(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
18 janvier 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/04233 A1

(51) Classification internationale des brevets[7]: C09K 9/02, G02B 5/23, C07D 311/92

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01954

(22) Date de dépôt international: 6 juillet 2000 (06.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/08875 8 juillet 1999 (08.07.1999) FR

(71) Déposant: ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE [FR/FR]; 147, rue de Paris, F-94227 Cedex Charenton (FR).

(72) Inventeurs: FRIGOLI, Michel; 34 bis, chemin Joseph Aiguier, F-13009 Marseille (FR). MOUSTROU, Corinne; 8, square des Frères Ambrogiani, Eastern Prado Bât B, F-13008 Marseille (FR). SAMAT, André; 72, chemin de la Grave, F-13013 Marseille (FR). GUCLIELMETTI, Robert; 6, impasse Bellefontaine, F-13009 Marseille (FR).

(74) Mandataires: CATHERINE, Alain etc.; Cabinet Harlé & Phélip, 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(national)*: AU, BR, JP.

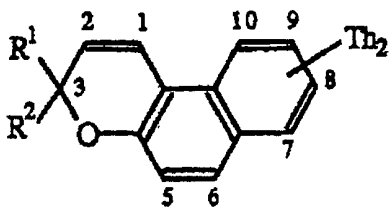
(84) États désignés *(régional)*: brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée:
— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: BI-OR TERTHIENYL SUBSTITUTED PHOTOCHROMIC NAPHTHO[2,1-B]PYRAN COMPOUNDS

(54) Titre: COMPOSES PHOTOCHROMIQUES NAPHTO(2,1-B)PYRANES A SUBSTITUTIONS BI OU TERTHIENYLE



(I)

(57) Abstract: The invention concerns photochromic compounds corresponding to the formula (I) wherein: Th_2 represents a bithienyl group in one among positions 5, 6, 8-10 of the naphthenic cycle; R^1 represents a bithienyl or trithienyl group; and R^2 represents a bithienyl, trithienyl, aryl, naphthyl, thienyl, furanyl, pyrrolyl or N-alkyl pyrrolyl group. The invention is useful for making glazing for buildings, windscreen, helmet visor and glasses for spectacles.

(57) Abrégé: Les composés photochromiques de l'invention répondent à la formule (I) dans laquelle Th_2 représente un groupement bithiényle dans l'une des positions 5, 6, 8-10 du cycle naphténique, R^1 désigne un groupement bithiényle ou trithiényle, et R^2 désigne un groupement bithiényle, trithiényle, aryle, naphtyle, thiényle, furanyle, pyrrolyle ou N-alkyl pyrrolyle. Application: à la fabrication de vitrages de bâtiment, pare-brise, visières de casques et verres de lunettes.

WO 01/04233 A1

Composés photochromiques naphto[2,1-b]pyranes à substitutions bi ou terthiényle

L'invention a pour objet des composés photochromiques, plus particulièrement des composés hétérocycliques de la famille des naphto[2,1-b]pyranes substitués par des groupements bi ou terthiényle, ainsi que leur application dans le domaine des matériaux et articles à transmission optique variable.

Quand des composés photochromiques sont soumis à une irradiation contenant des rayonnements ultraviolets (soleil, lampes xénon ou mercure), ils subissent un changement de couleur réversible. Dès que l'excitation cesse, ils reviennent à leur couleur originelle.

Ces dernières années, les matériaux organiques destinés à des applications optiques ont fait l'objet de nombreuses recherches. Les verres ophtalmiques, les verres de bâtiment, les pare-brise de voitures ou d'avions, les visières de casques, dont la transparence dans le visible peut être modulée par l'utilisation de molécules photochromiques, ont plus particulièrement retenu l'attention. Pour ce type d'application utilisant la lumière solaire (héliochromisme), le composé photochromique actif doit répondre à un certain nombre de critères, parmi lesquels :

- une forte colorabilité dans le visible après excitation par la lumière (la colorabilité est la mesure de la capacité pour un composé photochromique de présenter une couleur intense);
- une absence de coloration (ou une faible coloration) à l'état initial;
- une cinétique rapide de décoloration thermique à température ambiante;
- une faible décoloration par la lumière visible; et

- une vitesse de coloration élevée.

Une des difficultés majeures rencontrées avec les composés photochromiques est l'obtention d'un compromis entre une forte colorabilité et une cinétique rapide de décoloration. En effet, sous irradiation solaire continue, un équilibre photostationnaire s'établit entre les molécules qui se colorent sous l'action de la lumière ultraviolette et celles qui se décolorent sous l'action conjuguée de la température et de la lumière visible. Ainsi, fréquemment, une augmentation de la vitesse de décoloration entraîne une diminution de la colorabilité.

La société demanderesse a découvert une nouvelle famille de naphto[2,1-b]pyranes substitués par des groupements bithiényle ou terthiényle présentant des propriétés photochromiques particulièrement intéressantes.

Les composés conformes à l'invention présentent, par rapport aux naphto[2,1-b]pyranes de l'art antérieur une colorabilité au moins équivalente pour des vitesses de coloration et des vitesses de décoloration plus élevées. On a également constaté pour ces composés :

- une absence de coloration ou une très faible coloration à l'état original ;
- une durée de vie particulièrement longue;
- une sensibilité aux rayonnements ultraviolets de faible énergie (longueurs d'ondes supérieures à 380 nm).
- une absorption des formes colorées à grande longueur d'onde (539 nm et plus).

L'ensemble de ces caractéristiques rend ces nouveaux composés particulièrement intéressants pour la fabrication de matériaux photochromiques, en particulier comprenant un substrat en matériau polymère transparent tel que des verres organiques à transmission optique variable (verres de lunettes solaires, vitrage de bâtiment, pare-brise de voitures ou d'avions, visières de casques de pilote).

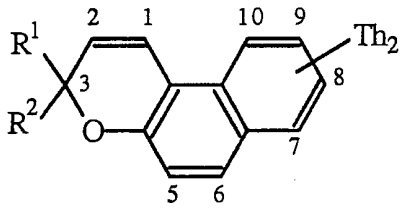
Les composés photochromiques peuvent être directement incorporés au substrat en verre organique ou dissous dans un film polymérique acollé au substrat en verre organique.

Les composés photochromiques selon l'invention possèdent une structure [3H]naphto[2,1-b]pyrane et se caractérisent par le fait qu'ils

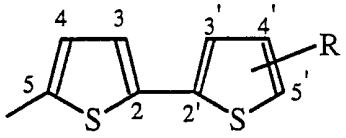
comportent au moins un groupement bithiényle, substitué ou non, dans l'une des positions 5 à 10 du cycle naphtalénique de la structure [3H]naphto[2,1-b]pyrane et au moins un groupement bithiényle ou terthiényle, substitué ou non, en position 3 de ladite structure et à l'exclusion des composés de structure [3H]naphto[2,1-b]pyrane comportant un seul groupement bithiényle en position 3 de ladite structure et un groupement bithiényle en position 7 du cycle naphtalénique.

