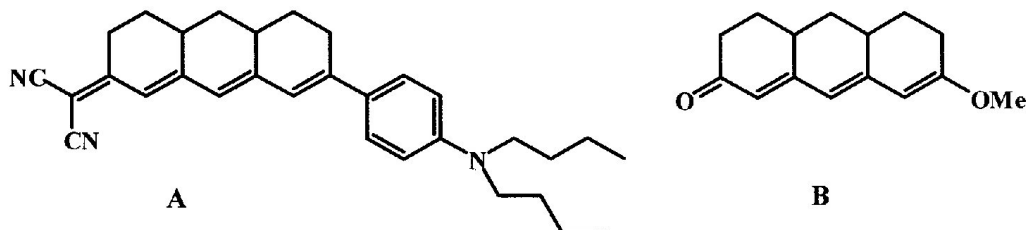

Exercice I

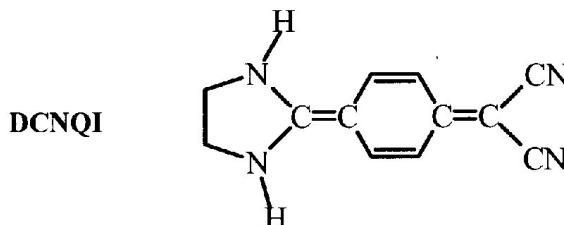
Des chercheurs ont récemment synthétisé le composé **A** pour utilisation comme chromophore ONL. Ils ont étudié en particulier les hyperpolarisabilités β et γ .



- Pourquoi **A** est-il approprié comme chromophore pour l'ONL quadratique ?
- Quelle particularité a-t-elle été recherchée lors de la conception de ce chromophore ONL ?
- Le précurseur de **A** est le produit **B**. De quelle fonction **B** est-il vinylogue ? En déduire une synthèse de **A** à partir de **B**, en 2 étapes. (On dispose de malononitrile NC-CH₂-CN, de 4-dibutylaminobromobenzène, et de tous les autres produits, réactifs et solvants nécessaires).
- Les λ_{max} d'absorption de **A** et **B** dans le chloroforme sont 440 et 548nm. Attribuer le bon λ_{max} à chacun des produits en expliquant.

Exercice II

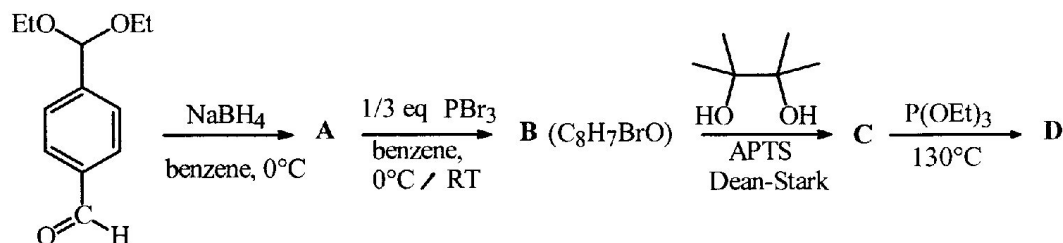
Le **DCNQI**, dérivé du 7,7-diamino-8,8-dicyanoquinodiméthane, présente une hyperpolarisabilité β négative mesurée par génération de second harmonique sous champ statique (méthode EFISH). Sa valeur publiée est : $\beta = -240 \pm 60 \times 10^{-30}$ esu.

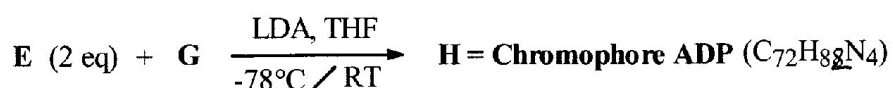
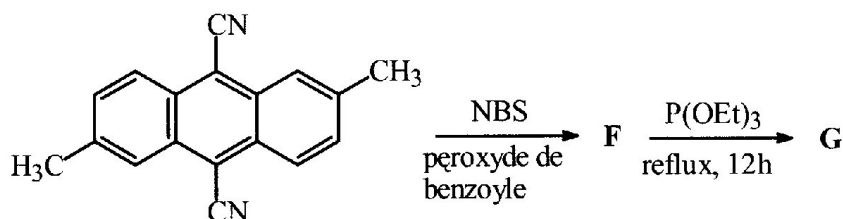
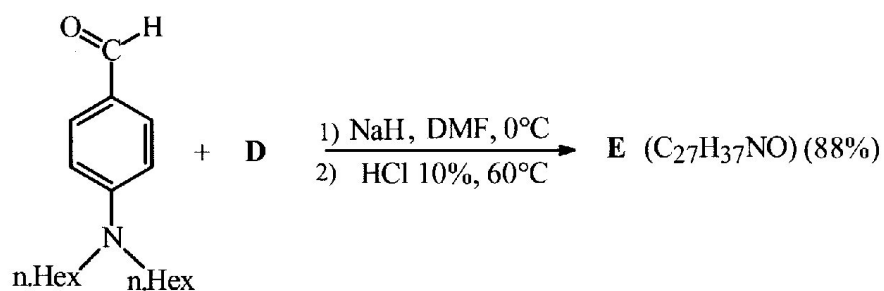


Ecrire et commenter la forme mésomère limite du **DCNQI** qui vous semble la plus significative. En déduire une justification du signe négatif pour β .

Exercice III

Des chromophores absorbants bi-photoniques ont été décrits récemment par l'équipe de Bong Rae Cho en Corée. La synthèse de l'un d'entre eux est décrite ci-après :





Donner les formules des composés désignés par des lettres, sans indiquer de mécanismes détaillés, mais en donnant des informations sur le type de réaction utilisée.

En déduire la formule développée du chromophore ADP **H** finalement obtenu ($\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{N}_4$), par réaction de 2 équivalents de **E** avec **G**. Pourquoi est-ce un bon chromophore ADP ? **H** a pour section efficace d'ADP $\sigma^{(2)} = 5530 \text{ GM}$ à 980 nm.

Références :

Exercice I : *Chem. Eur. J.*, **2002**, 1573.

Exercice II : a) *Applied Physics Letters*, **1981**, 940. b) *Physical Review B*, **55**, 12982 (1997).

Exercice III : a) *Chem. Commun.*, **2003**, 2618. b) *Organic Letters*, **7**, 323 (2005).