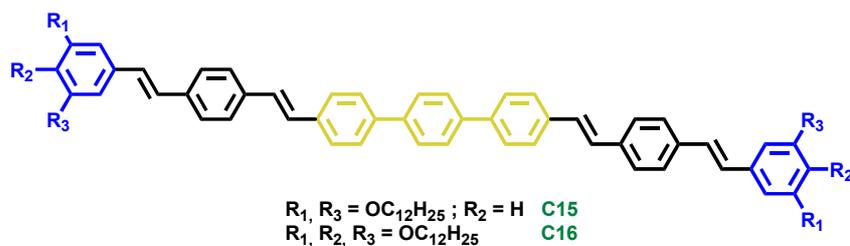


Figure 76 : Série di(tris-phénylènevinylène), structures des composés **C15** et **C16**

#### III- 2.2.3.1 Microscopie Optique

Les textures observées au microscope optique à lumière polarisée pour les échantillons **C15** et **C16** (Figure 77 et Figure 78) sont voisines de celles observées pour les composés **C10** et **C11** (Figure 63 et Figure 64) et seraient donc une fois de plus caractéristiques de mésophases tétraogonales.

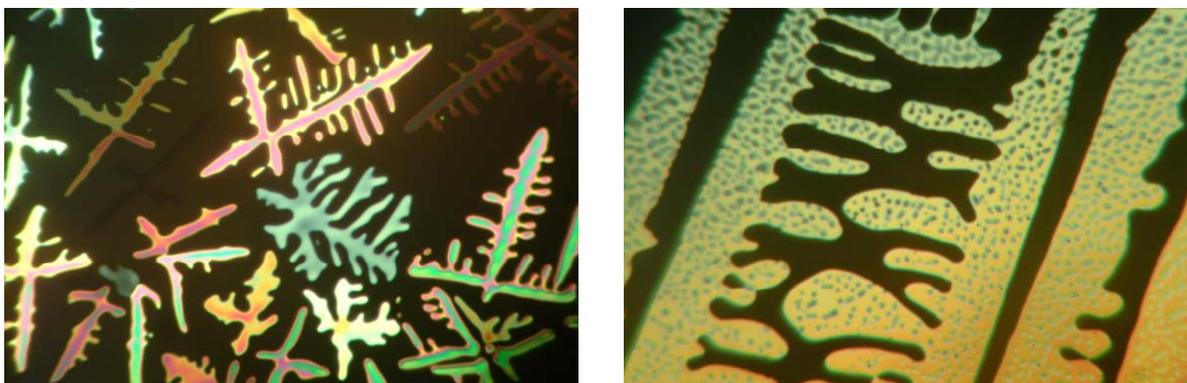


Figure 77 : Texture observée pour **C15** au POM à 165°C

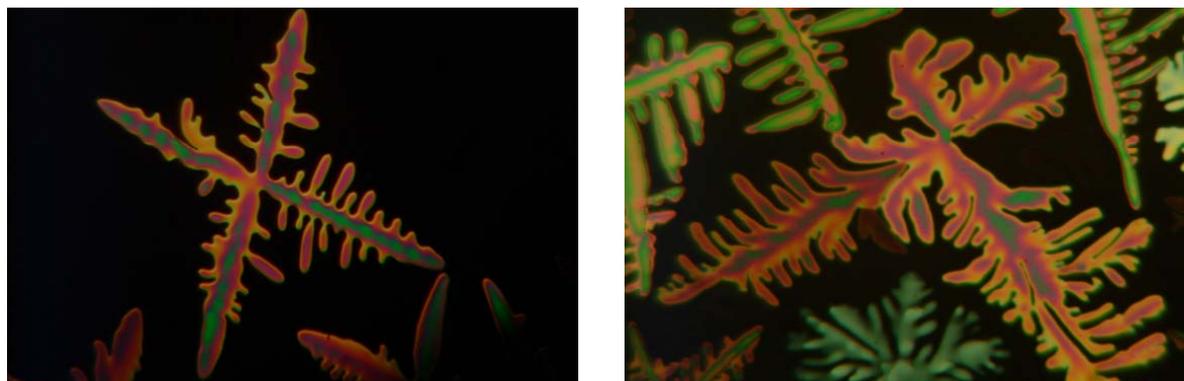


Figure 78 : Texture observée pour **C16** au POM à 195°C

### III- 2.2.3.2 Diffraction des Rayons X

Le composé hexacaténaire **C16** présente une phase tétragonale corps centré caractérisée aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ) par plusieurs réflexions fines dans un rapport 1,  $\sqrt{2}$ , 4,  $\sqrt{4}$  s'indexant respectivement comme  $(hkl) = (110), (002), (220)$  d'un réseau tridimensionnel tétragonal. Le *Tableau 3* reporte les caractérisations effectuées par diffraction des rayons X du composé **C16**.

Composé	Indexation				Paramètres de la mésophase	N
	$d_{mes}$ (Å)	I	hk	$d_{calc}$ (Å)		
<b>C16</b>	49,23	VS	110	49,25	T = 100 °C a = 69,6 Å c = 63,9 Å $V_{mol} = 3118 \text{ \AA}^3$ $V_{cell} = 309735 \text{ \AA}^3$	100
	31,95	S	002	31,95		
	24,53	S	220	24,60		
	4,5	br	h	4,5		
	48,41	VS	110	48,40	T = 150 °C a = 68,5 Å c = 61,7 Å $V_{mol} = 3228 \text{ \AA}^3$ $V_{cell} = 289098 \text{ \AA}^3$	90
	30,84	S	002	30,85		
	24,30	S	220	24,20		
	4,5	br	h	4,5		
	47,66	VS	110	47,70	T = 175 °C a = 67,4 Å c = 60,1 Å $V_{mol} = 3283 \text{ \AA}^3$ $V_{cell} = 273213 \text{ \AA}^3$	84
	30,07	S	002	30,10		
	23,74	S	220	23,85		
	4,5	br	h	4,5		

*Tableau 3: Caractérisation par diffraction des rayons X du composé **C16**.  $d_{mes}$  et  $d_{calc}$  sont respectivement les distances mesurées et calculées des pics de diffraction. I est l'intensité du pic de diffraction (VS : très intense, S : intense, br : large).  $hkl$  correspond aux indexations de la maille **tétragonale corps centré**, a et c sont les paramètres de cette maille.  $V_{cell}$  correspond au volume d'une cellule,  $V_{mol}$  au volume d'une molécule et N au nombre de molécules par cellule.*

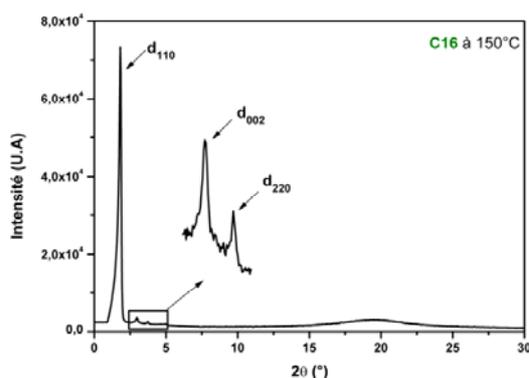


Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **C16** à 150°C

### III- 2.2.4 Discussion

Nous avons donc identifié trois types de mésophases, à savoir une phase colonnaire hexagonale pour le composé **C11**, une phase colonnaire rectangulaire pour le composé **C9** et enfin une phase tétragonale corps centré pour les composés **C6**, **C7**, **C10**, **C11**, **C15** et **C16**. Dans ce qui suit, nous allons essayer de comprendre la façon dont s'auto-organisent les molécules dans ces mésophases en présentant des modèles illustrant l'organisation supramoléculaire.

#### III- 2.2.4.1 Généralités

Avant d'en arriver aux modèles d'auto-organisation, rappelons brièvement quelques notions relatives aux paramètres volumiques qui seront indispensables pour la justification des dits modèles.

Considérons le volume moléculaire  $V_{mol}$  – une grandeur dépendant de la température et définie par l'équation :

$$V_{mol} = \frac{M}{N_A \rho} \quad \text{Équation 4}$$

où  $N_A$  – nombre d'Avogadro,  $M$  – masse molaire et  $\rho$  – densité prise égale à 1 ( $T = 25^\circ\text{C}$ ).

Pour trouver le volume moléculaire à une température quelconque  $T$ , ( $V_{mol}^T$ ), il est indispensable d'introduire un facteur de correction prenant en compte la dilatation volumique des chaînes aliphatiques en fonction de la température :

$$V_{mol}^T = V_{mol}^{T_0} \left( \frac{V_{CH_2}^T}{V_{CH_2}^{T_0}} \right) \quad \text{Équation 5}$$

où  $V_{CH_2}^{T_0}$  – volume d'un groupe méthylène à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $V_{mol}^T$  – volume moléculaire à la température d'étude,  $V_{mol}^{T_0}$  – volume moléculaire à  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ .

La variation du volume moléculaire des chaînes aliphatiques en fonction de la température a été étudiée par dilatométrie et la variation linéaire du volume d'un groupe méthylène a pu en être déduite (Équation 6).<sup>[40]</sup>

$$V_{CH_2}^T = 26,56\text{\AA}^3 + T \times 0,0202\text{\AA}^3 \quad \text{Équation 6}$$

### III- 2.2.4.2 La phase colonnaire hexagonale (composé C11)

A partir de la première réflexion de Bragg  $\langle d_{10} \rangle$  définissant la plus grande distance entre plans réticulaires voisins, il est possible de calculer un certain nombre de paramètres permettant de proposer un modèle d'organisation des molécules au sein de la colonne. Rappelons que  $\langle d_{10} \rangle$  se calcule à partir de toutes les réflexions détectées sur le cliché de diffraction des rayons X suivant l'Équation 7 :

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{\sum_{hk} d_{hk} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}}{N_{hk}} \quad \text{Équation 7}$$

où  $N_{hk}$  est le nombre de réflexions  $hk$ .

Par exemple, le diagramme de diffraction des rayons X de l'hexcaténaire C11 présente trois réflexions fines qui permettent le calcul de  $\langle d_{10} \rangle$  :

$$\langle d_{10} \rangle = \frac{d_{10} + \sqrt{3}d_{11} + \sqrt{4}d_{20}}{3} \quad \text{Équation 8}$$

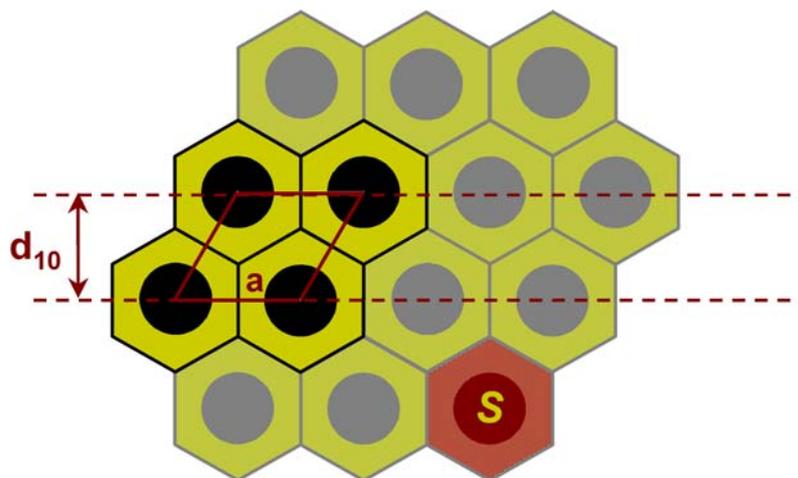


Figure 80 : Représentation schématique de la maille hexagonale et des paramètres considérés

Le premier et le plus important des paramètres est celui de la maille hexagonale ou distance intercolonnaire :  $a$  (Figure 80). Cette distance est, en général, proche des dimensions moléculaires et est obtenue par la relation :

[40] A. K. Doolittle, *Appl. Phys.* 22, 1471 (1951).

$$a = \frac{2\langle d_{10} \rangle}{\sqrt{3}} \quad \text{Équation 9}$$

Le deuxième paramètre est la surface de la maille hexagonale,  $S$ , déduite de l'équation :

$$S = a \times \langle d_{10} \rangle \quad \text{Équation 10}$$

Il est ensuite facile de déterminer le volume d'une cellule hexagonale,  $V_{cell}$ , en effectuant le produit de la surface  $S$  par  $h$  – hauteur de la cellule ou plateau dans le cas des systèmes discotiques, qui est une distance moyenne entre les mésogènes, elle est choisie arbitrairement égale à 4,5 Å :

$$V_{cell} = S \times h \quad \text{Équation 11}$$

De ces paramètres nous en déduisons le nombre moyen de molécules,  $N$ , contenues dans une cellule de hauteur  $h$ .

$$N = \frac{V_{cell}}{V_{mol}^T} \quad \text{Équation 12}$$

Le cliché de diffraction du composé **C11** obtenu au refroidissement montre la présence d'une phase hexagonale monotrope caractérisée aux petits angles par une réflexion fondamentale très intense suivie de deux ordres supérieurs beaucoup plus faibles. L'aspect général du cliché de cette phase  $Col_h$  présente les mêmes caractéristiques que les phases  $Col_h$  observées pour des polycaténaires classiques avec, à 150°C, des paramètres de maille  $a = 48,7$  Å,  $S = 2056$  Å<sup>2</sup> et  $N \cong 3$  molécules par plateau d'épaisseur 4,5 Å (*Figure 81*).

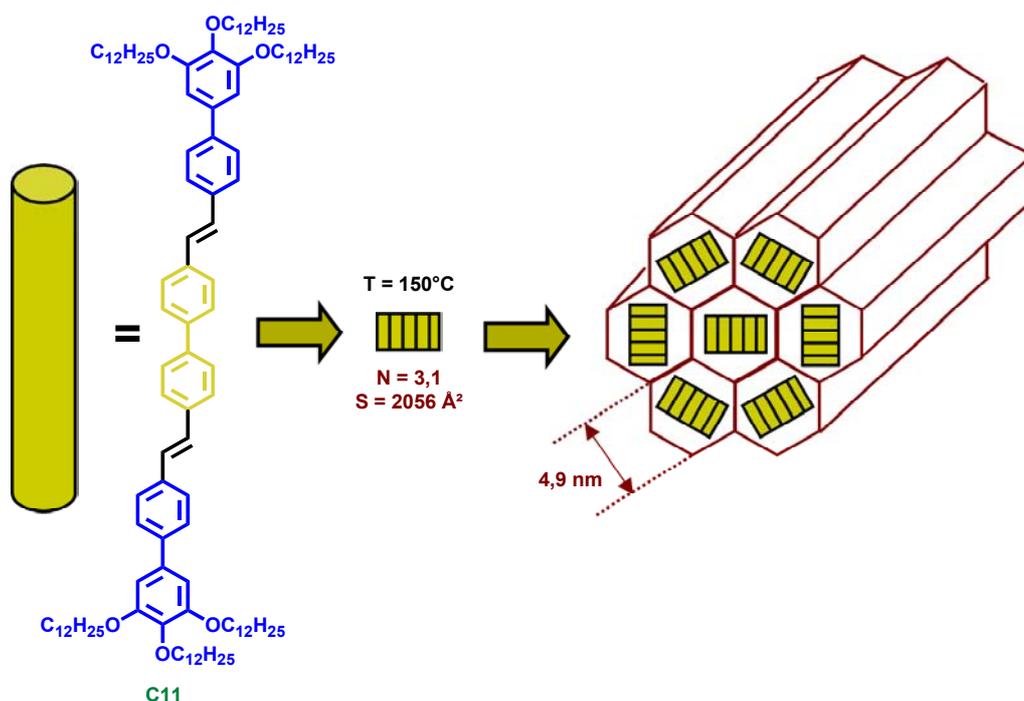


Figure 81 : Représentation schématique de la maille hexagonale et des paramètres considérés pour le composé **C11** à 150°C

### III- 2.2.4.3 La phase colonnaire rectangulaire (composé C9)

Lorsque les colonnes ne sont plus cylindriques mais possèdent une section elliptique, la symétrie hexagonale est perdue au profit de la symétrie rectangulaire. Du fait de la forme non-cylindrique des colonnes, il existe au moins deux façons pour ces dernières de s'organiser dans une maille bidimensionnelle. Dans un premier cas, le grand axe de la section elliptique de chaque colonne est orientée dans la même direction – nous avons donc la symétrie  $c2mm$ <sup>†</sup>. Dans le second cas, l'orientation de cet axe est régulièrement alternée et nous observons une phase de symétrie  $p2gg$  (Figure 82).

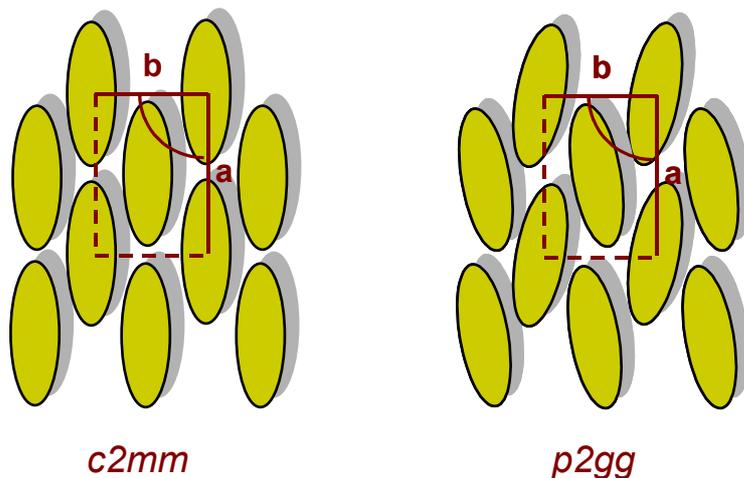


Figure 82 : Représentation schématique de deux arrangements possibles des colonnes dans un réseau rectangulaire.

Du point de vue de la diffraction des rayons X, cette phase quelque soit la symétrie de l'arrangement est reconnaissable au doublet de réflexions fondamentales aux petits angles, correspondant aux réflexions (11) et (20).

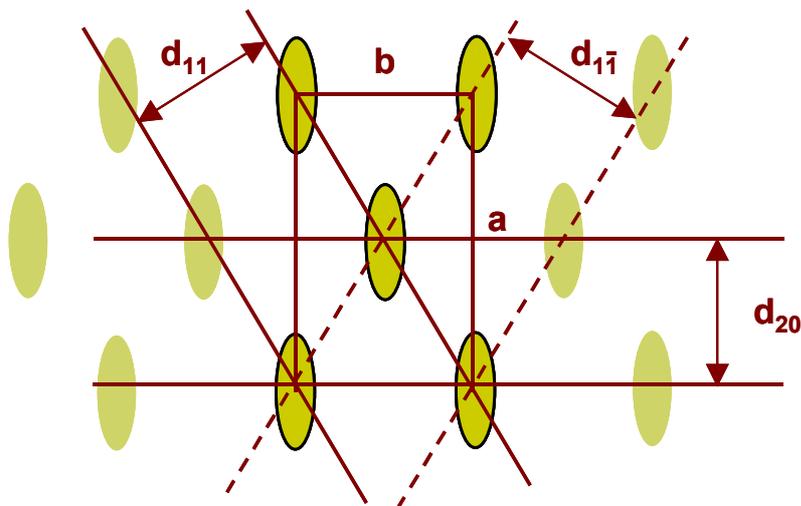


Figure 83 : Schéma du réseau rectangulaire

<sup>†</sup> Symboles d'Hermann-Mauguin

Ces deux distances  $d_{11}$  et  $d_{20}$  permettent de calculer les paramètres  $a$  et  $b$  de la maille rectangulaire :

$$a = 2 \times d_{20} \text{ et } b = \sqrt{2 / \left( \frac{1}{d_{11}^2} + \frac{1}{d_{11}^2} - \frac{1}{2d_{20}^2} \right)} \quad \text{Équation 13}$$

En ayant ces paramètres nous trouvons facilement la surface de la maille rectangulaire  $S_{\text{maille}}$  par l'Équation 14 :

$$S_{\text{maille}} = a \times b \quad \text{Équation 14}$$

Par contre, pour définir la section d'une colonne, il faut diviser la surface de la maille par deux car il y a deux colonnes dans une maille ( $S_{\text{col}} = 1699 \text{ \AA}^2$  pour **C9** à 200°C).

$$S_{\text{col}} = \frac{a \times b}{2} \quad \text{Équation 15}$$

Considérant une périodicité entre plateaux au sein d'une colonne de 4,5 Å, nous pouvons déterminer le nombre théorique de mésogènes par plateau à l'aide de l'Équation 16 ( $h = 4,5$ ).

$$N = \frac{h \times S}{V_{\text{mol}}} \quad \text{Équation 16}$$

Nous obtenons 3,2 molécules par plateau pour le composé **C9**. Considérant donc trois molécules par plateau de colonne, nous en déduisons une périodicité plus faible de 4,2 Å à partir de l'Équation 17 ( $N = 3$ ) :

$$h = \frac{N \times V_{\text{mol}}}{S} \quad \text{Équation 17}$$

Les clichés de diffraction RX du composé **C9** ont montré une série de réflexions fines, qui ont pu être indexées selon les réflexions (20), (11), (31), (02), (40) et (22) d'un réseau rectangulaire (Figure 68) de paramètres  $a = 81,1 \text{ \AA}$  et  $b = 41,9 \text{ \AA}$  avec la relation  $a > b\sqrt{3}$ . La symétrie du réseau la plus probable est la symétrie  $c2mm$  (condition du groupe  $h + k = 2n$ ) (Figure 82 et Figure 84).

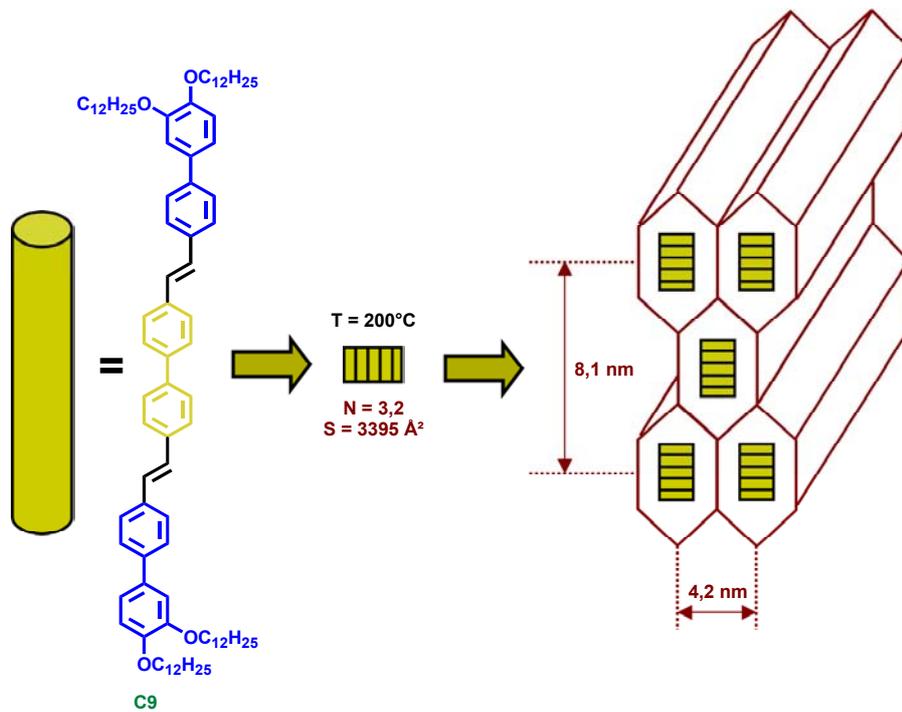


Figure 84 : Représentation schématique de la maille rectangulaire et des paramètres considérés pour le composé C9 à 200°C

#### III- 2.2.4.4 Les phases tétraogales corps centrés (composés C6, C7, C10, C11, C15 et C16)

Lorsqu'il y a un déséquilibre entre partie rigide et continuum aliphatique au sein des colonnes d'un réseau hexagonal, un pincement des colonnes peut être observé. Ce pincement abouti à la formation de morceaux de colonnes représentatifs d'une micelle aboutissant à la perte de la symétrie hexagonale au profit soit d'une symétrie d'ordre quatre d'un réseau cubique centré lorsque les micelles sont sphériques, soit d'une symétrie d'ordre deux d'un réseau tétraogal centré lorsque les micelles sont non-sphériques (Figure 85).

La déformation des micelles inscrites dans un réseau cubique  $\overline{Im\bar{3}m}$  peut conduire également à la phase  $I4/mmm$  (Figure 86) (et réciproquement) :

- soit par une déformation sphérique-oblate qui se traduit par une compression de la maille cubique selon l'axe  $z$ , ( $a > c$ ) ( $V_{micelle} = cst \Rightarrow a_{tet} > a_{cub} > c_{tet}$ ),
- soit également par une déformation sphérique-prolate qui conduit à une dilatation selon l'axe  $z$  de la maille ( $a < c$ ) ( $V_{micelle} = cst \Rightarrow a_{tet} < a_{cub} < c_{tet}$ ).

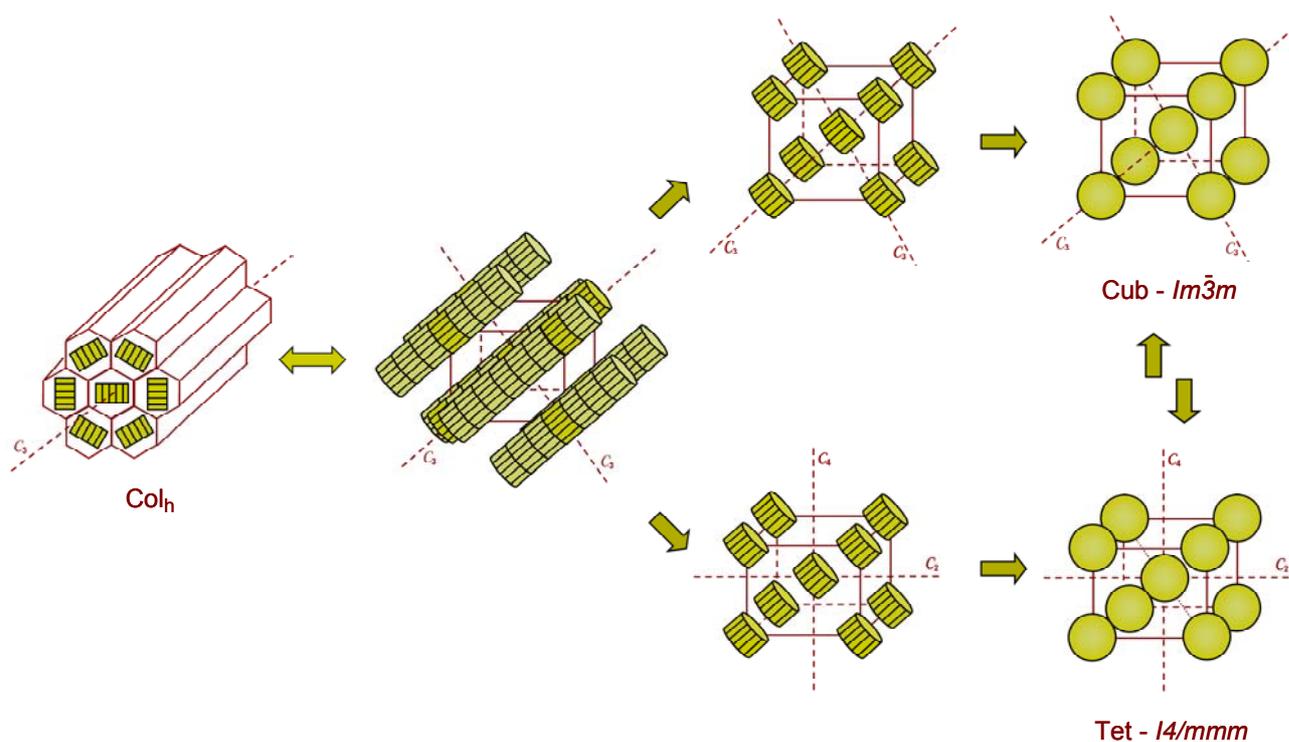


Figure 85 : Représentation schématique des transitions Col<sub>h</sub>-Cub, Col<sub>h</sub>-Tet et Cub-Tet.

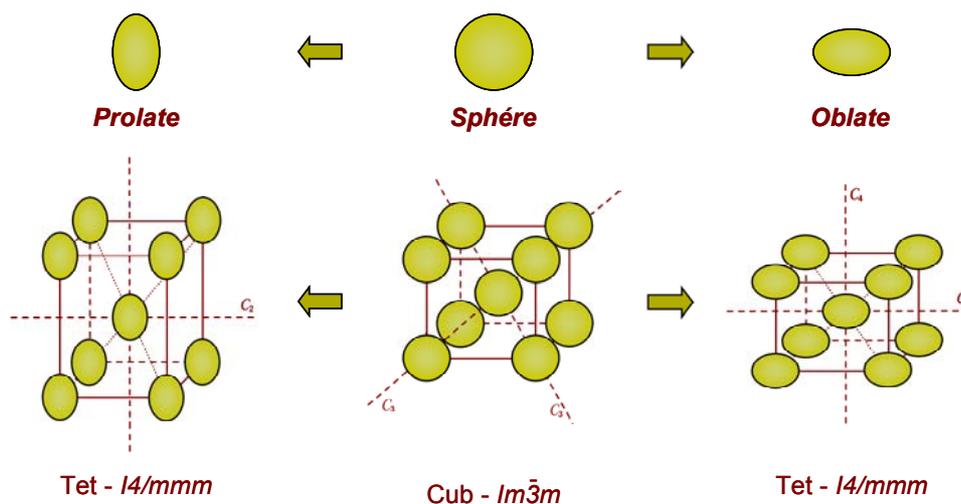


Figure 86 : Représentation schématique des déformations des micelles

Récemment M. Lee et coll. <sup>[41],[42],[43]</sup> ont mentionné ce type de phase dans le cadre d'une étude de mésogènes thermotropes de type « rod-coil » †. Ces auteurs suggèrent que ce comportement de phase unique résulte d'un empilement supramoléculaire anisotrope des mésogènes en micelles de conformation oblate (aplaties aux pôles Figure 4c). Ces morceaux de cylindre s'organisent à leur tour spontanément en une phase tridimensionnelle tétragonale uniaxiale aux textures optiques biréfringentes (à l'inverse de la phase  $Im\bar{3}m$  optiquement isotrope) (Figure 87). A ce jour aucune

[41] M. Lee, D.-W. Lee, B.-K. Cho, J.-Y. Yoon, W.-C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 13258 (1998).

[42] M. Lee, B. -K. Cho, Y. -G. Jang, W. -C. Zin, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7449 (2000).

[43] M. Lee, B. -K. Cho, W. -C. Zin, *Chem. Rev.*, 101, 3869 (2001).

† littéralement « bâtonnet – pelote ».

phase  $M_{tet}$  n'a été rapportée dans le cas de mésogènes polycaténaires et aucune autre publication n'y fait référence.

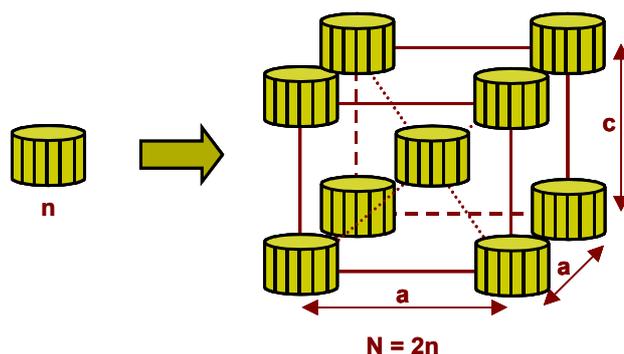


Figure 87 : Représentation schématique de l'arrangement des micelles dans la phase tétragonale corps centré

Du point de vue de la diffraction des rayons X, cette phase est difficilement reconnaissable. En effet dans le cas de nos composés polycaténaires, le nombre de réflexions est restreint à quatre dont trois sont proches des valeurs d'indexation d'une phase colonnaire hexagonale ( $1, \sqrt{3}, \sqrt{4}$ ) (Figure 70). C'est ici que l'analyse couplée POM - diffraction des rayons X prend toute sa valeur (Figure 64, Figure 70 et Figure 88) pour suggérer une indexation en mésophase  $M_{tet}$ .

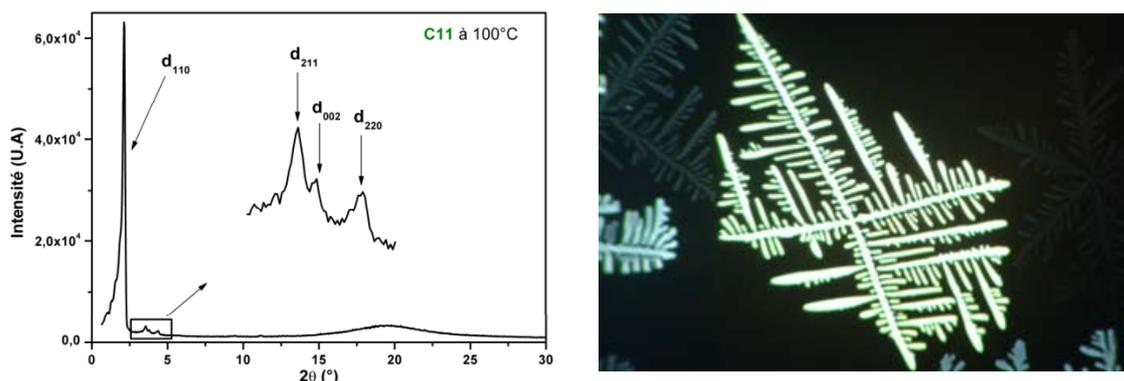


Figure 88 : Diagramme de diffraction des rayons X et texture observée au POM pour C11

A l'aide des deux distances  $d_{110}$  et  $d_{002}$ , nous pouvons calculer les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille tétragonale (Figure 89 et Figure 90).

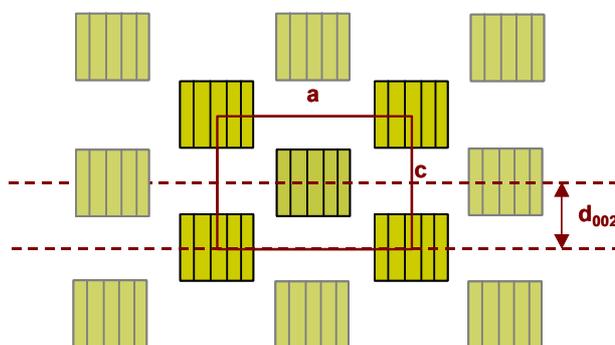


Figure 89 : Schéma du réseau tétragonal centré vue de côté selon le plan  $a \perp c$

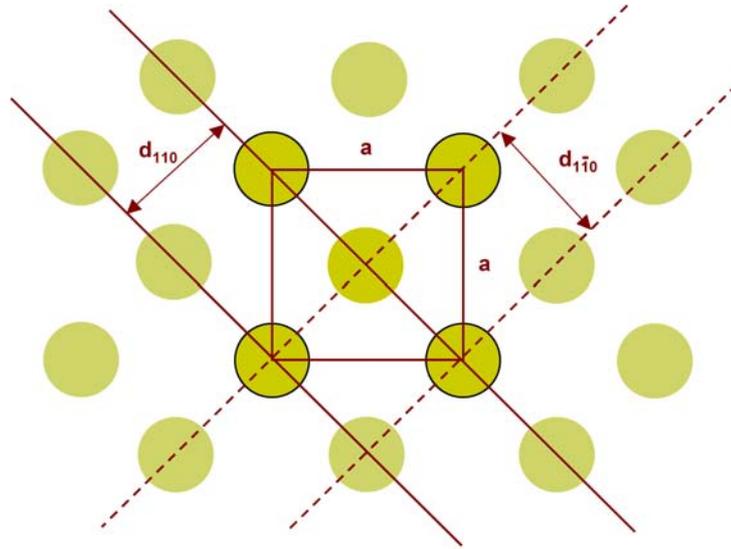


Figure 90 : Schéma du réseau tétragonal centré vue du dessus selon le plan  $a \perp a$

Le paramètre  $a$  de la maille tétragonale corps centré est défini à partir de l'Équation 18 :

$$a = \frac{2 \times d_{110}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2} \times d_{110} \quad \text{Équation 18}$$

De l'Équation 19, nous retrouvons l'Équation 18

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad \text{Équation 19}$$

$$\Rightarrow d_{110} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{c}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{2}{a^2}\right)}} = \frac{\sqrt{2}}{2} a$$

mais nous pouvons également relier les paramètres  $a$  et  $c$  grâce à l'Équation 20 et à l'Équation 21.

$$\Rightarrow d_{002} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{0}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{a}\right)^2 + \left(\frac{2}{c}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{4}{c^2}\right)}} = \frac{c}{2} \quad \text{Équation 20}$$

$$\Rightarrow \frac{d_{002}}{d_{110}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{1}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{c}\right)^2}}{\sqrt{\left(\frac{0}{a}\right)^2 + \left(\frac{0}{a}\right)^2 + \left(\frac{2}{c}\right)^2}} = \frac{\sqrt{\left(\frac{2}{a^2}\right)}}{\sqrt{\left(\frac{4}{c^2}\right)}} = \frac{c}{a\sqrt{2}} \quad \text{Équation 21}$$

$$\Rightarrow c = a\sqrt{2} \times \frac{d_{002}}{d_{110}}$$

A l'aide des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (pour **C11** à 100°C,  $a = 5,9 \text{ nm}$  et  $c = 5,4 \text{ nm}$ ),

nous pouvons facilement déterminer le volume de la maille tétragonale  $V_{maille}$  à l'aide de l'Équation 22 (pour **C11** à 100°C,  $V_{maille} = 190 \text{ nm}^3$ ).

$$V_{maille} = a^2 \times c \quad \text{Équation 22}$$

De  $V_{maille}$  est directement déduit le nombre de mésogènes par maille  $N$  à l'aide de l'Équation 23 (pour **C11** à 100°C,  $N = 66$ ).

$$N = \frac{V_{maille}}{V_{mol}} = \frac{a^2 c N_A \rho}{M} \quad \text{Équation 23}$$

où  $N_A$ ,  $M$  et  $\rho$  sont respectivement le nombre d'Avogadro, la masse moléculaire et la densité moléculaire des mésogènes.

La maille tétragonale englobant deux micelles (une au centre et un huitième par sommet), il est aisé de déterminer le nombre de mésogènes  $n$  par micelle. Il suffit de diviser  $N$  par deux (Équation 24) (pour **C11** à 100°C,  $n = 33$ ).

$$n = \frac{N}{2} \quad \text{Équation 24}$$

Pour le composé **C11**, nous déduisons donc des réflexions  $d_{110}$  et  $d_{002}$ , mesuré à 100°C, un empilement de trente-trois mésogènes qui forment une micelle de  $95 \text{ nm}^3$  de volume. Ces micelles s'organisent à leur tour en un réseau tétragonale corps centré de paramètres  $a = 5,9 \text{ nm}$  et  $c = 5,4 \text{ nm}$  (Figure 91).

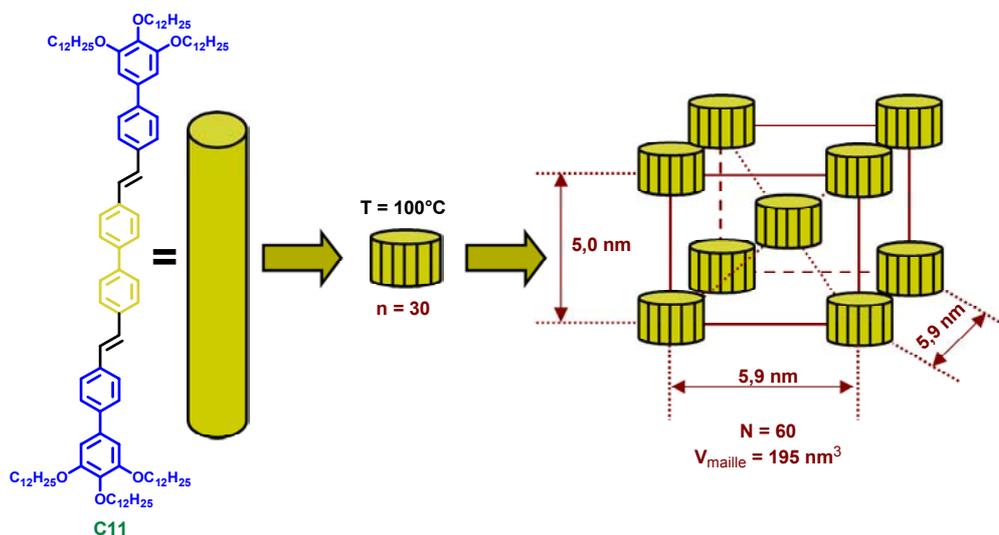


Figure 91 : Paramètres de maille de la phase tétragonale corps centré du composé **C11** à 100°C

Pour les composés **C6**, **C7** et **C16**, une étude complémentaire en fonction de la température a été réalisée. Des diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés respectivement à 100-150-200,

à 100-150 et à 100-150-175°C, pour respectivement **C6**, **C7** et **C16**, nous déduisons les paramètres de maille tétragonale  $a$  et  $c$ . Ces derniers diminuent lorsque la température augmente et de ce fait le nombre de molécules par micelle diminue de pair (*Figure 92* et *Figure 93*).