De préférence, les composés photochromiques selon l'invention comprennent un groupement bithiényle en position 5, 6, 8-10 du cycle naphtalénique.

Plus particulièrement, les composés de l'invention répondent à la formule générale suivante :



(I)

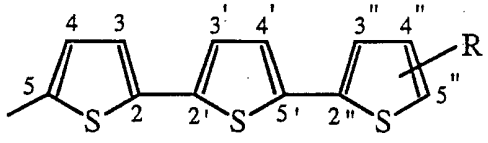


(II)

où Th_2 est représenté par la formule (II) :

dans laquelle :

R désigne un substituant pouvant occuper l'une des positions 3, 3', 4, 4' ou 5', préférentiellement 5', et choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, un groupement OR^3, SR^3, COR^3 ou $COOR^3$ où R^3 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle ou cycloalkyle, un groupement aryle, un groupement amino, un groupement NO_2, CN ou SCN, un atome d'halogène, un groupement mono ou polyhaloalkyle,



(III)

R^1 désigne un groupement Th_2 tel que représenté par la formule (II) ou un groupement terthiényle (Th_3) tel que représenté par la formule (III) :

où R est un substituant tel que désigné ci-dessus pour décrire la formule (II) et pouvant occuper l'une des positions 3, 3', 3", 4, 4', 4", 5", de préférence 5", et

R^2 peut être un groupement Th_2 tel que défini dans la formule (II), un groupement Th_3 tel que défini dans la formule (III), un groupement aryle, un groupement naphtyle, un groupement thiényle, un groupement furanyle, un groupement pyrrolyle ou N-alkylpyrrolyle.

Dans cette définition de R^2, un groupement aryle désigne un phényle, un phényle mono ou polysubstitué par un (ou des) substituant(s) alkyle, cycloalkyle, phényle, amino, un halogène, un groupement OR^3, SR^3, COR^3 ou $COOR^3$ (où R^3 a la même signification que précédemment); les groupements R^2 du type naphtyle peuvent être substitués avec les mêmes substituants.

Les groupements hétérocycliques (thiophène, furane, pyrrole) peuvent être benzocondensés et le groupe benzo peut porter des substituants alkyle, cycloalkyle, aryle, OR^3, SR^3, COR^3 ou $COOR^3$ (où R^3 a la même signification que précédemment), amino, NO_2, CN ou SCN, mono (ou poly)haloalkyle.

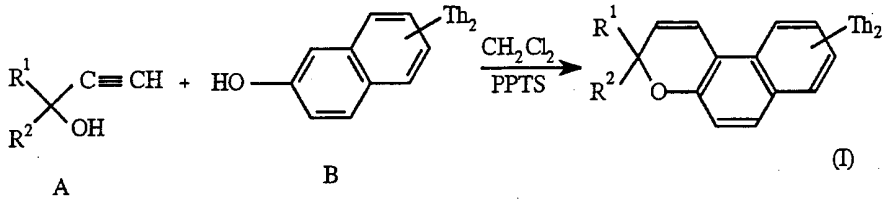
De préférence, R^1 représente un groupe Th_3.

Dans les substituants bithiényles et terthiényles, de préférence, les groupements alkyle sont des groupes alkyle en C_1-C_6, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle; les groupements cycloalkyle sont des groupes cycloalkyle en C_5-C_7, par exemple

cyclopentyle, cyclohexyle et cycloheptyle; les groupements aryle désignent un phényle, un phényle mono ou polysubstitué par un (ou des) substituant(s) alkyle en C_1-C_6, cycloalkyles en C_5-C_7, phényle et amino; les halogènes représentent de préférence Br, Cl et F; et les groupements mono (ou poly-)haloalkyle sont de préférence des groupes alkyle en C_1-C_6 mono (ou poly) chlorés ou fluorés, par exemple CF_3.

Les composés représentés par la formule (I), peuvent être préparés par la réaction de couplage d'un alcool propargylique (A) convenablement substitué avec un 2-naphtol porteur du groupement bithiényle (B) (schéma 1).

Cette réaction est effectuée dans le dichlorométhane en présence d'un catalyseur acide (PPTS : paratoluène sulfonate de pyridinium) :

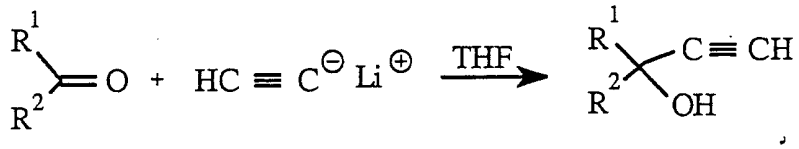


A B (I)

où R^1, R^2 et Th_2 ont la signification ci-dessus.

Schéma 1

Les alcools propargyliques peuvent être préparés comme décrit dans le schéma 2, par l'action de l'acétylure de lithium sur une cétone convenablement substituée.

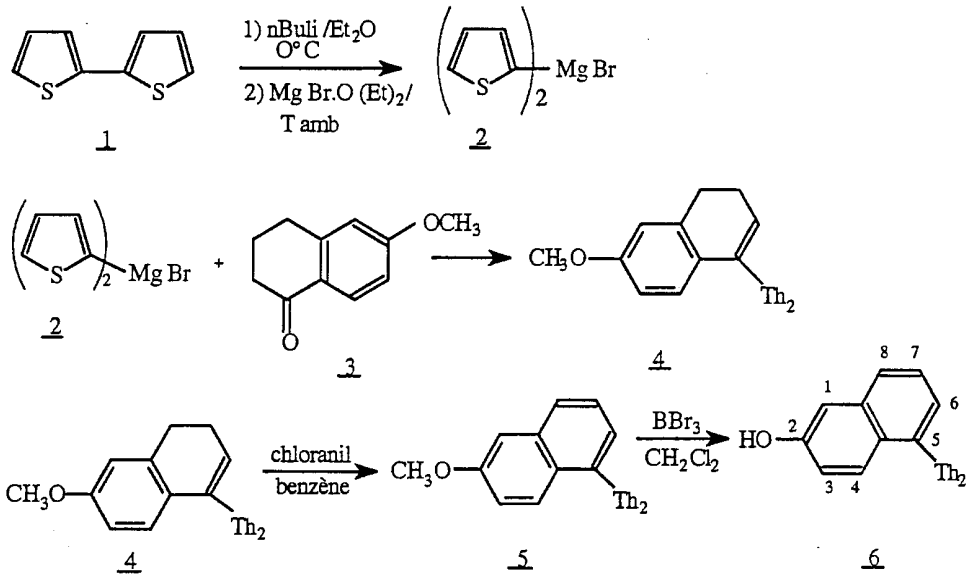


A

Schéma 2

La préparation des naphtols (B) peut être réalisée de deux façons différentes suivant que le groupement bithiényle doit occuper la position 7 ou les autres positions (5, 6, 8-10) sur la molécule cible (I).

La préparation du 5-(2,2'-bithien-5-yl)-2-hydroxynaphtalène 6 (précurseur des naphtopyranes (I) substitués en position 7 par le groupement Th_2) est réalisée en quatre étapes comme indiqué sur le schéma 3. Le bromure de bithiényl magnésium 2 (obtenu par une réaction de transmétallation à partir du 2,2'-bithiophène 1) réagit avec la 6-méthoxy-1-tétralone (3) pour conduire au dérivé 4. Après une réaction d'oxydation en présence de chloranil (2, 3, 5, 6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le composé résultant 5 est déméthylé par le tribromure de bore dans le dichlorométhane pour conduire au naphtol attendu 6.



1 2 3 4 5 6

Schéma 3

Les naphtols du type 9 (permettant d'accéder aux naphtopyranes de formule (I) substitués en positions 5, 6, 8, 9 ou 10 par un groupement Th_2) sont préparés à partir d'une réaction de couplage catalysée par un catalyseur au palladium tel que $Pd(PPh_3)_4$ entre le dérivé boronique 7 du bithiophène et un bromo-2-naphtol (schéma 4) ou un 2-naphtol substitué

par un groupement triflate, le substituant brome ou groupement triflate occupant l'une des positions 3, 4, 6-8 du cycle naphtalénique.

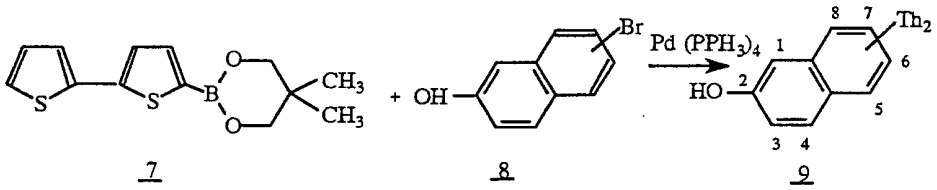


Schéma 4

Les naphtopyranes de la présente invention montrent des propriétés photochromiques particulièrement intéressantes comparées à celles de molécules de la même famille de l'art antérieur et en particulier aux [3H]naphto[2,1-b]pyranes ayant un substituant bithiényle en position 7 du cycle naphtalénique. Une solution toluénique des composés de formule (I) se colore et se décolore très rapidement à température ambiante. L'intérêt majeur de ces nouveaux composés est que les réponses rapides à la coloration comme à la décoloration n'entraînent pas de diminution significative de la colorabilité comme on aurait pu s'y attendre et peuvent même quelquefois être accompagnées d'une augmentation ce celle-ci.

Un autre intérêt des composés conformes à l'invention est qu'ils se colorent sous l'action de rayonnements ultraviolets d'une longueur d'onde supérieure à 380 nm alors que la plupart des composés similaires de l'art antérieur se colorent peu ou pas dans les mêmes conditions. Cette propriété rend possible l'utilisation de ce type de composés photochromiques pour la réalisation d'articles transparents en verre organique absorbant les rayonnements ultraviolets de longueurs d'onde plus courtes (vitrage de bâtiment, pare-brise d'avion ou d'automobile), en particulier pour la fabrication de verres de lunettes ou de visières de casques de pilotes.

Les composés conformes à l'invention peuvent être introduits directement dans une matrice polymère transparente ou être incorporés dans une composition destinée à être appliquée sur un matériau polymère

organique transparent. Dans ce cas, les composés objet de l'invention, sont dissous dans un solvant approprié (par exemple chloroforme, acétate d'éthyle, acétone, acétonitrile, dichlorométhane, benzène) et incorporés à une solution de polymère (par exemple polyuréthane, polyacrylate, polyméthacrylate) dans le même solvant.

Les compositions sont ensuite appliquées sous forme de film de quelques micromètres d'épaisseur sur un support transparent polymérique (tel que polycarbonate, acétate de cellulose, polyalkylacrylate), pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'un rayonnement ultraviolet et revenir rapidement à l'état non coloré et transparent en l'absence de source de lumière.

Les composés conformes à l'invention présentent l'intérêt de permettre ce changement de coloration un grand nombre de fois à des températures voisines de l'ambiante.

Plus précisément, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits dans une composition destinée à être appliquée sur ou être introduite dans un matériau polymère organique transparent pour obtenir un article transparent photochromique. Ils peuvent également être introduits dans des compositions solides telles que films plastiques, plaques et lentilles pour réaliser des matériaux utilisables notamment comme lentilles ophtalmiques, lunettes de soleil, viseurs, optique de caméra et filtres, vitrages de bâtiment, pare-brise d'avion ou d'automobile et visières de casques.

Les compositions liquides qui constituent un objet de l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent sous forme dissoute ou dispersée les composés conformes à l'invention dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

Des solvants plus particulièrement utilisables sont des solvants organiques choisis parmi le benzène, le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le méthylcellosolve, la morpholine et l'éthylène glycol.

Lorsque les composés conformes à l'invention sont dispersés, le milieu peut également contenir de l'eau.

Selon une autre forme de réalisation, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits et de préférence dissous dans des solutions incolores ou transparentes préparées à partir de polymères, de copolymères ou de mélanges de polymères transparents dans un solvant organique approprié.

Parmi les polymères et copolymères, on peut citer les polyuréthanes, les poly(méth)acrylates, les poly allyl(méth)acrylates, les dérivés de cellulose, tels que la nitrocellulose, l'acétate de cellulose et l'éthylcellulose, le polychlorure de vinyle, le polystyrène, le poly(alkyl) styrène, et la polyvinylpyrrolidone.

Des exemples de telles solutions sont entre autres des solutions de nitrocellulose dans l'acétonitrile, de polyvinylacétate dans l'acétone, de chlorure de polyvinyle dans la méthyléthylcétone, de polyméthyl-méthacrylate dans l'acétone, d'acétate de cellulose dans le diméthyl-formamide, de polyvinylpyrrolidone dans de l'acétonitrile, de polystyrène dans le benzène, d'éthylcellulose dans du chlorure de méthylène.

Ces compositions peuvent être appliquées sur des supports transparents tels qu'en térèphtalate de polyéthylèneglycol, de papier borylé, de triacétate de cellulose et séchées pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'une radiation ultraviolette, et qui retourne à l'état non coloré et transparent en l'absence de la source de radiation.