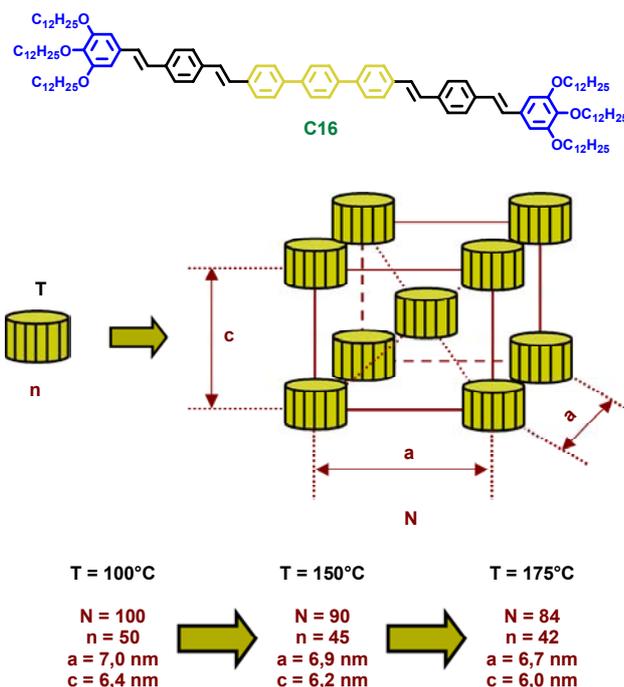


Figure 92 Paramètres de maille de la phase tétragonale corps centré montré par **C16** en fonction de la température

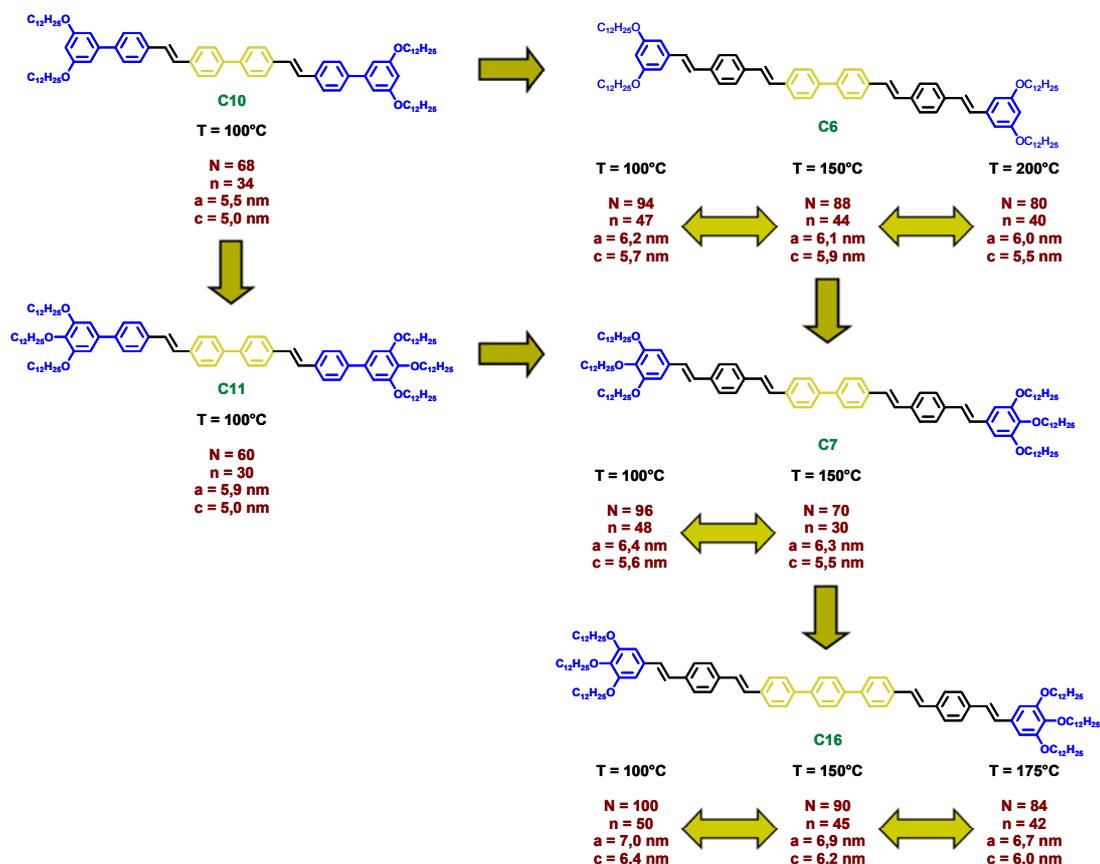


Figure 93 Paramètres de maille des phases tétragonales corps centrés en fonction de la température et de la structure des mésogènes

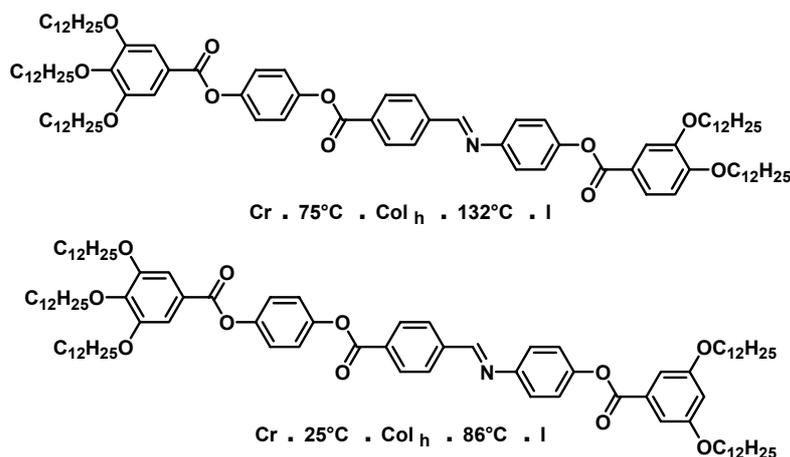
Nous pouvons également observer en comparant les résultats obtenus pour les composés **C6-C7** et les composés **C10-C11**, que l'augmentation du nombre de chaînes provoque une diminution du nombre de molécules par micelle ( $V_{mol}$  augmente) et une dilatation de la maille tétragonale à température constante.

### III- 2.2.5 Conclusion

L'augmentation de l'anisométrie du système conjugué conduit donc à l'obtention d'un polymorphisme stable mais atypique. En effet une phase tétragonale corps centré  $I4/mmm$  est observée pour la première fois dans le cas de l'étude de mésogènes polycaténaires. Une question se pose alors ; cette phase est-elle réellement atypique des composés polycaténaires, ou est-ce la première fois qu'elle a pu être identifiée ? Nous rappelons juste que dans le cas de composé diffractant mal, elle pourrait être confondue avec une phase colonnaire hexagonale. Un autre challenge serait d'accroître la richesse mésomorphe et de diminuer les températures de transition cristal/mésophase.

### III- 2.3 Etude d'une série à motif OligoBiphénylèneVinylène OBV-2

L'une des possibilités pour diminuer les températures de transition cristal-mésophase et mésophase-isotrope est de rendre les polycaténaires dissymétriques. La *Figure 94* montre deux exemples de composé pentacaténaires possédant une phase colonnaire hexagonale. Lorsque la substitution  $(mpm)(mp)$  devient  $(mpm)(mm)$ , une diminution de la température de transition cristal-mésophase est observée et la phase  $Col_h$  est présente à température ambiante.



*Figure 94 : Deux exemples de composés pentacaténaires et leur polymorphisme*

La « dissymétrisation » des polycaténaires peut également moduler et orienter le polymorphisme. Par exemple, la *Figure 95* montre un composé tétracaténaire possédant une phase cubique qui n'est peu ou jamais présente dans le cas de composé symétrique.

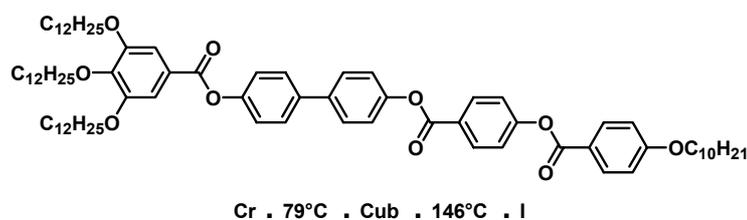


Figure 95 : Exemple d'un composé tétracaténaire dissymétrique

Nous nous sommes proposés d'étudier le polymorphisme d'une deuxième série de polycaténaires à cœurs symétriques, constitués de deux motifs biphénylènevinylènes appelés **OBV-2**, et d'étudier de façon systématique l'influence du nombre et de la position des chaînes lipophiles hydrocarbonées greffées de chaque côté du système conjugué.

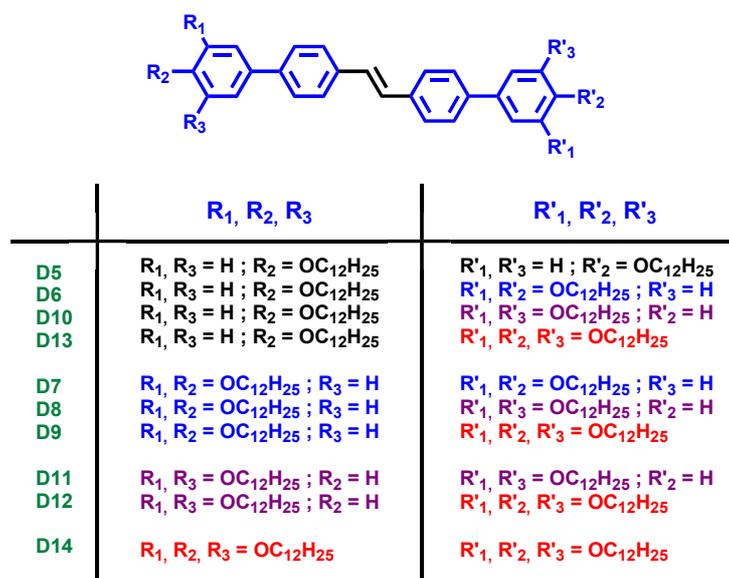


Figure 96 : série OligoBiphénylèneVinylène OBV-2

### III- 2.3.1 Microscopie Optique

La première observation faite au microscope optique à lumière polarisée est que seuls les composés **D5**, **D6**, **D10** et **D13** semblent posséder des propriétés mésomorphes. L'observation des échantillons **D5** et **D6** au POM révèle à des températures élevées l'existence de domaines biréfringents caractérisés par des textures à coniques focales (Figure 98) compatibles avec une organisation lamellaire de la phase. L'observation des textures obtenues pour les échantillons **D10** et **D13** révèle à des températures élevées l'existence de domaines biréfringents et fluides. La croissance des textures optiques enregistrées pour les composés **D10** et **D13** conduit à de grands monodomaines caractéristiques de phases bidimensionnelles organisées de type colonnaire (Figure 99 et Figure 101) avec une apparition, pour le composé **D10**, de larges domaines optiquement isotropes lors du refroidissement caractéristiques d'une phase de symétrie élevée compatible avec une organisation cubique de la phase (Figure 100).

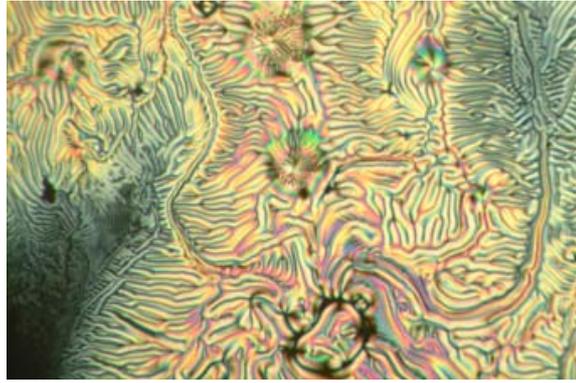
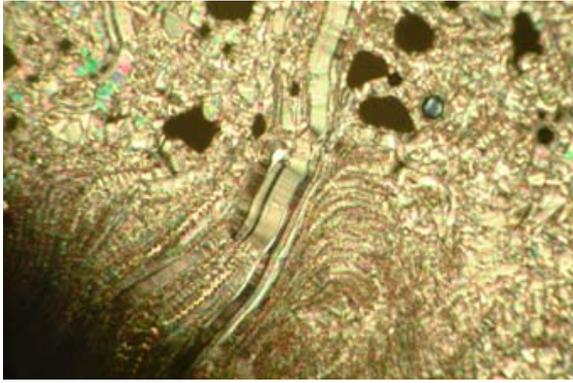


Figure 97 : Textures observées pour **D5** au POM à 295°C

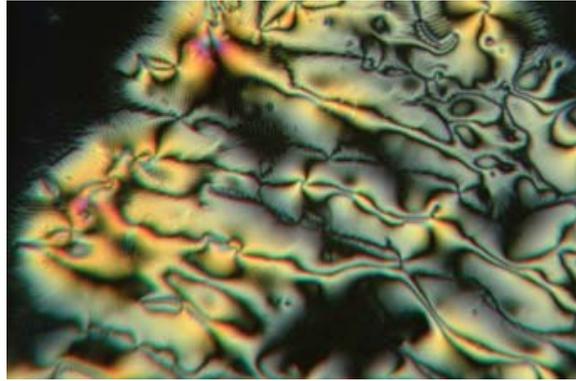
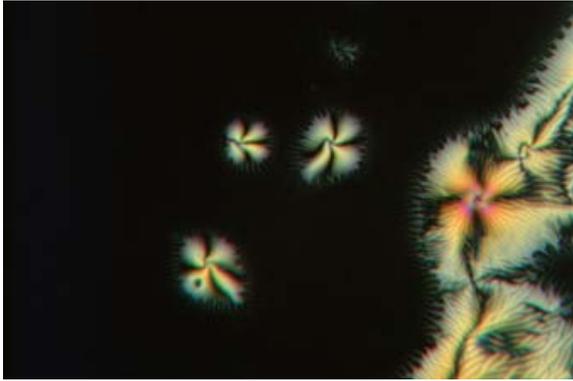


Figure 98 : Textures observées pour **D6** au POM à 195°C

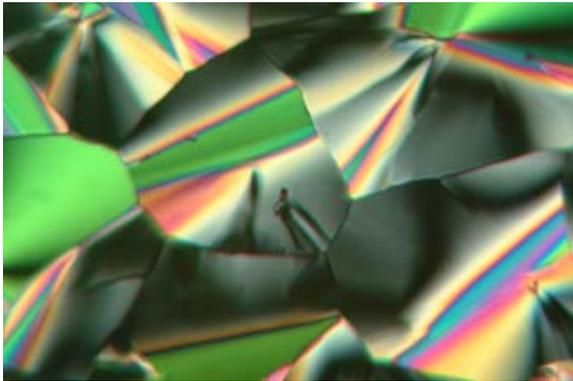


Figure 99 : Texture observée pour **D10** au POM à 117°C

Figure 100 : Texture observée pour **D10** au POM à 110°C

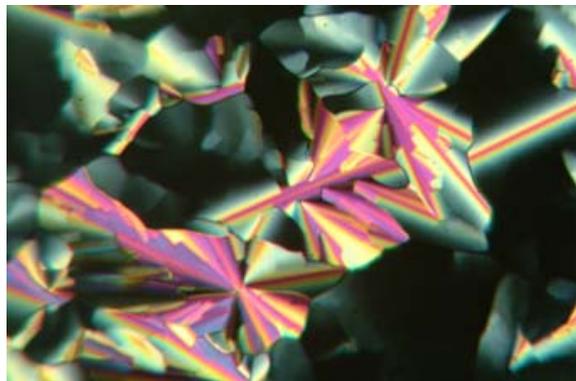
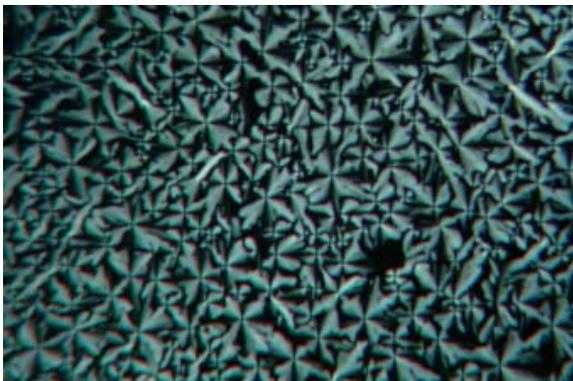


Figure 101 : Textures observées pour **D13** au POM à 95°C

### III- 2.3.2 Enthalpimétrie Différentielle

Les résultats des mesures effectuées en DSC confirment bien les observations faites au POM. Seuls les composés dissymétriques **D5**, **D6**, **D10** et **D13** présentent des transitions de type cristal-cristal liquide.

Le thermogramme obtenu pour le composé **D5** (deux chaînes  $(m)(m)$ ) montre cinq transitions réversibles : trois transitions cristal-cristal, une transition cristal-cristal « mou » ou cristal-mésophase ordonnée et enfin une transition vers 280°C de cette phase ordonnée en phase cristal liquide (*Figure 102*). La transition mésophase-liquide isotrope n'est pas observée car cette dernière se situe au delà de 300°C, limite imposée par l'appareillage.

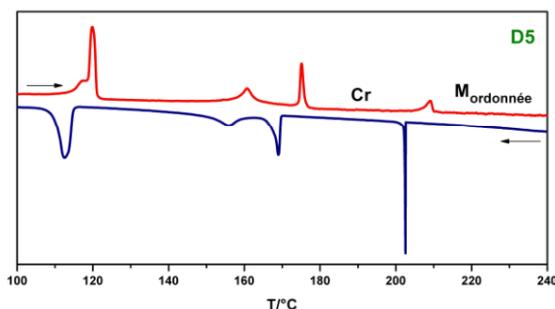


Figure 102 : Thermogramme de **D5** entre 100 et 240°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

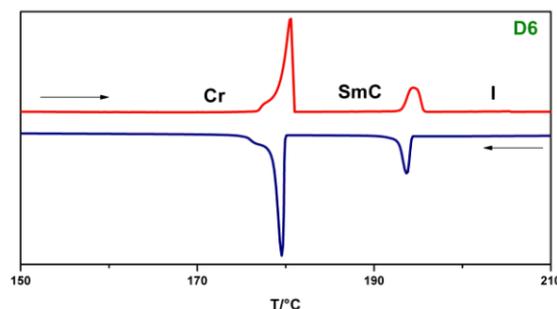


Figure 103 : Thermogramme de **D6** entre 150 et 210°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

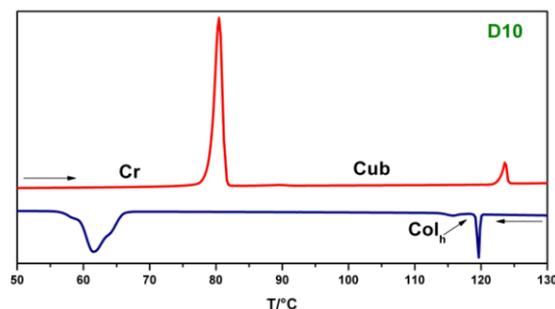


Figure 104 : Thermogramme de **D10** entre 50 et 130°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

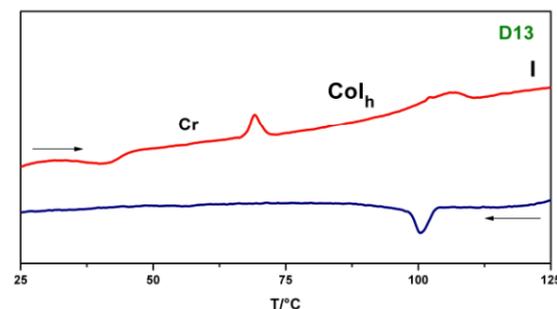


Figure 105 : Thermogramme de **D13** entre 25 et 125°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

Les thermogrammes obtenus pour les composé **D6** (trois chaînes  $(mm)(p)$ ), **D10** (trois chaînes  $(mp)(p)$ ) et **D13** (quatre chaînes  $(mpm)(p)$ ) montrent deux transitions réversibles : la fusion du solide en mésophase et la transformation de cette mésophase en liquide isotrope (*Figure 103* et *Figure 105*), avec l'adjonction d'une mésophase monotrope à la descente pour **D10** (*Figure 104*). Les températures et les enthalpies de transition des composés **D5**, **D6**, **D10** et **D13** sont répertoriées dans le *Tableau 4*.

Produit	Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases
<b>D5</b>	Cr 209 (3,4) M <sub>o</sub> 283 SmC >300
<b>D6</b>	Cr 179 (25,0) SmC 194 (7,3) I

Produit	Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases
<b>D10</b>	Cr 89 (26,6) Cub 123 (4,1) I I.120 (3,0) Col <sub>h</sub> 118 (0,7) Cub 68 (24,3) Cr
<b>D13</b>	Cr 68 (0,7) Col <sub>h</sub> 103 (1,3) I

Tableau 4 : Comportement thermique des polycaténaires **D5**, **D6**, **D10** et **D13**

### III- 2.3.3 Diffraction des Rayons X

Les clichés de diffraction des rayons X des composés **D5** et **D6** ont montré une seule réflexion fine. En couplant les informations fournies par le POM, et les valeurs de  $d$  mesurées, nous pouvons supposer une indexation de cette réflexion en (001) d'une organisation en lamelles (Figure 106).

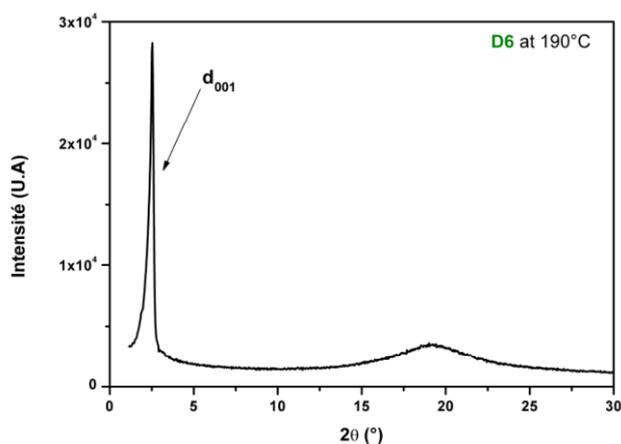


Figure 106 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D6** à 190°C

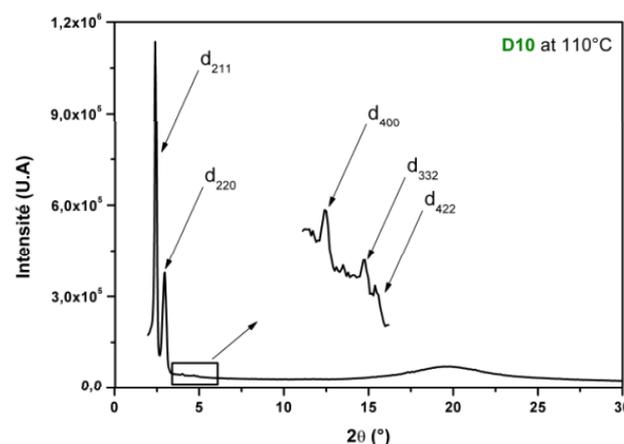


Figure 107 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D10** à 110°C

Le composé tricaténaire  $(mm)(p)$  **D10** présente deux phases. La première est caractérisée aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ) à 110°C par plusieurs réflexions fines dans un rapport  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ ,  $\sqrt{8}$ ,  $\sqrt{11}$  et  $\sqrt{12}$  (Figure 107). Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hkl) = (211)$ ,  $(220)$ ,  $(400)$ ,  $(332)$  et  $(422)$  et attestent de l'organisation du tricaténaire **D10** en micelles selon un réseau tridimensionnel cubique  $Im\bar{3}m$  (Figure 118). La deuxième mésophase identifiée pour **D10** est du même type que celle identifiée pour **D13**. Elles sont caractérisées par trois réflexions fines dans un rapport 1,  $\sqrt{3}$  et  $\sqrt{4}$ . Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hke) = (10)$ ,  $(11)$  et  $(20)$  et attestent de l'organisation des composés **D10** et **D13** en phases colonnaires hexagonales (Figure 80).

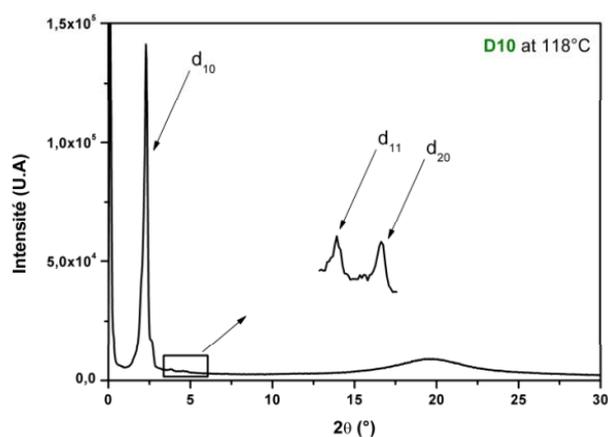


Figure 108 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D10** à 118°C

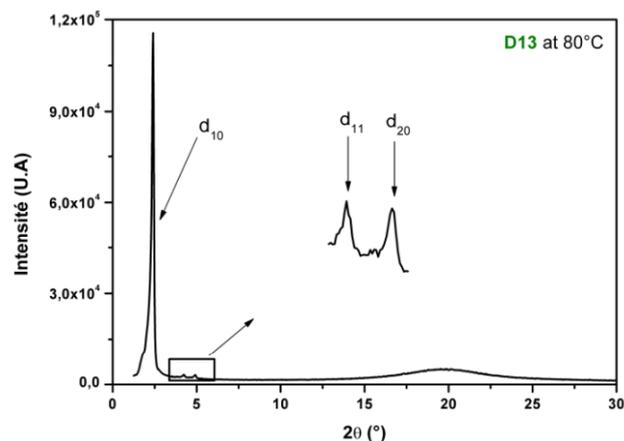


Figure 109 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D13** à 80°C

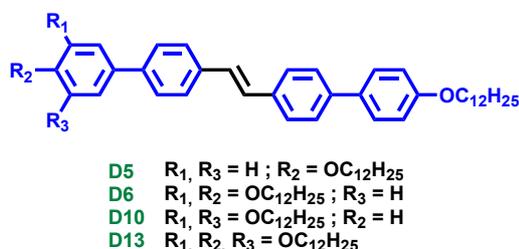
Le *Tableau 5* reporte le comportement thermique et les caractérisations effectués par diffraction des rayons X des composés **D5**, **D6**, **D10** et **D13**.

Composé	Températures de transition (°C)	Indexation				Paramètres de la mésophase	N	
		$d_{mes}$ (Å)	I	hk	hkl			$d_{calc}$ (Å)
<b>D5</b>	Cr 209 M <sub>0</sub> 283 <b>SmC</b> >300	37,30	VS		001	37,30	$T = 295$ °C $d = 37,3$ Å $A_M = 37,6$ Å <sup>2</sup> $A_m = 9,4$ Å <sup>2</sup>	
		4,5	br		h	4,5		
<b>D6</b>	Cr 179 <b>SmC</b> 194 I	34,10	VS		001	34,10	$T = 295$ °C $d = 34,1$ Å	
		4,5	br		h	4,5		
<b>D10</b>	Cr 89 <b>Cub</b> (118) <b>Col<sub>h</sub></b> 123 I	36,05	VS		211	36,05	$T = 110$ °C $a =$ Å $S =$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} =$ Å <sup>3</sup>	
		31,20	S		220	31,20		
		22,07	W		400	22,10		
		18,91	VW		332	18,80		
		18,04	W		422	18,00		
		4,5	br		h	4,5		
		35,65	VS	10		35,60		
20,60	S	11		20,55	$a = 41,1$ Å			
17,75	S	20		17,80	$S = 1463$ Å <sup>2</sup>			
4,5	br	h		4,5	$V_{cell} = 6585$ Å <sup>3</sup>			
<b>D13</b>	Cr 68 <b>Col<sub>h</sub></b> 103 I	35,50	VS	10		35,55	$T = 80$ °C	3,5
		20,50	S	11		20,50	$a = 41,0$ Å	
		17,80	S	20		17,80	$S = 1459$ Å <sup>2</sup>	
		4,5	br	h		4,5	$V_{cell} = 6567$ Å <sup>3</sup>	

*Tableau 5: Comportement thermique et caractérisation par diffraction des rayons X des composés **D5**, **D6**, **D10** et **D13**.  $d_{mes}$  et  $d_{calc}$  sont respectivement les distances mesurées et calculées des pics de diffraction. I est l'intensité du pic de diffraction (VS : très intense, S : intense, M : moyen, br : large). hk correspond aux indexations de la maille **colonnaire hexagonale**, a est le paramètre de cette maille. hkl correspond aux indexations de la maille **lamellaire** ou de la maille **cubique**, a et d sont les paramètres de ces mailles.  $V_{cell}$ , correspond au volume d'une cellule et N au nombre de molécules par cellule.*

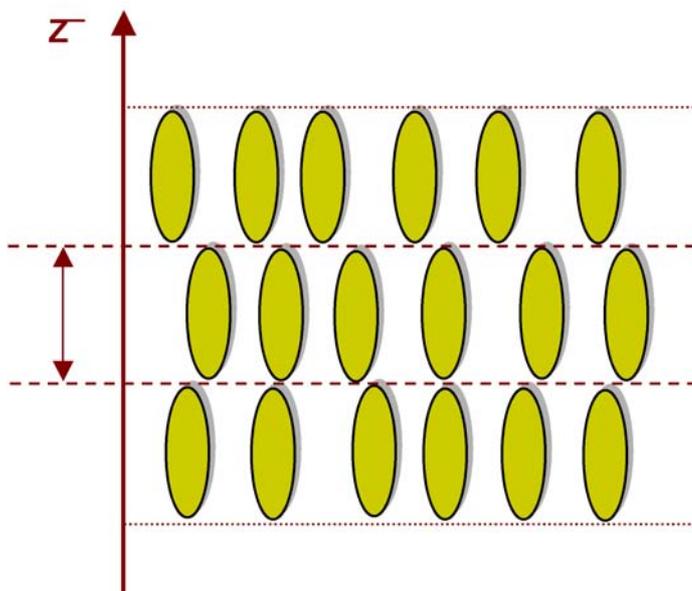
### III- 2.3.4 Discussion

Nous avons donc identifié trois types de mésophases, à savoir une phase lamellaire pour les composés **D5** et **D6**, une phase colonnaire hexagonale pour les composés **D10** et **D13** et enfin une phase cubique pour le composé **D10**. Dans ce qui suit, nous allons essayer de comprendre la façon dont s'auto-organisent les molécules dans ces mésophases en présentant des modèles illustrant l'organisation supramoléculaire.



#### III- 2.3.4.1 Phases lamellaires (composés **D5** et **D6**)

Le paramètre caractéristique des phases smectiques est la périodicité lamellaire  $d$  qui est souvent comparée à la longueur d'une molécule dans sa conformation étendue pour préciser si possible la nature exacte de la phase (*Figure 110*).



*Figure 110 : Représentation schématique de la périodicité smectique dans la phase  $SmA$*

Connaissant cette période lamellaire et le volume moléculaire (*Équation 4*), nous pouvons déduire l'aire moléculaire  $A_M$  qui représente l'aire occupée par une molécule dans le plan des couches à partir de l'*Équation 25*.

$$A_M = \frac{V_{mol}^T}{d} \quad \text{Équation 25}$$

où  $d$  est la périodicité de la couche et  $V_{mol}^T$  le volume moléculaire à une température  $T$ .

Cette grandeur nous permet d'avoir des informations supplémentaires sur l'organisation dans les couches ainsi que sur la conformation d'une molécule dans cet environnement. Par exemple, le composé **D5** présente une phase lamellaire de 283°C jusqu'à dégradation thermique de l'échantillon (> 300°C). Les mesures de diffraction ont montré que la périodicité  $d$  de la couche est de 37,3 Å, à 295°C. Nous avons donc calculé une aire moléculaire  $A_M$  de valeur égale à 37,6 Å<sup>2</sup>. Rappelons que la section efficace d'une chaîne aliphatique à l'état fondu occupe une surface de 22 – 25 Å<sup>2</sup>.

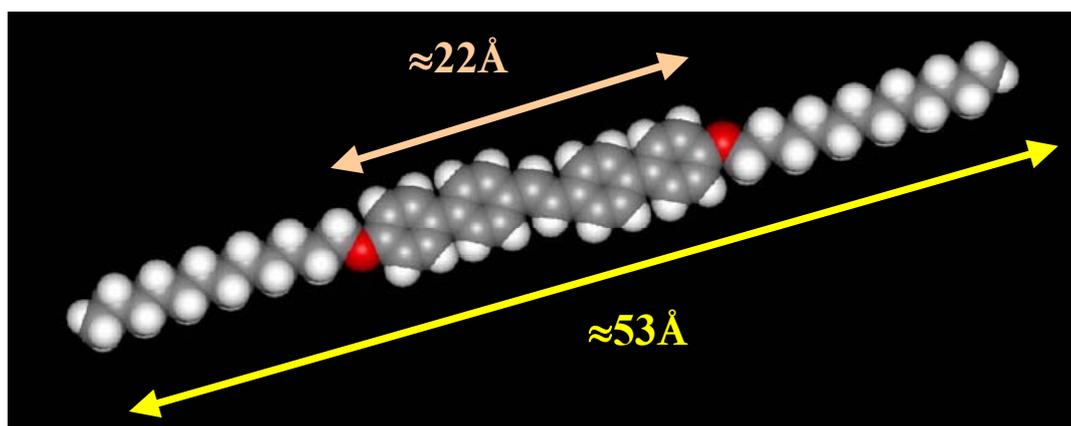


Figure 111 : Conformation d'énergie minimale pour le composé **D5**

La longueur théorique d'une molécule est d'environ 53 Å alors que la périodicité de la couche est égale à 37,3 Å. Cet écart suggère deux possibilités d'arrangement : soit les chaînes alkyles sont interdigitées, soit le cœur rigide polyaromatique est incliné par rapport à la normale aux couches.

Nous avons observé le composé **D5** entre lame et lamelle traitées à l'octyltrichlorosilane *OTS* (qui permet un alignement des couches parallèlement aux surfaces). Dans le domaine de température correspondant à l'apparition de la phase smectique, nous observons entre polariseur et analyseur croisés, une texture biréfringente, représentant un alignement non-homéotrope (incliné) des molécules, typique d'une phase smectique C (Figure 112).

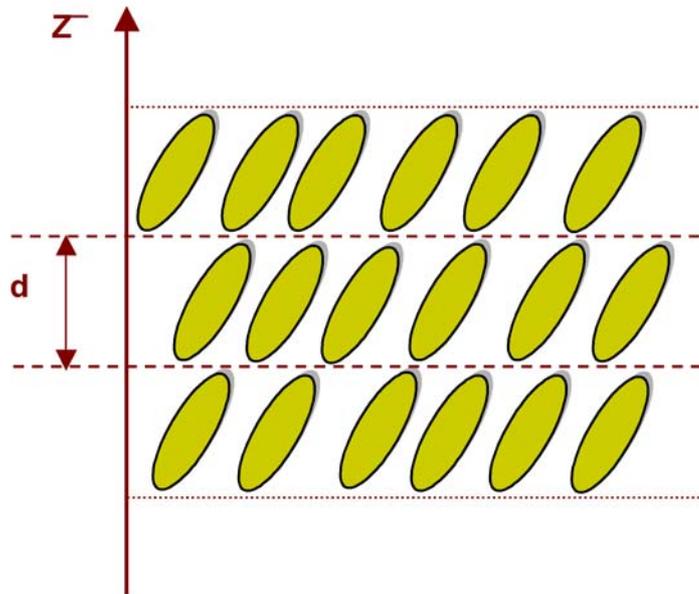


Figure 112 : Représentation schématique de la périodicité smectique dans la phase SmC

Nous pouvons alors calculer l'angle d'inclinaison des cœurs aromatiques au sein de la couche smectique C, connaissant la section moyenne d'une chaîne  $\sigma_{CH_2}^T$  à 295°C (avec  $V_{CH_2}^{295} = 32,52 \text{ \AA}^3$ ), grâce à la relation :

$$\sigma_{CH_2}^T = \frac{V_{CH_2}^T}{1,27} \quad \text{Équation 26}$$

où 1,27 Å est la distance moyenne entre deux atomes de carbone de la chaîne aliphatique.

Nous obtenons une section  $\sigma_{CH_2}^{295}$  égale à 26,6 Å<sup>2</sup>. De cette valeur, nous pouvons déterminer l'angle d'inclinaison des corps dans la couche par la relation :

$$\cos \theta_{corps} = \frac{\sigma_{CH_2}^T}{A_M} \quad \text{Équation 27}$$

Nous pouvons également calculer l'angle d'inclinaison des chaînes à l'aide de la relation

$$\cos \psi_{chaîne} = \frac{n_{chaîne}}{2} \times \frac{\sigma_{CH_2}^T}{A_M} \quad \text{Équation 28}$$

Nous obtenons donc pour **D5**  $\theta_{corps} = 47^\circ$  et  $\psi_{chaîne} = 47^\circ$  (Figure 113).

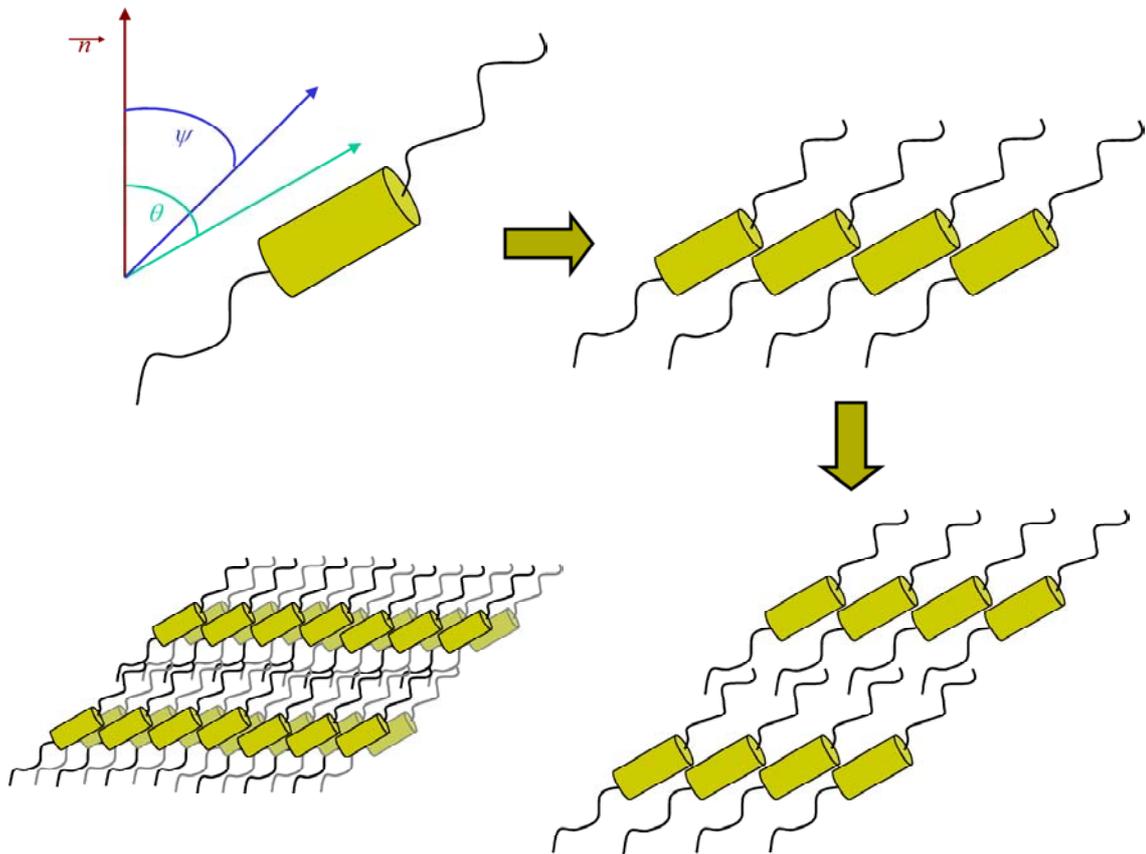


Figure 113 : Représentation schématique de la phase SmC du composé **D5**

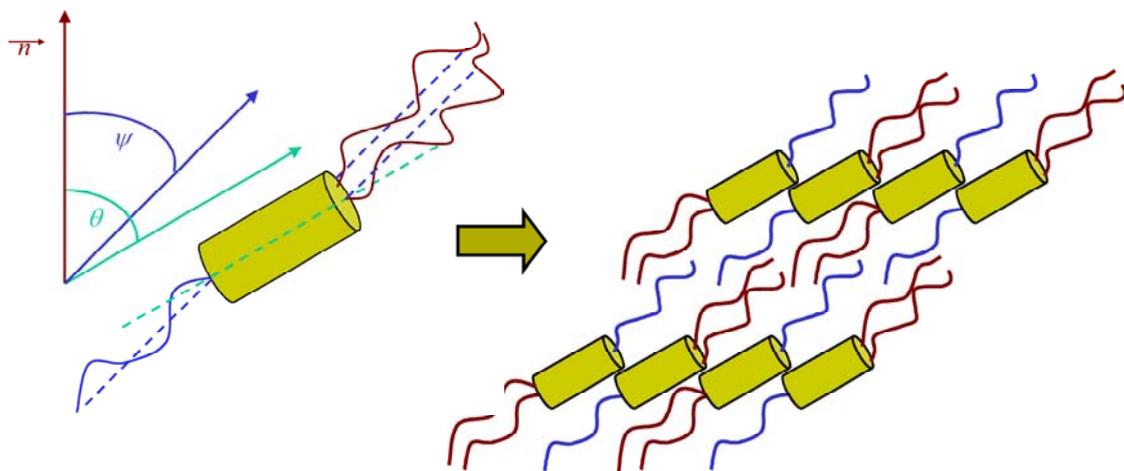


Figure 114 : Représentation schématique de la phase SmC du composé **D6**

Un autre cas intéressant est l'étude du composé **D6**. En effet ce dernier, malgré le fait qu'il soit dissymétrique en répartition de chaînes (deux chaînes à une extrémité du corps rigide et une de l'autre côté) conserve cette phase lamellaire. Par le calcul, nous obtenons  $\theta_{corps} \approx 60^\circ$  et  $\psi_{chaîne} \approx 45^\circ$  (Figure 114). Ces paramètres suggèrent une organisation alternée des mésogènes au sein de la couche avec une moyenne de 1,5 chaînes de chaque côté du système conjugué. Ce modèle semble le seul envisageable car avec une autre configuration supramoléculaire, l'organisation serait obligatoirement bicouche et le paramètre  $d$  serait double.