Les composés photochromiques de la présente invention ou les compositions les contenant définies ci-dessus peuvent être appliqués ou incorporés dans un matériau organique polymérisé transparent solide approprié pour des articles transparents tels que des lentilles ophtalmiques ou des matériaux utiles pour être utilisés dans des lunettes de soleil, des viseurs, des optiques de caméras et des filtres, des vitrages de bâtiment, pare-brise d'avion ou d'automobile et visières de casques.

A titre de matériaux solides transparents qui peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques conformes à l'invention, on peut citer les polymères de polyol(allylcarbonate), des polyacrylates,

des poly(alkylacrylate) tels que des polyméthylméthacrylates, l'acétate de cellulose, le triacétate de cellulose, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de cellulose, le poly(vinylacétate), le poly(vinyl alcool), les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyéthylène térèphtalates, les polystyrènes, les (polystyrène-méthyl-méthacrylate), les copolymères de styrène et d'acrylonitrile, les polyvinylbutyrates.

Les copolymères transparents ou des mélanges de polymères transparents sont également appropriés pour réaliser de tels matériaux.

On peut citer à ce sujet les matériaux préparés à partir de polycarbonates tels que le poly(4,4'-dioxydiphénol-2,2 propane), le polyméthylméthacrylate, les polyol(allylcarbonate) tels qu'en particulier le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et ses copolymères tels que par exemple avec l'acétate de vinyle. On peut citer en particulier les copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et d'acétate de vinyle (80-90/10-20) et encore le copolymère de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) avec l'acétate de vinyle, l'acétate de cellulose et le propionate de cellulose, le butyrate de cellulose (80-85/15-20).

Les polyols(allylcarbonate) sont préparés en utilisant des allyl carbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés, tels que les glycols aliphatiques de bis-allylcarbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate). Parmi les polyols (allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les matériaux transparents solides utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'éthylèneglycol bis(2-chloro allylcarbonate), le triéthylèneglycol bis(allylcarbonate), le 1,3-propane diol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromo-allylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2-éthylallylcarbonate), le pentaméthylèneglycol bis(allylcarbonate), l'isopropylène bisphénol bis (allylcarbonate). Le produit le plus important est constitué par le diéthylèneglycol bis(allyl carbonate) encore connu sous la dénomination CR39.

La quantité de composés photochromiques à utiliser conformément à l'invention, soit dans la composition, soit au moment de

son introduction dans le support solide, n'est pas critique et dépend généralement de l'intensité de la couleur que la composition peut conférer au matériau après exposition aux radiations. D'une manière générale, plus on ajoute de composés photochromiques, plus la coloration sous irradiation sera importante.

Conformément à l'invention, on utilise une quantité suffisante pour conférer au matériau traité la propriété de changer de couleur au moment de l'exposition à la radiation. Cette quantité de composés photochromiques est généralement comprise entre 0,01 et 20% en poids et de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau optique ou de la composition.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent également être introduits dans un support temporaire (tel qu'un vernis formant un revêtement sur un substrat) de transfert et être transférés ensuite thermiquement dans le substrat comme décrit en particulier dans le brevet US-4 286 957 ou US-4 880 667.

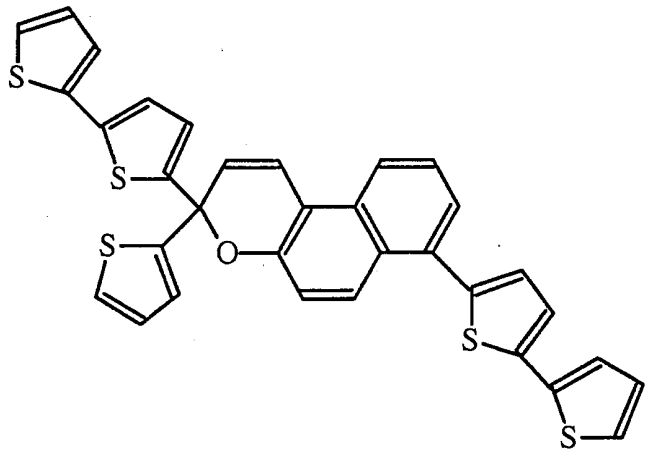
Ces composés peuvent être utilisés avec d'autres composés photochromiques, tels que des composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes telles que bleu, verte, connus dans l'état de la technique. C'est ainsi qu'on peut utiliser des spiro(indoline-oxazines) bien connus dans l'état de la technique.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Exemple comparatif 1

Synthèse du 3,7-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(thien-2-yl)-[3H]-naphto[2,1-b] pyrane.



Etape 1

Dans un ballon bicol de 250 ml muni d'un système d'agitation surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,072 mole de 2-bromothiophène et 2 g de [1,3-bis(diphényl phosphino)-propane] dichloronickel (II) dissous préalablement dans 100 ml d'éther éthylique anhydre. Le milieu réactionnel est maintenu sous argon. Du bromure de 2-thiényl magnésium fraîchement préparé (0,072 mole) est additionné à 0°C, l'addition dure environ 40 minutes. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures. On refroidit au bain de glace et une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% est additionnée lentement jusqu'à l'obtention de deux phases limpides. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec de l'éther éthylique (3 x 100 ml). Les phases organiques regroupées sont séchées sur sulfate de magnésium.

Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice, élué avec du pentane pur.

Le 2,2'-bithiophène est obtenu avec un rendement de 95%.

Formule brute : $C_8H_6S_2$

Masse moléculaire : 166,220

Point de fusion : 32°C.

Etape 2

Sous argon, un mélange constitué de 6 mmoles de chlorure de 4-méthoxybenzoyle, 6 mmoles de 2,2'-bithiophène préparé selon l'étape 1 et 15 ml de benzène anhydre, est refroidi à l 'aide d'un bain d'eau glacée. 6 mmoles de $SnCl_4$ sont additionnées lentement. Le mélange est agité pendant 30 minutes. La formation d'un précipité est observée, 30 ml de benzène, puis 15 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10% sont ajoutés. Dès que la dissolution du précipité est complète, la phase aqueuse est extraite au benzène. La phase organique résultante est lavée à l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH neutre, séchée sur sulfate de magnésium puis concentrée sous pression réduite. La (2,2'-bithien-5-yl) (thien-2-yl) cétone résultante est lavée au pentane puis filtrée.

Formul brute : $C_{13}H_8S_3$
Masse molaire : 276,404 g
Rendement : 83%
Point de fusion : 98°C.

Etape 3

Sous argon, un mélange constitué d'acétylure de lithium (15 mmoles) et 200 ml de THF anhydre, est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain eau-glace. 1,5 mmoles de la cétone préparée dans l'étape 2 sont alors ajoutées en une seule fois. Après être revenu à température ambiante, le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince de silice. La solution est alors hydrolysée avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium. Le mélange eau-THF est extrait à l'éther éthylique.

Les phases organiques résultantes sont réunies, séchées sur sulfate de magnésium, puis concentrées sous pression réduite. Le produit brut est chromatographié sur gel de silice avec des mélanges pentane/dichlorométhane de polarité croissante (50 : 50 à 0 : 100). Le 1-(2,2'-bithien 5-yl)-1-(thien-2-yl) prop-2-yn-1-ol est isolé sous forme d'huile.

Rendement : 81%

Formule brute : $C_{15}H_{10}OS_3$.

Masse molaire : 302,441.

Etape 4

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un système d'agitation surmonté d'un réfrigérant, on introduit 0,018 moles de bithiophène préparé dans l'étape 3 dissous dans 90 ml d'éther éthylique anhydre. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis 0,021 moles de n-butyl lithium 1,6 M dans l'hexane sont ajoutées lentement.

La réaction procède sous argon. Au bout d'une heure, on ajoute 0,018 moles de $MgBr.O(Et)_2$ sur le dérivé lithié.

Le mélange réactionnel est laissé deux heures à température ambiante puis 18 mmoles de 6-méthoxy-1-tétralone préalablement dissous dans 15 ml d'éther anhydre sont additionnées. On porte au reflux de l'éther éthylique pendant 5 heures. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante, puis on refroidit (bain de glace). Une solution aqueuse d'acide sulfurique à 10% est additionnée lentement jusqu'à l'obtention de deux phases limpides. Après décantation, la phase aqueuse est extraite à l'éther éthylique (3 x 100 ml).

Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice et élué avec des mélanges constitués de pentane et d'éther éthylique de polarité croissante (100 : 0 à 80 : 20). Le 1-(2,2'-bithien 5-yl)-3,4-dihydro-6-méthoxy-naphtalène est isolé sous forme d'huile.

Rendement : 60%

Formule brute : $C_{19}H_{16}OS_2$

Masse molaire : 324,467 g.

Etape 5

Dans un bicol de 250 ml muni d'un système d'agitation surmonté d'un réfrigérant, on introduit 27 mmoles de chloranil et 50 ml de benzène anhydre. La réaction procède sous argon. A l'aide d'une ampoule à brome,

on additionne goutte à goutte 9,2 mmoles du cycloalcène obtenu lors de l'étape 4, dissous préalablement dans 20 ml de benzène, le mélange réactionnel est alors porté au reflux du solvant pendant 5 heures. La solution refroidie est filtrée sous vide sur silice et on procède rapidement à une élution à l'éther éthylique. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit brut est purifié par chromatographie su colonne de silice et élué avec des mélanges constitués de pentane et d'éther éthylique de polarité croissante (100 : 0 à 80 : 20).

Le composé huileux résiduel est le 1-(2,2'-bithien 5-yl)-6-méthoxynaphtalène.

Rendement : 93%

Formule brute : $C_{19}H_{14}OS_2$

Masse molaire : 422,451 g.

Etape 6

Dans un tricol de 50 ml muni d'un système d'agitation surmonté d'un réfrigérant, on introduit 8,6 mmoles du composé obtenu lors de l'étape 5 et 15 ml de CH_2Cl_2 préalablement distillé. Le mélange réactionnel est refroidi à 0°C, puis 11,2 ml (11 mmoles) d'une solution 1M de BBr_3 dans CH_2Cl_2 sont additionnés. L'addition dure environ 20 minutes. La réaction procède sous argon. On chauffe ensuite au reflux du CH_2Cl_2 pendant 15 heures. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante, puis on neutralise par une solution saturée de Na_2CO_3 jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 7. Le mélange obtenu est filtré sur célite. Après décantation, la phase aqueuse est extraite avec CH_2Cl_2 (3 x 10 ml). Les phases organiques sont regroupées, lavées à l'eau, puis séchées sur sulfate de magnésium. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice et élué avec des mélanges constitués de pentane et d'éther éthylique de polarité croissante (100 : 0 à 50 : 50). Le 1-(2,2'-bithien 5-yl) 6-hydroxynaphtalène est isolé avec un rendement de 24%.

Formule brute : $C_{18}H_{12}OS_2$

Masse molaire : 308,424 g

Point de fusion : 133°C.

Etape 7

Un mélange constitué de 1 mmole d'alcool propargylique préparé lors de l'étape 3, 1 mmole du naphtol préparé lors de l'étape 6 et 20 ml de CH_2Cl_2 anhydre est agité sous argon.

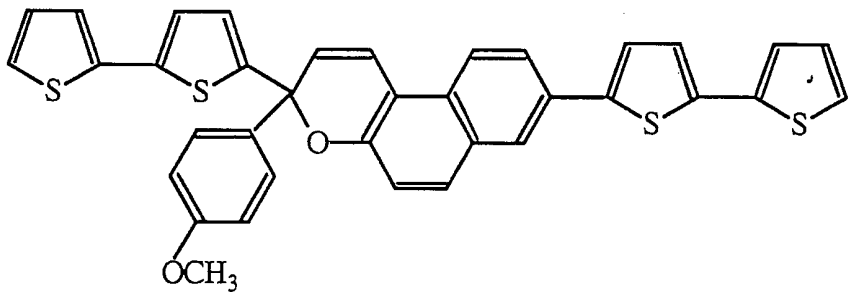
Une quantité catalytique de paratoluène sulfonate de pyridinium est additionnée à température ambiante. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 6 à 8 heures. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince analytique. Le mélange est versé sur une solution glacée de soude à 5%. La phase aqueuse est extraite trois fois au dichlorométhane. Les phases organiques réunies sont séchées sur sulfate de magnésium puis concentrées sous pression réduite. Le résidu est purifié pa chromatographie sur colonne de silice avec des mélanges pentane/dichlorométhane de polarité croissante (100 : 0 à 50 : 50). Le 3,7-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(thien-2-yl)[3H]-naphto[2,1-b]pyrane est isolé avec un rendement de 30%.

Formule brute : $C_{33}H_{20}OS_5$

Point de fusion : 98°C.

Exemple 1

Synthèse du 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)-[3H]-naphto [2,1-b]pyrane



Etape 1

La (2,2'-bithien-5-yl)(4-méthoxyphényl)cétone est préparée suivant le même mode opératoire que celui décrit dans l'étape 2 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici le chlorure de l'acide 4-méthoxybenzoïque et le 2,2'-bithiophène.

Rendement : 85%

Formule brute : $C_{16}H_{12}O_2S_2$

Masse molaire : 300,402 g

Point de fusion : 119-120°C.

Etape 2

Le 1-(2,2'-bithien-5-yl)-1-(4-méthoxyphényl)prop-2-yn-1-ol est préparé suivant le même mode opératoire que celui décrit dans l'étape 3 de l'exemple comparatif 1. Le précurseur est ici la cétone décrite ci-dessus (étape 1, exemple 1).

Rendement : 87%

Formule brute : $C_{18}H_{14}O_2S_2$

Masse molaire : 326,441 g

Produit huileux.