### III- 2.3.4.2 Phases colonnaires (composés **D10** et **D13**)

Les clichés de diffraction des composés **D10** et **D13** obtenus au refroidissement montrent la présence d'une phase colonnaire hexagonale (monotrope dans le cas de **D10**). L'aspect général de ces clichés présente les mêmes caractéristiques que la phase  $Col_h$  observée pour l'hexacaténaire **C11** avec des paramètres de maille  $a = 41,1 \text{ \AA}$ ,  $S = 1463 \text{ \AA}^2$  et  $N \approx 3,5$  molécules par plateau pour le composé **D10** à  $118^\circ\text{C}$  et  $a = 41,0 \text{ \AA}$ ,  $S = 1459 \text{ \AA}^2$  et  $N \approx 3,5$  molécules par plateau pour le composé **D13** à  $80^\circ\text{C}$  (Figure 115).

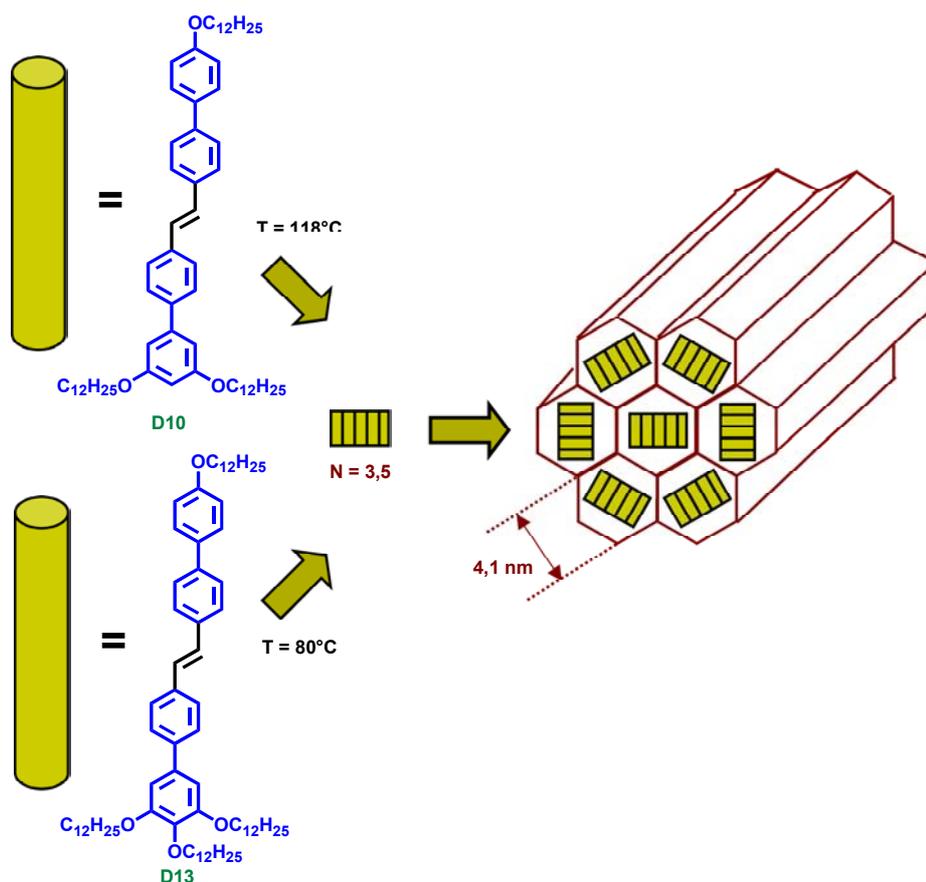


Figure 115 : Représentation schématique de la maille hexagonale pour les composés **D10** et **D13**

### III- 2.3.4.3 Phases cubiques

Les phases cubiques des cristaux liquides sont des structures tridimensionnelles formant des arrangements moléculaires relativement compliqués. On distingue deux types de phases cubiques ; les phases cubiques bicontinues et les phases cubiques micellaires (discontinues par opposition).

### III- 2.3.4.3.1 Les phases cubiques bicontinues (composé D10)

Les phases cubiques bicontinues résultent de l'enchevêtrement de deux réseaux 3D infinis. Il existe deux modèles, assez complémentaires pour les décrire.

- *IR (Interlinking Rods Model)*<sup>[44]</sup> qui représente des cylindres qui se connectent les uns aux autres pour former deux réseaux continus, périodiques, tridimensionnels distincts (*Figure 116*).

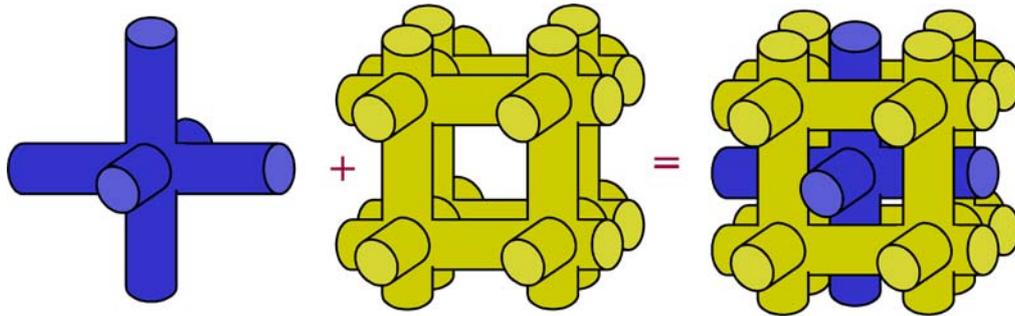


Figure 116 : Illustration des deux réseaux tridimensionnels enchevêtrés (IR) associés au groupe d'espace  $Im\bar{3}m$

- *IPMS (Infinite Periodic Minimal Surface Model)*<sup>[45]</sup> qui est représenté par des surfaces minimales périodiques infinies pour décrire l'interface polaire/apolaire des systèmes lyotropes (*Figure 117*).

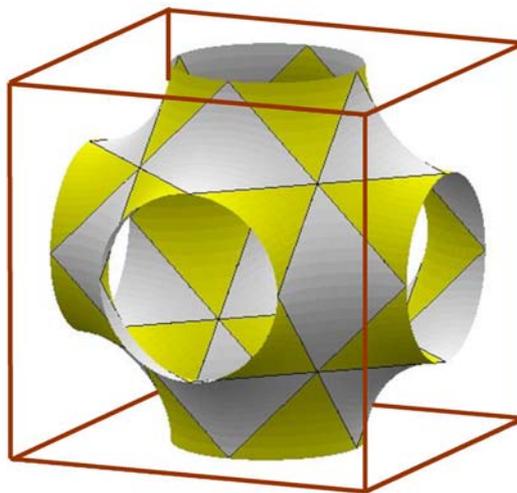


Figure 117 : Représentation de la surface minimale (IPMS) d'une phase cubique bicontinue associée au groupe d'espace  $Im\bar{3}m$

[44] V. Luzzati, P. A. Spegt, *Nature*, 215, 710 (1967).

[45] W. Fischer, E. Koch, *Z. für Kristallographie*, 179, 21 (1987).

### III- 2.3.4.3.2 Les phases cubiques micellaires

Les phases cubiques micellaires résultent de l'arrangement de micelles sphéroïdes dans un réseau cubique. Dans le cas des phases cubiques thermotropes les micelles sont séparées par un continuum aliphatique. Deux groupes d'espaces ont été identifiés pour l'heure dans les systèmes thermotropes :  $Im\bar{3}m$  (Figure 118) et  $Pm\bar{3}n$  (Figure 120).

#### III- 2.3.4.3.3 Phase cubique de symétrie $Im\bar{3}m$

La phase cubique de symétrie  $Im\bar{3}m$  est souvent observée dans le cas de systèmes micellaires lyotropes<sup>[46]</sup>, mais est beaucoup plus rare dans le cas de polycaténaires thermotropes. La Figure 118 illustre une représentation primitive de l'organisation micellaire dans le réseau cubique corps centré  $Im\bar{3}m$ . Cette structure résulte d'un empilement de type hexagonal compact de micelles sphériques qui sont au nombre de deux par maille (un huitième à chaque sommet et une au centre du cube).

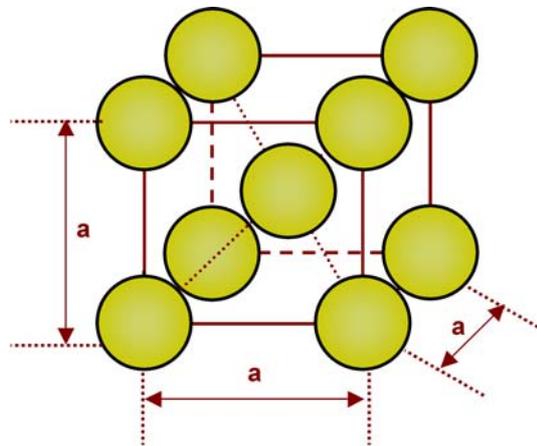


Figure 118 : Représentation d'une phase cubique micellaire  $Im\bar{3}m$ .

Le paramètre de la maille cubique,  $a$  est défini à partir de l'équation générale (Équation 27).

$$a = \frac{1}{N_{hkl}} \sum_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \times d_{hkl} \quad \text{Équation 29}$$

où  $N_{hkl}$  est le nombre de réflexions.

De ce paramètre  $a$ , nous pouvons calculer facilement le volume de la cellule cubique:

$$V_{cell} = a^3 \quad \text{Équation 30}$$

Et enfin, en connaissant le volume moléculaire, nous pouvons définir le nombre de molécules  $N$  par maille cubique (Équation 29).

[46]A. Gulik, H. Delacroix, G. Kirschner, V. Luzzati, *J. Phys. II*, 5, 445 (1995).

$$N = \left( \frac{V_{cell}}{V_{mol}^T} \right) \quad \text{Équation 31}$$

Rappelant qu'une phase centrée possède deux micelles, on peut déterminer le nombre de molécules par micelle (Équation 30).

$$N_{micelle} = \left( \frac{V_{cell}}{V_{mol}^T} \right) / 2 \quad \text{Équation 32}$$

Sachant que les micelles s'organisent dans un système hexagonal compact, il est aisé de déduire du paramètre  $a$  le diamètre d'une micelle  $D$ . En effet la diagonale de la maille est égale à deux diamètres micellaires, nous en déduisons donc :

$$D = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad \text{Équation 33}$$

De ce diamètre peut être déterminé la surface d'une micelle, à savoir :

$$S_{micelle} = \pi D^2 \quad \text{Équation 34}$$

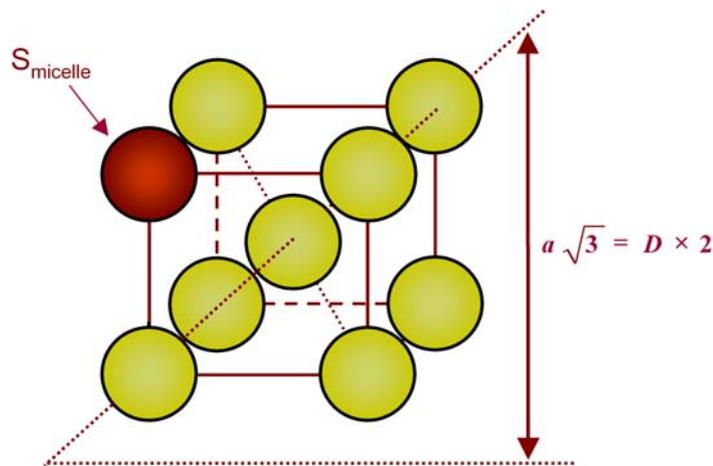
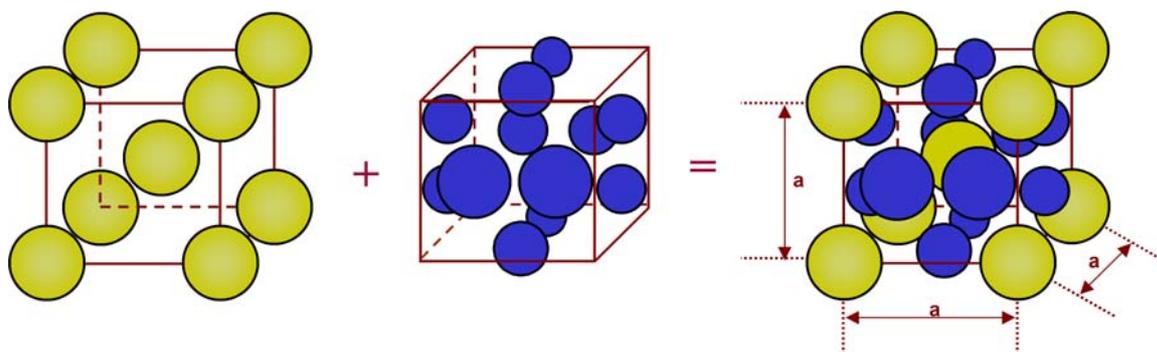


Figure 119 : Détermination de  $D$  et  $S_{micelle}$  dans une phase cubique  $Im\bar{3}m$ .

#### III- 2.3.4.3.4 Phase cubique de symétrie $Pm\bar{3}n$

Il existe à l'heure actuelle plusieurs modèles qui tentent de décrire l'organisation micellaire de la structure  $Pm\bar{3}n$ , mais ils sont tous sujets à discussion. Pour essayer de représenter l'organisation micellaire de nos mésogènes polycaténaires, nous avons brièvement analysé les modèles existants dans la littérature dans le cas des cristaux liquides lyotropes et thermotropes et sur cette base nous allons tenter de proposer une nouvelle organisation.

Le premier modèle est dérivé d'arrangements inorganiques découverts dans certains alliages métalliques ( $MM'_3$ ) ou oxydes ( $MO_3$ ), formant une structure cubique de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  connue sous le nom de structure **A15**.<sup>[47], [48]</sup> Dans ce cas, les atomes M sont disposés de telle manière qu'ils forment une sous-structure cubique corps centré (sous-maille  $Im\bar{3}m$  en jaune, *Figure 120*), c'est-à-dire 8 aux sommets du cube et un au centre de la maille ( $8 \times 1/8 + 1 \times 1 = 2$ ). Chaque face du cube contient une paire de l'autre atome ( $M'$  ou O en bleu), ces atomes occupant deux des quatre sites tétraédriques de chaque face ( $2 \times 1/2 \times 6 = 6$ ). Donc, chaque M est entouré de douze proches voisins ( $M'$  ou O), alors que chaque  $M'$  ou O est entouré par quatre atomes M (tétraèdre) et de deux  $M'$  ou O (*Figure 120*).<sup>[49]</sup> Dans le cadre de la théorie d'empilements compacts de sphères dures (hexagonal compact et cubique faces centrées), cet arrangement n'est donc possible que si l'on considère deux entités différentes peuplant ce type de maille, c'est-à-dire considérer deux tailles de sphères, qui de plus doivent être organisées dans les trois directions de l'espace.



*Figure 120 : Représentation d'un réseau cubique primitif  $Pm\bar{3}n$*

Dans le cas de ces composés inorganiques, cette structure tridimensionnelle est stabilisée par l'existence de liaisons covalentes directionnelles entre les deux entités chimiques. Ce type d'organisation cubique a été considéré pour la description des phases cubiques normales lyotropes discontinues.<sup>[50]</sup> Cependant, dans le cas de micelles ou d'agrégats moléculaires, ce modèle ne semble ni adaptable ni très probant. Tout d'abord, les objets sont mous, et donc l'analogie avec des empilements de sphères dures est délicate ; de plus, une des conditions nécessaires pour cet arrangement cubique suppose qu'il n'y ait que deux tailles et deux seulement de micelles sphéroïdes.

[47] G. Hägg, N. Schönberg, *Acta Cryst.*, 7, 351 (1954).

[48] B. M. Klein, L. L. Boyer, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 530 (1979).

[49] M. R. Fitzsimmons, J. A. Eastment, R. A. Robinson, A. C. Lawson, J. D. Thompson, R. Movshovitch, J. Satti, *Phys. Rev. B* 48, 8245 (1993).

[50] R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, V. Luzzati, *J. Mol. Biol.*, 225, 137 (1992) ; V. Luzzati, R. Vargas, P. Mariani, A. Gulik, H. Delacroix, *J. Mol. Biol.*, 229, 540 (1993).

Dans le cas d'une distribution monomodale, il a été démontré que les micelles s'ordonnent préférentiellement dans des réseaux cubiques de haute symétrie, soit dans le groupe  $Im\bar{3}m$  où l'empilement est hexagonal compact, soit dans le groupe  $Fd\bar{3}m$ , où l'empilement est du type cubique faces centrées.<sup>[51]</sup> Mais dans l'hypothèse où il y aurait effectivement deux types de micelles sphériques, il n'existe pas de liaisons assez fortes entre elles qui permettent d'obtenir un arrangement périodique tridimensionnel cohérent. Ce modèle ne semble donc pas adapté dans le cas des phases cubiques micellaires normales.

Malgré tout, c'est ce modèle-ci qui est retenu par plusieurs auteurs<sup>[52], [53], [54]</sup> pour l'organisation moléculaire en phase cubique discontinue  $Pm\bar{3}n$ . En ce qui concerne les dendromésogènes de Percec<sup>[52]</sup>, cette hypothèse semble renforcée par des analyses supplémentaires des densités électroniques. Dues aux contraintes stériques d'un tel arrangement, les micelles "sphériques" sont déformées, et en particulier aplaties. Une alternative à ce modèle, serait de considérer le continuum aliphatique comme étant des micelles déformables positionnées selon le réseau  $Im\bar{3}m$  et les micelles aromatique occuperaient donc deux des quatre sites tétraédriques de chaque face de réseau cubique.<sup>[55]</sup>

Un autre modèle existe. Il consiste à considérer un arrangement de micelles non plus sphériques ou sphéroïdes, mais plutôt cylindriques.<sup>[56]</sup> C'est tout d'abord Fontel<sup>[57]</sup> qui a suggéré une telle approche pour les systèmes lyotropes, puis ensuite Tschierske<sup>[58]</sup> pour des mésophases thermotropes (Figure 121).

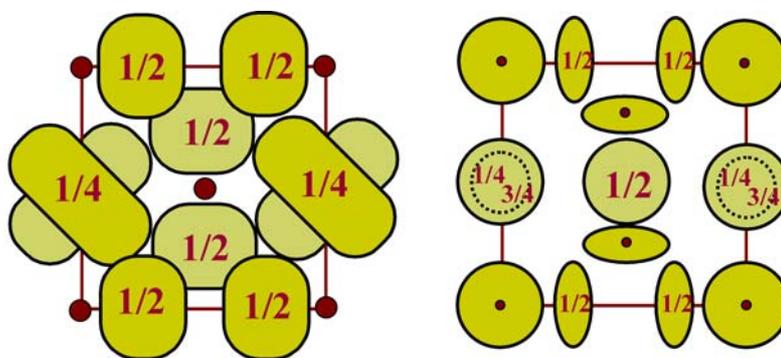


Figure 121 : Reconstitution du modèle de la phase cubique  $Pm\bar{3}n$  proposé par Fontel et coll.<sup>[57]</sup>

[51] J.M. Seddon, R. H. Templer, *Handbook of Biological Physics Vol.1, Chapter 3: Polymorphism of Lipid-Water Systems*, edited by R. Lipowsky et E. Sackmann, Elsevier Science B.V. (1995).

[52] V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 1539 (1997).

[53] T. Kato, T. Matsuoka, M. Nishii, Y. Kamikawa, K. Kanie, T. Nashimura, E. Jashima, S. Ujiie, *Angew. Chem.*, 116, 2003 (2004).

[54] W.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science*, 305, 1598 (2004).

[55] Thèse Izabela Bury GMO-IPCMS (CNRS-ULP) (2004).

[56] M. Leaver, V. Rajagopalan, U. Olsson, K. Mortens, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 2951 (2000).

[57] K. Fontel, K. K. Fox, E. Hanson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 1, 9 (1985).

[58] K. Borisch, S. Diele, P. Göring, H. Kresse, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 2087 (1997).

Cette hypothèse décrit un réseau de huit agrégats en forme d'ellipsoïdes dont leur proportion axiale est dans un rapport deux pour un. Une de ces micelles est placée à chaque coin du cube, une au centre et deux sur chaque face. Les micelles aux coins et au centre sont statistiquement désordonnées et tournent librement autour de leur axe principal, alors que les autres possèdent seulement le désordre rotationnel. Ce système ainsi représenté permet d'expliquer la symétrie du groupe  $Pm\bar{3}n$  car les agrégats ont une forme oblate en moyenne. En même temps la rotation de ces cylindres peut permettre la coexistence de huit agrégats dans un même réseau sans contrainte thermodynamique.

### III- 2.3.4.3.5 Modèle proposé (composé **D10**)

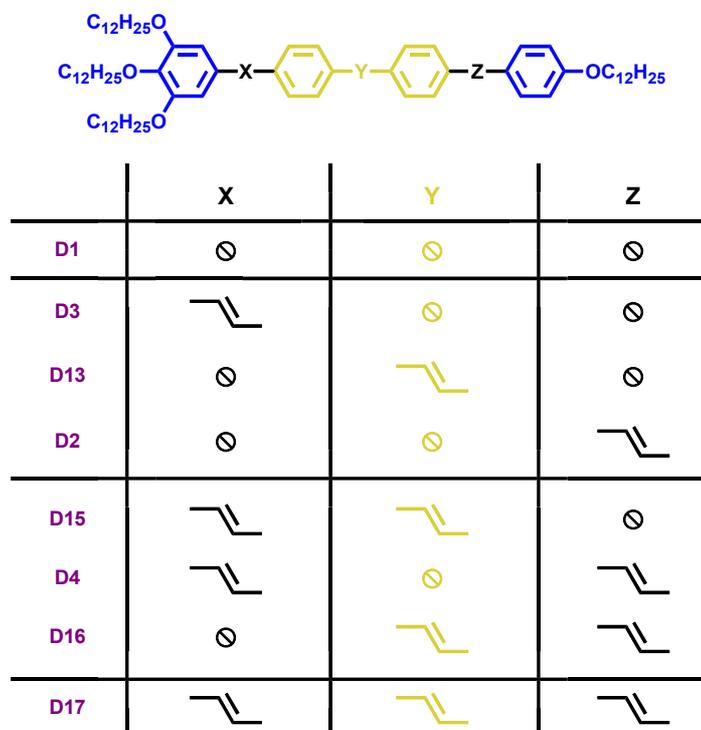
L'identification de structure cubique dans le cas de mésogènes polycaténaires thermotropes est très délicate. En effet, contrairement aux cristaux liquides lyotropes, le nombre de réflexions des clichés de diffraction des rayons X est souvent insuffisant pour caractériser à coup sûr la nature de la phase cubique. Cependant, dans notre cas, une indexation en phase cubique  $Im\bar{3}m$  semble la plus cohérente, mais notons tout de même qu'une indexation en phase cubique de symétrie  $P$  (primitif) ou  $F$  (face centrée  $Fm\bar{3}m$ ) n'est pas à exclure. La position de la phase cubique dans la séquence du composé **D10** au-dessous de la phase colonnaire hexagonale, nous laisserait penser à une organisation de type bicontinue plutôt que micellaire et donc à une description de la phase par les modèles de réseaux interconnectés et surface minimale.

### III- 2.3.5 Conclusion

Les résultats obtenus sont très encourageants. Pour la série **OBV-2**, seuls les composés possédant d'un côté de leur squelette rigide une seule chaîne en para (**D5**, **D6**, **D10** et **D13**) sont mésomorphes. Ce mésomorphisme est plus riche que celui des composés **OBV-3** et reste thermodynamiquement stable. Cependant, deux problèmes subsistent. En effet, les températures de transitions cristal-mésophase restent trop élevées et nous n'observons que peu de différence lors des analyses optiques. Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence, sur le polymorphisme, de l'anisotropie structurale de chromophores à forte absorption à deux photons. Nous avons choisi le composé **D13** comme base de notre étude, car sa mésophase s'étend sur la plage de température la plus large et la plus basse de la série.

### III- 2.4 Etude de l'augmentation progressive de l'anisotropie sur un motif à quatre aromatiques

Cette étude repose sur l'augmentation progressive de l'anisotropie du système en introduisant des insaturations vinyliques au départ du quaterphényle, **D1**, jusqu'à obtenir une anisotropie maximum pour le chromophore OPV tétramère, **D17**.



#### III- 2.4.1 Microscopie Optique

Observés par microscopie optique sous lumière polarisée, quatre composés **D1** (aucune double liaison), **D3** (une double liaison), **D13** (deux doubles liaisons) et **D17** (trois doubles liaisons) - cristallins à température ambiante- présentent, par élévation de la température, une phase fluide biréfringente comprenant de larges domaines développables, avec des défauts rectilignes et des zones homéotropes, caractéristiques d'une mésophase colonnaire (*Figure 122* et *Figure 123*). L'observation au microscopie optique sous lumière polarisée du comportement thermique des composés **D4** (deux doubles liaisons) et **D15** (deux doubles liaisons) montre une phase optiquement isotrope mais moins fluide que le liquide isotrope. En chauffant, des textures fluides biréfringentes comprenant des défauts cylindriques (appelés également « moustaches ») homéotropes sont obtenues. Ces textures caractéristiques d'une mésophase colonnaire sont également obtenues au refroidissement du liquide isotrope vers la mésophase. (*Figure 124*). L'apparition de larges domaines optiquement isotropes, à plus basse température, caractéristiques de la phase cubique est également observée (*Figure 125*). Les textures observées à 110°C des composés **D2** (une double liaison) et **D16** (trois doubles liaisons) semblent une fois de plus caractéristiques d'une mésophase de symétrie tétragonale (*Figures 127* et *128*).

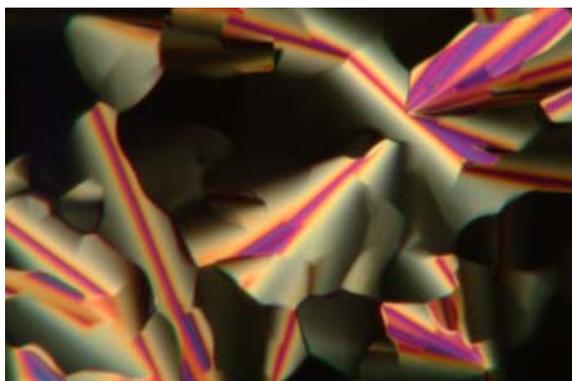


Figure 122 : Texture observée pour **D1** au POM à 98°C

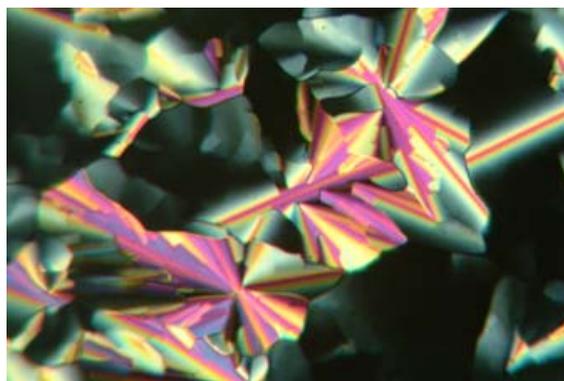


Figure 123 : Texture observée pour **D13** au POM à 100°C

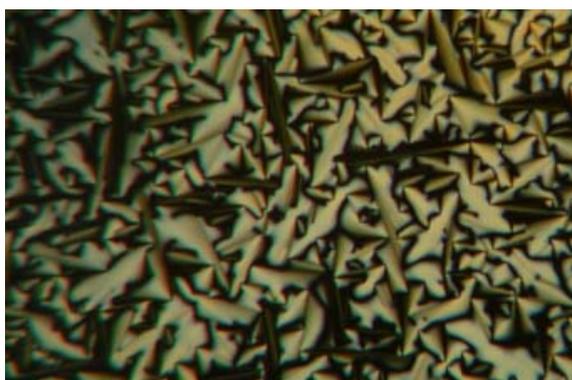


Figure 124 : Texture observée pour **D15** au POM à 115°C

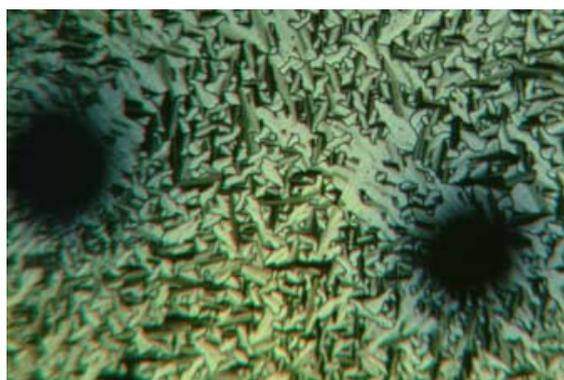


Figure 125 : Texture observée pour **D15** au POM à 93°C

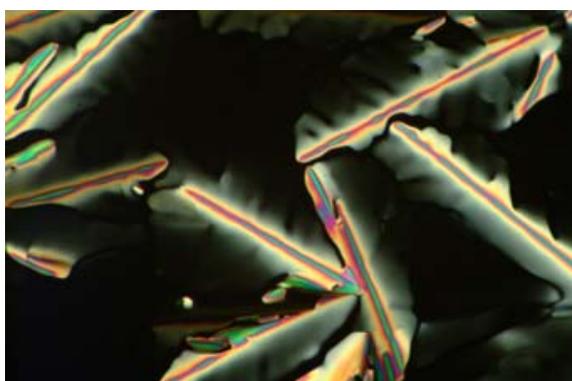


Figure 126 : Texture observée pour **D2** au POM à 111°C

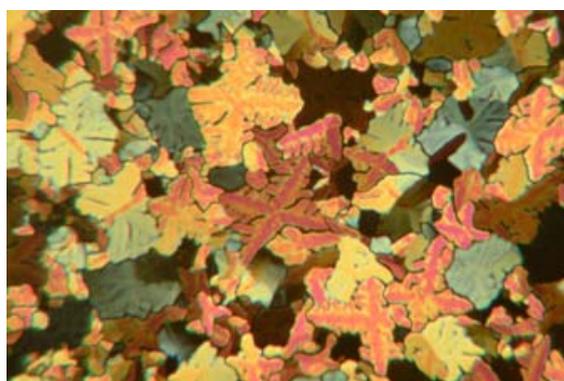


Figure 127 : Texture observée pour **D16** au POM à 110°C

### III- 2.4.2 Enthalpimétrie Différentielle

Les résultats des mesures effectuées en DSC confirment bien les températures de transition et l'existence de mésophases déduites des observations faites au POM. Les thermogrammes obtenus pour les composé **D1** (aucune double liaison), **D3** (une double liaison), **D13** (deux doubles liaisons) et **D17** (trois doubles liaisons) montrent deux transitions réversibles : la fusion du solide en mésophase et la transformation de la mésophase en liquide isotrope (Figure 128).

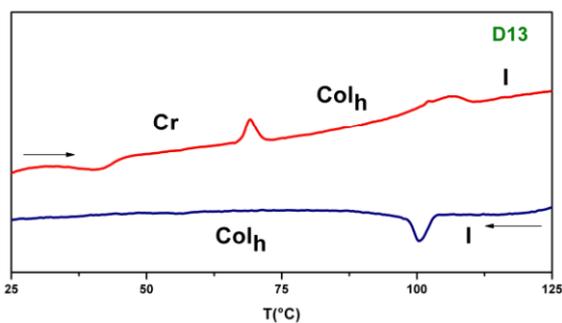


Figure 128 : Thermogramme de **D13** entre 25 et 125°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

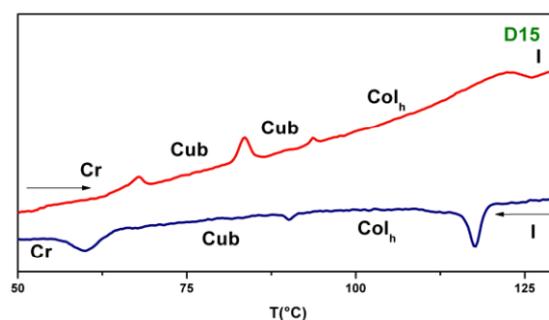


Figure 129 : Thermogramme de **D15** entre 50 et 130°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

Les thermogrammes obtenus pour les composés **D4** (deux doubles liaisons) et **D15** (deux doubles liaisons) confirment l'existence de mésophases déduites des observations faites au POM. Ces derniers montrent deux transitions : la fusion du solide en mésophase et la transformation de la mésophase en liquide isotrope. Les thermogrammes obtenus pour les composé **D2** (une double liaison) et **D16** (deux doubles liaisons) montrent deux transitions : la fusion du solide en mésophase et la transformation de la mésophase en liquide isotrope (Figure 130).

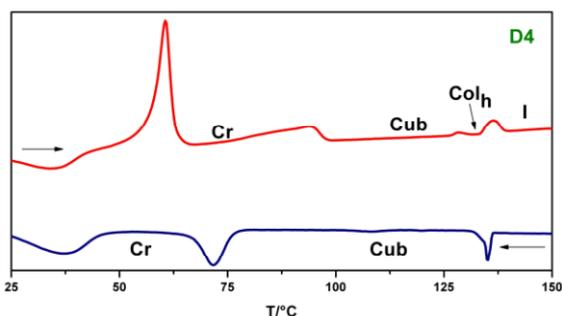


Figure 130 : Thermogramme de **D4** entre 40 et 140°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

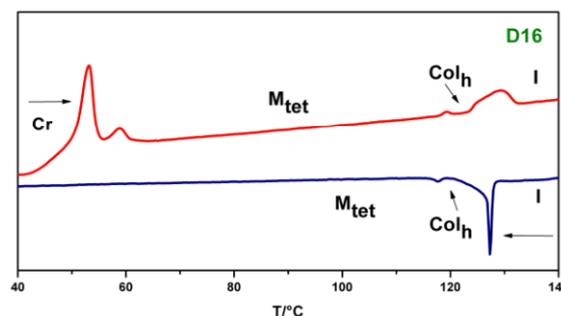


Figure 131 : Thermogramme de **D16** entre 40 et 140°C : (-) deuxième chauffage et (-) deuxième refroidissement

Produit	Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases
<b>D1</b>	Cr 57 (45,7) Col <sub>h</sub> 100 (4,5) I
<b>D3</b>	Cr 68 (35,4) Col <sub>h</sub> 109 (1,5) I
<b>D13</b>	Cr 68 (0,67) Col <sub>h</sub> 103 (1,3) I
<b>D2</b>	Cr 76 (49,0) M <sub>tet</sub> 119 (3,5) I

Produit	Températures [°C] et Enthalpies [kJ/mol] de transitions des phases
<b>D15</b>	Cr 65 (0,3) Cub 82 (0,3) Cub 93 (0,04) Col <sub>h</sub> 120 (0,9) I
<b>D4</b>	Cr 73 (11,7) Cub 126 (0,4) Col <sub>h</sub> 136 (2,2) I
<b>D16</b>	Cr 57 (0,7) M <sub>tet</sub> 119 (0,09) Col <sub>h</sub> 128 (2,0) I
<b>D17</b>	Cr 67 (30,6) Col <sub>h</sub> 142 (0,2) I

Tableau 6 : Comportement thermique des polycaténaires **D1**, **D3**, **D13**, **D2**, **D15**, **D4**, **D16** et **D17**

Le thermogramme obtenu pour le composé **D16** (deux doubles liaisons) montrent quatre transitions : le passage d'une phase cristalline à une autre, la fusion du solide en mésophase, le passage d'une mésophase à une autre et la transformation de la mésophase en liquide isotrope (*Figure 131*). Les températures et les enthalpies de transition sont répertoriées dans le *Tableau 6*.

### III- 2.4.3 Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux mésophases colonnaires hexagonales sont, pour les composés **D1**, **D3**, **D4**, **D15**, **D13**, **D16** et **D17**, très similaires et sont caractérisés par un halo diffus situé à 4,5 Å décrivant l'état liquide des chaînes alkyles. Aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ), plusieurs réflexions fines sont observables dans un rapport  $1, \sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  (*Figure 132*, *Figure 133*, *Figure 134*, *Figure 135* et *Figure 136*). Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hk) = (10)$ ,  $(11)$ , et  $(20)$ , et attestent de l'organisation des tétracatenaires en colonnes selon un réseau bidimensionnel hexagonal (*Figure 80*).