Etape 3

Dans un ballon tricol, sous argon, on introduit 6 mmoles de 2,2'-bithiophène dilué dans 30 ml de THF anhydre. Le mélange est refroidi à -40°C. 2,65 ml (1,05 mmoles) d'une solution 2,5M de nBuli dans l'hexane sont alors ajoutés lentement. Le mélange résultant est agité pendant 1 heure à -40°C, puis refroidi à -90°C. 4 ml (18 mmoles) de $B(OBu)_3$ sont alors additionnés le plus rapidement possible. Le mélange est laissé revenir à température ambiante puis 30 mmoles de 2,2-diméthyl propane-1,3-diol sont alors ajoutées. Le mélange résultant est agité pendant 10 minutes puis hydrolysé avec 30 ml d'eau. Le mélange eau-THF est extrait au benzène (3 x 30 ml). La phase organique résultante est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée sur sulfate de

magnésium puis concentrée sous pression réduite. Le brut chromatographié sur colonne de silice, élué avec des mélanges pentane/dichlorométhane de polarité croissante (100 : 0 à 70 : 30), conduit au 5,5-diméthyl-2-(2,2'-bithien-2-yl)[1,3,2]dioxoborinane.

Rendement : 46%

Formule brute : $C_{13}H_{25}O_2S_2B$

Masse molaire : 278,20 g

Etape 4

Un mélange de 3,59 mmoles de l'ester boronique préparé lors de l'étape 3 (exemple 1), 3 mmoles de 6-bromo-2-hydroxynaphtalène, 4,5 mmoles de K_3PO_4, une quantité catalytique de Pd $(PPh_3)_4$ et 9 ml de DMF est porté à 100°C pendant 24 heures. On laisse le mélange réactionnel revenir à température ambiante, puis on dilue avec 20 ml de THF. La solution est filtrée sur célite. Le THF est évaporé sous pression réduite. Par addition d'eau, les produits organiques précipitent. On filtre et le solide résultant est recristallisé dans un mélange heptane/THF.

Le 2-(2,2'-bithien-5-yl)-6-hydroxynaphtalène est obtenu avec un rendement de 78%.

Formule brute : $C_{18}H_{12}OS_2$

Masse molaire : 308,329 g

Point de fusion : 231°C.

Etape 5

Le 3,8-di(2,2-bithien-5-yl)-3-(4-méthoxyphényl)-[3H]-naphto [2,1-b]pyrane est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique et le naphtol décrits respectivement dans les étapes 2 et 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans le toluène.

Rendement : 72%

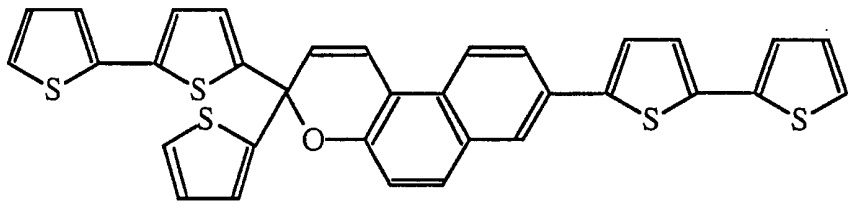
Formule brute : $C_{36}H_{24}O_2S_4$

Masse molaire : 616,658 g

Point de fusion : 210°C.

Exemple 2

Synthèse du 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(thien-2-yl)-[3H]-naphto[2,1-b] pyrane



Etape 1

La (2,2'-bithien-5-yl)-(thien-2-yl)cétone est obtenue à partir du chlorure de l'acide 2-thiophène carboxylique et du 2,2'-bithiophène en suivant le mode opératoire de l'étape 2 de l'exemple comparatif 1.

Rendement : 83%

Formule brute : $C_{13}H_8OS_4$

Masse molaire : 276,404 g

Point de fusion : 98°C.

Etape 2

Le 1-(2,2'-bithien-5-yl)-1(thien-2-yl)prop-2-yn-1-ol est obtenu à partir de la cétone décrite dans l'étape 1 (exemple 2) suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 3 de l'exemple comparatif 1.

Rendement : 81%

Formule brute : $C_{35}H_{10}OS_3$

Masse molaire : 302,441 g

Produit huileux.

Etape 3

Le 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(thien-2-yl)-[3H]-naphto[2,1-b] pyrane est obtenu suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique décrit dans l'étape 2 ci-dessus (exemple 2) et le naphtol décrit dans l'étape 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans le toluène.

Rendement : 67%

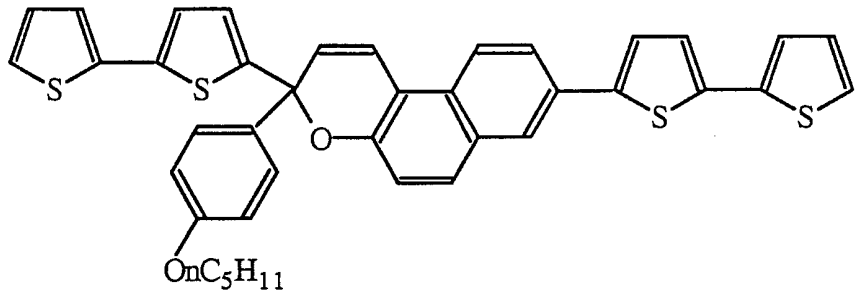
Formule brute : $C_{33}H_{20}OS_5$

Masse molaire : 592,692 g

Point de fusion : 213°C.

Exemple 3

Synthèse du 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)3-(4-pentyloxyphényl)-[3H] naphto[2,1-b]pyrane



Etape 1

La (2,2'-bithien-5-yl)(4-pentyloxyphényl)cétone est obtenue à partir du chlorure de l'acide 4-pentyloxybenzoïque et du 2,2'-bithiophène en suivant le mode opératoire de l'étape 2 de l'exemple comparatif 1.

Rendement : 93%

Formule brute : $C_{20}H_{20}O_2S_2$

Masse molaire : 356,350 g

Point de fusion : 114°C.

Etape 2

Le 1-(2,2'-bithien-5-yl)-1-(4-pentyloxyphényl)prop-2-yn-1-ol est obtenu à partir de la cétone décrite dans l'étape 1 (exemple 4) suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 3 de l'exemple comparatif 1.

Rendement : 81%

Formule brute : $C_{15}H_{10}OS_3$

Masse molaire : 302,441 g

Produit huileux.

Etape 3

Le 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(4-pentyloxyphényl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane est obtenu suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique décrit dans l'étape 2 ci-dessus (exemple 3) et le naphtol décrit dans l'étape 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans l'heptane.

Rendement : 78%

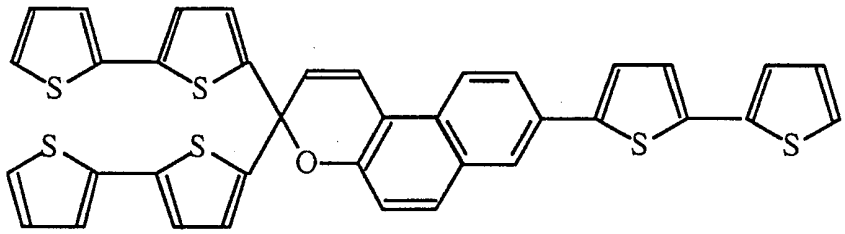
Formule brute : $C_{40}H_{32}O_2S_4$

Masse molaire : 672,702

Point de fusion : 147°C.

Exemple 4

Synthèse de 3,3,8-tri(2,2'-bithien-5-yl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane



Etape 1

La di(2,2'-bithien-5-yl)cétone est obtenue à partir du chlorure de l'acide 5-(2'-thiényl)-2-thénoïque et du 2,2'-bithiophène en suivant le mode opératoire de l'étape 2 de l'exemple comparatif 1. La purification est effectuée par chromatographie sur colonne de silice en utilisant des mélanges pentane/CH_2Cl_2 de polarité croissante (0 : 100 à 50 : 50) comme éluant. Une recristallisation est effectuée dans le benzène.

Rendement : 66%

Formule brute : $C_{17}H_{10}OS_4$

Masse molaire : 358,450 g

Point de fusion : 181°C.

Etape 2

Le 1-di(2,2'-bithien-5-yl)prop-2-yn-1-ol est obtenu à partir de la cétone décrite dans l'étape 1 (exemple 4) suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 3 de l'ex ...Àl'exemple comparatif 1. Il est utilisé sans purification pour l'étape suivante, une chromatographie sur silice ou alumine dégradant ce composé.

Formule brute : $C_{19}H_{12}OS_4$

Masse molaire : 384,472 g

Produit huileux.

Etape 3

Le 3,3,8-tri(2,2'-bithien-5-yl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane est obtenu suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique décrit dans

l'étape 2 ci-dessus (exemple 4) et le naphtol décrit dans l'étape 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans le toluène.

Rendement : 44% (Etape 2 + Etape 3)

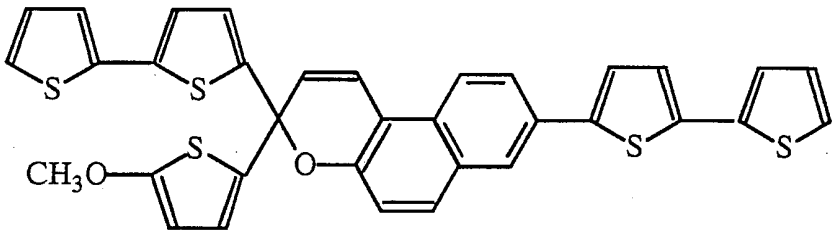
Formule brute : $C_{37}H_{22}OS_6$

Masse molaire : 674,802 g

Point de fusion : 223°C.

Exemple 5

Synthèse du 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(5-méthoxythien-2-yl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane



Etape 1

La (2,2'-bithien-5-yl)(5-méthoxythien-2-yl)cétone est obtenue à partir du chlorure de l'acide 5-méthoxy-thénoïque et du 2,2'-bithiophène en suivant le mode opératoire de l'étape 2 de l'exemple comparatif 1. La purification est effectuée par chromatographie sur une colonnede silice en utilisant des mélanges de pentane/CH_2Cl_2 de polarité croissante comme éluants.

Rendement : 72%

Formule brute : $C_{14}H_{10}O_2S_3$

Masse molaire : 306,350 g

Point de fusion : 106°C.

Etape 2

Le 1-(2,2'-bithien-5-yl)-1-(5-méthoxythien-2-yl)prop-2-yn-1-ol est obtenu à partir de la cétone décrite dans l'étape 1 (exemple 5) suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 3 de l'exemple comparatif 1. Il est utilisé sans purification pour l'étape suivante, une chromatographie sur silice dégradant le composé.

Formule brute : $C_{16}H_{12}O_2S_3$

Masse molaire : 322,374 g

Produit huileux.

Etape 3

Le 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(5-méthoxythien-2-yl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane est obtenu suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique décrit dans l'étape 2 (exemple 5) et le naphtol décrit dans l'étape 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans le toluène.

Rendement : 52% (Etape 2 + Etape 3)

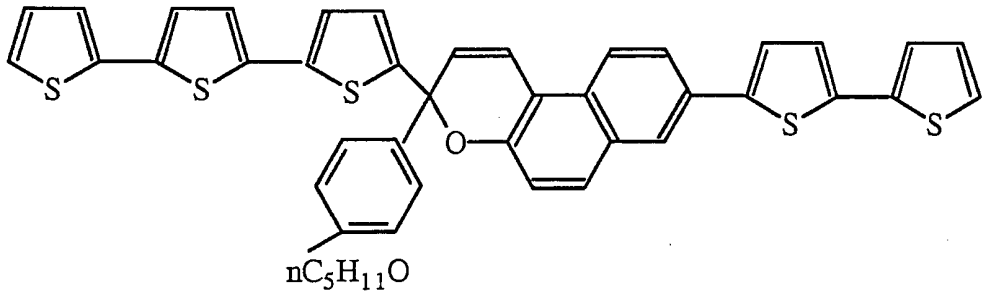
Formule brute : $C_{34}H_{22}O_2S_5$

Masse molaire : 622,702 g

Point de fusion : 204°C.

Exemple 6

Synthèse du 3,8-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(4-pentyloxyphényl)-3-(2,2'-5',2"-terthien-5-yl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane



Etape 1

La (4-pentyloxyphényl)(2,2'-5',2"-terthien-5-yl)cétone est obtenue à partir du chlorure de l'acide 4-pentyloxybenzoïque et du 2,2'-5',2"-terthiophène en suivant le mode opératoire de l'étape 2 de l'exemple comparatif 1. La purification est effectuée par chromatographie sur colonne de silice en utilisant des mélanges pentane/CH_2Cl_2 de polarité croissante comme éluants.

Rendement : 53%

Formule brute : $C_{24}H_{22}O_2S_3$

Masse molaire : 438,460 g

Point de fusion : 174°C.

Etape 2

Le 1-(4-pentyloxyphényl)-1-(2,2'-5',2"-terthien-2-yl)prop-2-yn-1-ol est obtenu à partir de la cétone décrite dans l'étape 1 (exemple 6) suivant le mode opératoire décrit dans l'étape 3 de l'exemple comparatif 1.

Rendement : 73%

Formule brute : $C_{27}H_{24}O_2S_3$

Masse molaire : 478,275 g

Produit huileux.