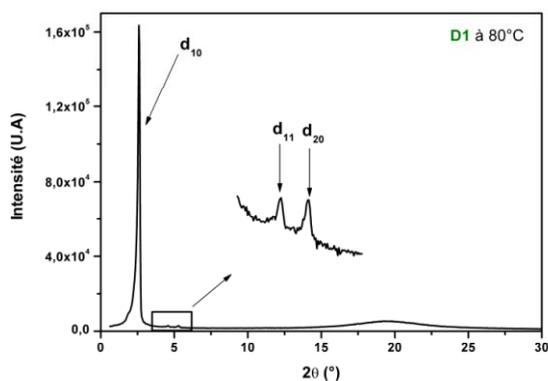


Figure 132 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D1** à 80°C

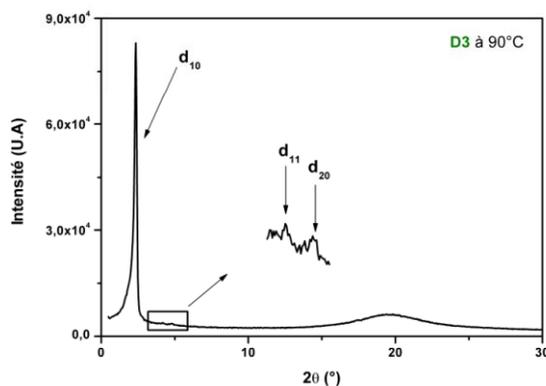


Figure 133 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D3** à 90°C

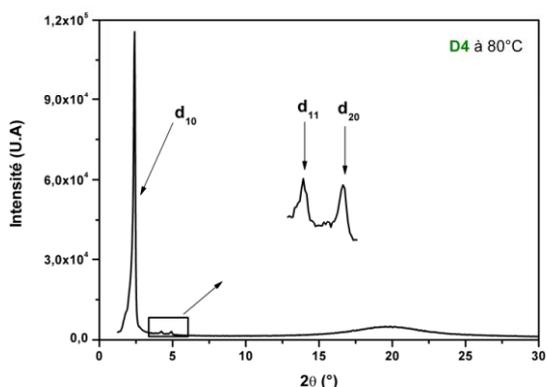


Figure 134 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D4** à 130°C

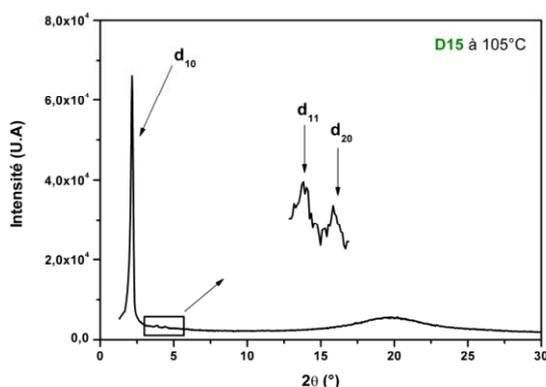


Figure 135 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D15** à 105°C

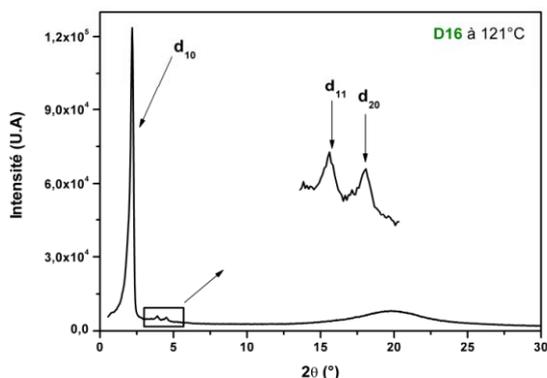


Figure 136 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D16** à 121°C

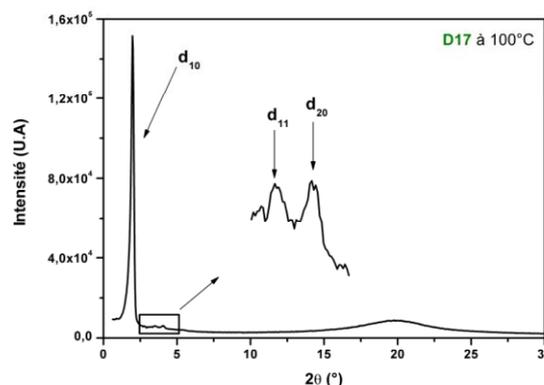


Figure 137 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D17** à 100°C

Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondants aux mésophases tétraogales corps centrés pour les composés **D2** et **D16**, sont similaires et caractérisés par un halo diffus situé à 4,5 Å décrivant l'état liquide des chaînes alkyles et, aux petits angles de Bragg ( $2\theta < 10^\circ$ ), par plusieurs réflexions fines dans un rapport 1,  $\sqrt{2,4}$ ,  $\cong \sqrt{3}$ , et  $\sqrt{4}$  (Figure 138 et Figure 139).

Ces réflexions s'indexent respectivement comme  $(hkl) = (110)$ ,  $(002)$ ,  $(211)$  et  $(220)$ , et attestent de l'organisation des tétracatenaires en micelles selon un réseau tridimensionnel tétraogal (Figure 87).

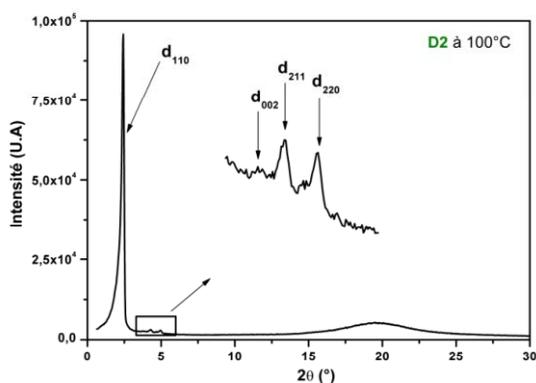


Figure 138 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D2** à 100°C

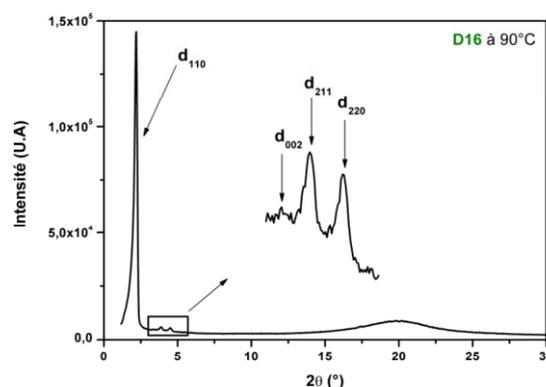


Figure 139 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D16** à 90°C

Les diagrammes de diffraction des rayons X correspondant aux mésophases cubiques pour les composés **D4** et **D15**, sont caractérisés par un halo diffus situé à 4,5 Å et deux réflexions fines dans un rapport  $\sqrt{3}$  et  $\sqrt{4}$  (Figure 140). Ces réflexions peuvent s'indexer respectivement comme  $(hkl) = (211)$  et  $(220)$ , dans un réseau centré de type *I*, ou en  $(111)$  et  $(200)$  dans un réseau centré de type *P* ou faces centrées de type *F*. Avec seulement deux réflexions il est donc impossible de différencier un groupe d'espace ni de choisir entre micellaire et bicontinu.

Composé	Températures de transition (°C)	Indexation				Paramètres de la mésophase	N
		$d_{mes}$ (Å)	I	hk(l)	$d_{calc}$ (Å)		
<b>D1</b>	Cr 57 <b>Col<sub>h</sub></b> 100 I	32,90	VS	10	32,85	$T = 80$ °C $a = 37,9$ Å $S = 1246$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 5607$ Å <sup>3</sup>	3,1
		18,90	S	11	18,95		
		16,45	S	20	16,40		
		4,5	br	h	4,5		
<b>D3</b>	Cr 68 <b>Col<sub>h</sub></b> 109 I	36,70	VS	10	36,70	$T = 90$ °C $a = 42,4$ Å $S = 1555$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 6999$ Å <sup>3</sup>	3,7
		21,20	S	11	21,20		
		18,35	S	20	18,35		
		4,5	br	h	4,5		
<b>D13</b>	Cr 68 <b>Col<sub>h</sub></b> 103 I	35,50	VS	10	35,55	$T = 80$ °C $a = 41,0$ Å $S = 1459$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 6567$ Å <sup>3</sup>	3,5
		20,50	S	11	20,50		
		17,80	S	20	17,80		
		4,5	br	h	4,5		
<b>D2</b>	Cr 76 <b>M<sub>tet</sub></b> 119 I	35,70	VS	110	35,70	$T = 90$ °C $a = 50,5$ Å $c = 46,2$ Å $V_{mol} = 1867$ Å <sup>3</sup> $V_{cell} = 117763$ Å <sup>3</sup>	64
		23,10	M	002	23,10		
		20,70	S	211	20,30		
		17,85	S	220	17,85		
		4,5	br	h	4,5		
<b>D15</b>	Cr 65 <b>Cub</b> 82 <b>Cub</b> 93 <b>Col<sub>h</sub></b> 120 I	42,90	VS	211	42,95	$T = 75$ °C $a = 105,2$ Å $V_{cell} = 1164438$ Å <sup>3</sup>	615
		37,25	VS	220	37,20		
		4,5	br	h	4,5		
		52,10	VS	211	52,05	$T = 90$ °C $a = 127,5$ Å $V_{cell} = 2072474$ Å <sup>3</sup>	1084
		45,05	VS	220	45,10		
		4,5	br	h	4,5		
		39,65	VS	10	39,65	$T = 110$ °C $a = 45,8$ Å $S = 1816$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 8172$ Å <sup>2</sup>	4,2
		22,95	S	11	22,90		
		19,80	S	20	19,85		
		4,5	br	h	4,5		
<b>D4</b>	Cr 73 <b>Cub</b> 126 <b>Col<sub>h</sub></b> 136 I	41,55	VS	211	41,50	$T = 110$ °C $a = 101,6$ Å $V_{cell} = 1050440$ Å <sup>3</sup>	542
		35,90	VS	220	35,95		
		4,5	br	h	4,5		
		39,45	VS	10	39,40	$T = 130$ °C $a = 45,5$ Å $S = 1792$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 8066$ Å <sup>3</sup>	4,1
		22,70	M	11	22,75		
19,70	S	20	19,70				
4,5	br	h	4,5				
<b>D16</b>	Cr 57 <b>M<sub>tet</sub></b> 119 <b>Col<sub>h</sub></b> 128 I	38,40	VS	110	38,40	$T = 100$ °C $a = 54,3$ Å $c = 49,5$ Å $V_{mol} = 1926$ Å <sup>3</sup> $V_{cell} = 145981$ Å <sup>3</sup>	76
		24,75	M	002	24,75		
		22,15	S	211	21,80		
		19,15	S	220	19,20		
		4,5	br	h	4,5		
		38,40	VS	10	38,35		
22,15	S	11	22,15				
19,15	S	20	19,20				
4,5	br	h	4,5				
<b>D17</b>	Cr 67 <b>Col<sub>h</sub></b> 142 I	43,55	VS	10	43,55	$T = 100$ °C $a = 50,3$ Å $S = 2190$ Å <sup>2</sup> $V_{cell} = 9855$ Å <sup>3</sup>	5,0
		25,10	M	11	25,15		
		21,80	S	20	21,75		
		4,5	br	h	4,5		

Tableau 7: Comportement thermique et caractérisation par diffraction des rayons X des compose **D1**, **D3**, **D13**, **D4**, **D16**, **D13**, et **D17**.  $d_{mes}$  et  $d_{calc}$  sont respectivement les distances mesurées et calculées des pics de diffraction. I est l'intensité du pic de diffraction (VS : très intense, S : intense, M : moyen , br : large).  $hk\ell$  correspond aux indexations de la maille **tétragonale corps centré**, a et c sont les paramètres de cette maille,  $V_{cell}$ , le volume d'une cellule. Enfin, N est le nombre de molécules par cellule.

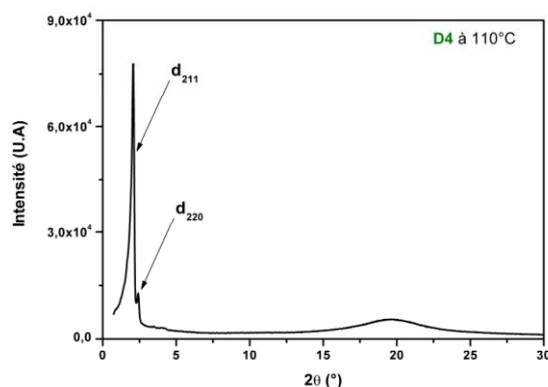


Figure 140 : Diagramme de diffraction des rayons X du composé **D4** à 90°C

### III- 2.4.4 Discussion

Nous avons donc identifié trois types de mésophases, à savoir une colonnaire hexagonale pour les composés **D1**, **D3**, **D13**, **D15**, **D4**, **D16** et **D17**, une phase tétragonale corps centré pour les composés **D2** et **D16** et enfin une phase cubique pour les composés **D15** et **D4**.

#### III- 2.4.4.1 Phases colonnaires (composés **D1**, **D3**, **D13**, **D15**, **D4**, **D16** et **D17**)

L'organisation supramoléculaire des polycaténaires **D1**, **D3**, **D13**, **D15**, **D4**, **D16** et **D17** au sein de la maille colonnaire hexagonale est la même que celle proposée dans le cas de polycaténaires symétriques. Lorsque l'anisométrie augmente, le paramètres de maille  $a$  et le nombre de molécules par plateau d'épaisseur 4,5 Å augmentent également (Figure 141).

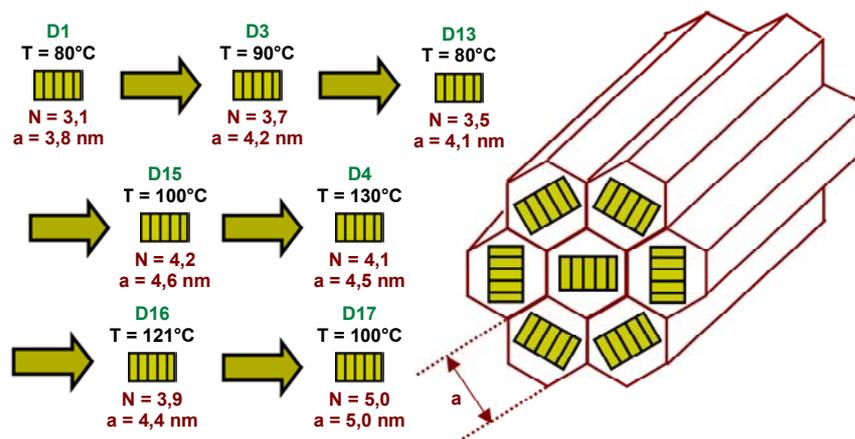


Figure 141 : Evolution des paramètres de la maille hexagonale en fonction de l'anisométrie du système

#### III- 2.4.4.2 Les phases tétragonales corps centrés (composés **D2** et **D16**)

L'organisation supramoléculaire des polycaténaires **D2** et **D16** au sein de la maille tétragonale corps centré est la même que celle proposée dans le cas de polycaténaires symétriques. Nous déduisons des paramètres de maille  $a$  et  $c$  que lorsque l'anisométrie augmente les paramètres de la maille et le nombre de molécules par micelle augmentent de pair (Figure 142).

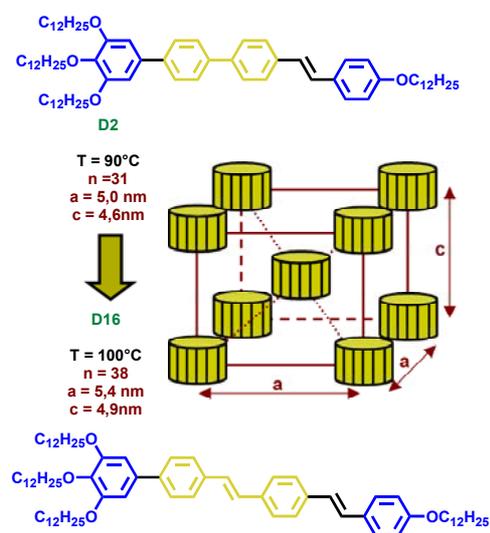


Figure 142 : Evolution des paramètres de la maille tétragonale en fonction de l'anisotropie du système

### III- 2.4.5 Analyse par diagramme de phase binaire

Un essai préliminaire selon la méthode des mélanges pour les isomères **D16** et **D15** de même anisotropie mais différent par la position respective des chaînes aliphatiques a été effectué.

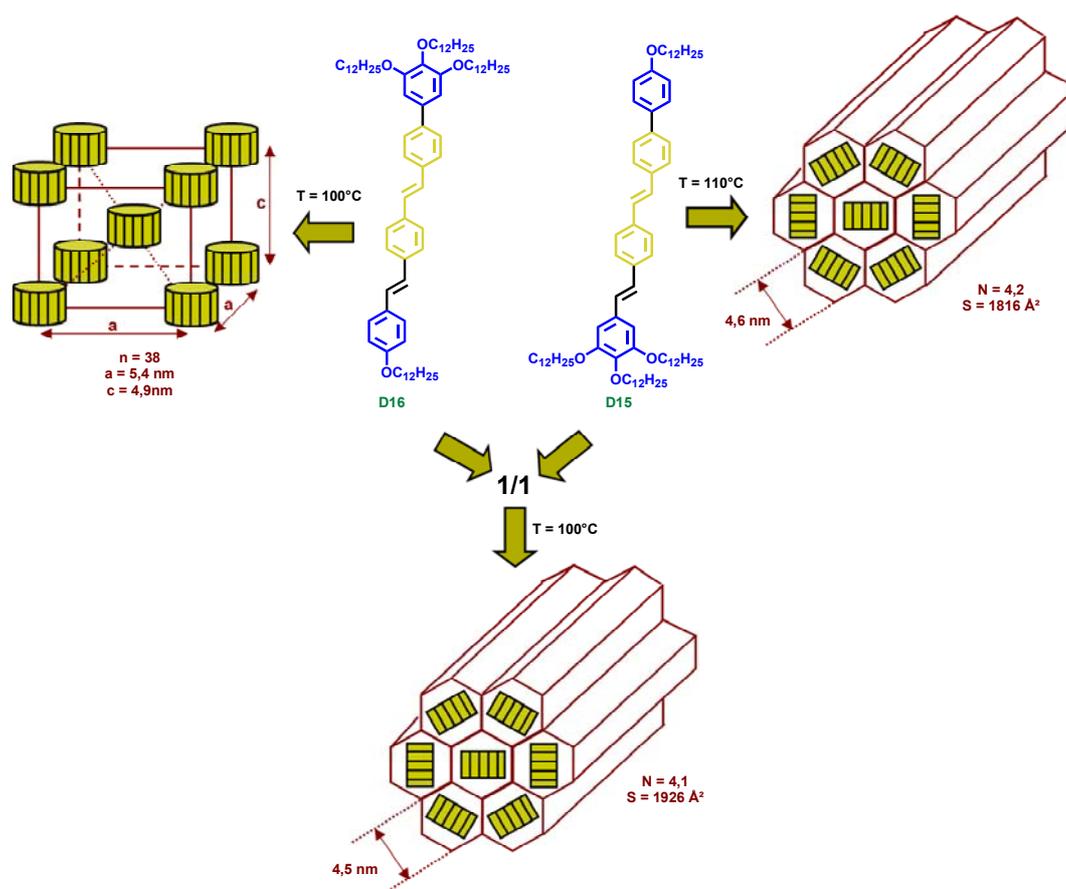


Figure 143 : Essai préliminaire selon la méthode des mélanges pour les composés **D16** et **D15**

Nous observons que la phase résultante de ce mélange est une phase colonnaire hexagonale dont le paramètre de maille  $a$  et le nombre de molécules par plateau sont identiques à ceux de l'isomère **D15**.

### III- 2.4.6 Conclusion

Cette étude nous a montré que des changements conséquents sur le polymorphisme sont obtenus soit par l'introduction d'insaturations vinyliques au sein du motif, soit par le simple déplacement de ces insaturations au sein du cœur. Nous ne pouvons pas déduire de l'ensemble de ces résultats de corrélation générale structure/mésomorphisme. Cependant, nous pouvons affirmer qu'un changement structural infime a des conséquences drastiques sur la nature des mésophases.

### III- 3 Conclusions

Une première série de polycaténaires symétriques constitués de deux ou trois motifs biphénylènevinylènes appelés respectivement **OBV-2** et **OBV-3** (pour OligoBiphénylèneVinylène) nous a permis d'étudier de façon systématique l'influence du nombre et de la position des chaînes lipophiles hydrocarbonées greffées de chaque côté du système conjugué.

L'observation des échantillons **OBV-3** au microscope optique à lumière polarisée révèle à température élevée l'existence de domaines biréfringents et fluides bien qu'assez visqueux. La croissance des textures optiques conduit à de grands mono-domaines caractéristiques de phases bi- et tri-dimensionnelles mésomorphes organisées de type colonnaire et tétragonale corps centré. Ces structures ont été confirmées par diffraction des rayons X aux petits angles de Bragg.

Pour la série **OBV-2**, seuls les composés possédant d'un côté de leur squelette rigide une seule chaîne en para sont mésomorphes. Ce mésomorphisme est plus riche que celui des composés **OBV-3**. Cependant, deux problèmes subsistent. En effet, les températures de transitions cristal-mésophase restent trop élevées et nous n'observons que peu de différence lors des analyses optiques. Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence sur le polymorphisme, de l'anisotropie structurale de chromophores ayant par ailleurs une forte absorption à deux photons. Nous avons choisi l'**OBV-2** (*mpm*)(*p*) **D13** comme base de notre étude, car sa mésophase s'étend sur la plage de température la plus large et la plus basse de la série.

Cette étude repose sur l'augmentation progressive de l'anisotropie du système en introduisant des insaturations vinyliques au départ du quaterphényle, **D1**, jusqu'à obtenir une anisotropie maximum pour le chromophore OPV tétramère, **D17**. Les premiers résultats obtenus sont très encourageants. Cette série présente un mésomorphisme riche et thermodynamiquement stable. Les premiers résultats obtenus en optique non linéaire sont également très prometteurs. Si une différence notable en absorption à deux photons est confirmée, nous serions donc capables de moduler les propriétés physico-chimiques et photophysiques de ces matériaux.



# CHAPITRE IV

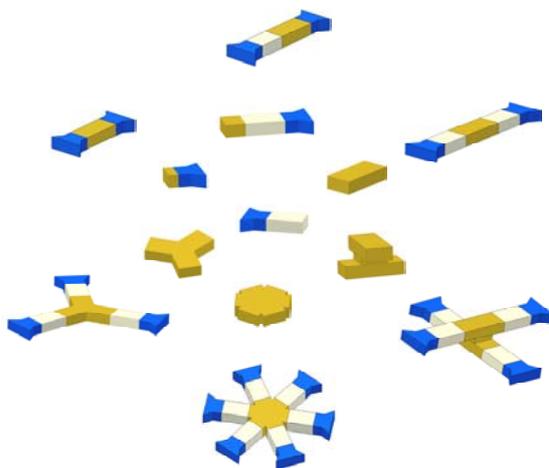
---

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES



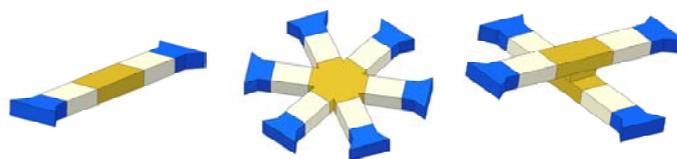
Les objectifs de ce travail de thèse étaient multiples : il s'agissait dans un premier temps de concevoir et synthétiser des matériaux conjugués polyfonctionnels de type «donneurs-donneurs» optimisés à la fois pour l'absorption multi-photonique et pour l'obtention d'un polymorphisme riche ; puis dans un deuxième temps, d'établir des relations structure/propriétés en étudiant l'influence de différents paramètres structuraux sur l'efficacité d'absorption à deux photons et sur le mésomorphisme.

Dans une première partie, nous avons développé une nouvelle stratégie de synthèse modulaire axée sur la préparation de briques élémentaires conjuguées et solubles dans les solvants organiques usuels. Ces briques élémentaires synthétisées, nous avons obtenu rapidement et efficacement par couplage croisé des séries de chromophores organiques uni-, bi- et tri-dimensionnels ayant des sous-structures à motifs uniques de type oligophénylène, oligophénylènevinylène, oligophénylèneacétylène, nous avons également obtenu des chromophores unidimensionnels à motifs mixtes (*Figure 1*).



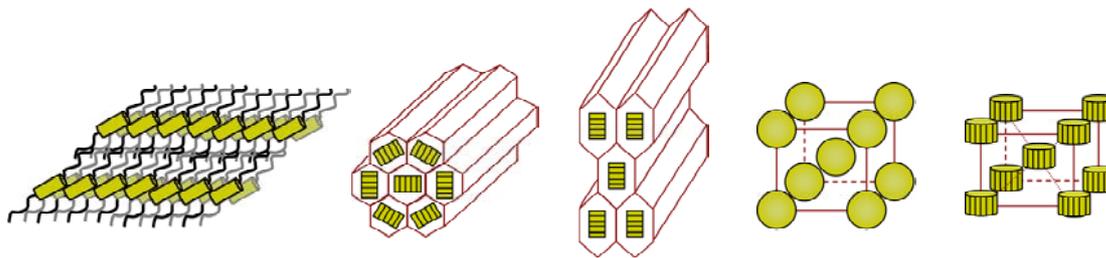
*Figure 1 : Conception de chromophores « donneur-donneur » par synthèse modulaire*

En association avec une étude théorique par modélisation des propriétés d'absorption à deux photons, cette approche synthétique nous a permis, dans une deuxième partie, d'étudier l'influence sur l'efficacité d'absorption à deux photons de variations structurales infimes. Nous avons également présenté une nouvelle vision du chromophore unidimensionnel en introduisant la notion de dissymétrie soit du système conjugué soit des groupements terminaux donneurs. Aux chromophores unidimensionnels habituellement utilisés comme matériaux en optique non linéaire, nous avons également proposé une alternative en introduisant la notion de dimensionnalité coopérative dans le concept classique d'absorption à deux photons (*Figure 2*).



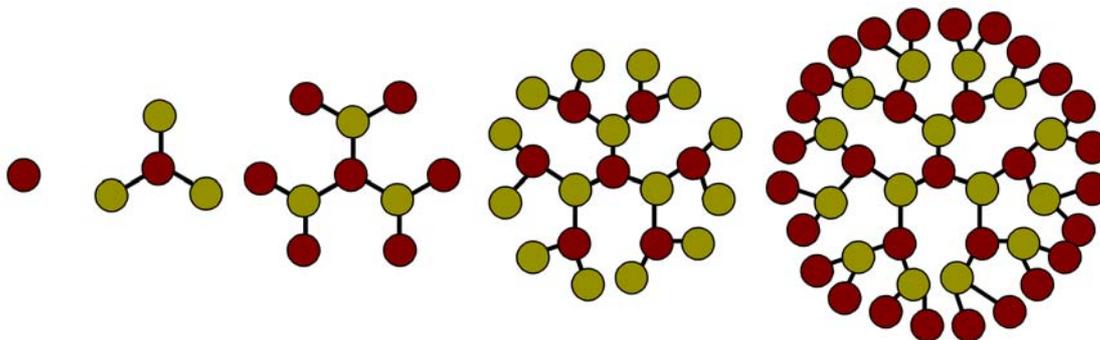
*Figure 2 : Concept de dimensionnalité coopérative dans l'absorption à deux photons*

Enfin, dans une dernière partie, nous avons étudié l'influence de l'augmentation progressive de l'anisotropie sur des systèmes mésomorphes symétriques et sur des systèmes dissymétriques. Nous avons mis en évidence un polymorphisme thermodynamiquement stable et riche (mésophases lamellaire, colonnaire hexagonale ou rectangulaire, cubique et tétragonale) (*Figure 3*).



*Figure 3 : Polymorphismes lamellaire, colonnaire hexagonal ou rectangulaire, cubique et tétragonal*

Les résultats de ce travail de thèse nous paraissent très intéressants prometteurs et laissent entrevoir des développements futurs particulièrement riches. Dans un premier temps il serait bon de compléter notre étude sur les relations structure/propriétés d'optiques non-linéaires/propriétés mésomorphes en modifiant d'autres paramètres structuraux comme par exemple l'introduction de cœurs polyaromatiques de structure chimique insolite ou encore l'utilisation de structures dendritiques (effet d'antennes) (*Figure 4*).



*Figure 4 : Structures dendritiques et répercussion de l'effet d'antennes*

Dans un second temps, il nous semblerait opportun de considérer le matériau cristal liquide en temps que matériau non-linéaire proprement dit ; c'est-à-dire d'étudier les phénomènes non-linéaires non plus en solution mais au sein même de la mésophase (comme c'est déjà le cas en optoélectronique) et, si une différence notable est observée, de considérer l'influence du type de mésophase sur les phénomènes non-linéaires.

# ANNEXE I

---

## PARTIE EXPERIMENTALE



## A- 1 Généralités

### A- 1.1 Appareils et services

Les points de fusion ont été mesurés en tube capillaire sur un appareil électrothermique digital et ne sont pas corrigés.

Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AC 200 (200 MHz), Bruker AC 300 (300 MHz), Bruker AM 400 (400 MHz) et Bruker AM 500 (500 MHz). La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  : 5,32 ppm ;  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  : 5,98 ppm ;  $\text{CDCl}_3$  : 7,27 ppm). Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne puis, entre parenthèses : multiplicité du signal (s : singulet ; d : doublet ; dd : doublet dédoublé ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet) ; nombre de protons impliqués ; constante(s) de couplage.

Les spectres UV/Visible ( $\lambda_{\text{max}}$  en nm ( $\epsilon$ )) ont été mesurés sur un spectrophotomètre Hitachi U-3000.

Les analyses élémentaires ont été réalisées par le service analytique de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

Les spectres de masse ont été effectués par le Laboratoire de Spectrométrie de Masse Bio-organique, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

### A- 1.2 Supports chromatographiques

#### Chromatographie préparative sur colonne :

- silice : silica gel 60 (230-400 mesh, 0,040-0,063 mm), E. Merck.
- Alumine : oxyde d'aluminium 90 standardisé, E. Merck.

#### Chromatographie par perméation de gel (GPC) :

- Bio-Beads S-X1, Bio-Rad,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### Chromatographie sur couche mince :

- Silice : plaque de verre recouverte de gel de silice 60 F<sub>254</sub>, E. Merck.
- Alumine : plaque Polygram Alox N/UV 254-0,2 mm d'oxyde d'aluminium avec indicateur de fluorescence, Macherey-Nagel.

### **A- 1.3 Solvants et réactifs**

Tous les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié (l'éther diéthylique et le THF sur sodium/benzophénone ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  ;  $\text{Et}_3\text{N}$  sur KOH). Les autres solvants anhydres sont commerciaux (DMF, éthanol absolu, méthanol absolu, toluène, benzène, acétonitrile,  $\text{CCl}_4$ ). Tous les produits et réactifs commerciaux ont été utilisés sans traitement préalable.

## **A- 2 Caractérisation des produits mésomorphes**

### **A- 2.1 Thermogravimétrie**

Les mesures sont effectuées avec un appareil de type SETARAM TG92 piloté par un ordinateur. Les échantillons, de l'ordre de 5 mg, sont placés dans un creuset ouvert en platine afin de permettre le départ des produits gazeux de dégradation. L'ensemble creuset plus échantillon est placé, au sein d'un four vertical, sur une canne en alumine faisant office de fléau pour la balance thermogravimétrique. La balance est à chaque mesure équilibrée manuellement par lestage. Le gaz vecteur (l'atmosphère) utilisé pour chaque expérience est l'argon. La perte de masse des échantillons est évaluée soit en fonction de la température (mesure dynamique), soit en fonction du temps à une température donnée (mesure isotherme). La vitesse de chauffage choisie pour les mesures dynamiques est de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### **A- 2.2 Microscopie optique en lumière polarisée**

Nos observations sont effectuées à l'aide d'un microscope polarisant (Modèle Ortoplan de Leitz-Wetzlar) équipé d'une platine chauffante reliée à une unité de commande FP80 de Mettler. Les échantillons, quelques mg de composé placé entre lame et lamelle de verre, sont étudiés dans une gamme de température allant de l'ambiante à  $300^\circ\text{C}$ . Les vitesses de chauffage et de refroidissement utilisées sont de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  en routine et de l'ordre de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  pour affiner les températures de transitions.

### **A- 2.3 Calorimétrie différentielle à balayage**

Les thermogrammes sont réalisées à l'aide d'une DSC7 de Perkin-Elmer, munie d'un cryostat à circulation maintenant le réservoir de froid connecté à la tête de mesure à  $-30^\circ\text{C}$ . Les composés à étudier sont placés dans des capsules inox de  $75\ \mu\text{l}$  de capacité. Les mesures d'enthalpie et de températures de transition sont réalisées à l'aide du logiciel Perkin-Elmer, à des vitesses de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  sur des échantillons de 10-20 mg. Pour des composés présentant des transitions proches,

les mesures sont effectuées en réduisant la vitesse de balayage (1 à 2°C/min) sur une masse d'échantillon plus importante (40-50 mg aggloméré à la presse) pour compenser la diminution de sensibilité. Plusieurs balayages (2 ou 3) sont réalisés jusqu'à obtenir la reproductibilité des mesures.

#### **A- 2.4 Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X est effectuée sur des échantillons sous forme de poudre, contenu dans des capillaires scellés en verre de Lindemann de 1 mm de diamètre, l'épaisseur de la paroi est environ de 10 microns. Les clichés sont réalisés à l'aide de deux chambres de rayon X :

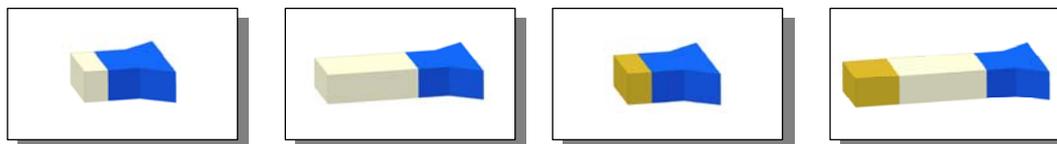
Une chambre de géométrie Guinier à focalisation directe est montée sur un générateur Philips à tube scellé, une lame de quartz recourbée permettant l'obtention d'un faisceau  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  monochromatique. Le diagramme de diffraction est enregistré sur film ou sur image plate, avec une distance film-échantillon de 125 mm. La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $40^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire « fait maison » et le contrôle en température, de l'ambiante à  $300^\circ\text{C}$ , est assuré par un régulateur EURO THERM.

Un compteur courbe CPS 120 de Inel est monté sur un générateur XRG 2500 à tube scellé. La géométrie est de type Guinier à focalisation directe, avec une lame de quartz recourbée permettant l'obtention d'un faisceau  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  monochromatique, mais l'échantillon est ici placé au centre et non au bord du cercle de focalisation (distance compteur-échantillon voisine de 250 mm). La gamme angulaire de Bragg explorée s'étend de  $2\theta = 1^\circ$  à  $60^\circ$  de part et d'autre du faisceau direct. Le chauffage se fait par un four porte capillaire « fait maison » et le contrôle en température, de l'ambiante à  $200^\circ\text{C}$ , est assuré par un ordinateur muni d'une carte MK1 INSTEC.

Dans le cas des diagrammes enregistrés sur film ou image plate, la mesure de la distance entre les réflexions diffractées est réalisée au moyen d'un scanner et d'un logiciel de traitement d'images.

## A- 3 Modes opératoires

### A- 3.1 Synthèses des briques élémentaires externes



#### A- 3.1.1 Briques élémentaires de types phénylènes

##### A- 3.1.1.1 Synthèse des intermédiaire clés benzaldéhydes fonctionnalisés

**Composé A1** : Une solution de  $K_2CO_3$  (34,83 g, 250 mmol), de 4-hydroxybenzaldéhyde (15,00 g, 123 mmol), et de 1-bromodécane (47,66 g, 184 mmol) dans du DMF (300 mL) est chauffée à  $90^\circ C$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 3/7), le composé **A1** est obtenu pur avec 92% de rendement (32,90 g, 113 mmol).



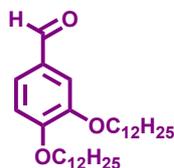
**A1**

Solide blanc

$C_{19}H_{30}O_2$  ; MM= 290,44 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6,9Hz) ; 1,27 (m, 18H) ; 1,82 (m, 2H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 6,99 (d, <sup>3</sup>J=9Hz, 2H) ; 7,83 (d, <sup>3</sup>J=9Hz, 2H) ; 9,88 (s, 1H).

**Composé A2 :** Une solution de  $K_2CO_3$  (165 g, 10,00 mol), de 3,4-dihydroxybenzaldéhyde (13,80 g, 0,10 mol), et de 1-bromododécane (60 g, 0,24 mol) dans du DMF (300 mL) est chauffée à  $90^\circ C$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 3/7), le composé **A2** est obtenu pur avec 87% de rendement (41,30 g, 87 mmol).



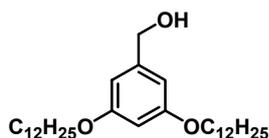
**A2**

Solide blanc

$C_{31}H_{54}O_3$  ; MM= 474,76  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ) :**  $\delta$  = 0,89 (t,  $^3J=6,9Hz$ , 6H) ; 1,45 (m, 36H) ; 1,85 (m, 4H) ; 4,07 (m, 4H) ; 6,95 (d,  $^3J=8 Hz$ , 1H) ; 7,42 (m, 2H) ; 9,84 (s, 1H).

**Composé A3 :** Une solution de  $K_2CO_3$  (62,70 g, 450 mmol), d'alcool 3,5 dihydroxybenzylique (15,00 g, 100 mmol), et de 1-bromododécane (56,84 g, 220 mmol) dans du DMF (300 mL) est chauffée à  $90^\circ C$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après recristallisation dans l'hexane, **A3** est obtenu pur avec 83% de rendement (39,60 g, 83 mmol).



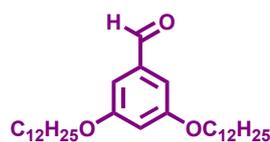
**A3**

Solide blanc

$C_{31}H_{56}O_3$  ; MM= 476,77  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ ) :**  $\delta$  = 0,89 (t,  $^3J = 6,5 Hz$ , 6H) ; 1,20-1,50 (m, 36 H) ; 1,70-1,80 (m, 4H) ; 3,94 (t,  $^3J = 6,5 Hz$ , 4H) ; 4,62 (s, 2H) ; 6,39 (t,  $^4J = 2 Hz$ , 1 H) ; 6,51 (d,  $^4J = 2Hz$ , 2H).

**Composé A4 :** A une solution de **A3** (6,50 g, 13,69 mmol) dans  $CH_2Cl_2$  (300 mL) est mis en suspension un large excès de  $MnO_2$  (30 g) ; et le milieu réactionnel est agité à température ambiante. Après 12 h. d'agitation,  $MgSO_4$  (30g) est additionné au milieu réactionnel. Après 15 min d'agitation, le milieu réactionnel est filtré sur célite et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Après purification par chromatographie ( $SiO_2$ ,  $CH_2Cl_2$ /hexane : 1/1), le composé **A4** est obtenu pur avec 90% de rendement (5,82 g, 12,32 mmol).



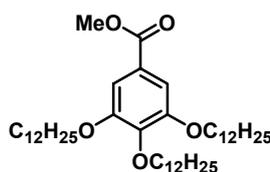
**A4**

Solide blanc

$C_{31}H_{54}O_3$  ; MM= 474,76 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J = 6,5Hz, 6H); 1,20-1,50 (m, 36H) ; 1,80 (m, 4H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J = 6,5Hz, 4H,) ; 6,70 (t, <sup>4</sup>J = 2Hz, 1H) ; 6,99 (d, <sup>4</sup>J = 2Hz, 2H) ; 9,71 (s, 1H).

**Composé A5** : Une solution de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (83,0 g, 0,600 mol), de 3,4,5-trihydroxybenzoate de méthyle (11,0 g, 0,060 mol) et de 1-bromododécane (75,0 g, 0,300 mol) dans du DMF (400 mL) est chauffée à 90°C pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée deux fois avec H<sub>2</sub>O puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7), le composé **A5** est obtenu pur avec 89 % de rendement (37,2 g, 0,054 mmol).



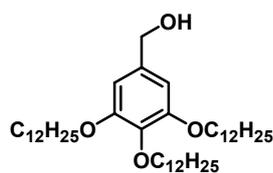
**A5**

Solide blanc

$C_{44}H_{80}O_5$  ; MM= 689,10 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 9H) ; 1,27 (m, 54H) ; 1,78 (m, 6H) ; 3,89 (s, 2H) ; 4,02 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 4H) ; 7,26 (s, 2H).

**Composé A6** : A une solution de **A5** (5,00 g, 7,25 mmol) dans du THF anhydre (50 mL) est additionnée, à 0°C et au goutte à goutte lent, une solution de LiAlH<sub>4</sub> 1M dans l'hexane (5.4 mL) ; le milieu réactionnel est ramené doucement à température ambiante. Après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est hydrolysé par addition lente d'une solution à 10% de NaOH dans H<sub>2</sub>O. La mixture obtenue est filtrée sur célite et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. la phase organique est lavée avec une solution aqueuse saturée en NH<sub>4</sub>Cl, séchée sur MgSO<sub>4</sub> et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 1/1), le composé **A6** est obtenu pur avec 90 % de rendement (4,30 g, 6,50 mmol).



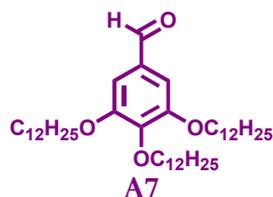
**A6**

Solide blanc

$C_{43}H_{80}O_4$  ; MM= 661,09 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J = 6,5Hz, 9H) ; 1,27, (m, 54H), 1,80 (m, 6 H), 3,96 (m, 6H), 4,60 (d, <sup>3</sup>J=6 Hz, 2H), 6,56 (s, 2H).

**Composé A7** : A une solution de **A6** (38,90 g, 59,0 mmol) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (400 mL) est mis en suspension un large excès de MnO<sub>2</sub> (102 g, 1175 mmol). Après 12 h. d'agitation à température ambiante, MgSO<sub>4</sub> (30g) est additionné au milieu réactionnel. Après 15 min d'agitation, le milieu réactionnel est filtré sur célite et le filtrat est évaporé sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7), le composé **A7** est obtenu pur avec 90 % de rendement (35,00 g, 53,1 mmol).



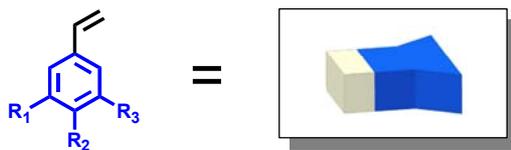
**A7**

Solide blanc

$C_{43}H_{78}O_4$  ; MM= 659,08 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 9H) ; 1,27 (m, 54H) ; 1,84 (m, 6H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 2H) ; 4,06 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 4H) ; 7,09 (s, 2H) ; 9,84 (s, 1H).

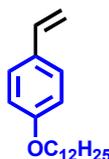
### A- 3.1.1.2 Synthèse des briques élémentaires styrènes fonctionnalisés



#### Procédure générale de la réaction de WITTIG :

Sous argon, à une solution d'aldéhyde (1 éq.) et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (1,1 éq.) dans du THF anhydre (75 mL) est additionné, par portions, *t*-BuOK (1,2 éq.). Après 3 h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition d'une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Le brut est concentré puis repris avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée, séchée (MgSO<sub>4</sub>) puis évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

#### Composé **A8** :



**A8**

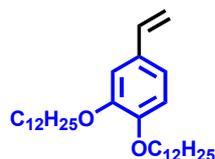
Solide blanc

C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O ; MM= 288,47 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 1100 mg, n= 3,8 mmol, Rdt = 95%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	494 mg	4,4 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1713 mg	4,8 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A1</b>	1160 mg	4,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, 3H, <sup>3</sup>J=6,4Hz) ; 1,28 (m, 18H) ; 1,79 (m, 2H) ; 3,96 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 2H) ; 5,13 (d, <sup>3</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 5,61 (d, <sup>3</sup>J=17,5Hz, 1H) ; 6,67 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz, <sup>3</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 6,86 (d, <sup>3</sup>J=8,6Hz, 2H) ; 7,35 (d, <sup>3</sup>J=8,6Hz, 2H).

Composé **A9** :



**A9**

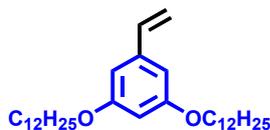
Solide blanc

$C_{36}H_{56}O_2$  ; MM= 472,79 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 13700 mg, n= 29 mmol, Rdt = 90%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	12,4 g	35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	4,2 g	38 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A2</b>	15 g	32 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (m, 6H), 1,27 (m, 36H), 1,82 (m, 4H), 4,01 (m, 4H), 5,13 (d, <sup>3</sup>J=11 Hz, 1H), 5,60 (d, <sup>3</sup>J=18 Hz, 1H), 6,64 (dd, <sup>3</sup>J=11 Hz, <sup>3</sup>J=18 Hz, 1H), 6,90 (m, 3H).

Composé **A10** :



**A10**

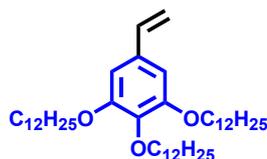
Solide blanc

$C_{36}H_{56}O_2$  ; MM= 472,79 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 4730 mg, n= 10,00 mmol, Rdt = 95%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	4150 mg	11,60 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1420 mg	12,60 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A4</b>	5000 mg	10,50 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (m, 6H), 1,27 (m, 36H), 1,75 (m, 4H), 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6 Hz, 4H), 5,23 (d, <sup>3</sup>J=11 Hz, 1H), 5,71 (d, <sup>3</sup>J=18 Hz, 1H), 6,38 (m, 1H), 6,62 (m, 3H).

## Composé A11 :



### A11

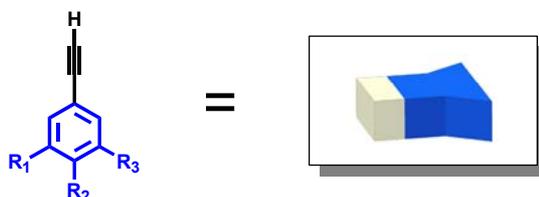
Solide blanc

$C_{44}H_{80}O_3$  ; MM= 657,10 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 4600 mg, n= 7,00 mmol, Rdt = 92%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	2980 mg	8,35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1025 mg	9,11 mmol	1,2 éq.
Composé A7	5000 mg	7,59 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 9H) ; 1,27 (m, 54H) ; 1,84 (m, 6H) ; 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 2H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 4H) ; 7,09 (s, 2H) ; 5,18 (d, <sup>3</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 5,62 (d, <sup>3</sup>J=17,8 Hz, 1H) ; 6,61 (dd, <sup>3</sup>J=17,8 Hz, <sup>3</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 6,61 (s, 2H).

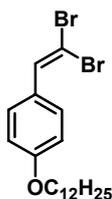
### A- 3.1.1.3 Synthèse des briques élémentaires phényléthynes fonctionnalisées



#### Procédure générale de synthèse des composés A12-14 :

Sous argon, une solution de CBr<sub>4</sub> (5 éq.), de PPh<sub>3</sub> (5 éq.), et de zinc (5 éq.) dans 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est agitée à température ambiante pendant 24 h. Puis une solution d'aldéhyde (1 éq.) dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) est additionnée. Après 24h d'agitation à température ambiante, le mélange est filtré sur silice, puis concentré à pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Le brut obtenu est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 5/5) puis recristallisé dans de l'éther de pétrole.

**Composé A12 :**



**A12**

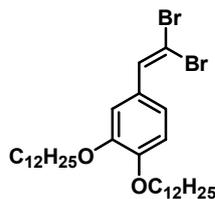
Solide blanc

$C_{20}H_{30}Br_2O$  ; MM= 446,26 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 11,16 g, n= 25,0 mmol, Rdt = 83%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CBr <sub>4</sub>	49,68 g	150 mmol	5,0 éq.
PPh <sub>3</sub>	39,29 g	150 mmol	5,0 éq.
Zn	9,79 g	150 mmol	5,0 éq.
Composé <b>A1</b>	8,71 g	30,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (m, 3H), 1,27 (m, 18H), 1,85 (m, 3H), 3,96 (t, <sup>3</sup>J=7 Hz, 3H), 6,83 (d, <sup>3</sup>J=9Hz, 2H), 7,39 (s,1H), 7,42 (d, <sup>3</sup>J=9 Hz, 2H).

**Composé A13 :**



**A13**

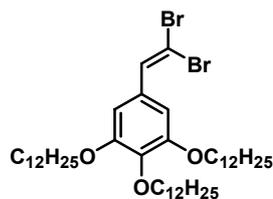
Solide blanc

$C_{32}H_{54}Br_2O_2$  ; MM= 630,58 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 2,84 g, n= 4,5 mmol, Rdt = 70%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CBr <sub>4</sub>	10,48 g	32,0 mmol	5,0 éq.
PPh <sub>3</sub>	8,31 g	32,0 mmol	5,0 éq.
Zn	2,01 g	32,0 mmol	5,0 éq.
Composé <b>A2</b>	3,04 g	6,4 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 6H) ; 1,27 (m, 36H) ; 1,83 (m, 4H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 4H) ; 6,85 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 1H) ; 7,07 (dd, <sup>3</sup>J=8,3Hz et <sup>4</sup>J=1,9Hz, 1H) ; 7,20 (d, <sup>4</sup>J=1,9Hz, 1H) ; 7,39 (s, 1H).

### Composé A14 :



**A14**

Solide blanc

$C_{44}H_{78}Br_2O_3$  ; MM= 814,90 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 11,0g, n= 13,5 mmol, Rdt = 90%

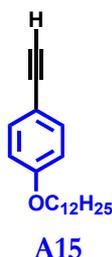
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CBr <sub>4</sub>	25,2 g	76,0 mmol	5,0 éq.
PPh <sub>3</sub>	19,96 g	76,0 mmol	5,0 éq.
Zn	4,96 g	76,0 mmol	5,0 éq.
Composé <b>A7</b>	10,0 g	15,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (m, 9H), 1,27 (m, 54H), 1,77 (m, 6H), 3,0 (s, 1H), 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6Hz, 6H), 6,56 (s, 2H), 7,39 (s, 1H).

### Procédure générale de synthèse des composés **A15-17** :

A une solution de dibromooléfine (1 éq.) dans du THF anhydre (50 mL) à -78°C est additionné, goutte à goutte, du LDA (5 éq.). Le milieu réactionnel est ramené doucement à température ambiante. Après 3 h d'agitation, la réaction est stoppée par addition d'une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Le brut est concentré puis repris avec de l'hexane. La phase organique est lavée, séchée (MgSO<sub>4</sub>) puis évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

### Composé **A15** :



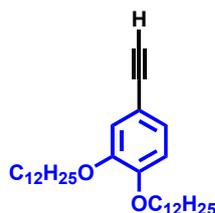
Solide blanc

$C_{20}H_{30}O$  ; MM= 286,45 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 7,1g, n= 24,8 mmol, Rdt = 99%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
LDA	13,39 g	125 mmol	5,0 éq
Composé <b>A12</b>	11,10 g	25,0 mmol	1,0 éq

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (m, 3H), 1,27 (m, 18H), 1,85 (m, 3H), 3,00 (s, 1H), 3,96 (t, <sup>3</sup>J=7 Hz, 3H), 6,83 (d, <sup>3</sup>J= 9 Hz, 2H), 7,42 (d, <sup>3</sup>J=9 Hz, 2H).

Composé **A16** :



**A16**

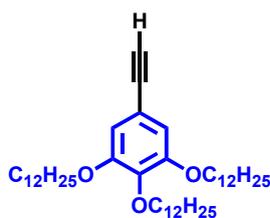
Solide blanc

$C_{32}H_{54}O_2$  ; MM= 470,77 g.mol<sup>-1</sup>  
m = 9,04 g, n=19,2 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
LDA	12,85 g	120 mol	5,0 éq
Composé <b>A13</b>	15,13 g	24,0 mol	1,0 éq

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 6H) ; 1,27 (m, 36H) ; 1,83 (m, 4H) ; 2,99 (s, 1H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 4H) ; 6,79 (d, <sup>3</sup>J=9,0Hz, 1H) ; 7,04 (m, 2H).

Composé **A17** :



**A17**

Solide blanc

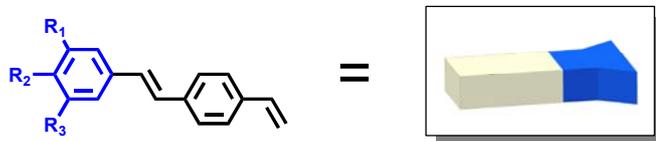
$C_{44}H_{78}O_3$  ; MM= 655,09 g.mol<sup>-1</sup>  
m = 9,43 g, n=14,40 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
LDA	9,64 g	90 mmol	5,0 éq
Composé <b>A14</b>	15,00 g	18,0 mmol	1,0 éq

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (m, 9H), 1,27 (m, 54H), 1,77 (m, 6H), 3,0 (s, 1H), 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6 Hz, 6H), 6,69 (s, 2H).

## A- 3.1.2 Briques élémentaires de type stilbène

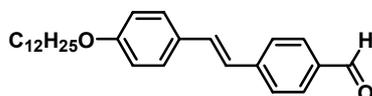
### A- 3.1.2.1 Synthèse des briques élémentaires vinylstilbènes fonctionnalisés



#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,1éq.), ToP (0,6éq.) et de 4-bromobenzaldéhyde (1éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (1,2éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est porté progressivement à 142°C. Après 48h, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

#### Composé A18 :



#### A18

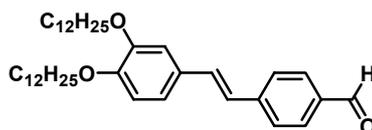
Solide blanc

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> ; MM= 392,57 g.mol<sup>-1</sup>  
m=1960mg, n=5,0 mmol, Rdt = 85%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1070 mg	3,5 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	135 mg	0,6 mmol	0,1 éq.
4-bromobenzaldéhyde	1090 mg	5,9 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A8</b>	2020 mg	7,0 mmol	1,2 éq.

Le composé **A18** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

### Composé A19 :



#### A19

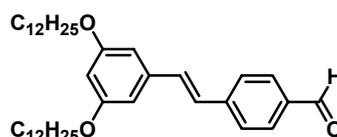
Solide blanc

$C_{39}H_{60}O_3$  ; MM= 576,89 g.mol<sup>-1</sup>  
m=4560 mg, n=7,9 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1825 mg	6,0 mmol	0,6 équ.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	225 mg	1,0 mmol	0,1 équ.
4-bromobenzaldéhyde	1830 mg	9,9 mmol	1,0 équ.
Composé A10	5630 mg	11,9 mmol	1,2 équ.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,20-1,60 (m, 36H) ; 1,80 (m, 4H) ; 4,02 (m, 4H) ; 6,95 (d, <sup>3</sup>J=8 Hz, 1H) ; 7,10-7,90 (m, 8H) ; 10,00 (s, 1H).

### Composé A20 :



#### A20

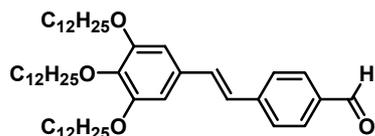
Solide blanc

$C_{39}H_{60}O_3$  ; MM= 576,89 g.mol<sup>-1</sup>  
m=4280 mg, n=7,5 mmol, Rdt = 75%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1825 mg	6,0 mmol	0,6 équ.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	225 mg	1,0 mmol	0,1 équ.
4-bromobenzaldéhyde	1830 mg	9,9 mmol	1,0 équ.
Composé A11	5630 mg	11,9 mmol	1,2 équ.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,28 (m, 32H) ; 1,47 (m, 4H) ; 1,80 (m, 4H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,44 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,69 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 7,15 (AB, <sup>3</sup>J=16,4Hz, 2H) ; 7,77 [AA'BB'] ; 7,65 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,88 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 10,00 (s, 1H).

### Composé A21 :



**A21**

Solide blanc

$C_{51}H_{84}O_4$  ; MM= 761,21 g.mol<sup>-1</sup>  
m=6780 mg, n=8,9 mmol, Rdt = 75%

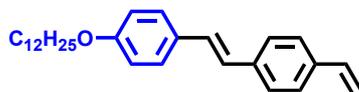
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1825 mg	6,0 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	225 mg	1,0 mmol	0,1 éq.
4-bromobenzaldéhyde	1830 mg	9,9 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	7820 mg	11,9 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,28 (m, 48H) ; 1,47 (m, 6H) ; 1,80 (m, 6H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,44 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,69 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 7,15 (AB, <sup>3</sup>J=17,5Hz, 2H) ; 7,77 [AA'BB' ; 7,65 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,88 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H)] ; 8,60 (s, 1H).

#### Procédure générale de la réaction de Wittig :

Sous argon, à une solution d'aldéhyde (1 éq.) et de bromure de méthyltriphenylphosphonium (1,1 éq.) dans du THF anhydre (75 mL) est additionné, par portions, *t*-BuOK (1,2 éq.). Après 3 h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition d'une solution saturée de NH<sub>4</sub>Cl. Le brut est concentré puis repris avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée, séchée (MgSO<sub>4</sub>) puis évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

### Composé A22 :



**A22**

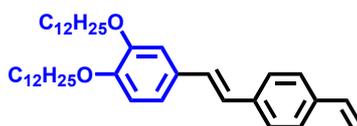
Solide blanc

$C_{28}H_{38}O$  ; MM= 390,60 g.mol<sup>-1</sup>  
m=2820 mg, n=7,22 mmol, Rdt = 95%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	2980 mg	8,35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1025 mg	9,11 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A18</b>	2980 mg	7,59 mmol	1,0 éq.

Le composé **A22** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Composé A23 :**



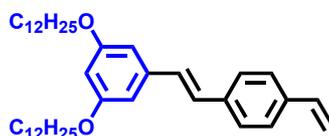
**A23**

Solide blanc

C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub> ; MM= 574,92 g.mol<sup>-1</sup>  
m=4150 mg, n=7,22 mmol, Rdt = 95%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	2980 mg	8,35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1025 mg	9,11 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A19</b>	4380 mg	7,59 mmol	1,0 éq.

**Composé A24 :**



**A24**

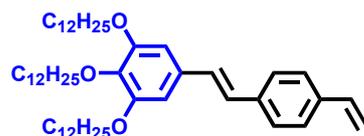
Solide blanc

C<sub>40</sub>H<sub>62</sub>O<sub>2</sub> ; MM= 574,92 g.mol<sup>-1</sup>  
m=3930 mg, n=6,84 mmol, Rdt = 90%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	2980 mg	8,35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1025 mg	9,11 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A20</b>	4380 mg	7,59 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :** δ = 0,92 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,31 (m, 32H) ; 1,49 (m, 4H) ; 1,84 (m, 4H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,27 (dd, <sup>3</sup>J=11,0Hz, <sup>5</sup>J=0,7Hz, 1H) ; 5,79 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz, <sup>5</sup>J=0,7Hz, 1H) ; 6,42 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,68 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 6,74 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz ; <sup>3</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 7,06 (AB, <sup>3</sup>J=16,2Hz, 2H) ; 7,45 [AA'BB' ; 7,42 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,49 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H)].

## Composé A25 :



A25

Solide blanc

$C_{52}H_{86}O_3$  ; MM= 759,24 g.mol<sup>-1</sup>  
m=5190 mg, n=6,84 mmol, Rdt = 90%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	2980 mg	8,35 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1025 mg	9,11 mmol	1,2 éq.
Composé A21	5780 mg	7,59 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,92 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,43-1,56 (m, 54H) ; 1,79 (m, 6H) ; 3,98 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,26 (dd, <sup>3</sup>J=11,0Hz, <sup>5</sup>J=0,7Hz, 1H) ; 5,79 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz, <sup>5</sup>J=0,7Hz, 1H) ; 6,42 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,70 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 6,74 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz ; <sup>3</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 7,03 [AB, <sup>3</sup>J=16,2Hz, 2H) ; 7,45 [AA'BB' ; 7,42 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,49 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H)].

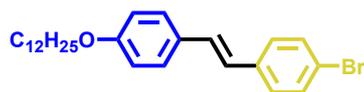
### A- 3.1.2.2 Synthèse des briques élémentaires bromostilbènes fonctionnalisées



#### Procédure générale de synthèse de la réaction de couplage croisé sélectif de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,1 éq.), de ToP (0,6 éq.) et de 1-bromo-4-iodobenzène (1,2 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/toluène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (1 éq.) est solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL) et est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est portée progressivement à 90°C. Après 48h, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré à pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

Composé **A26** :



**A26**

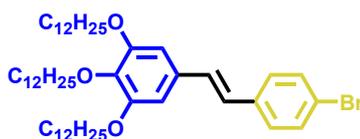
Solide blanc

$C_{26}H_{35}BrO$  ; MM= 443,46 g.mol<sup>-1</sup>  
m=3510 mg, n=7,91 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1825 mg	6,0 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	225 mg	1,0 mmol	0,1 éq.
1-bromo-4-iodobenzène	3370 mg	11,9 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A8</b>	2855 mg	9,9 mmol	1,0 éq.

Le composé **A26** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

Composé **A27** :



**A27**

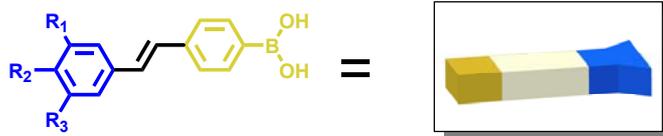
Solide brun

$C_{50}H_{83}BrO_3$  ; MM= 812,10 g.mol<sup>-1</sup>  
m=5630 mg, n=6,93 mmol, Rdt = 70%

Réactif et réactant :	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	1825 mg	6,0 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	225 mg	1,0 mmol	0,1 éq.
1-bromo-4-iodobenzène	3370 mg	11,9 mmol	1,2 éq.
Composé <b>A11</b>	6500 mg	9,9 mmol	1,0 éq.

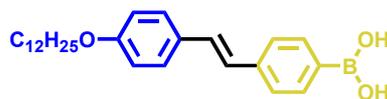
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,28 (m, 48H) ; 1,47 (m, 6H) ; 1,80 (m, 6H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,02 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 6,40-6,80 (m, 4H) ; 7,15 (m, 4H)].

### A- 3.1.2.3 Synthèse des briques élémentaires acides boroniques *A28*



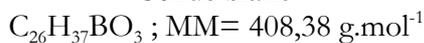
#### Composé **A28** :

A une solution de **A26** (4,57 g, 10,3 mmol) dans du THF anhydre (100 mL) sous argon est additionné, goutte à goutte, *n*-BuLi (11 mL, 17,6 mmol) dans l'hexane à -78°C. Après 90 min d'agitation à -78°C (la formation du lithien est suivi par CCM), le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi à nouveau à -78°C. L'organolithien formé est piégé par du triméthylborate (3 mL, 26,8 mmol) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 12 heures d'agitation à 25°C le milieu réactionnel est hydrolysé par HCl 1M (80 mL). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au diéthyléther. Les phases organiques sont combinées, lavées, et évaporées sous pression réduite. L'acide boronique **A28** est obtenu avec 78% de rendement (3,27 g, 8,0 mmol).



#### **A28**

Solide blanc



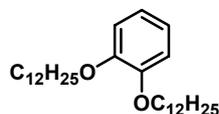
Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé **A28** est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

### A- 3.1.3 Briques élémentaires de type biphénylène

#### A- 3.1.3.1 Synthèse des intermédiaires clés iodobenzènes fonctionnalisés

##### Composé A29 :

Une solution de  $K_2CO_3$  (83 g, 600 mmol), de 1,2-dihydroxybenzène (11,00 g, 100,0 mmol), et de 1-bromododécane (75 g, 300 mmol) dans du DMF (400 mL) est chauffée à  $90^\circ C$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 3/7), le composé **A29** est obtenu pur avec 95% de rendement (42,45 g, 95,0 mmol).



**A29**

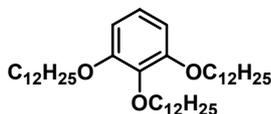
Solide blanc

$C_{30}H_{54}O_2$  ; MM= 446,75 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,29 (m, 32H) ; 1,48 (m, 4H) ; 1,82 (m, 4H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,90 (s, 4H).

##### Composé A30 :

Une solution de  $K_2CO_3$  (83 g, 600 mmol), de 1,2,3-trihydroxybenzène (11,00 g, 87,3 mmol), et de 1-bromododécane (75 g, 300 mmol) dans du DMF (400 mL) est chauffée à  $90^\circ C$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 3/7), le composé **A30** est obtenu pur avec 93% de rendement (51,24 g, 81,2 mmol).



**A30**

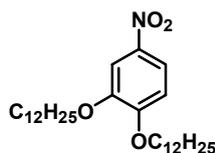
Solide blanc

$C_{42}H_{78}O_3$  ; MM= 631,07 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,27 (m, 48H) ; 1,48 (m, 6H) ; 1,80 (m, 6H) ; 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 3,97 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,55 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 6,91 (dd, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 1H).

### Composé A31 :

A une solution de  $\text{NaNO}_2$  (1,38 g, 20,0 mmol) et de **A29** (44,7g, 100,0 mmol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) est additionné, goutte à goutte, l'acide nitrique 45% (400 mmol). Lors de l'ajout de l'acide nitrique, le milieu réactionnel passe de l'incolore à une couleur champagne puis du vert au bleu foncé et enfin de l'orange au jaune. Après 3h d'agitation à température ambiante (l'avancement de la réaction est suivi par CCM), le milieu réactionnel est lavé deux fois avec  $\text{H}_2\text{O}$  puis avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée sur silice et évaporée sous pression réduite. Après recristallisation dans l'acétone ou dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  : 9/1, le composé **A31** est obtenu pur avec 93 % de rendement (45,74 g, 93,0 mmol).



**A31**

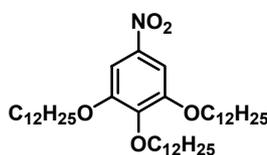
Solide blanc

$\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{NO}_4$  ; MM= 491,75  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  = 0,89 (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,28 (m, 32H) ; 1,49 (m, 4H) ; 1,86 (m, 4H) ; 4,06 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 4,09 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 6,88 (d,  $^3\text{J}=9,0\text{Hz}$ , 1H) ; 7,73 (d,  $^4\text{J}=2,6\text{Hz}$ , 1H) ; 7,88 (dd,  $^3\text{J}=9,0\text{Hz}$ ,  $^4\text{J}=2,6\text{Hz}$ , 1H).

### Composé A32 :

A une solution de  $\text{NaNO}_2$  (1,38 g, 20,0 mmol) et de **A30** (63,11 g, 100,0 mmol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) est additionné, goutte à goutte, l'acide nitrique 45% (400 mmol). Lors de l'ajout de l'acide nitrique, le milieu réactionnel passe de l'incolore à une couleur champagne puis du jaune au rouge et enfin du rouge foncé au brun. Après 3h d'agitation à température ambiante (l'avancement de la réaction est suivi par CCM), le milieu réactionnel est lavé deux fois avec  $\text{H}_2\text{O}$  puis avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée sur silice et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$  : 2/8), le composé **A32** est obtenu pur avec 81% de rendement (54,76 g, 81,0 mmol).



**A32**

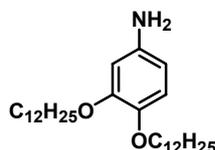
Solide blanc

$\text{C}_{42}\text{H}_{77}\text{NO}_5$  ; MM= 676,06  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )** :  $\delta$  = 0,89 (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 9H) ; 1,27 (m, 48H) ; 1,48 (m, 6H) ; 1,80 (m, 6H) ; 4,04 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 4,07 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 7,48 (s, 2H).

### Composé A33 :

Une mixture de graphite (7 g), d'hydrate d'hydrazine (700 mmol) et de **A31** (49,17 g, 100,0 mmol) dans EtOH (400 mL) est chauffée à reflux. Après 24h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est filtré à chaud sur célite puis laissé à recristalliser. Après filtration et une deuxième recristallisation dans EtOH. le composé **A33** est obtenu pur avec 93% de rendement (43,0 g, 93,1 mmol).



**A33**

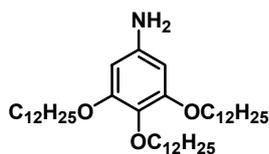
Solide blanc

$C_{30}H_{55}NO_2$  ; MM= 461,76 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,27 (m, 32H) ; 1,47 (m, 4H) ; 1,82 (m, 4H) ; 3,43 (s large, 2H) ; 3,90 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 3,94 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 6,21 (dd, <sup>3</sup>J=8,3Hz, <sup>4</sup>J=2,6Hz, 1H) ; 6,31 (d, <sup>4</sup>J=2,6Hz, 1H) ; 6,74 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 1H).

### Composé A34 :

Une mixture de graphite (7 g), d'hydrate d'hydrazine (700 mmol), et de **A31** (67,61g, 100,0 mmol) dans EtOH (500 mL) est chauffée à reflux. Après 24h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est filtré à chaud sur célite, évaporé sous pression réduite puis repris par CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après filtration sur silice et une recristallisation dans EtOH. le composé **A33** est obtenu pur avec 94% de rendement (60,7 g, 93,9 mmol).



**A34**

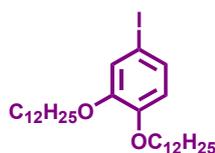
Solide blanc

$C_{42}H_{79}NO_3$  ; MM= 646,08 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,27 (m, 48H) ; 1,46 (m, 6H) ; 1,75 (m, 6H) ; 3,45 (s large, 2H) ; 3,85 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 3,91 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,92 (s, 2H).

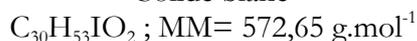
### Composé A35 :

A une mixture de **A33** (30,0g, 0,065 mol) dans solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 15% (100 mL) est additionnée à 0°C, goutte à goutte, une solution de NaNO<sub>2</sub> (5,23 g, 0,076 mol) dans H<sub>2</sub>O (75 mL). Après 1h d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est jeté dans une solution glacée de KI (11 g, 0,066 mol) dans H<sub>2</sub>O (75 mL). Après 12h d'agitation à température ambiante, la mixture noirâtre obtenue est extraite trois fois avec Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont combinées puis lavées deux fois avec H<sub>2</sub>O puis avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (hexane), le composé **A35** est obtenu pur avec 55% de rendement (20,6 g, 0,036 mmol).



**A35**

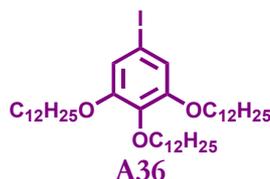
Solide blanc



**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,27 (m, 32H) ; 1,47 (m, 4H) ; 1,83 (m, 4H) ; 3,95 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 6,61 (d, <sup>3</sup>J=8,4Hz, 1H) ; 7,13 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 7,17 (dd, <sup>3</sup>J=8,4Hz, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H).

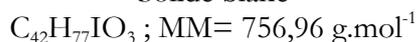
### Composé A36 :

A une mixture de **A34** (42,0g, 0,065 mol) dans solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 15% (100 mL) est additionnée à 0°C, goutte à goutte, une solution de NaNO<sub>2</sub> (5,23 g, 0,076 mol) dans H<sub>2</sub>O (75 mL). Après 1h d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est jeté dans une solution glacée de KI (11 g, 0,066 mol) dans H<sub>2</sub>O (75 mL). Après 12h d'agitation à température ambiante, la mixture noirâtre obtenue est extraite trois fois avec Et<sub>2</sub>O. Les phases organiques sont combinées puis lavées deux fois avec H<sub>2</sub>O puis avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (hexane), le composé **A36** est obtenu pur avec 55% de rendement (27,2 g, 0,036 mmol).



**A36**

Solide blanc



**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,27 (m, 48H) ; 1,46 (m, 6H) ; 1,76 (m, 6H) ; 3,90 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 3,92 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,85 (s, 2H).

### Composé **A37** :

Une solution de  $K_2CO_3$  (8,3 g, 60 mmol), de 4-hydroxyiodobenzène (4,40 g, 20,0 mmol), et de 1-bromododécane (7,5 g, 30 mmol) dans du DMF (400 mL) est chauffée à 90°C pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 2/8), le composé **A37** est obtenu pur avec 92 % de rendement (7,15 g, 18,4 mmol).



**A37**

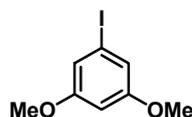
Solide blanc

$C_{18}H_{29}IO$  ; MM= 388,33  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  = 0,89 (t,  $^3J=6,6Hz$ , 3H,) ; 1,28 (m, 18H) ; 1,78 (m, 2H) ; 3,92 (t,  $^3J=6,6Hz$ , 2H) ; 7,11 [AA'BB' ; 6,68 (m,  $^3J=6,8Hz$ , 2H) ; 7,54 (m,  $^3J=6,8Hz$ , 2H)].

### Composé **A38** :

A une mixture de 3,5-dimethoxyaniline (10 g, 0,065 mol) dans solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 15% (20 mL) est additionnée à 0°C, au goutte à goutte, une solution de  $NaNO_2$  (5,23 g, 0,076 mol) dans  $H_2O$  (40 mL). Après 1h d'agitation à 0°C, le milieu réactionnel est jeté dans une solution glacée de KI (11 g, 0,066 mol) dans  $H_2O$  (40 mL). Après 12h d'agitation à température ambiante, la mixture noirâtre obtenue est extraite trois fois avec  $Et_2O$ . Les phases organiques sont combinées puis lavées deux fois avec  $H_2O$  puis avec une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée ( $MgSO_4$ ), filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 2/8), le composé **A38** est obtenu pur avec 55% de rendement (9,4 g, 0,036 mmol).



**A38**

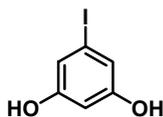
Solide blanc

$C_8H_9IO_2$  ; MM= 264,06  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  = 3,77 (s, 6H) ; 6,41 (dd,  $^4J=2,2Hz$ , 1H) ; 6,87 (d,  $^4J=2,2Hz$ , 2H).

### Composé A39 :

A une solution de **A38** (5,0 g, 0,019 mol) dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stabilisé par de l'amylène (100mL) est additionnée à  $-40^\circ\text{C}$ , au goutte à goutte, une solution 1M de  $\text{BBr}_3$  dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0,096 mol). Après 24h d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est jeté dans un bain de glace. La mixture jaunâtre obtenue est extraite trois fois avec  $\text{Et}_2\text{O}$ . Les phases organiques sont combinées puis lavées avec une solution saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée puis évaporée sous pression réduite. Après recristallisation dans  $\text{MeOH}$ , le composé **A39** est obtenu pur avec 70% de rendement (3,1 g, 0,013 mmol).



**A39**

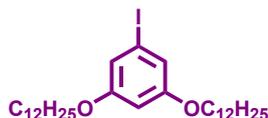
Solide blanc

$\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$  ; MM= 236,01  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 4,89$  (s, 2H) ; 6,32 (dd,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 1H) ; 6,80 (d,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 2H).

### Composé A40 :

Une solution de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8,3 g, 60 mmol), de **A39** (2,36 g, 10,0 mmol), et de 1-bromododécane (7,5 g, 30 mmol) dans du DMF (400 mL) est chauffée à  $90^\circ\text{C}$  pendant 48 h. Après filtration sur célite et évaporation du solvant, le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée deux fois avec  $\text{H}_2\text{O}$  puis avec une solution aqueuse saturée en  $\text{NaCl}$ . La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane 2:8), le composé **A40** est obtenu pur avec 90 % de rendement (5,15 g, 9,0 mmol).



**A40**

Solide blanc

$\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{IO}_2$  ; MM= 572,65  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

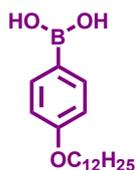
**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,28 (m, 32H) ; 1,43 (m, 4H) ; 1,75 (m, 4H) ; 3,89 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 6,40 (dd,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 1H) ; 6,84 (d,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 2H).

### A- 3.1.3.2 Synthèse des intermédiaires clés acides phénylboroniques fonctionnalisés

#### Procédure générale de synthèse des acides boroniques A41-44 :

A une solution de iodobenzène substitué (1 éq.) dans du THF anhydre (100 mL) sous argon est additionné, goutte à goutte, *n*-BuLi (1,7 éq.) dans l'hexane à -78°C. Après 90 min d'agitation à -78°C (la formation du lithien est suivie par CCM), le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi à nouveau à -78°C. L'organolithien formé est piégé par du triméthylborate (2,6 éq.) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 12 heures d'agitation à 25°C le milieu réactionnel est hydrolysé par HCl 1M (80 mL). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au diéthylique. Les phases organiques sont combinées puis lavées. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le brut est lavé à l'hexane. Après séchage, l'acide boronique est obtenu sans autre purification.

#### Composé A41 :



A41

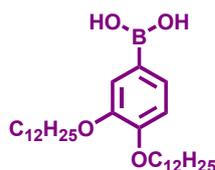
Solide blanc-rosé

$C_{18}H_{31}BO_3$  ; MM= 306,25 g.mol<sup>-1</sup>  
m = 2,7 g, n = 9,0 mmol, Rdt = 87%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
<i>n</i> -BuLi	(11 mL),	17,6 mmol	1,7 éq.
B(OMe) <sub>3</sub>	2,8g (3 mL)	26,8 mmol	2,6 éq.
Composé A37	4,0 g	10,3 mmol	1,0 éq.

Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé A41 est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

#### Composé A42 :



A42

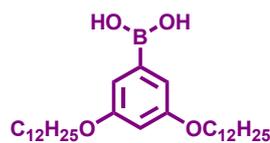
Solide blanc

$C_{30}H_{55}BO_4$  ; MM= 490,57 g.mol<sup>-1</sup>  
m = 4,3 g, n = 8,8 mmol, Rdt = 85%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
<i>n</i> -BuLi	(11 mL),	17,6 mmol	1,7 éq.
B(OMe) <sub>3</sub>	2,8g (3mL)	26,8 mmol	2,6 éq.
Composé <b>A35</b>	5,9 g	10,3 mmol	1,0 éq.

Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé **A42** est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

**Composé A43 :**



**A43**

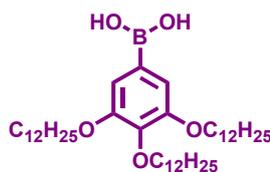
Solide blanc

$C_{30}H_{55}BO_4$  ; MM= 490,57 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 4,1 g, n= 8,5 mmol, Rdt = 82%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
<i>n</i> -BuLi	(11 mL),	17,6 mmol	1,7 éq.
B(OMe) <sub>3</sub>	2,8g (3mL)	26,8 mmol	2,6 éq.
Composé <b>A40</b>	5,9 g	10,3 mmol	1,0 éq.

Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé **A43** est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

**Composé A44 :**



**A44**

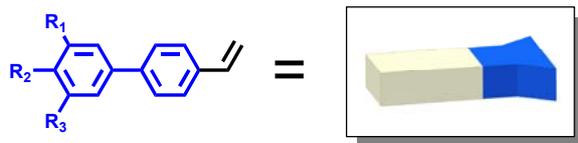
Solide blanc

$C_{42}H_{79}BO_5$  ; MM= 674,88 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 5,6 g, n= 8,2 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
<i>n</i> -BuLi	(11 mL),	17,6 mmol	1,7 éq.
B(OMe) <sub>3</sub>	2,8g (3mL)	26,8 mmol	2,6 éq.
Composé <b>A36</b>	7,8 g	10,3 mmol	1,0 éq.

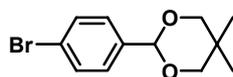
Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé **A44** est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

### A- 3.1.3.3 Synthèse des briques élémentaires vinylbiphénylènes fonctionnalisés



#### Composé A45 :

Une solution de 4-bromobenzaldéhyde (15,00 g, 81 mmol), 2,2'-diméthylpropane-1,3-diol (16,88 g, 160 mmol), APTS (catalytique  $\approx$  100mg) et de benzène (100 mL) est portée à reflux. L'eau libérée au courant de la réaction est éliminée à l'aide d'un Dean-Stark. Après 24 h, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le benzène est éliminé sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 3/7), le composé **A45** est obtenu pur avec 95% de rendement (20,88 g, 77 mmol).



#### A45

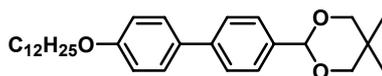
Solide blanc ; pt. de fusion = 62°C  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$  ; MM = 271,15 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,81 (s, 3H) ; 1,28 (s, 3H) ; 3,70 (AB, <sup>2</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 5,35 (s, 1H) ; 7,48 [AA'BB' ; 7,45 (d, <sup>3</sup>J=9Hz, 2H) ; 7,52 (d, <sup>3</sup>J=9Hz, 2H)].

#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé de SUZUKI :

Une solution de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,1 éq.), de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 éq.), d'acide boronique (1,2 éq.) et de **A45** (1,0 éq.) dans un mélange éthanol/H<sub>2</sub>O/benzène 1:1:2 est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 90°C sous argon pendant 24h. Après retour à l'ambiante, le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 4/6).

#### Composé A46 :



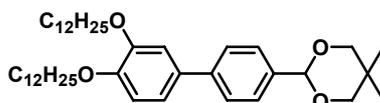
#### A46

Solide blanc ; pt. de fusion = 103°C  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$  ; MM= 452,67 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 1990 mg, n= 4,4 mmol, Rdt = 88%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A45</b>	2460 mg	5,0 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A41</b>	1840 mg	6,0 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,82 (s, 3H) ; 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 3H) ; 1,28 (m, 18H) ; 1,33 (s, 3H) ; 1,81 (m, 2H) ; 3,74 (AB, <sup>2</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 5,44 (s, 1H) ; 7,24 [AA'BB' ; 6,97 (m, <sup>3</sup>J=8,9Hz, 2H) ; 7,51 (m, <sup>3</sup>J=8,9Hz, 2H)] ; 7,56 (s, 4H).

**Composé A47 :**



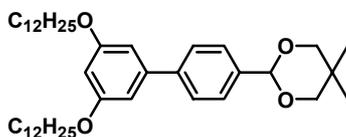
**A47**

Solide blanc ; pt. de fusion = 113°C  
 C<sub>44</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 636,99 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 2770 mg, n= 4,3 mmol, Rdt = 87%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A45</b>	2460 mg	5,0 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A42</b>	2940 mg	6,0 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,82 (s, 3H) ; 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,27 (m, 32H) ; 1,32 (s, 3H) ; 1,53 (m, 4H) ; 1,84 (m, 4H) ; 3,74 (AB, <sup>2</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,06 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 5,44 (s, 1H) ; 6,94 (d, <sup>3</sup>J=9,0Hz, 1H) ; 7,11 (d, <sup>4</sup>J=2,0Hz, 1H) ; 7,11 (dd, <sup>3</sup>J=8,4Hz, <sup>4</sup>J=2,0Hz, 1H) ; 7,55 (s, 4H).

**Composé A48 :**



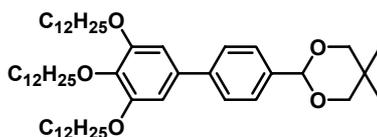
**A48**

Solide blanc ; pt. de fusion = 20 °C  
 C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 636,99 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 2710 mg, n= 2,2 mmol, Rdt = 85%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A45</b>	2460 mg	5,0 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A43</b>	2940 mg	6,0 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,82 (s, 3H) ; 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,28 (m, 32H) ; 1,32 (s, 3H) ; 1,47 (m, 4H) ; 1,80 (m, 4H) ; 3,74 (AB, <sup>2</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,44 (s, 1H) ; 6,46 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,70 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 7,57 (m, 4H).

**Composé A49 :**



**A49**

Solide brunâtre ; pt. de fusion = 54,3°C

C<sub>54</sub>H<sub>92</sub>O<sub>5</sub> ; MM= 821,31 g.mol<sup>-1</sup>

m= 3290 mg, n= 4,0 mmol, Rdt = 80%

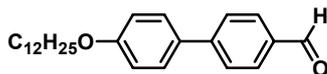
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A45</b>	2460 mg	5,0 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A44</b>	4050 mg	6,0 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) :**  $\delta$  = 0,82 (s, 3H) ; 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,28 (m, 48H) ; 1,32 (s, 3H) ; 1,46 (m, 6H) ; 1,80 (m, 6H) ; 3,72 (AB, <sup>3</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,44 (s, 1H) ; 6,74 (s, 2H) ; 7,55 (s, 4H).

### Procédure générale de déprotection des acétals A46-49 :

Une solution d'acétal (1 éq.) et d'acide trifluoroacétique (TFA) (80 mL) dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  : 1/1 (150 mL) est agitée pendant 5 h à température ambiante. La phase organique est lavée avec  $\text{H}_2\text{O}$ , séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$  : 1/1).

#### Composé A50 :



**A50**

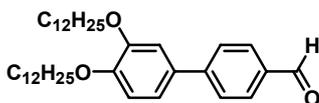
Solide blanc ; pt. de fusion = 93°C  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_2$  ; MM= 366,54  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m = 2,5 \text{ g}$ ,  $n = 6,9 \text{ mmol}$ , Rdt = 98%

Réactif et réactant :	Masse :	Nombre de moles :	Equivalent :
Composé A46	3,17 g	7,0 mmol	1,0 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 3H) ; 1,35 (m, 18H) ; 1,83 (m, 2H) ; 4,02 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 7,29 [AA'BB' ; 7,00 (m,  $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$ , 2H) ; 7,59 (m,  $^3\text{J}=8,7\text{Hz}$ , 2H)] ; 7,82 [AA'BB' ; 7,72 (d,  $^3\text{J}=8,3\text{Hz}$ , 2H) ; 7,93 (d,  $^3\text{J}=8,3\text{Hz}$ , 2H)] ; 10,04 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,11$  ; 22,67 ; 26,03 ; 29,23 ; 29,34 ; 29,38 ; 29,57 ; 29,58 ; 29,63 ; 29,65 ; 31,91 ; 68,17 ; 115,02 ; 127,01 ; 128,44 ; 130,30 ; 131,79 ; 134,62 ; 146,87 ; 159,72 ; 191,87.

#### Composé A51 :



**A51**

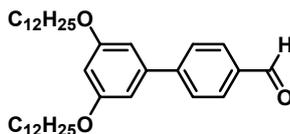
Solide blanc ; pt. de fusion = 82,7°C  
 $\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{O}_3$  ; MM= 550,85  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m = 3,8 \text{ g}$ ,  $n = 6,9 \text{ mmol}$ , Rdt = 99%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Composé A47	4,46 g	7,0 mmol	1,0 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,27 (m, 32H) ; 1,35 (m, 36H) ; 1,50 (m, 4H) ; 1,86 (m, 4H) ; 4,06 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 4,08 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 6,98 (d,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$ , 1H) ; 7,18 (d,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 1H) ; 7,20 (dd,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$  ;  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 1H) ; 7,82 [AA'BB' ; 7,72 (d,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$ , 2H) ; 7,93 (d,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$ , 2H)] ; 10,04 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,11$  ; 22,70 ; 26,06 ; 29,27 ; 29,37 ; 29,43 ; 29,64 ; 29,67 ; 29,71 ; 31,93 ; 69,30 ; 69,61 ; 113,20 ; 113,90 ; 120,17 ; 127,17 ; 130,26 ; 132,42 ; 134,72 ; 147,10 ; 149,49 ; 149,97 ; 191,86.

**Composé A52 :**



**A52**

Solide blanc; pt. de fusion = 51,8°C

$\text{C}_{37}\text{H}_{58}\text{O}_3$  ; MM= 550,85 g.mol $^{-1}$

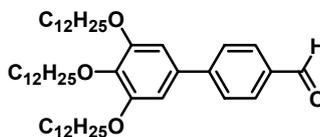
m= 3,8 g, n= 6,9 mmol, Rdt = 99%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Composé <b>A48</b>	4,46g	7,0 mmol	1,0 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 6H) ; 1,28 (m, 32H) ; 1,47 (m, 4H) ; 1,81 (m, 4H) ; 4,01 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 6,52 (dd,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 1H) ; 6,75 (d,  $^4\text{J}=2,2\text{Hz}$ , 2H) ; 7,84 [AA'BB' ; 7,74 (d,  $^3\text{J}=8,2\text{Hz}$ , 2H) ; 7,94 (d,  $^3\text{J}=8,2\text{Hz}$ , 2H)] ; 10,06 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,10$  ; 22,68 ; 26,05 ; 29,27 ; 29,34 ; 29,38 ; 29,57 ; 29,59 ; 29,63 ; 29,65 ; 31,90 ; 68,24 ; 101,18 ; 106,14 ; 127,73 ; 130,14 ; 135,36 ; 141,69 ; 147,32 ; 160,76 ; 191,86.

**Composé A53 :**



**A53**

Solide brunâtre ; pt. de fusion = 43,9°C

$\text{C}_{49}\text{H}_{82}\text{O}_4$  ; MM= 735,17 g.mol $^{-1}$

m= 5,1 g, n= 6,9 mmol, Rdt = 99%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Composé <b>A49</b>	5,75 g	7,0 mmol	1,0 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 9H) ; 1,28 (m, 48H) ; 1,50 (m, 6H) ; 1,81 (m, 6H) ; 4,02 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 4,06 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 6,81 (s, 2H) ; 7,82 [AA'BB' ; 7,71 (d,  $^3\text{J}=8,3\text{Hz}$ , 2H) ; 7,93 (d,  $^3\text{J}=8,3\text{Hz}$ , 2H)] ; 10,05 (s, 1H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,07$  ; 22,65 ; 26,07 ; 29,32 ; 29,37 ; 29,40 ; 29,61 ; 29,66 ; 29,72 ; 30,33 ; 31,89 ; 69,34 ; 73,56 ; 106,19 ; 127,46 ; 130,14 ; 134,85 ; 134,97 ; 138,97 ; 147,41 ; 153,52 ; 191,80.

#### Procédure générale de la réaction de WITTIG :

Sous argon, à une solution d'aldéhyde (1 éq.) et de bromure de méthyltriphénylphosphonium (1,1 éq.) dans du THF anhydre (75 mL) est additionné, par portions, *t*-BuOK (1,2 éq.). Après 3 h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition d'une solution saturée de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Le brut est concentré, repris avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La phase organique est lavée, séchée ( $\text{MgSO}_4$ ) et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié par colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 5/5).

#### Composé A54 :



**A54**

Solide blanc; pt. de fusion = 122,8°C

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}$  ; MM= 364,56  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

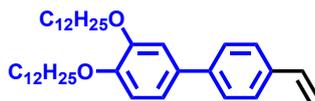
m= 1370 mg, n= 3,8 mmol, Rdt = 94%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
$\text{CH}_3\text{PPh}_3\text{Br}$	494 mg	4,4 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1713 mg	4,8 mmol	1,2 éq.
Composé A50	1470 mg	4,0 mmol	1,0 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,90$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 3H) ; 1,35 (m, 18H) ; 1,82 (m, 2H) ; 4,01 (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 2H) ; 5,27 (dd,  $^3\text{J}=10,9\text{Hz}$ ,  $^5\text{J}=0,9\text{Hz}$ , 1H) ; 5,79 (dd,  $^3\text{J}=17,5\text{Hz}$ ,  $^5\text{J}=0,9\text{Hz}$ , 1H) ; 6,76 (dd,  $^3\text{J}=17,5\text{Hz}$ ,  $^3\text{J}=10,9\text{Hz}$ , 1H) ; 7,26 [AA'BB' ; 6,98 (m,  $^3\text{J}=8,9\text{Hz}$ , 2H) ; 7,54 (d,  $^3\text{J}=8,9\text{Hz}$ , 2H)] ; 7,50 [AA'BB' ; 7,47 (d,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$ , 2H) ; 7,54 (d,  $^3\text{J}=8,1\text{Hz}$ , 2H)].

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,08$  ; 22,67 ; 26,03 ; 29,27 ; 29,32 ; 29,38 ; 29,56 ; 29,61 ; 29,64 ; 31,90 ; 68,08 ; 113,45 ; 114,78 ; 126,56 ; 126,67 ; 127,87 ; 132,98 ; 135,90 ; 136,43 ; 140,25 ; 158,76.

Composé **A55** :



**A55**

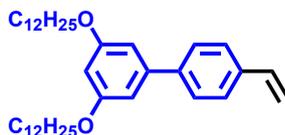
$C_{38}H_{60}O_2$  ; MM= 548,88 g.mol<sup>-1</sup>  
 Solide blanc; pt. de fusion = 72,2°C  
 m= 2020 mg, n= 3,7 mmol, Rdt = 92%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	494 mg	4,4 mmol	1,1 équ.
<i>t</i> -BuOK	1713 mg	4,8 mmol	1,2 équ.
Composé <b>A51</b>	2200 mg	4,0 mmol	1,0 équ.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,27 (m, 32H) ; 1,35 (m, 36H) ; 1,50 (m, 4H) ; 1,86 (m, 4H) ; 4,06 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,08 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 5,27 (d, <sup>3</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 5,79 (d, J=17,5Hz, 1H) ; 6,76 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz ; <sup>3</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 6,95 (d, <sup>3</sup>J=8,9Hz, 1H) ; 7,13 (dd, <sup>3</sup>J=8,9Hz ; <sup>4</sup>J=2,0Hz, 1H) ; 7,14 (d, <sup>4</sup>J=2,0Hz, 1H) ; 7,50 [AA'BB' ; 7,47 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,53 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H)].

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 14,09 ; 22,66 ; 26,04 ; 29,34 ; 29,41 ; 29,62 ; 29,67 ; 31,90 ; 69,36 ; 69,47 ; 113,02 ; 113,50 ; 114,09 ; 119,44 ; 126,52 ; 126,80 ; 133,74 ; 136,02 ; 136,41 ; 140,47 ; 148,92 ; 149,32.

Composé **A56** :



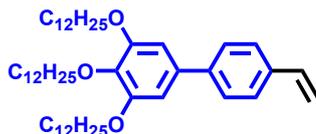
**A56**

Liquide incolore; pt. de fusion = 20°C  
 $C_{38}H_{60}O_2$  ; MM= 548,88 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 1975 mg, n= 3,6 mmol, Rdt = 90%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	494 mg	4,4 mmol	1,1 équ.
<i>t</i> -BuOK	1713 mg	4,8 mmol	1,2 équ.
Composé <b>A52</b>	2200 mg	4,0 mmol	1,0 équ.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,92 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 6H) ; 1,30 (m, 32H) ; 1,50 (m, 4H) ; 1,82 (m, 4H) ; 4,02 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,29 (d, <sup>3</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 5,81 (d, <sup>3</sup>J=17,8Hz, 1H) ; 6,48 (dd, <sup>4</sup>J=2,1Hz, 1H) ; 6,76 (d, <sup>4</sup>J=2,1Hz, 1H) ; 6,77 (dd, <sup>3</sup>J=17,8Hz, <sup>4</sup>J=10,7Hz, 1H) ; 7,52 [AA'BB' ; 7,48 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H) ; 7,57 (d, <sup>3</sup>J=8,3Hz, 2H)].

## Composé A57 :



A57

Solide blanc

$C_{50}H_{84}O_3$  ; MM= 733,20 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 2700 mg, n= 3,7 mmol, Rdt = 92%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
CH <sub>3</sub> PPh <sub>3</sub> Br	494 mg	4,4 mmol	1,1 éq.
<i>t</i> -BuOK	1713 mg	4,8 mmol	1,2 éq.
Composé A53	2940 mg	4,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 9H) ; 1,28 (m, 48H) ; 1,50 (m, 6H) ; 1,81 (m, 6H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 5,27 (d, <sup>3</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 5,79 (d, <sup>3</sup>J=17,8Hz, 1H) ; 6,48 (dd, <sup>4</sup>J=2,1Hz, 1H) ; 6,76 (dd, <sup>3</sup>J=17,8Hz, <sup>4</sup>J=11,0Hz, 1H) ; 6,77 (s, 2H) ; 7,49 [AA'BB'] ; 7,46 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 2H) ; 7,52 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 2H)].

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 14,11 ; 22,70 ; 26,13 ; 29,38 ; 29,41 ; 29,44 ; 29,48 ; 29,67 ; 29,71 ; 29,77 ; 30,39 ; 31,94 ; 69,31 ; 73,57 ; 105,92 ; 113,74 ; 126,51 ; 127,09 ; 136,06 ; 136,41 ; 138,12 ; 140,86 ; 153,38.

### A- 3.1.3.4 Synthèse des briques élémentaires bromobiphényles fonctionnalisées



#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé sélectif de SUZUKI :

Une solution de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,1 éq.), de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 éq.), d'acide boronique (1,0 éq.) et de 4-iodobromobenzène (1,5 éq.) dans un mélange éthanol/H<sub>2</sub>O/benzène : 1/1/2 est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 40°C sous argon pendant 24h. Après retour à l'ambiante, le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée (MgSO<sub>4</sub>), filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 2/8).

Composé **A58** :



**A58**

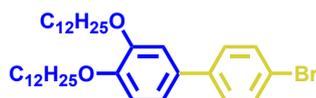
Solide blanc

$C_{24}H_{33}BrO$  ; MM= 417,42 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 1880 mg, n=4,5 mmol, Rdt = 90%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
4-iodobromobenzène	2122 mg	7,5 mmol	1,5 éq.
Composé <b>A41</b>	1530 mg	5,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 3H) ; 1,35 (m, 18H) ; 1,82 (m, 2H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 6,9-7,5 (m, 8H).

Composé **A59** :



**A59**

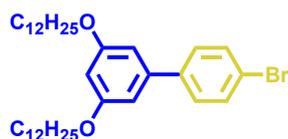
Solide blanc

$C_{36}H_{57}BrO_2$  ; MM= 601,74 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 2570 mg, n= 4,3 mmol, Rdt = 85%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
4-iodobromobenzène	2122 mg	7,5 mmol	1,5 éq.
Composé <b>A42</b>	2450 mg	5,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 6H) ; 1,27 (m, 54H) ; 1,85 (m, 4H) ; 4,02 (m, 4H) ; ; 6,50-7,20 (m, 3H) ; 7,41 (m, 2H) ; 7,54 (m, 2H).

Composé **A60** :



**A60**

Solide blanc

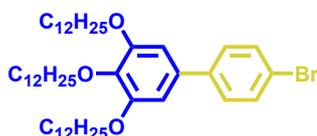
$C_{36}H_{57}BrO_2$  ; MM= 601,74 g.mol<sup>-1</sup>  
m=2410 mg, n= 4,0 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
4-iodobromobenzène	2122 mg	7,5 mmol	1,5 éq.
Composé <b>A43</b>	2450 mg	5,0 mmol	1,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 6H) ; 1,28 (m, 36H) ; 1,80 (m, 4H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,47 (t, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 1H) ; 6,67 (d, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 1H) ; 7,48 [AA'BB' ; 7,41 (ddd, <sup>3</sup>J=2,2Hz, <sup>4</sup>J=9,0Hz, <sup>4</sup>J=9,0Hz, 2H) ; 7,54 (ddd, <sup>3</sup>J=2,2Hz, <sup>4</sup>J=9,0Hz, <sup>4</sup>J=9,0Hz, 2H)].

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 14,10 ; 22,69 ; 26,07 ; 29,29 ; 29,36 ; 29,40 ; 29,59 ; 29,61 ; 29,65 ; 29,67 ; 31,92 ; 68,13 ; 100,40 ; 105,70 ; 121,59 ; 128,70 ; 131,70 ; 140,20 ; 141,94 ; 160,68.

**Composé **A61** :**



**A61**

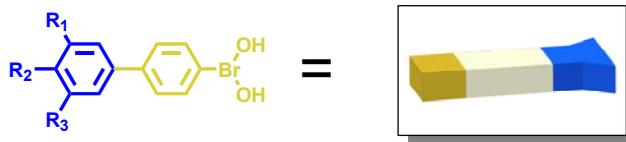
Solide blanc

C<sub>48</sub>H<sub>81</sub>BrO<sub>3</sub> ; MM= 786,06 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 3150 mg, n=4,0 mmol, Rdt = 80%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2090 mg	15,0 mmol	3,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	78 mg	0,5 mmol	0,1 éq.
4-iodobromobenzène	2122 mg	7,5 mmol	1,5 éq.
Composé <b>A44</b>	3380 mg	5,0 mmol	1,0 éq.

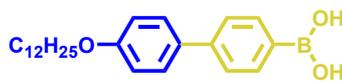
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,8Hz, 9H) ; 1,27 (m, 54H) ; 1,85 (m, 6H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,71 (s, 2H) ; 7,41 (m, 2H) ; 7,54 (m, 2H).

### A- 3.1.3.5 Synthèse des briques élémentaires acide biphenylèneboronique fonctionnalisées



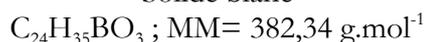
#### Composé **A62** :

A une solution de **A58** (1085 mg, 2,6 mmol) dans du THF anhydre (50 mL) sous argon est additionné, goutte à goutte, *n*-BuLi (3 mL, 13,0 mmol) dans l'hexane à -78°C. Après 90 min d'agitation à -78°C (la formation du lithien est suivie par CCM), le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi à nouveau à -78°C. L'organolithien formé est piégé par du triméthylborate (0,75 mL, 6,7 mmol) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 12 heures d'agitation à 25°C le milieu réactionnel est hydrolysé par HCl 1M (80 mL). Après 12 heures d'agitation à 25°C le milieu réactionnel est hydrolysé par HCl 1M (80 mL). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au diéthyléther. Les phases organiques sont combinées, lavées. Après évaporation des solvants sous pression réduite, le brut est lavé à l'hexane. Après séchage, l'acide boronique **A62** est obtenu sans autre purification avec 73% de rendement (725 mg, 1,9 mmol).



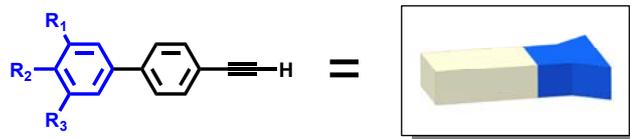
**A62**

Solide blanc



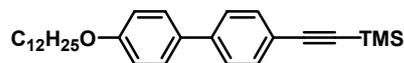
Aucune analyse n'a été effectuée. Pour éviter tout risque de trimérisation par déshydratation spontanée, le composé **A62** est directement utilisé pour les couplages de Suzuki.

### A- 3.1.3.6 Synthèse des briques élémentaires biphenylèneéthyne fonctionnalisées



#### Composé A63 :

Une solution de  $\text{PPh}_3$  (0,2 éq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$  (0,5 éq.),  $\text{CuI}$  (0,4 éq) et de **A58** (1,0 éq.) dans un mélange  $\text{Et}_3\text{N}$ /toluène 1/1 (40 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à  $50^\circ\text{C}$  sous argon. Après 30 minutes, l'alcyne vrai (1,1 éq.), solubilisé dans  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à  $50^\circ\text{C}$ , le milieu réactionnel est porté progressivement à reflux ( $110^\circ\text{C}$ ). Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification du brut sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 8/2), le composé **A63** est obtenu pur avec 85 % de rendement.



**A63**

Solide blanc

$\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{OSi}$  ;  $\text{MM} = 434,73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,08$  (s, 3H) ; 0,19 (s, 6H) ; 0,89 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 3H) ; 1,28 (m, 16H) ; 1,45 (m, 2H) ; 1,85 (m, 2H) ; 4,00 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 2H) ; 7,22 [AA'BB' ; 6,97 (m,  $^3\text{J}=8,8\text{Hz}$ , 2H) ; 7,48 (m,  $^3\text{J}=8,8\text{Hz}$ , 2H)] ; 7,48 [AA'BB' ; 7,42 (m,  $^3\text{J}=8,5\text{Hz}$ , 2H) ; 7,53 (m,  $^3\text{J}=8,5\text{Hz}$ , 2H)].

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = -0,54$  ; 1,00 ; 14,12 ; 22,68 ; 26,04 ; 29,27 ; 29,32 ; 29,35 ; 29,41 ; 29,59 ; 29,64 ; 29,67 ; 31,90 ; 68,06 ; 85,89 ; 88,02 ; 114,85 ; 120,67 ; 127,87 ; 128,20 ; 131,73 ; 132,15 ; 139,75 ; 158,97.

### Composé A64 :

A une solution de **A63** (1 éq.) dans du THF technique (50 mL) est additionné du TBAF (0,5 éq). Après 30min d'agitation à température ambiante le milieu réactionnel est filtré sur silice. Le brut est repris avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL), lavé avec H<sub>2</sub>O, séché sur MgSO<sub>4</sub>, filtré et évaporé sous pression réduite. Après purification du brut sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 8/2), le composé **A64** est obtenu pur avec 95 % de rendement.



**A64**

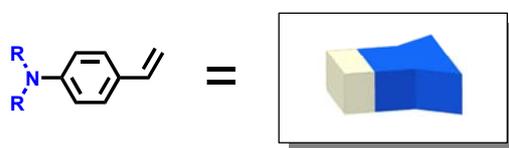
Solide blanc

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O ; MM= 362,55 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 3H) ; 1,28 (m, 16H) ; 1,45 (m, 2H) ; 1,82 (m, 2H) ; 3,12 (s, 1H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 7,25 [AA'BB' ; 6,98 (m, <sup>3</sup>J=8,8Hz, 2H) ; 7,51 (m, <sup>3</sup>J=8,8Hz, 2H)] ; 7,52 (AA'BB', m, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,11 ; 22,68 ; 26,04 ; 29,26 ; 29,35 ; 29,40 ; 29,58 ; 29,60 ; 29,63 ; 29,66 ; 31,91 ; 68,08 ; 77,45 ; 83,68 ; 114,85 ; 120,17 ; 126,41 ; 128,00 ; 131,61 ; 132,41 ; 132,49 ; 141,21 ; 159,08.

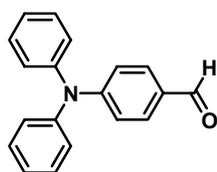
#### A- 3.1.4 Briques élémentaires aminostyrènes



##### A- 3.1.4.1 Synthèse de la brique élémentaire N,N'-diphénylstyrène fonctionnalis

### Composé A65 :

A une solution de triphénylamine (15,00 g, 61,1 mmol) dans du DMF (8,94 mg, 122,3 mmol) à 0°C est additionné POCl<sub>3</sub> (56 mL, 609,9 mmol). Après 30min d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est porté à reflux (107°C). Après 1h d'agitation à reflux, la température est ramenée doucement à l'ambiante. Le milieu réactionnel est jeté dans un bain de glace et NaOH par portion de 1g est additionné jusqu'à ce que le filtrat ait un pH de l'ordre de 9-10. Le précipité formé est filtré puis lavé avec H<sub>2</sub>O. Le brut est repris avec 200 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée avec H<sub>2</sub>O, séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), le composé **A65** est obtenu avec 85% de rendement (14,25 g, 52,1 mmol).



**A65**

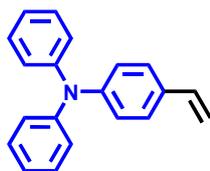
Solide beige

$C_{19}H_{15}NO$  ; MM= 273,33  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (200 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  = 6,96-7,43 (m, 10H) ; 7,67 (d,  $^3J=6,8Hz$ , 2H) ; 7,74 (d,  $^3J=5,9Hz$ , 2H) ; 9,81 (s, 1H).

#### Composé **A66** :

A une solution de **A65** (6,09 g, 22,3 mmol) et de bromure de méthyltriphényl-phosphonium (9,57 g, 26,8 mmol) dans du THF (75 mL) sous argon est additionné *t*-BuOK (3,00 g, 26,8 mmol). Après 3 h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition de  $H_2O$  (5mL). Le brut est concentré, repris avec  $CH_2Cl_2$ . La phase organique est lavée, séchée ( $MgSO_4$ ) et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CH_2Cl_2$ /hexane : 2/3), le composé **A66** est obtenu avec 95% de rendement (5,75 g, 21,2 mmol).



**A66**

Solide blanc

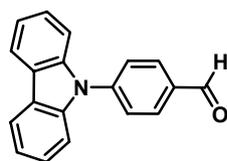
$C_{20}H_{17}N$  ; MM= 271,36  $g \cdot mol^{-1}$

**RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ )** :  $\delta$  = 5,17 (dd,  $^3J=10,7Hz$ ,  $^5J=0,9Hz$ , 1H) ; 5,65 (dd,  $^3J=17,8Hz$ ,  $^5J=0,9Hz$ , 1H) ; 6,67 (dd,  $^3J=17,8Hz$ ,  $^3J=10,7Hz$ , 1H) ; 7,07 (m, 8H) ; 7,27 (m, 6H).

#### A- 3.1.4.2 Synthèse de la brique élémentaire carbazolylstyrène fonctionnalisée

##### Composé **A67** :

Une solution de carbazole (8,4 g, 0,05 mol), de 4-fluorobenzaldéhyde (6,0 g, 0,05 mol) et de *t*-BuOK (5,5 g, 0,05 mol) dans du DMF (200 mL) sous argon est chauffée à 110°C. Après 36 h d'agitation à 110°C, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et est jeté dans un bain de glace. La phase aqueuse est extraite trois fois avec  $CH_2Cl_2$ . Les phases organiques sont combinées, lavées trois fois avec de l'eau glacée et évaporées sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice ( $CHCl_3$ /Ether de pétrole : 1/3), le composé **A67** est obtenu avec 52% de rendement (7,0 g, 0,026 mol).



**A67**

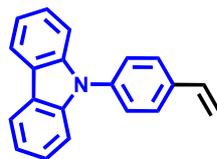
Solide blanc

$C_{19}H_{13}NO$  ; MM= 271,31 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 7,30-7,49 07 (m, 8H) ; 7,79 (m, 2H) ; 8,13 (m, 2H); 10,11 (s, 1H).

**Composé A68 :**

A une solution de **A67** (6,05 g, 22,3 mmol) et de bromure de méthyltriphényl-phosphonium (9,57 g, 26,8 mmol) dans du THF (75 mL) sous argon est additionné *t*-BuOK (3,00 g, 26,8 mmol). Après 3 h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition de H<sub>2</sub>O (5mL). Le brut est concentré, repris avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée, séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 2/3), le composé **A68** est obtenu avec 90% de rendement (5,41 g, 20,1 mmol).

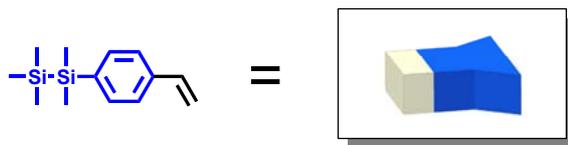


**A68**

Solide blanc

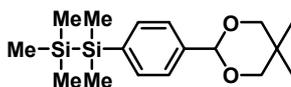
$C_{20}H_{15}N$  ; MM= 269,34 g.mol<sup>-1</sup>

### A- 3.1.5 Brique élémentaire silylstyrène fonctionnalisée



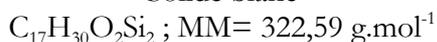
#### Composé A69 :

A une solution de **A45** (1 éq.) dans du THF anhydre (100 mL) sous argon est additionné, goutte à goutte, *n*-BuLi (1,7 éq.) dans l'hexane à -78°C. Après 90 min d'agitation à -78°C (la formation du lithien est suivie par CCM), le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi à nouveau à -78°C. L'organolithien formé est piégé par du chloropentaméthylsilane (2,6 éq.) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 12 heures d'agitation à 25°C le milieu réactionnel est hydrolysé par H<sub>2</sub>O (80 mL). Le milieu réactionnel est extrait trois fois au diéthyléther. Les phases organiques sont combinées, lavées avec H<sub>2</sub>O, séchées sur MgSO<sub>4</sub>, filtrées et évaporées sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7), le composé **A69** est obtenu avec 85% de rendement ( g, mmol).



**A69**

Solide blanc

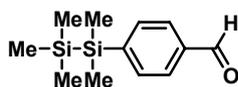


**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,04 (s, 9H) ; 0,32 (s, 6H) ; 0,81 (s, 3H) ; 1,31 (s, 3H) ; 3,72 (AB, <sup>2</sup>J=10,5Hz, 4H) ; 5,38 (s, 1H) ; 7,47 (s, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = -3,96 ; -2,21 ; 21,97 ; 23,17 ; 30,28 ; 77,72 ; 101,89 ; 125,50 ; 133,80 ; 138,57 ; 140,53.

#### Composé A70 :

Une solution d'acétal **A69** (1 éq.) et d'acide trifluoroacétique (TFA) (80 mL) dans un mélange CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 1:1 (150 mL) est agitée pendant 5 h à température ambiante. La phase organique est lavée avec H<sub>2</sub>O, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7), le composé **A70** est obtenu avec 80% de rendement ( g, mmol).



**A70**

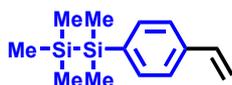
Solide blanc

$C_{12}H_{20}OSi_2$  ; MM= 236,46 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,04 (s, 9H) ; 0,32 (s, 6H) ; 7,47 (s, 4H) 10,0 (s, 1H).

**Composé A71 :**

A une solution de bromure de méthyltriphenyl-phosphonium (9,57 g, 26,8 mmol) dans du THF (75 mL) sous argon est additionnée *t*-BuOK (3,00 g, 26,8 mmol). Après 30 min d'agitation à température ambiante, le composé **A70** (, g, , mmol) est additionné. Après 3h d'agitation à température ambiante, la réaction est stoppée par addition de H<sub>2</sub>O (5mL). Le brut est concentré, repris avec CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La phase organique est lavée, séchée (MgSO<sub>4</sub>) et évaporée sous pression réduite. Après purification sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 2/3), le composé **A71** est obtenu avec 75% de rendement.



**A71**

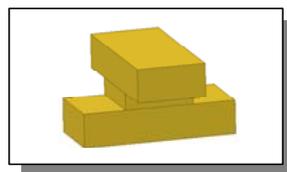
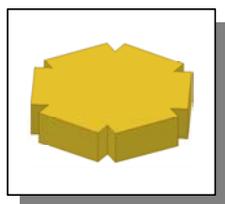
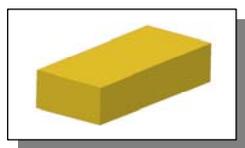
Solide blanc

$C_{13}H_{22}Si_2$  ; MM= 234,48 g.mol<sup>-1</sup>

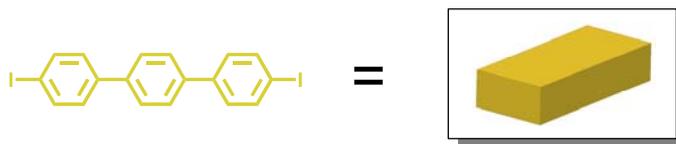
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,07 (s, 9H) ; 0,34 (s, 6H) ; 5,25 (dd, <sup>3</sup>J=10,9Hz, <sup>5</sup>J=1Hz, 1H) ; 5,79 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz, <sup>5</sup>J=1Hz, 1H) ; 6,72 (dd, <sup>3</sup>J=17,5Hz, <sup>3</sup>J=10,9Hz, 1H) ; 7,40 [AA'BB' ; 7,38 (m, <sup>3</sup>J=8,2Hz, 2H) ; 7,43 (m, <sup>3</sup>J=8,2Hz, 2H)].

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = -4,03 ; -2,27 ; 113,78 ; 125,55 ; 133,96 ; 136,94 ; 137,47 ; 139,37.

## A- 3.2 Synthèses des cœurs



### A- 3.2.1 Synthèse du diiodo-p-terphényle B1



#### Composé B1 :

A une solution de p-terphényle (1000 mg, 4,34 mmol) dans un mélange de AcOH (75 mL) et H<sub>2</sub>O (1 mL) sont additionnés, dans l'ordre et à 80°C, HIO<sub>3</sub> (612 mg, 3,48 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (0,3 mL) et I<sub>2</sub> (1764 mg, 6,95 mmol). Après 3h d'agitation à 80°C, le milieu réactionnel est porté à reflux (118°C). Après 24h d'agitation à reflux, la température est ramenée doucement à l'ambiante. Le précipité formé est filtré puis lavé avec 10mL de EtOH froid. Après recristallisation dans le toluène (250mL), le composé B1 est obtenu avec 95% de rendement (1990 mg, 4,13 mmol).



#### B1

Solide blanc

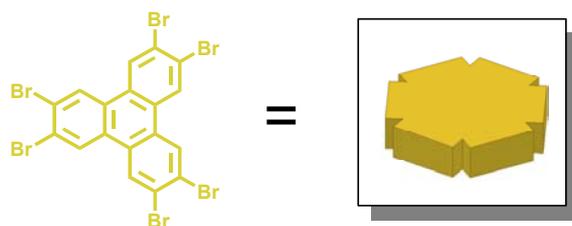
C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub> ; MM= 482,10 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN 1H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 7,59 [AA'BB' ; 7,38 (d ; 4H ; J=8,4Hz) ; 7,80 (d ; 4H ; J=8,4Hz)] ; 7,64 (s ; 4H).

**RMN 13C :** Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

**Microanalyse** C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>I<sub>2</sub> (482,10) : *calc.* C 44,84% ; H 2,51% ; I 52,65% ; *trouvée* C 44,4% ; H 2,7%.

### A- 3.2.2 Synthèse de l'hexabromoterphényle B2



#### Composé B2:

A une solution de triphénylène (5000 g, 21,90 mmol) dans du nitobenzène (80mL) et de la poudre de fer (180 mg, 3,6 mmol) est additionné en 45min du dibrome (9,5 mL, 184 mmol) par portion de 1 mL toute les 5 min. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante durant 16h puis est porté à reflux (205°C). Après 2h à reflux, le milieu réactionnel est ramené à l'ambiante et 600 mL de Et<sub>2</sub>O est additionné. Après filtration et recristallisation du précipité dans du nitobenzène, le composé B2 est obtenu avec 92% de rendement (14140 mg, 20,15 mmol).



B2

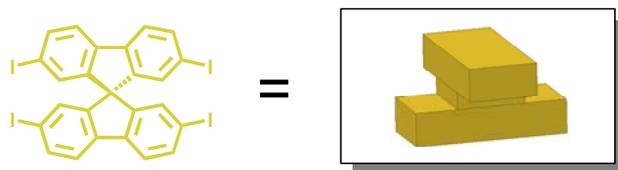
Solide blanc

C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> ; MM= 701,66 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse

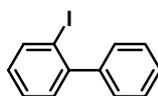
**Microanalyse** C<sub>18</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>6</sub> (701,66) : *calc.* C 30,81% ; H 0,86% ; Br 68,33% ; *trouvée* C 30,0% ; H 1,0%.

### A- 3.2.3 Synthèse du tetraiodospirodifluorène B6



#### Composé B3 :

A une solution de 2-aminobiphényle (5060 mg, 30,0 mmol) dans un mélange de HCl concentré (6 mL) et de H<sub>2</sub>O (30 mL) est additionnée à 0°C une solution de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (2340 mg, 34,0 mmol) dans H<sub>2</sub>O (10 mL). La température est maintenue à 0°C tout le long de l'addition. La solution brune résultante est agitée à 0°C durant 45min, puis le milieu réactionnel est plongé dans une solution de KI (9800 mg, 60 mmol) dans H<sub>2</sub>O (100 mL). Après 12h d'agitation à température ambiante, le milieu réactionnel est extrait avec Et<sub>2</sub>O (4x 50 mL). Les phases organiques sont combinées et lavées successivement avec une solution aqueuse de HCl 3N (3x 25 mL), une solution aqueuse saturée de NaHSO<sub>3</sub> et une solution aqueuse saturée de NaCl. Après séchage (MgSO<sub>4</sub>) et évaporation sous pression réduite, le composé **B3** est obtenu avec 91% de rendement (7620 mg, 27,2 mmol).



**B3**

huile violette foncée  
C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>I ; MM= 280,10 g.mol<sup>-1</sup>

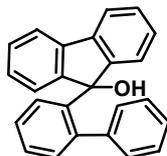
**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 7,04 (td, <sup>3</sup>J=7,3Hz, <sup>4</sup>J=1,9Hz, 1H) ; 7,39 (m, 7H) ; 7,97 (dd, <sup>3</sup>J=8,1Hz, <sup>4</sup>J=1,0Hz, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 98,6 ; 127,6 ; 127,9 ; 128,1 ; 128,7 ; 129,2 ; 130,0 ; 139,4 ; 144,1 ; 146,5.

#### Composé B4 :

A une solution de **B3** (4930 mg, 10,3 mmol) dans du THF anhydre (75 mL) sous argon est additionnée, à -78°C et goutte à goutte, une solution de *t*-BuLi (22,8 mL, 38,7 mmol) 1,7M dans le pentane. Après 90 min d'agitation à -78°C (la formation du lithien est suivie par CCM), le milieu réactionnel est ramené à 0°C puis est immédiatement refroidi à nouveau à -78°C. L'organolithien formé est piégé par de la 9-fluorénone (3170 mg, 17,6 mmol) et la température du milieu réactionnel est ramenée doucement à l'ambiante. Après 12 heures d'agitation à température ambiante, le milieu

réactionnel est hydrolysé par HCl 1M (10 mL). Le milieu réactionnel est extrait avec Et<sub>2</sub>O (3x 50 mL). Les phases organiques sont combinées, lavées, séchées (MgSO<sub>4</sub>) et évaporées sous pression réduite. Après recristallisation dans EtOH, le composé **B4** est obtenu avec 87% de rendement.



**B4**

Solide blanc

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O ; MM= 334,41 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 2,26 (s, 1H) ; 6,00 (d, <sup>3</sup>J=7,1Hz, 2H) ; 6,61 (t, <sup>3</sup>J=7,8Hz, 2H) ; 6,86 (m, 2H) ; 7,18 (m, 8H) ; 7,19 (td, <sup>3</sup>J=7,6Hz, <sup>4</sup>J=1,5Hz, 1H) ; 7,54 (td, <sup>3</sup>J=7,6Hz, <sup>4</sup>J=1,5Hz, 1H) ; 8,47 (dd, <sup>3</sup>J=8,0Hz, <sup>4</sup>J=1,0Hz, 1H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 82,4 ; 120,0 ; 124,3 ; 125,1 ; 126,1 ; 126,2 ; 126,8 ; 127,1 ; 127,8 ; 128,6 ; 128,8 ; 131,25 ; 139,6 ; 140,2 ; 140,3 ; 141,0 ; 150,5.

**Composé B5 :**

A une solution de **B4** (4460 mg, 13,3 mmol) dans AcOH (50 mL) est additionné à reflux (118°C) HCl concentré (0,1 mL). Après 30min d'agitation, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et 50mL de H<sub>2</sub>O est additionné. Après filtration du précipité, lavage avec H<sub>2</sub>O et séchage sous vide, le composé **B5** est obtenu avec 98% de rendement (4145 mg, 13,1 mmol).



**B5**

Solide blanc

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub> ; MM= 316,39 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 6,75 (d, <sup>3</sup>J=7,6Hz, 4H) ; 7,12 (td, <sup>3</sup>J=7,6Hz, <sup>4</sup>J=0,7Hz, 4H) ; 7,38 (td, <sup>3</sup>J=7,6Hz, <sup>4</sup>J=0,7Hz, 4H) ; 7,86 (d, <sup>3</sup>J=7,6Hz, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 65,9 ; 119,9 ; 124,0 ; 127,7 ; 127,8 ; 141,7 ; 148,7.

### Composé B6:

A une solution de **B5** (1500 mg, 4,7 mmol) dans un mélange de AcOH (25 mL) et H<sub>2</sub>O (1 mL) sont additionnés, dans l'ordre et à 80°C, HIO<sub>3</sub> (1335 mg, 7,6 mmol), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré (0,3 mL) et I<sub>2</sub> (3850 mg, 15,2 mmol). Après 3h d'agitation à 80°C, le milieu réactionnel est porté à reflux (118°C) pour solubiliser le précipité formé, puis la température est ramenée doucement à l'ambiante. Le précipité formé est filtré puis lavé avec EtOH. Après recristallisation dans AcOH, lavage avec EtOH et séchage sous vide, le composé **B6** est obtenu avec 85% de rendement (3275 mg, 4,0 mmol).



**B6**

Solide blanc

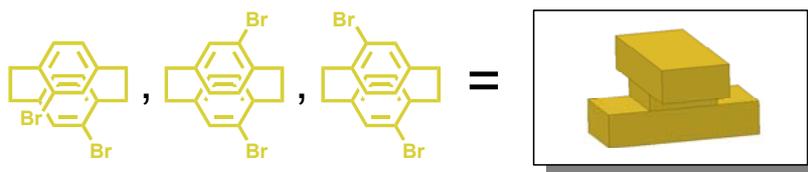
C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>I<sub>4</sub> ; MM= 819,98 g.mol<sup>-1</sup>

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 7,00 (s, 4H) ; 7,56 (d, <sup>3</sup>J=8,0Hz, 4H) ; 7,74 (dd, <sup>3</sup>J=8,0Hz, <sup>4</sup>J=1,2Hz, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C :** Solubilité insuffisante pour effectuer l'analyse.

**Microanalyse** C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>I<sub>4</sub> (819,98) : *calc.* C 36,62% ; H 1,48% ; I 61,91% ; *trouvée* C 36,5% ; H 1,7%.

#### A- 3.2.4 Synthèse des isomères du dibromo-[2,2]-paracyclophane B9-11



### Composé B9-11 :

A un mélange de poudre de fer (120mg) et de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (120mL) est additionné 9ml d'une solution de dibrome (13,81 g, 86,4 mmol) dans CCl<sub>4</sub> (120mL). Après 1h d'agitation à température ambiante, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150mL) est additionné. Le milieu réactionnel est portée à reflux et le [2,2]-paracyclophane (9g, 43,2mmol) est additionné. Après 2h d'agitation à reflux, le reste de la solution de brome préparé auparavant est lentement additionné en 3h, puis le milieu réactionnel est porté à reflux. Après 30min à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. La phase

organique est lavée successivement avec une solution aqueuse à 15% de NaHSO<sub>3</sub>, avec H<sub>2</sub>O, avec une solution saturée en NaCl, puis séchée (MgSO<sub>4</sub>) et enfin évaporée sous pression réduite. Le brut est recristallisé trois fois dans un mélange CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O (150mL/90mL) et les solides sont combinés. Après purification sur colonne de silice (SiO<sub>2</sub>, hexane) le pseudo-*p*-dibromo-[2,2]-paracyclophane **B11** (2,93 g, 8,0 mmol) est obtenu avec 19% de rendement. Les eaux mères des premières recristallisations sont combinées et évaporées sous pression réduite. Après plusieurs purifications sur colonne de silice (hexane) les composés pseudo-*o*-dibromo-[2,2]-paracyclophane **B9** (2,65 g, 7,2 mmol) et pseudo-*m*-dibromo-[2,2]-paracyclophane **B10** (1,77 g, 4,8 mmol) sont obtenus purs avec respectivement 17% et 11% de rendement.

**Composé B9** : (*pseudo-ortho*)



**B9**

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> ; MM= 366,09 g.mol<sup>-1</sup>  
Solide blanc ; pt. de fusion = 203 °C

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 2,77-2,87 (m, 2H) ; 2,97-3,15 (m, 4H) ; 3,42-3,50 (m, 2H) ; 6,48-6,54 (m, 2H) ; 7,18 (s, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 32,4 ; 35,4 ; 126,3 ; 132,4 ; 132,6 ; 135,9 ; 138,9 ; 141,8.

**Microanalyse** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (366,09) : *calc.* C 52,49% ; H 3,85% ; Br 43,65% ; *trouvée* C 52,5% ; H 3,9%.

**Composé B10** : (*pseudo-méth*)



**B10**

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> ; MM= 366,09 g.mol<sup>-1</sup>  
Solide blanc ; pt. de fusion = 117°C

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 33,2 ; 33,5 ; 34,5 ; 35,4 ; 125,3 ; 127,5 ; 129,3 ; 130,2 ; 130,8 ; 132,5 ; 136,7 ; 138,6 ; 138,9 ; 141,1.

**Microanalyse** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub> (366,09) : *calc.* C 52,49% ; H 3,85% ; Br 43,65% ; *trouvée* C 52,4% ; H 3,7%.

Composé **B11** : (*pseudo-para*)



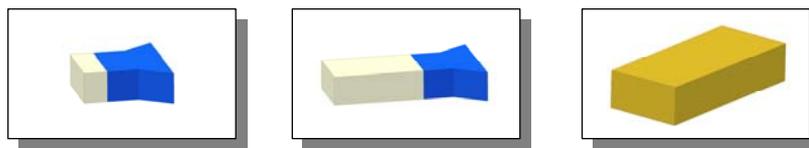
$C_{16}H_{14}Br_2$ ; MM= 366,09 g.mol<sup>-1</sup>  
Solide blanc ; pt. de fusion = 243°C

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 2,75-3,00 (m, 4H) ; 3,05-3,20 (m, 2H) ; 3,40-3,55 (m, 2H) ; 6,46 (d, <sup>3</sup>J=6,3Hz, 2H) ; 6,53 (d, <sup>4</sup>J=1,6Hz, 2H) ; 7,16 (dd, <sup>3</sup>J=6,3Hz, <sup>4</sup>J=1,6Hz, 2H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 32,9 ; 35,4 ; 126,8 ; 128,3 ; 134,2 ; 137,4 ; 138,6 ; 141,2.

**Microanalyse**  $C_{16}H_{14}Br_2$  (366,09) : *calc.* C 52,49% ; H 3,85% ; Br 43,65% ; *trouvée* C 52,5% ; H 3,9%.

### A- 3.3 Synthèses des chromophores par synthèse orthogonale

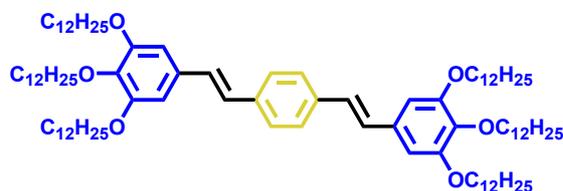


#### A- 3.3.1 Chromophores symétriques unidimensionnels 1D

##### Procédure générale de la réaction de bis-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,2 éq.), ToP (0,6éq.) et de dihaloaryle (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (2,5 éq.) est solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (20mL) et est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est porté progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

##### Composé C1 :



##### C1

Solide jaune

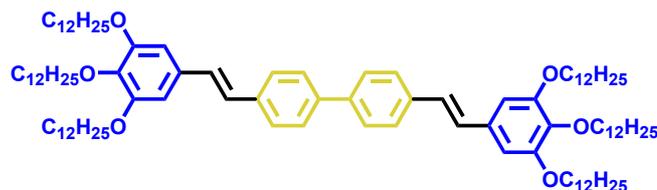
C<sub>94</sub>H<sub>162</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1388,29 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 1100 mg, n= 0,79 mmol, Rdt = 87%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	165 mg	0,55 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	40 mg	0,18 mmol	0,2 éq.
Composé Com16	300 mg	0,91 mmol	1,0 éq.
Composé A11	1500 mg	2,28 mmol	2,5 éq.

RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,20-1,60 (m, 108H) ; 1,80 (m, 12H) ; 4,03 (m, 12H) ; 6,72 (s, 4H) ; 7,00 (AB, <sup>3</sup>J=16,5Hz, 4H) ; 7,48 (s, 4H).

Microanalyse C<sub>94</sub>H<sub>162</sub>O<sub>6</sub> (1388,29) : calc. C 81,32% ; H 11,76% ; O 6,91% ; trouvée C 81,3% ; H 11,8%.

### Composé C2 :



#### C2

Solide verdâtre

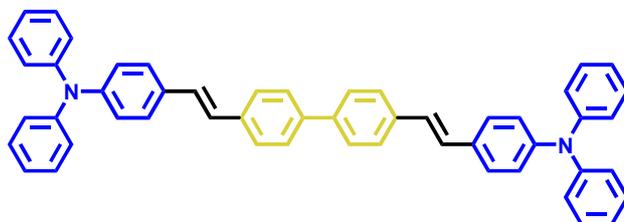
$C_{100}H_{166}O_6$  ; MM= 1464,38 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 800 mg, n= 0,54 mmol, Rdt = 85%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé Com17	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé A11	1050 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,20-1,60 (m, 108H) ; 1,81 (m, 12H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,65 (s, 4H) ; 7,05 (AB, <sup>3</sup>J=16,5Hz, 4H) ; 7,00-7,50 (m, 8H).

**Microanalyse** C<sub>100</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> (1464,38) : *calc.* C 82,02% ; H 11,43% ; O 6,56% ; *trouvée* C 82,1% ; H 11,6%.

### Composé C3 :



#### C3

Solide verdâtre

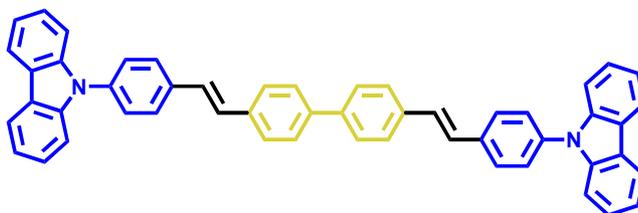
$C_{54}H_{40}N_2$  ; MM= 692,89 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 330 mg, n= 0,48 mmol, Rdt = 75%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé Com17	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé A66	435 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 7,00-7,18$  (m, 20H) ;  $7,23-7,34$  (m, 8H) ;  $7,42$  (AA'BB', 4H) ;  $7,59$  (AA'BB', 8H).

**Microanalyse**  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_2$  (692,89) : *calc.* C 90,14% ; H 5,82% ; N 4,04% ; *trouvée* C 90,2% ; H 5,9% ; N 3,6% .

**Composé C4 :**



**C4**

Solide verdâtre

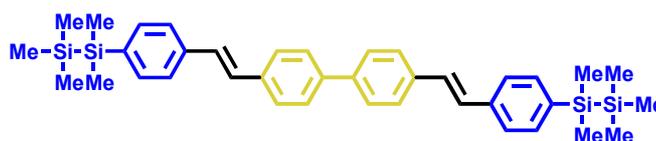
$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_2$  ; MM= 692,89  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m = 155$  mg,  $n = 0,22$  mmol, Rdt = 35%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A68</b>	430 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

Le composé **C4** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse**  $\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_2$  (692,89) : *calc.* C 90,14% ; H 5,82% ; N 4,04% ; *trouvée* C 89,8% ; H 6,0%, N 3,9%.

**Composé C5 :**



**C5**

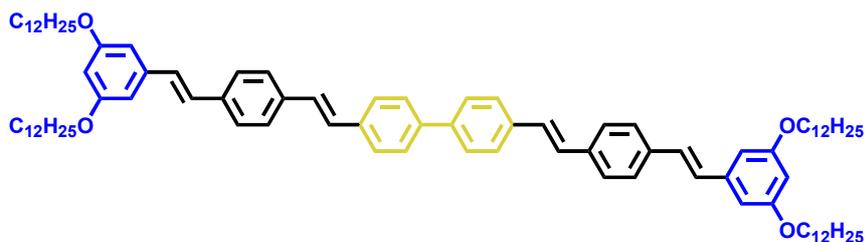
Solide verdâtre

$\text{C}_{54}\text{H}_{40}\text{N}_2$  ; MM= 692,89  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m = 25$  mg,  $n = 0,03$  mmol, Rdt = 5%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A71</b>	375 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

La quantité de composé **C5** obtenu étant insuffisante, une analyse complète n'a pu être effectuée.

Composé **C6** :



**C6**

Solide jaune

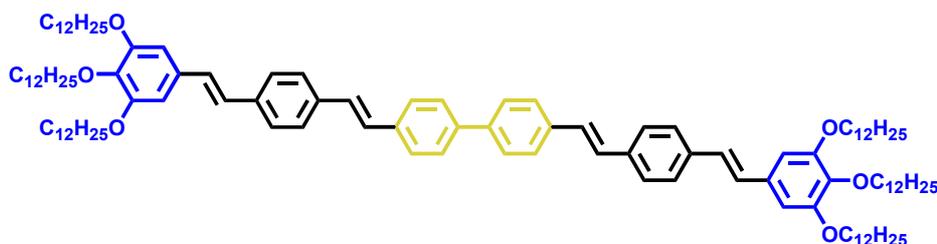
$C_{92}H_{130}O_4$  ; MM= 1300,01 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 500 mg, n= 0,38 mmol, Rdt = 60%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A24</b>	920 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,90 (m, 12H) ; 1,20-1,60 (m, 72H) ; 1,79 (m, 8H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,41 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 2H) ; 6,68 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 4H) ; 7,08 (AA'BB', 4H) ; 7,17 (AA'BB', 4H) ; 7,53 (AA'BB', 8H) ; 7,64 (AA'BB', 8H).

**Microanalyse** C<sub>92</sub>H<sub>130</sub>O<sub>4</sub> (1300,01) : *calc.* C 85,00% ; H 10,08% ; O 4,92% ; *trouvée* C 84,5% ; H 10,3%.

Composé **C7** :



**C7**

Solide jaune

$C_{116}H_{178}O_6$  ; MM= 1668,65 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 800 mg, n= 0,48 mmol, Rdt = 75%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A25</b>	1215 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,90$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 18H) ; 1,20-1,60 (m, 120H) ; 3,99 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 4,04 (t,  $^3\text{J}=6,6\text{Hz}$ , 8H) ; 6,74 (s, 4H) ; 7,02 (AA'BB', 4H) ; 7,17 (s, 4H) ; 7,52 (AA'BB', 8H) ; 7,63 (AA'BB', 8H).

**Microanalyse  $\text{C}_{116}\text{H}_{178}\text{O}_6$  (1668,65) :** *calc.* C 83,50% ; H 10,75% ; O 5,75% ; *trouvée* C 83,5% ; H 10,8%.

**Composé C8 :**



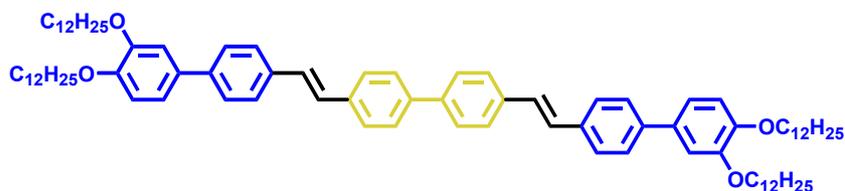
**C8**

Solide jaune-verdâtre pâle  
 $\text{C}_{64}\text{H}_{78}\text{O}_2$  ; MM= 879,30 g.mol $^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé Com17	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé A54	585 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

Le composé C8 étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Composé C9 :**



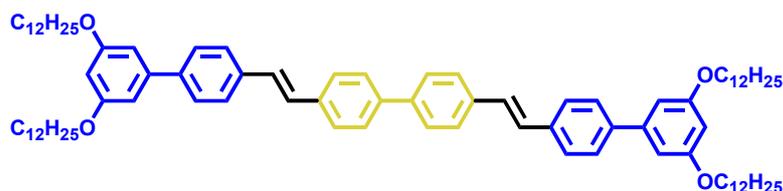
**C9**

Solide jaune-verdâtre pâle  
 $\text{C}_{88}\text{H}_{126}\text{O}_4$  ; MM= 1247,94 g.mol $^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé Com17	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé A55	880 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

Le composé C9 étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Composé C10 :**



### C10

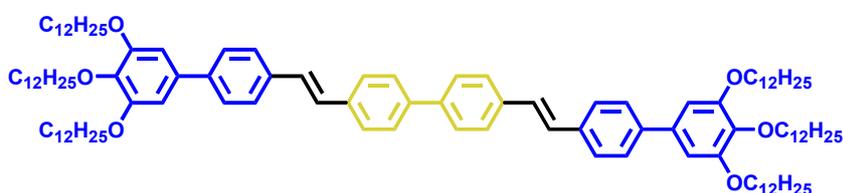
Solide jaune-verdâtre pâle  
 $C_{88}H_{126}O_4$  ; MM= 1247,94 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A56</b>	880 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,20-1,60 (m, 72H) ; 1,82 (m, 8H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 8H) ; 6,47 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 2H) ; 6,76 (d, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 4H) ; 7,20 (s, 4H) ; 7,60 (s, 8H) ; 7,64 (AA'BB', 8H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 14,11 ; 22,68, 26,08; 29,31 ; 29,35 ; 29,41 ; 29,59 ; 29,65 ; 29,67 ; 31,92 ; 68,16 ; 105,70 ; 126,84 ; 127,01 ; 127,08 ; 127,41 ; 128,21 ; 128,29 ; 136,55 ; 140,47 ; 142,67 ; 160,62.

### Composé C8 :



### C11

Solide jaune-verdâtre pâle  
 $C_{112}H_{174}O_6$  ; MM= 1616,58 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	120 mg	0,39 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com17</b>	200 mg	0,64 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A57</b>	1175 mg	1,60 mmol	2,5 éq.

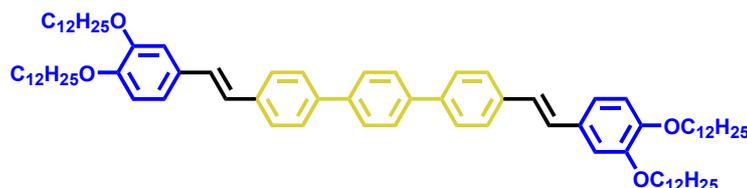
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,35 (m, 108H) ; 1,82 (m, 12H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 4H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 8H) ; 6,81 (s, 4H) ; 7,20 (s, 4H) ; 7,60 [AA'BB' ; 16H].

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,11 ; 22,69 ; 26,14 ; 29,37 ; 29,40 ; 29,44 ; 29,49 ; 29,67 ; 29,71 ; 29,77 ; 30,39 ; 31,93 ; 69,32 ; 73,57 ; 105,87 ; 126,85 ; 126,99 ; 127,10 ; 128,06 ; 128,32 ; 135,97 ; 136,17 ; 136,50 ; 138,17 ; 139,73 ; 140,67 ; 153,41$ .

**Microanalyse  $\text{C}_{112}\text{H}_{174}\text{O}_6$  (1616,58) :** *calc.* C 83,21% ; H 10,85% ; O 5,94% ; *trouvée* C 83,1% ; H 10,9%.

**APPI (spectrométrie de masse)  $\text{C}_{112}\text{H}_{174}\text{O}_6$  (1615,33) :** *m/z.* 1617,1 [ $\text{M}^{13}\text{C}$ ].

**Composé C12 :**



**C12**

Solide blanc

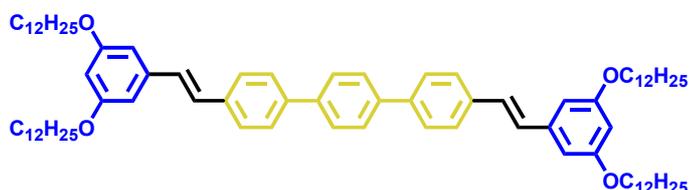
$\text{C}_{82}\text{H}_{122}\text{O}_4$  ; MM= 1171,84 g.mol $^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	110 mg	0,37 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A9</b>	735 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

Le composé **C12** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse  $\text{C}_{82}\text{H}_{122}\text{O}_4$  (1171,84) :** *calc.* C 84,05% ; H 10,49% ; O 5,46% ; *trouvée* C 83,1% ; H 9,8%.

**Composé C13 :**



**C13**

Solide blanc

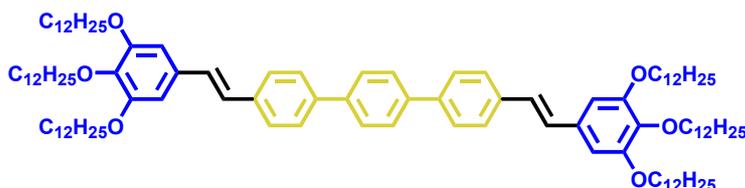
$\text{C}_{82}\text{H}_{122}\text{O}_4$  ; MM= 1171,84 g.mol $^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	110 mg	0,37 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A10</b>	735 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,29 (m, 64H) ; 1,49 (m, 8H) ; 1,81 (m, 8H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,42 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 6,69 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 4H) ; 7,11 [AB ; 7,08 (d, <sup>4</sup>J=16,2Hz, 2H) ; 7,15 (d, <sup>4</sup>J=16,2Hz, 2H)] ; 7,63 [AA'BB' ; 7,60 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 4H) ; 7,67 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 4H)] ; 7,72 (s, 4H).

**Microanalyse** C<sub>82</sub>H<sub>122</sub>O<sub>4</sub> (1171,84) : *calc.* C 84,05% ; H 10,49% ; O 5,46% ; *trouvée* C 83,9% ; H 10,7%.

**Composé C14 :**



**C14**

Solide blanc

C<sub>106</sub>H<sub>170</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1540,48 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	110 mg	0,37 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	1020 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,29 (m, 96H) ; 1,49 (m, 12H) ; 1,81 (m, 12H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,57 (s, 6H) ; 7,01 [AB ; 7,08 (d, <sup>4</sup>J=16,2Hz, 2H) ; 7,09 (d, <sup>4</sup>J=16,2Hz, 2H)] ; 7,63 [AA'BB' ; 7,60 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 4H) ; 7,67 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 4H)] ; 7,72 (s, 4H).

**Microanalyse** C<sub>106</sub>H<sub>170</sub>O<sub>6</sub> (1540,48) : *calc.* C 82,65% ; H 11,12% ; O 6,23% ; *trouvée* C 82,7% ; H 11,1%.

**Composé C15 :**



**C15**

Solide jaune

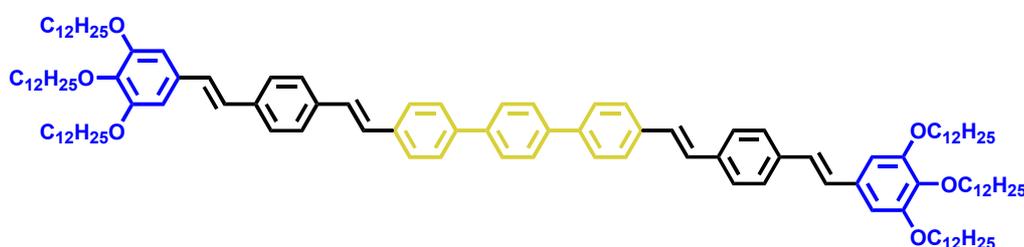
C<sub>98</sub>H<sub>134</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1376,11 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	110 mg	0,37 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A24</b>	890 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,90 (m, 12H) ; 1,20-1,60 (m, 72H) ; 1,79 (m, 8H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,40 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 2H) ; 6,68 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 4H) ; 7,13 (AA'BB', 8H) ; 7,65 (AA'BB', 8H) ; 7,73 (s, 4H).

**Microanalyse** C<sub>98</sub>H<sub>134</sub>O<sub>4</sub> (1376,11) : *calc.* C 85,53% ; H 9,81% ; O 4,65% ; *trouvée* C 85,1% ; H 10,0%.

### Composé **C16** :



### **C16**

Solide jaune

C<sub>122</sub>H<sub>182</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1744,75 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	110 mg	0,37 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	30 mg	0,13 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A25</b>	1180 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,37 (m, 108H) ; 1,82 (m, 12H) ; 3,99 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,74 (s, 4H) ; 7,02 [AB ; 6,98 (d, <sup>3</sup>J=16,1Hz, 2H) ; 7,06 (d, <sup>3</sup>J=16,1Hz, 2H)] ; 7,18 (s, 4H) ; 7,53 [AA'BB' ; 7,51 (d, <sup>3</sup>J=9,0Hz, 4H) ; 7,55 (d, <sup>3</sup>J=9,0Hz, 4H)] ; 7,65 [AA'BB' ; 7,62 (d, <sup>3</sup>J=8,6Hz, 4H) ; 7,68 (d, <sup>3</sup>J=8,6Hz, 4H)] ; 7,73 (s, 4H).

**Microanalyse** C<sub>122</sub>H<sub>182</sub>O<sub>6</sub> (1744,75) : *calc.* C 83,98% ; H 10,51% ; O 5,50% ; *trouvée* C 84,0% ; H 10,6%.

### Procédure générale de la réaction de bis-couplage de SONOGASHIRA :

Une solution de  $\text{PPh}_3$  (0,2 éq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$  (0,5 éq.),  $\text{CuI}$  (0,4 éq.) et de 6,6'-diiodo-*p*-terphényle **B1** (1,0 éq.) dans un mélange  $\text{Et}_3\text{N}$ /toluène : 1/1 (40 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à  $50^\circ\text{C}$  sous argon. Après 30 minutes, l'alcyne vrai (2,5 éq.), solubilisé dans  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à  $50^\circ\text{C}$ , le milieu réactionnel est porté progressivement à reflux ( $110^\circ\text{C}$ ). Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 4/6).

### Composé **C17** :



**C17**

Solide blanc

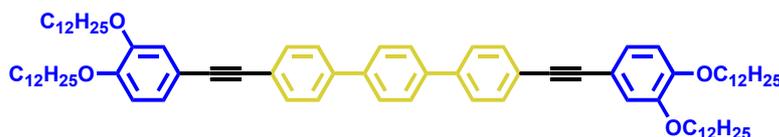
$\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_2$  ;  $\text{MM} = 799,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
$\text{PPh}_3$	50 mg	0,12 mmol	0,2 éq.
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$	215 mg	0,31 mmol	0,5 éq.
$\text{CuI}$	45 mg	0,25 mmol	0,4 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A15</b>	445 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

Le composé **C17** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse**  $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_2$  (799,18) : *calc.* C 87,17% ; H 8,83% ; O 4,00% ; *trouvée* C 86,6% ; H 8,5%.

### Composé **C18** :



**C18**

Solide blanc

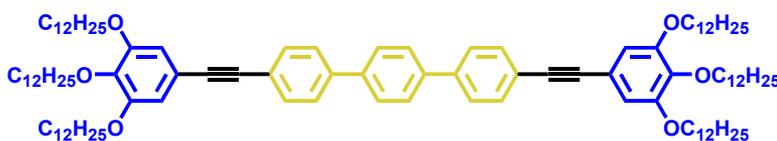
$\text{C}_{82}\text{H}_{118}\text{O}_4$  ;  $\text{MM} = 1167,81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	50 mg	0,12 mmol	0,2 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	215 mg	0,31 mmol	0,5 éq.
CuI	45 mg	0,25 mmol	0,4 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A16</b>	730 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

Le composé **C18** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>82</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> (1167,81) : *calc.* C 84,34% ; H 10,18% ; O 5,48% ; *trouvée* C 84,2% ; H 10,4%.

**Composé C19 :**



**C19**

Solide blanc

C<sub>106</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1536,45 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	50 mg	0,12 mmol	0,2 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	215 mg	0,31 mmol	0,5 éq.
CuI	45 mg	0,25 mmol	0,4 éq.
Composé <b>B1</b>	300 mg	0,62 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A17</b>	1015 mg	1,55 mmol	2,5 éq.

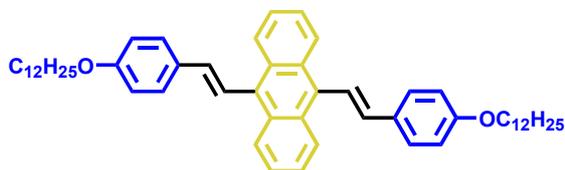
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 18H) ; 1,20-1,70 (m, 108H) ; 1,80 (m, 12H) ; 4,01 (m, 12H) ; 6,77 (s, 4H) ; 7,63 [AA'BB', 8H] ; 7,71 (s, 4H).

**Microanalyse** C<sub>106</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> (1536,45) : *calc.* C 82,86% ; H 10,89% ; O 6,25% ; *trouvée* C 82,9% ; H 10,9%.

### Procédure générale de la réaction de bis-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,1 éq.), ToP (0,6éq.) et de **Com18** (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (2,5 éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est porté progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

### Composé **C20** :



**C20**

Solide jaune vif

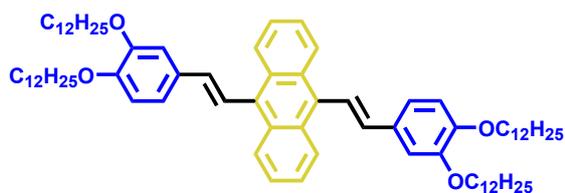
C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub> ; MM= 751,13 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	165 mg	0,54 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,45 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A8</b>	640 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

Le composé **C20** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>54</sub>H<sub>70</sub>O<sub>2</sub> (751,13) : *calc.* C 86,35% ; H 9,39% ; O 4,26% ; *trouvée* C 86,3% ; H 9,4%.

### Composé **C21** :



**C21**

Solide jaune-orangé

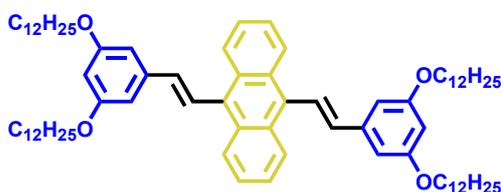
C<sub>78</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1119,77 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	165 mg	0,54 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,45 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A9</b>	1050 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

Le composé **C21** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>78</sub>H<sub>118</sub>O<sub>77</sub> (1119,77) : *calc.* C 83,66% ; H 10,62% ; O 5,72% ; *trouvée* C 83,5% ; H 10,7%.

Composé **C22** :



**C22**

Solide jaune

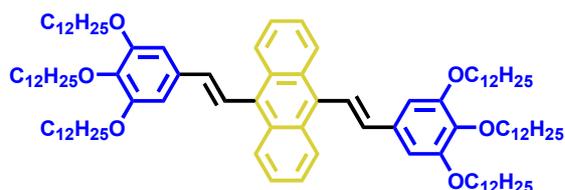
C<sub>78</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1119,77 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	165 mg	0,54 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,45 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A10</b>	1050 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 12H) ; 1,20-1,60 (m, 72H) ; 1,84 (m, 8H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,83 (d, <sup>3</sup>J=16,6Hz, 2H) ; 6,65 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 2H), 6,87 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 4H). 7,47 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 7,49 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 7,80 (d, <sup>3</sup>J=16,6Hz, 2H) ; 8,40 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 8,41 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H).

**Microanalyse** C<sub>78</sub>H<sub>118</sub>O<sub>77</sub> (1119,77) : *calc.* C 83,66% ; H 10,62% ; O 5,72% ; *trouvée* C 83,4% ; H 10,8%.

Composé **C23** :



**C23**

Solide jaune vif

C<sub>102</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1488,41 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	165 mg	0,54 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,45 mmol	0,2 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	1460 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

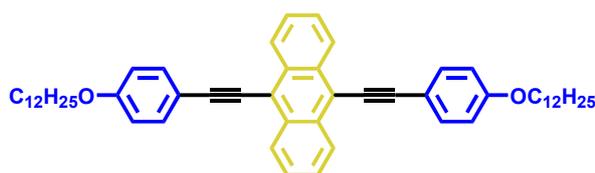
**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 18H) ; 1,27 (m, 108H) ; 1,84 (m, 12H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,09 (t, 3J=6,6Hz, 8H) ; 6,83 (d, <sup>3</sup>J=16,6Hz, 2H) ; 6,89 (s, 4H) ; 7,47 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 7,49 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 7,80 (d, <sup>3</sup>J=16,6Hz, 2H) ; 8,40 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H) ; 8,41 (d, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 2H).

**Microanalyse** C<sub>102</sub>H<sub>166</sub>O<sub>6</sub> (1488,41) : *calc.* C 82,31% ; H 11,24% ; O 6,45% ; *trouvée* C 82,3% ; 11,2H %.

#### Procédure générale de la réaction de bis-couplage de SONOGASHIRA :

Une solution de PPh<sub>3</sub> (0,2 éq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub> (0,5 éq.), CuI (0,4éq) et de 9,9'-dibromoanthracène (1,0 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/toluène 1/1 (40 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, l'alcyne vrai (2,5 éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N (10 mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est portée progressivement à reflux (110°C). Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 4/6).

#### Composé **C24** :



**C24**

Solide rouge

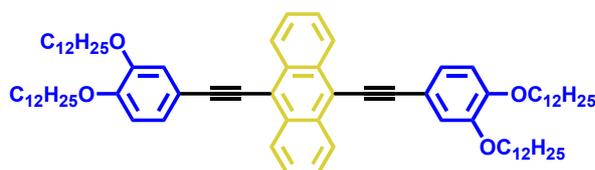
C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub> ; MM= 747,10 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	75 mg	0,18 mmol	0,2 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	310 mg	0,45 mmol	0,5 éq.
CuI	65 mg	0,36 mmol	0,4 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A15</b>	635 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

Le composé **C24** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>2</sub> (747,10) : *calc.* C 86,81% ; H 8,90% ; O 4,28% ; *trouvée* C 86,0% ; H 9,5%.

**Composé C25 :**



**C25**

Solide rouge vif

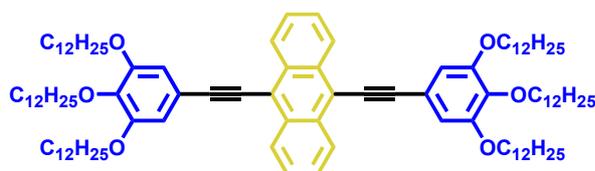
C<sub>78</sub>H<sub>114</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1115,74 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	75 mg	0,18 mmol	0,2 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	310 mg	0,45 mmol	0,5 éq.
CuI	65 mg	0,36 mmol	0,4 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A16</b>	1045 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

Le composé **C25** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>78</sub>H<sub>114</sub>O<sub>4</sub> (1115,74) : *calc.* C 83,97% ; H 10,30% ; O 5,74% ; *trouvée* C 84,0% ; H 10,5%.

**Composé C26 :**



**C26**

Solide jaune vif

C<sub>102</sub>H<sub>162</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1484,37 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	75 mg	0,18 mmol	0,2 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	310 mg	0,45 mmol	0,5 éq.
CuI	65 mg	0,36 mmol	0,4 éq.
Composé <b>Com18</b>	300 mg	0,89 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A17</b>	1455 mg	2,22 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,5Hz, 18H) ; 1,28 (m, 108H) ; 1,84 (m, 12H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,09 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 8H) ; 6,96 (s, 4H) ; 7,64 (d, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 7,66 (d, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 8,67 (d, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 8,70 (d, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H).

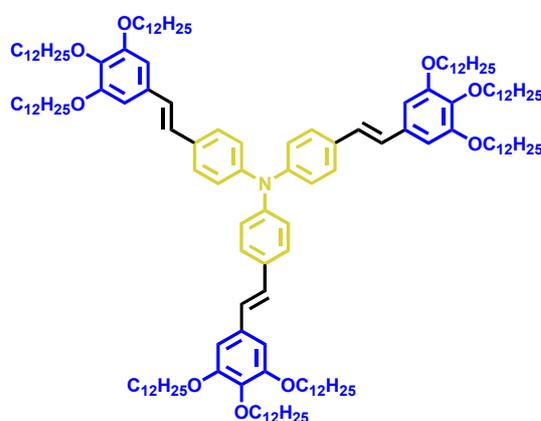
**Microanalyse** C<sub>102</sub>H<sub>162</sub>O<sub>6</sub> (1484,37) : *calc.* C 82,53% ; H 11,00% ; O 6,47% ; *trouvée* C 82,5% ; H 11,1%.

### A- 3.3.2 Chromophores symétriques bidimensionnels 2D

#### Procédure générale de la réaction de tris-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,5 éq.), ToP (0,6éq.) et de **Com19** (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (4,0 éq.) est solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL) et est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est portée progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

#### Composé **C27** :



**C27**

Solide jaune vif

C<sub>150</sub>H<sub>249</sub>NO<sub>9</sub> ; MM= 2210,58 g.mol<sup>-1</sup>

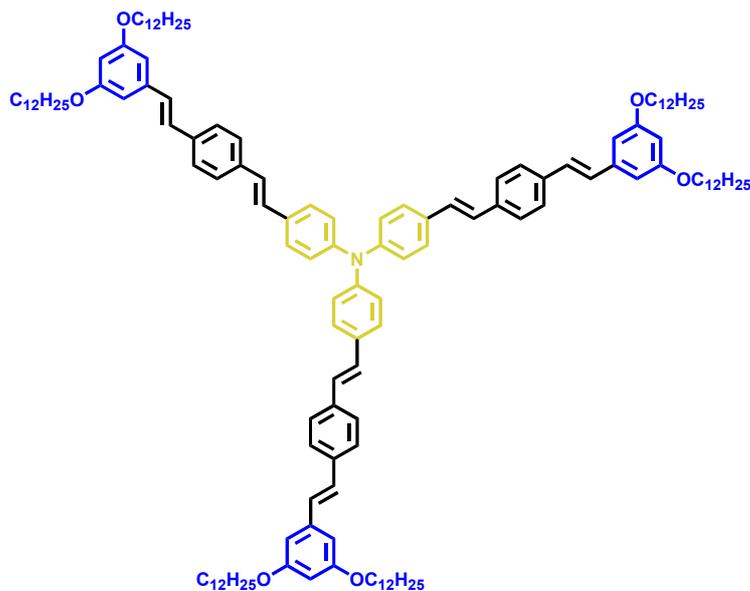
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	260 mg	0,85 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	160 mg	0,70 mmol	0,5 éq.
Composé <b>Com19</b>	680 mg	1,41 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	3680 mg	5,60 mmol	4,0 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,90 (m, 27H) ; 1,20-1,60 (m, 162H) ; 1,80 (m, 18H) ; 3,98 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 6H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 12H) ; 6,70 (s, 6H) ; 6,93 (s, 6H) ; 6,97-7,50 (m, 12H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,11 ; 22,68 ; 26,13 ; 29,36 ; 29,39 ; 29,43 ; 29,66 ; 29,70 ; 29,75 ; 30,34 ; 31,92 ; 69,17 ; 73,54 ; 105,03 ; 124,23 ; 127,27 ; 132,22 ; 132, 71 ; 138,18, 146,53 ; 153,29.

**Microanalyse** C<sub>102</sub>H<sub>162</sub>O<sub>6</sub> (1484,37) : *calc.* C 81,50% ; H 11,35% ; N 0,63% ; O 6,51% ; *trouvée* C 81,2% ; H 11,6% ; N 1,1%.

Composé **C28** :



**C28**

Huile jaune vif

$C_{138}H_{195}NO_6$  ; MM= 1964,03 g.mol<sup>-1</sup>

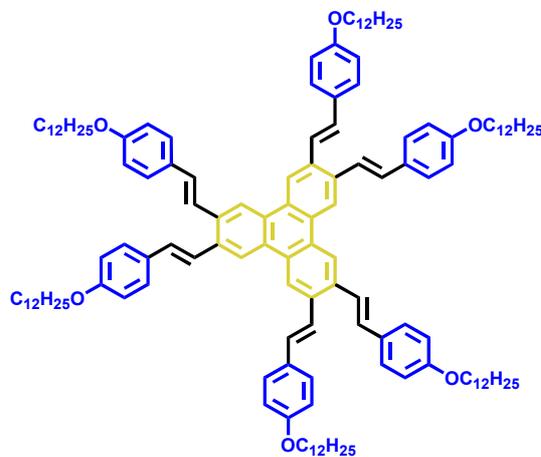
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	260 mg	0,85 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	160 mg	0,70 mmol	0,5 éq.
Composé <b>Com19</b>	680 mg	1,41 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A24</b>	3220 mg	5,60 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,90 (m, 18H) ; 1,20-1,60 (m, 118H) ; 1,80 (m, 12H) ; 3,98 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 12H) ; 6,38 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 3H) ; 6,65 (dd, <sup>4</sup>J=2,3Hz, 6H) ; 6,90-7,20 (m, 30H) ; 7,41 (AA'BB', 6H).

### Procédure générale de la réaction d'hexa-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,6 éq.), ToP (1,0éq.) et de **B2** (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène 3:2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (1,2 éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est porté progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

### Composé **C29** :



**C29**

Solide jaune-orangé

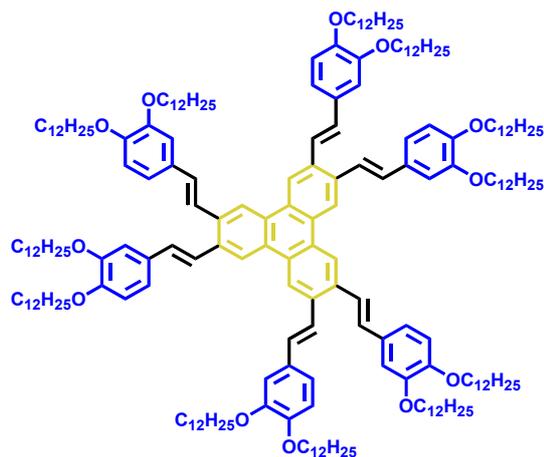
C<sub>138</sub>H<sub>192</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1947,00 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	130 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Composé <b>B2</b>	300 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A8</b>	1000 mg	3,45 mmol	8,0 éq.

Le composé **C29** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>138</sub>H<sub>192</sub>O<sub>6</sub> (1947,00) : *calc.* C 85,13% ; H 9,94% ; O 4,93% ; *trouvée* C 84,9% ; H 10,2%.

Composé **C30** :



**C30**

Solide jaune

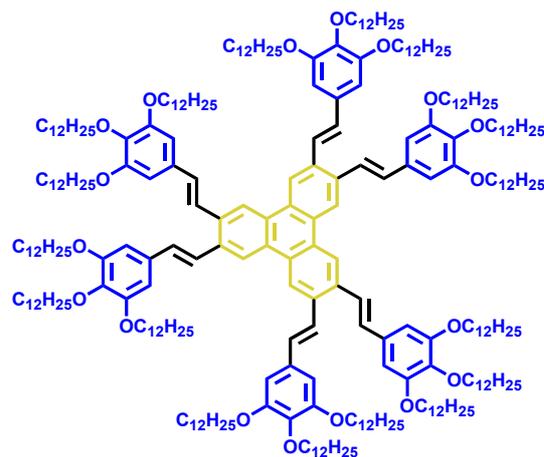
$C_{210}H_{336}O_{12}$  ; MM= 3052,91 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	130 mg	0,43 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,43 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B2</b>	300 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A9</b>	1630 mg	3,45 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, 36H) ; 1,2-1,6 (m, 216H) ; 1,7-1,9 (m, 24H) ; 4,05 (m, 24H) ; 6,89 (d, <sup>3</sup>J=8,5Hz, 6H) ; 7,19 (m, 12H) ; 7,54 (m, 6H) ; 8,65 (s large, 6H).

**Microanalyse**  $C_{210}H_{336}O_{12}$  (3052,91) : *calc.* C 82,62% ; H 11,09% ; O 6,29% ; *trouvée* C 82,1% ; H 10,8%.

Composé **C31** :



**C31**

Solide jaune

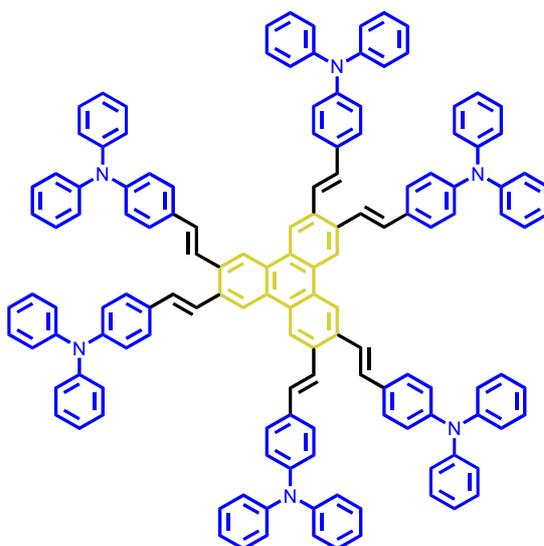
$C_{282}H_{480}O_{18}$  ; MM= 4158,82 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	130 mg	0,43 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,43 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B2</b>	300 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	2270 mg	3,45 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 54H) ; 1,1-1,5 (m, 324H) ; 1,6-1,9 (m, 36H) ; 4,00 (m, 36H) ; 6,85 (s, 12H) ; 7,30-7,60 (m, 6H) ; 8,65 (s large, 6H).

**Microanalyse**  $C_{282}H_{480}O_{18}$  (4158,82) : *calc.* C 81,44% ; H 11,63% ; O 6,92% ; *trouvée* C 81,1% ; H 12,2%.

Composé **C32** :



**C32**

Solide jaune-orangé

$C_{138}H_{102}N_6$  ; MM= 1844,33 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	130 mg	0,43 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	100 mg	0,43 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B2</b>	300 mg	0,43 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A66</b>	940 mg	3,45 mmol	2,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 6,90-7,60 (m, 96H) ; 8,50-8,70 (m, 6H).

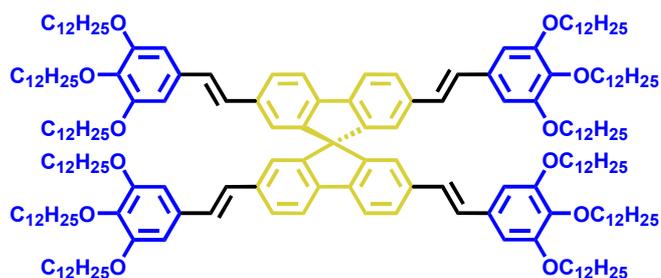
**Microanalyse** C<sub>138</sub>H<sub>102</sub>N<sub>6</sub> (1844,33) : *calc.* C 89,87% ; H 5,57% ; N 4,56% ; *trouvée* C 88,6% ; H 5,9%.

### A- 3.3.3 Chromophores symétriques tridimensionnels 3D

#### Procédure générale de la réaction de tétra-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,1 éq.), ToP (0,6éq.) et de bromoaryle (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène : 3/2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (1,2 éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (10mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est portée progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

#### Composé **C33** :



#### **C33**

Huile jaune

C<sub>201</sub>H<sub>328</sub>O<sub>12</sub> ; MM= 2936,75 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 910 mg, n= 0,31 mmol, Rdt = 80%

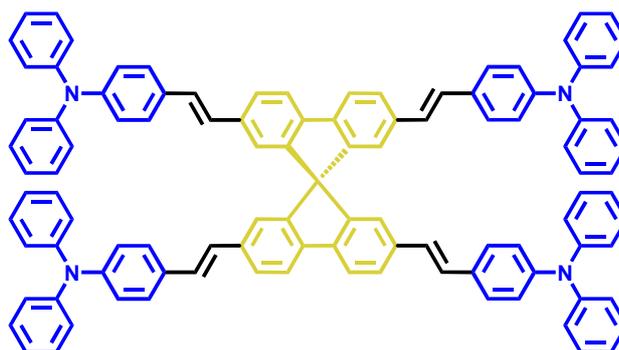
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	50 mg	0,16 mmol	0,4 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	18 mg	0,08 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B6</b>	320 mg	0,39 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	1160 mg	1,76 mmol	4,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 36H) ; 1,1-1,5 (m, 216H) ; 1,6-1,9 (m, 24H) ; 3,94 (td, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 24H) ; 6,85 (s, 8H) ; 6,89 (d, <sup>3</sup>J=15,5Hz, 8H) ; 7,56 (d, <sup>3</sup>J=8,0Hz, 4H) ; 7,86 (d, <sup>3</sup>J=8,0Hz, 4H).

**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 14,1 ; 22,7 ; 26,1 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,7 ; 30,3 ; 31,8 ; 65,6 ; 69,1 ; 73,5 ; 105,0 ; 120,1 ; 122,0 ; 126,4 ; 127,4 ; 128,8 ; 132,4 ; 137,4 ; 138,2 ; 140,9 ; 149,5 ; 153,2.

**Microanalyse** C<sub>201</sub>H<sub>328</sub>O<sub>12</sub> (2936,75) : *calc.* C 82,20% ; H 11,26% ; O 6,54% ; *trouvée* C 81,9% ; H 13,0%.

#### Composé **C34** :



#### **C34**

Solide jaune vif

C<sub>105</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub> ; MM= 1393,75 g.mol<sup>-1</sup>

m= 652 mg, n= 0,47 mmol, Rdt = 55%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	156 mg	0,51 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	77 mg	0,34 mmol	0,4 éq.
Composé <b>B6</b>	700 mg	0,85 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A66</b>	850 mg	4,26 mmol	5,0 éq.

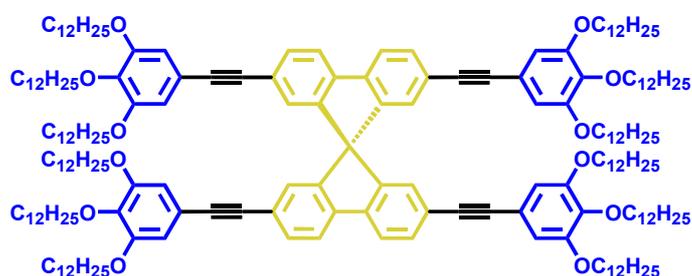
**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 6,80-7,30 (m, 60H) ; 7,40-7,60 (m, 4H) ; 7,80-7,90 (m, 4H).

**Microanalyse** C<sub>105</sub>H<sub>76</sub>N<sub>4</sub> (1393,75) : *calc.* C 90,48% ; H 5,50% ; N 4,02% ; *trouvée* C 89,8% ; H 6,1%.

### Procédure générale de la réaction de tétra-couplage de SONOGASHIRA :

Une solution de PPh<sub>3</sub> (0,2 éq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub> (0,5 éq.), CuI (0,4éq) et de bromoaryle (1,0 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/toluène 1/1 (40 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, l'alcyne vrai (1,1 éq.), solubilisé dans Et<sub>3</sub>N (10 mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est portée progressivement à reflux (110°C). Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 4/6).

### Composé **C35** :



### **C35**

Huile jaune

C<sub>201</sub>H<sub>320</sub>O<sub>12</sub> ; MM= 2928,68 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 890 mg, n= 0,30 mmol, Rdt = 78%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
PPh <sub>3</sub>	103 mg	0,39 mmol	1,0 éq.
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl) <sub>2</sub>	14 mg	0,08 mmol	0,2 éq.
CuI	15 mg	0,08 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B6</b>	320 mg	0,39 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A17</b>	1120 mg	1,71 mmol	4,4 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 36H) ; 1,1-1,5 (m, 216H) ; 1,6-1,9 (m, 24H) ; 3,93 (td, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 24H) ; 6,63 (s ; 8H) ; 6,93 (s, 4H) ; 7,56 (dd, <sup>3</sup>J=8,0Hz, <sup>4</sup>J=1,0Hz, 4H) ; 7,83 (d, <sup>3</sup>J=8,0Hz, 4H).

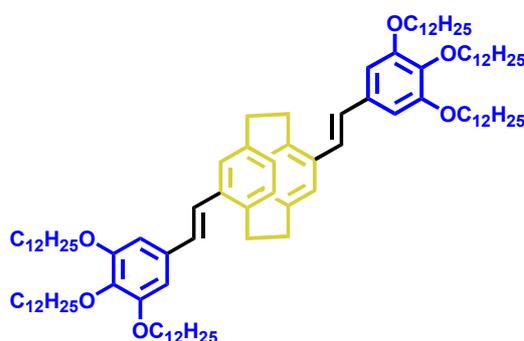
**RMN <sup>13</sup>C (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,1 ; 22,7 ; 26,1 ; 29,4 ; 29,6 ; 29,7 ; 29,7 ; 31,9 ; 65,2 ; 69,1 ; 73,5 ; 88,1 ; 90,9 ; 110,0 ; 117,4 ; 120,3 ; 123,2 ; 127,3 ; 131,6 ; 139,1 ; 141,0 ; 148,25 ; 152,9.

**Microanalyse** C<sub>201</sub>H<sub>320</sub>O<sub>12</sub> (2928,68) : *calc.* C 82,43% ; H 11,01% ; O 6,56% ; *trouvée* C 81,1% ; H 10,2%.

### Procédure générale de la réaction de bis-couplage de HECK :

Une solution de Pd(OAc)<sub>2</sub> (0,2 éq.), ToP (0,6éq.) et de **B11** (1 éq.) dans un mélange Et<sub>3</sub>N/xylène 3:2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à 50°C sous argon. Après 30 minutes, le styrène (2,5 éq.) est solubilisé dans Et<sub>3</sub>N anhydre (20mL) et est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à 50°C, le milieu réactionnel est porté progressivement à 142°C. Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et lavé avec H<sub>2</sub>O. La phase organique est séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane : 3/7).

### Composé **C36** :



#### **C36**

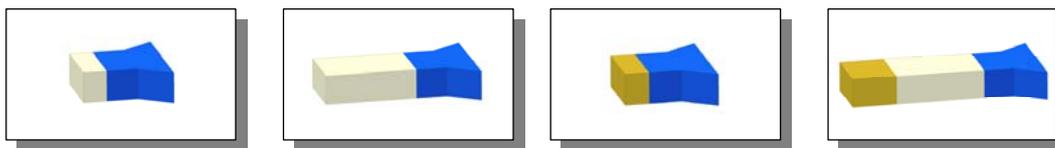
Solide blanc, pt de fusion 84°C  
C<sub>104</sub>H<sub>172</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1518,47 g.mol<sup>-1</sup>  
m= 690 mg, n= 0,45 mmol, Rdt = 55%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	150 mg	0,50 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	40 mg	0,18 mmol	0,2 éq.
Composé <b>B11</b>	300 mg	0,82 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A11</b>	1350 mg	2,05 mmol	2,5 éq.

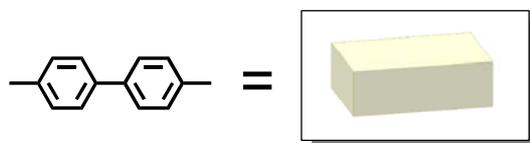
**RMN <sup>1</sup>H (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,4Hz, 18H) ; 1,1-1,5 (m, 108H) ; 1,6-1,9 (m, 12H) ; 2,70-3,60 (m, 8H) ; 4,00 (m, 12H) ; 6,45-7,25 (m, 14H).

**Microanalyse** C<sub>104</sub>H<sub>172</sub>O<sub>6</sub> (1518,47) : *calc.* C 82,26% ; H 11,42% ; O 6,32% ; *trouvée* C 82,3% ; H 11,4%.

## A- 3.4 Synthèses des chromophores par synthèse matricielle



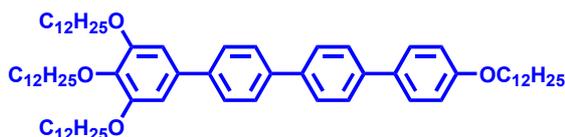
### A- 3.4.1 Par couplage de Suzuki



#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé de SUZUKI :

Une solution de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,1 éq.), de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (3,0 éq.), l'acide boronique (1,5 éq.) et le bromoaryle (1,0 éq.) dans un mélange éthanol/ $\text{H}_2\text{O}$ /benzène : 1/1/2 (60 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à  $90^\circ\text{C}$  sous argon pendant 24h. Après retour à l'ambiante, le mélange est filtré sur célite, puis concentré à pression réduite. Le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$ . La phase organique est séchée ( $\text{MgSO}_4$ ), filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 4/6).

#### Composé **D1** :



#### **D1**

Solide blanc

$\text{C}_{72}\text{H}_{114}\text{O}_4$  ;  $\text{MM} = 1043,67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 $m = 920 \text{ mg}$ ,  $n = 0,88 \text{ mmol}$ ,  $\text{Rdt} = 91\%$

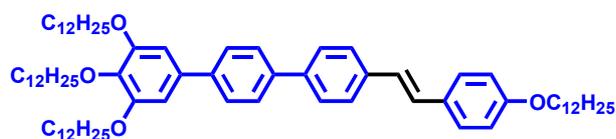
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalen:
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	15 mg	0,1 mmol	0,1 éq.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	400 mg	2,90 mmol	3,0 éq.
Composé <b>A61</b>	760 mg	0,97 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A62</b>	555 mg	1,45 mmol	1,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (m, 12H) ; 1,28 (m, 72H) ; 1,86 (m, 8H) ; 4,02 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,07 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,82 (s, 2H) ; 7,00 [AA'BB', 2H] ; 7,64 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,10 ; 22,69 ; 26,07 ; 26,14 ; 26,18 ; 29,31 ; 29,37 ; 29,40 ; 29,44 ; 29,49 ; 29,62 ; 29,67 ; 29,77 ; 30,41 ; 31,93 ; 68,08 ; 69,28 ; 73,54 ; 105,92 ; 114,83 ; 126,99 ; 127,13 ; 127,22 ; 127,37 ; 127,93 ; 132,88 ; 136,01 ; 138,12 ; 138,82 ; 139,84 ; 140,33 ; 153,40 ; 158,84.

**Microanalyse** C<sub>77</sub>H<sub>114</sub>O<sub>4</sub> (1043,67) : *calc.* C 82,86% ; H 11,01% ; O 6,13% ; *trouvée* C 83,0% ; H 10,9%.

### Composé **D2** :



### **D2**

Solide blanc

C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>

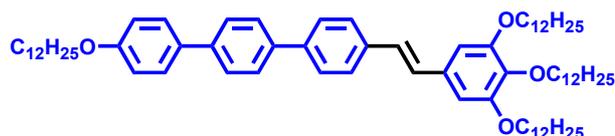
m= 640 mg, n= 0,60 mmol, Rdt = 88%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	11 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	290 mg	2,08 mmol	3,0 éq.
Composé <b>A61</b>	540 mg	0,69 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A28</b>	420 mg	1,03 mmol	1,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 72H) ; 1,86 (m, 8H) ; 3,99 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,6Hz) ; 4,07 (t, 4H, <sup>3</sup>J=6,6Hz) ; 6,81 (s, 2H) ; 6,91 (d, <sup>3</sup>J=8,8Hz, 2H) ; 7,07 (m, 2H) ; 7,48 (d, <sup>3</sup>J=8,8Hz, 2H) ; 7,64 (m, 8H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,10 ; 22,68 ; 26,04 ; 26,13 ; 26,18 ; 29,67 ; 30,41 ; 31,92 ; 68,00 ; 69,20 ; 73,49 ; 105,80 ; 114,64 ; 125,79 ; 126,66 ; 126,99 ; 127,04 ; 127,33 ; 127,68 ; 128,34 ; 129,82 ; 135,95 ; 136,80 ; 138,04 ; 139,17 ; 139,32 ; 140,29 ; 153,38 ; 158,92.

**Microanalyse** C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> (1069,71) : *calc.* C 83,09% ; H 10,93% ; O 5,98% ; *trouvée* C 83,1% ; H 11,0%.

**Composé D3 :****D3**

Solide blanc

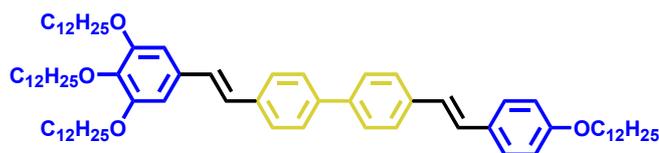
$C_{74}H_{116}O_4$  ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 670 mg, n= 0,63 mmol, Rdt = 79%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	12 mg	0,08 mmol	0,1 éq.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	330 mg	2,38 mmol	3,0 éq.
Composé <b>A27</b>	640 mg	0,79 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A62</b>	455 mg	1,19 mmol	1,5 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 72H) ; 1,86 (m, 8H) ; 4,03 (m, 8H) ; 6,75 (s, 2H) ; 7,03 (m, 4H) ; 7,64 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,07 ; 22,67 ; 26,07 ; 26,14 ; 29,31 ; 29,37 ; 29,39 ; 29,45 ; 29,48 ; 29,59 ; 29,67 ; 29,70 ; 29,71 ; 29,76 ; 30,38 ; 31,92 ; 68,01 ; 69,14 ; 73,47 ; 105,27 ; 114,78 ; 126,80 ; 126,89 ; 127,00 ; 127,03 ; 127,15 ; 127,83 ; 128,89 ; 132,52 ; 132,75 ; 136,36 ; 138,43 ; 138,66 ; 139,54 ; 139,71 ; 153,31 ; 158,81.

**Microanalyse** C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> (1069,71) : *calc.* C 83,09% ; H 10,93% ; O 5,98% ; *trouvée* C 83,0% ; H 11,1%.

**Composé D4 :****D4**

Solide blanc

$C_{76}H_{118}O_4$  ; MM= 1095,75 g.mol<sup>-1</sup>  
 m= 810 mg, n= 0,74 mmol, Rdt = 81%

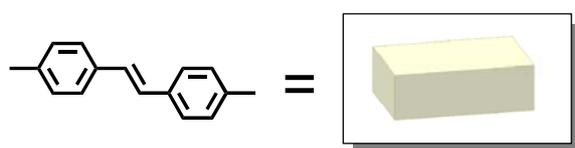
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	14 mg	0,09 mmol	0,1 éq.
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	380 mg	2,74 mmol	3,0 éq.
Composé <b>A27</b>	740 mg	0,91 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A28</b>	560 mg	1,37 mmol	1,5 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,89$  (t,  $^3J=6,7\text{Hz}$ , 12H) ; 1,28 (m, 72H) ; 1,86 (m, 8H) ; 3,99 (t,  $^3J=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 4,05 (t,  $^3J=6,6\text{Hz}$ , 4H) ; 6,75 (s, 2H) ; 6,91 [AA'BB', 2H] ; 6,95-7,20 (m, 4H) ; 7,47 [AA'BB', 2H] ; 7,60 [AA'BB', 8H].

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,11$  ; 22,70 ; 26,05 ; 26,14 ; 29,28 ; 29,38 ; 29,45 ; 29,68 ; 29,77 ; 30,36 ; 31,94 ; 68,09 ; 69,20 ; 105,22 ; 114,74 ; 126,82 ; 127,00 ; 127,18 ; 127,72 ; 128,39 ; 129,91 ; 153,32.

**Microanalyse  $\text{C}_{76}\text{H}_{118}\text{O}_4$  (1095,75) :** *calc.* C 83,31% ; H 10,85% ; O 5,84% ; *trouvée* C 83,3% ; H 5,8%.

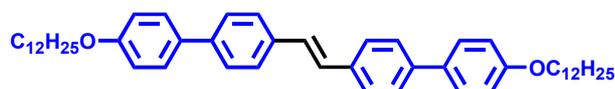
### A- 3.4.2 Par couplage de Heck



#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé de HECK :

Une solution de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (0,1 éq.), ToP (0,6éq.) et de bromoaryle (1 éq.) dans un mélange  $\text{Et}_3\text{N}$ /xylène 3:2 (50 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à  $50^\circ\text{C}$  sous argon. Après 30 minutes, le styrène (1,2 éq.), solubilisé dans  $\text{Et}_3\text{N}$  anhydre (10mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à  $50^\circ\text{C}$ , le milieu réactionnel est portée progressivement à  $142^\circ\text{C}$ . Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 3/7).

#### Composé **D5** :



#### **D5**

Solide blanc

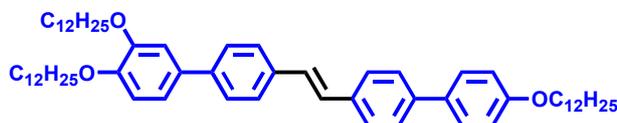
$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{O}_2$  ; MM= 701,07  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A58</b>	290 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A54</b>	310 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

Le composé **D5** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub> (701,07) : *calc.* C 85,66% ; H 9,78% ; O 4,56% ; *trouvée* C 85,4% ; H 10,0%.

**Composé D6 :**



**D6**

Solide blanc

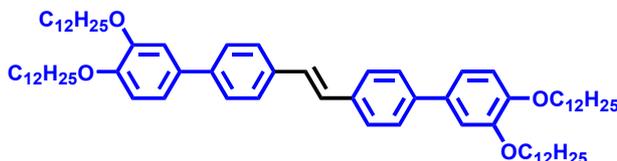
C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>O<sub>3</sub> ; MM= 885,39 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A58</b>	290 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A55</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

Le composé **D6** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Microanalyse** C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>O<sub>3</sub> (885,39) : *calc.* C 84,11% ; H 10,47% ; O 5,42% ; *trouvée* C 84,1% ; H 10,5%.

**Composé D7 :**



**D7**

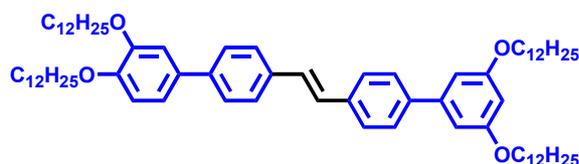
Solide blanc

C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A59</b>	420 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A55</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

Le composé **D7** étant insoluble, aucune analyse RMN n'a été effectuée.

**Composé D8 :**



**D8**

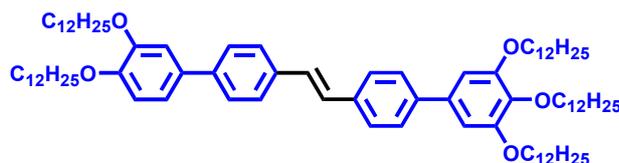
Solide blanc

$C_{74}H_{116}O_4$  ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A60</b>	420 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A55</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, 12H) ; 1,2-1,6 (m, 72H) ; 1,7-1,9 (m, 8H) ; 4,01 (m, 8H) ; 6,47 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,76 (m, 2H) ; 6,96 (d, <sup>3</sup>J=8,9Hz, 1H) ; 7,18 (m, 3H) ; 7,59 (m, 8H).

**Composé D9 :**



**D9**

Solide blanc

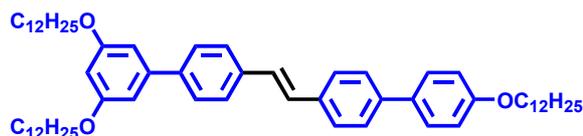
$C_{86}H_{140}O_5$  ; MM= 1254,03 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A61</b>	550 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A55</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,90 (m, 15H) ; 1,2-1,6 (m, 90H) ; 1,7-1,9 (m, 10H) ; 4,03 (m, 10H) ; 6,80 (s, 2H) ; 6,96 (d, <sup>3</sup>J=8,9Hz, 1H) ; 7,10-7,70 (m, 11H).

**Microanalyse**  $C_{86}H_{140}O_5$  (1254,03) : *calc.* C 82,37% ; H 11,25% ; O 6,38% ; *trouvée* C 82,2% ; H 6,5%.

Composé **D10** :



**D10**

Solide blanc

C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>O<sub>3</sub> ; MM= 885,39 g.mol<sup>-1</sup>

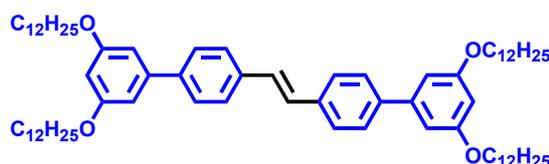
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A58</b>	290 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A56</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, 9H) ; 1,2-1,6 (m, 54H) ; 1,7-1,9 (m, 6H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, 6H) ; 6,47 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,76 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) 6,99 [AA'BB' ;4H] ; 7,18 (s, 2H) ; 7,58 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : Le composé **D10** est insuffisamment soluble pour effectuer l'analyse.

**Microanalyse** C<sub>62</sub>H<sub>92</sub>O<sub>3</sub> (885,39) : *calc.* C 84,11% ; H 10,47% ; O 5,42% ; *trouvée* C 84,0% ; H 10,6%.

Composé **D11** :



**D11**

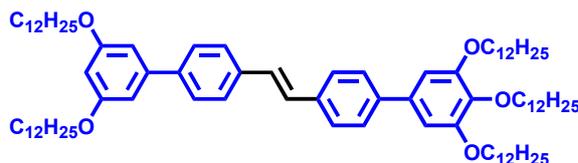
Solide blanc

C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A60</b>	420 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A56</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** : δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7 Hz, 12H) ; 1,2-1,6 (m, 72H) ; 1,7-1,9 (m, 8H) ; 4,03 (t, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, 8H) ; 6,47 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 6,76 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 4H) ; 7,20-7,70 (m, 10H).

Composé **D12** :



**D12**

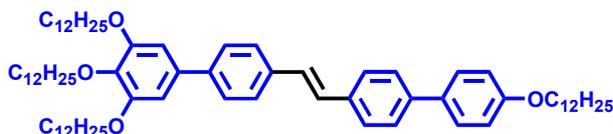
Solide blanc

$C_{86}H_{140}O_5$  ; MM= 1254,03 g.mol<sup>-1</sup>

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A61</b>	550 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A56</b>	460 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,89 (m, 15H) ; 1,2-1,6 (m, 108H) ; 1,7-1,9 (m, 10H) ; 4,02 (m, 10H) ; 6,47 (dd, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 1H) ; 6,76 (d, <sup>4</sup>J=2,2Hz, 2H) ; 6,80 (s, 2H) ; 7,20-7,70 (m, 10H).

Composé **D13** :



**D13**

Solide blanc

$C_{74}H_{116}O_4$  ; MM= 1069,71 g.mol<sup>-1</sup>

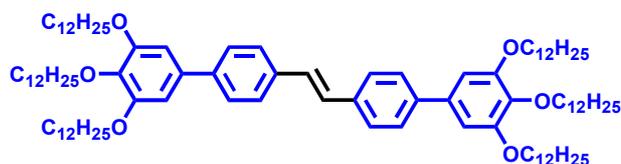
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A61</b>	550 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A54</b>	310 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 64H) ; 1,50 (m, 8H) ; 1,81 (m, 8H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,80 (s, 2H) ; 6,98 (m, 2H) ; 7,18 (s, 2H) ; 7,58 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** :  $\delta$  = 13,90 ; 22,48 ; 25,85 ; 25,92 ; 29,17 ; 29,20 ; 29,23 ; 29,46 ; 29,50 ; 29,56 ; 30,19 ; 31,67 ; 67,87 ; 69,06 ; 73,34 ; 76,38 ; 105,58 ; 114,60 ; 126,57 ; 126,69 ; 126,99 ; 127,64 ; 127,97 ; 135,45 ; 135,78 ; 136,04 ; 137,88 ; 153,18 ; 158,61.

**Microanalyse** C<sub>74</sub>H<sub>116</sub>O<sub>4</sub> (1069,71) : *calc.* C 83,09% ; H 10,93% ; O 5,98% ; *trouvée* C 83,0% ; H 11,0%.

**Composé D14 :**



**D14**

Solide blanc

C<sub>98</sub>H<sub>164</sub>O<sub>6</sub> ; MM= 1438,35 g.mol<sup>-1</sup>

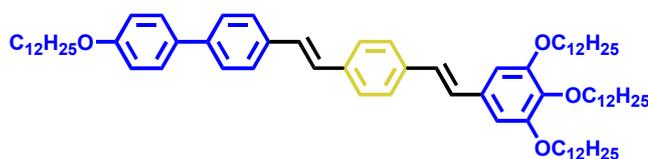
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A61</b>	550 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A57</b>	615 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, 18H, <sup>3</sup>J=6,7 Hz) ; 1,2-1,6 (m, 108H) ; 1,7-1,9 (m, 12H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, 4H) ; 4,06 (t, <sup>3</sup>J=6,6 Hz, 8H) ; 6,80 (s, 4H) ; 7,18 (s, 2H) ; 7,57 (m, 8H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 14,10 ; 22,68 ; 26,13 ; 29,37 ; 29,43 ; 29,66 ; 29,70 ; 29,75 ; 30,37 ; 31,92 ; 69,23 ; 73,52 ; 105,75 ; 126,78 ; 127,18 ; 128,06 ; 135,95 ; 136,14 ; 138,08 ; 140,57 ; 153,37.

**Microanalyse** C<sub>98</sub>H<sub>164</sub>O<sub>6</sub> (1438,35) : *calc.* C 81,83% ; H 11,49% ; O 6,67% ; *trouvée* C 81,7% ; H 11,5%.

**Composé D15 :**



**D15**

Solide blanc

C<sub>76</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1095,75 g.mol<sup>-1</sup>

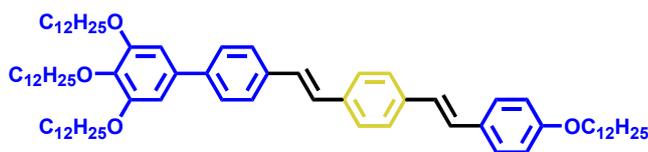
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A27</b>	570 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A54</b>	310 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 64H) ; 1,50 (m, 8H) ; 1,81 (m, 8H) ; 4,02 (m, 8H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,73 (s, 2H) ; 7,00 (m, 4H) ; 7,15 (m, 2H) ; 7,53 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 14,10 ; 22,69 ; 26,07 ; 26,14 ; 29,30 ; 29,37 ; 29,39 ; 29,44 ; 29,47 ; 29,59 ; 29,67 ; 29,72 ; 29,76 ; 30,37 ; 31,93 ; 68,12 ; 69,22 ; 73,54 ; 105,29 ; 114,84 ; 126,70 ; 126,83 ; 126,89 ; 127,30 ; 127,85 ; 127,94 ; 128,10 ; 128,79 ; 132,54 ; 132,92 ; 135,71 ; 136,60 ; 136,74 ; 138,45 ; 140,04 ; 153,32 ; 158,84.

**Microanalyse** C<sub>76</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> (1095,75) : *calc.* C 83,31% ; H 10,85% ; O 5,84% ; *trouvée* C 83,1% ; H 11,0%.

**Composé D16 :**



**D16**

Solide blanc

C<sub>76</sub>H<sub>118</sub>O<sub>4</sub> ; MM= 1095,75 g.mol<sup>-1</sup>

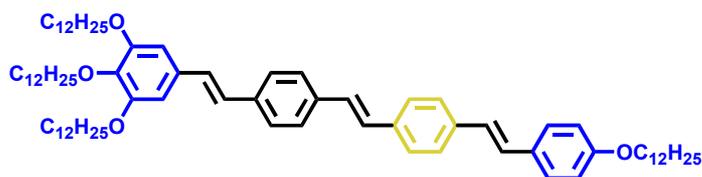
Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A61</b>	550 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A22</b>	330 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 0,90 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 64H) ; 1,50 (m, 8H) ; 1,81 (m, 8H) ; 4,00 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,01 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 2H) ; 4,05 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,80 (s, 2H) ; 6,94 (m, 2H) ; 7,04 (m, 2H) ; 7,15 (s, 2H) ; 7,53 (m, 10H).

**RMN <sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :**  $\delta$  = 14,09 ; 22,69 ; 26,13 ; 29,28 ; 29,36 ; 29,39 ; 29,43 ; 29,48 ; 29,58 ; 29,66 ; 29,70 ; 29,75 ; 30,39 ; 31,92 ; 68,03 ; 69,26 ; 73,52 ; 105,79 ; 114,69 ; 125,95 ; 126,53 ; 126,79 ; 127,16 ; 127,75 ; 128,23 ; 129,86 ; 135,94 ; 136,19 ; 136,23 ; 137,10 ; 138,12 ; 140,48 ; 153,38 ; 158,94.

**Microanalyse**  $C_{76}H_{118}O_4$  (1095,75) : *calc.* C 83,31% ; H 10,85% ; O 5,84% ; *trouvée* C 83,4% ; H 11,7%.

**Composé D17 :**



**D17**

Solide jaune

$C_{78}H_{120}O_4$  ; MM= 1121,78 g.mol<sup>-1</sup>

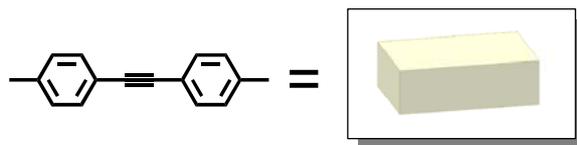
m= mg, n= mmol, Rdt = 65%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
ToP	125 mg	0,41 mmol	0,6 éq.
Pd(OAc) <sub>2</sub>	15 mg	0,07 mmol	0,1 éq.
Composé <b>A27</b>	570 mg	0,70 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A22</b>	330 mg	0,84 mmol	1,2 éq.

**RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :** δ = 0,89 (t, <sup>3</sup>J=6,7Hz, 12H) ; 1,28 (m, 72H) ; 1,86 (m, 8H) ; 3,98 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 4,04 (t, <sup>3</sup>J=6,6Hz, 4H) ; 6,73 (s, 2H) ; 6,85-7,10 (m, 6H) ; 7,12 (s, 2H) ; 7,47 (m, 10H).

**Microanalyse**  $C_{78}H_{120}O_4$  (1121,78) : *calc.* C 83,51% ; H 10,78% ; O 5,70% ; *trouvée* C 83,4% ; H 10,9%.

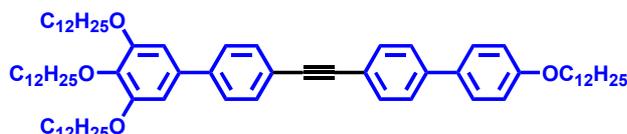
### A- 3.4.3 Par couplage de Sonogashira



#### Procédure générale de la réaction de couplage croisé de SONOGASHIRA :

Une solution de  $\text{PPh}_3$  (0,2 éq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$  (0,5 éq.),  $\text{CuI}$  (0,4 éq.) et de bromoaryle (1,0 éq.) dans un mélange  $\text{Et}_3\text{N}$ /toluène 1/1 (40 mL) est purgée à plusieurs reprises puis lentement amenée à  $50^\circ\text{C}$  sous argon. Après 30 minutes, l'alcyne vrai (1,1 éq.), solubilisé dans  $\text{Et}_3\text{N}$  (10 mL), est introduit dans le milieu réactionnel. Après 30 minutes d'agitation à  $50^\circ\text{C}$ , le milieu réactionnel est portée progressivement à reflux ( $110^\circ\text{C}$ ). Après 48h d'agitation à reflux, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Le mélange est filtré sur célite, puis concentré sous pression réduite. Le brut est repris dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et lavé avec  $\text{H}_2\text{O}$ . La phase organique est séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et évaporée sous pression réduite. Le brut est purifié sur colonne de silice. ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexane : 4/6).

#### Composé D18 :



**D18**

Solide blanc

$\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{O}_4$  ; MM= 1067,69  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

m= 720 mg, n= 0,67 mmol, Rdt = 82%

Réactif et réactant	Masse	Nombre de moles	Equivalent
$\text{PPh}_3$	67 mg	0,16 mmol	0,2 éq.
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})_2$	280 mg	0,40 mmol	0,5 éq.
$\text{CuI}$	60 mg	0,32 mmol	0,4 éq.
Composé <b>A61</b>	640 mg	0,81 mmol	1,0 éq.
Composé <b>A64</b>	330 mg	0,91 mmol	1,1 éq.

**RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,90$  (t,  $^3\text{J}=6,7\text{Hz}$ , 12H) ; 1,20-1,60 (m, 72H) ; 1,84 (m, 8H) ; 4,03 (m, 8H) ; 6,78 (s, 2H) ; 6,99 (AA'BB', 2H) ; 7,57 (m, 10H).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 14,10$  ; 22,69 ; 26,05 ; 26,12 ; 26,16 ; 29,28 ; 29,37 ; 29,43 ; 29,46 ; 29,67 ; 29,71 ; 29,76 ; 30,39 ; 31,92 ; 68,06 ; 69,26 ; 73,52 ; 105,83 ; 114,83 ; 121,39 ; 122,02 ; 126,42 ; 126,82 ; 127,94 ; 131,87 ; 131,96 ; 132,49 ; 135,61 ; 138,30 ; 140,60 ; 141,09 ; 153,43 ; 159,02.

**Microanalyse  $\text{C}_{74}\text{H}_{114}\text{O}_4$  (1067,69) :** calc. C 83,24% ; H 10,76% ; O 5,99% ; trouvée C 83,1% ; H 10,9%.



# ANNEXE II

---

## PUBLICATIONS



*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]*

**Synthesis and characterization of efficient Two-photon absorption chromophores with Increased dimensionality**

**Frédéric Lincker**, Patrick Masson, Jean-François Nicoud, Pascal Didier, Luca Guidoni et Jean-Yves Bigot

**Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials, 2005, Vol. 14, Pages 319–329**

Pages 319 à 329 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Il est possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)



*[Signalement bibliographique ajouté par : ULP – SCD – Service des thèses électroniques]*

**Synthesis, Photonic Characteristics, and Mesomorphism of an Oligo Biphenylene  
Vinylene  $\pi$ -Electron System**

**Frédéric Lincker**, Philippe Bourgun, Patrick Masson, Pascal Didier, Luca Guidoni, Jean-Yves Bigot, Jean-François Nicoud, Bertrand Donnio et Daniel Guillon

**Organic Letters, 2005, Vol. 7, Pages 1505-1508**

Pages 1505 à 1508 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :  
<http://pubs.acs.org/cgi-bin/article.cgi/orlef7/2005/7/i08/html/ol050161d.html>

Il est également possible de consulter la thèse sous sa forme papier ou d'en faire une demande via le service de prêt entre bibliothèques (PEB), auprès du Service Commun de Documentation de l'ULP: [peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr](mailto:peb.sciences@scd-ulp.u-strasbg.fr)

# ANNEXE III

---

## CHARTS