Etape 3

Le 8-(2,2'-bithien-5-yl)-3-(4-pentyloxyphényl)-3-(2,2'-5',2"-terthien-5-yl)[3H]naphto[2,1-b]pyrane est obtenu suivant le mode

opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple comparatif 1. Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique décrit dans l'étape 2 ci-dessus (exemple 6) et le naphtol décrit dans l'étape 4 de l'exemple 1. Le produit final est recristallisé dans le toluène.

Rendement : 63%

Formule brute : $C_{44}H_{35}O_2S_5$

Masse molaire : 755,812 g

Point de fusion : 158°C.

Exemple comparatif 2

Le 3,3'-diphényl[3H]naphto[2,1-b]pyrane est préparé de la façon suivante:

10 mmoles de 1,1-diphényl-2-propyn-1-ol et 11 mmoles de 2-naphtol sont dissous à chaud dans le toluène anhydre (20 ml). On ajoute une quantité catalytique d'acide paratoluène sulfonique. On porte au reflux sous argon pendant 2 h 30 minutes. On laisse revenir à température ambiante et on rajoute 20 ml d'une solution aqueuse de NaOH à 5%. On extrait la phase aqueuse en continu au chlorure de méthylène. Les phases organiques sont réunies et séchées sur sulfate de magnésium. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit résultant est purifié par lavage à l'hexane.

Rendement : 62%

Formule brute : $C_{24}H_{18}O$

Masse molaire : 334,42 g

Point de fusion : 158°C.

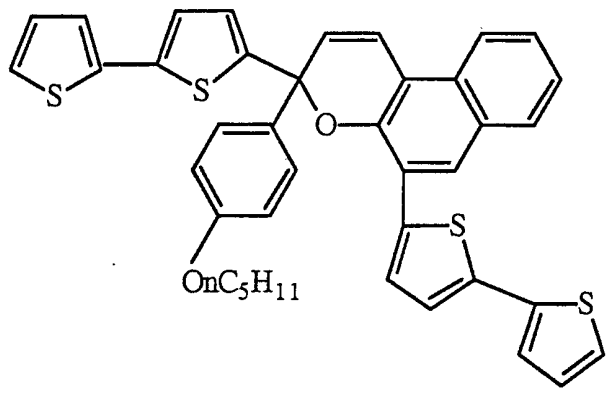
Exemple comparatif 3

Le 3,3-di(4-méthoxyphényl)[3H]naphto[2,1-b]pyrane est préparé de la façon suivante:

Le mode opératoire est identique à celui utilisé dans l'exemple comparatif 2, le précurseur dans ce cas étant le 1,1-di(4-méthoxyphényl)-2-propyn-1-ol.

Exemple 7

Synthèse du 3,5-di(2,2'-bithien-5-yl-3-(4-pentyloxyphényl)-[3H]-naphto[2,1-b]pyrane



Etape 1

La (2,2'-bithien-5-yl)-4-pentyloxyphényl cétone a été obtenue suivant le même protocole que celui décrit lors de l'étape 1 de l'exemple 3.

Etape 2

Le 1-(2,2'-bithien-5-yl)-1-(4-pentyloxyphényl)prop-2-yn-1-ol a été obtenu suivant le même protocole que celui décrit lors de l'étape 2 de l'exemple 3.

Etape 3

Sous argon, 12 mmoles de dihydroxynaphtalène et 25 ml de pyridine sont laissés sous agitation à température ambiante pendant 20 minutes. Le mélange est refroidi à 0°C et 2,1 ml (12 mmoles) de l'anhydride trifluorométhane sulfonique sont introduits lentement.

Le mélange est laissé revenir à température ambiante et agité toute la nuit. La solution est ensuite versée sur de l'eau glacée (25 ml), puis extraite à l'éther éthylique (3 x 30 ml). La phase organique résultante est

lavée à l'eau (2 x 20 ml), puis avec une solution aqueuse saturée en sel (20 ml). La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. Après évaporation sous pression réduite, on isole une huile de couleur brune. Le brut est chromatographié sur colonne de silice, élué avec des mélanges pentane/éther de polarité croissante (100/0 à 70/30) pour fournir le 2-hydroxy-3-trifluorométhane sulfonate naphtalène.

Rendement : 20%

Formule brute : $C_{11}H_7O_3SF_3$

Masse molaire : 292,230 g

Point de fusion : 62-63°C.

Etape 4

Le 5,5-diméthyl-2-(2,2'-bithien-2-yl)[1,3,2]dioxoborinane est préparé suivant le mode opératoire de l'étape 3 de l'exemple 2.

Etape 5

Le 2-(2,2'-bithien-5-yl)-3-hydroxynaphtalène est obtenu suivant le même protocole expérimental que celui décrit dans l'étape 4 de l'exemple 2.

Sont utilisés ici 11,34 mmoles de l'ester boronique (étape 4 ci-dessus), 9,45 mmoles du naphtol préparée lors de l'étape 3 ci-dessus, 14,17 mmoles de K_3PO_4, une quantité catalytique de Pd $(PPh_3)_4$ et 13 ml de DMF.

Rendement : 74%

Formule brute : $C_{18}H_{12}OS_2$

Masse molaire : 308,329 g

Point de fusion :174 °C

Etape 6

Le 3,5-di(2,2'-bithien-5-yl)-3-(4-pentyloxyphényl)[3H]-naphto[2,1-b]pyrane est obtenu selon le mode opératoire décrit dans l'étape 7 de l'exemple 1.

Les précurseurs sont ici l'alcool propargylique et le naphtol décrits respectivement dans les étapes 2 et 5 de cet exemple 8.

Rendement : 76%

Formule brute : $C_{40}H_{32}O_2S_4$

Masse molaire : 672,702 g

Point de fusion :77 °C.

Exemple 8

Des solutions 10^{-4} M dans le toluène des composés photochromiques obtenus dans les exemples et les exemples comparatifs ont été préparées.

Les caractéristiques photochromiques ont été déterminées à 20°C sur un spectrophotomètre d'absorption électronique du type Beckman DU 700. Une irradiation externe, perpendiculaire au faisceau d'analyse, était fournie par une lampe à arc Xenon de 150 W équipée d'un filtre à eau, d'un diaphragme et d'un guide de lumière. Le flux lumineux était maintenu constant pendant tous les enregistrements.

Lors d'une première expérience, le spectre d'absorption de la forme colorée obtenue après 2 minutes d'irradiation était enregistré pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption dans le visible (λmax).

Dans une deuxième expérience, a été enregistrée la variation de l'absorbance de la solution au λmax d'absorption en fonction du temps d'irradiation, le maximum d'absorbance obtenu après quelques secondes à quelques dizaines de secondes d'irradiation a été mesuré ($A\infty$). L'irradiation a été alors arrêtée. La décroissance de l'absorbance en fonction du temps était alors enregistrée permettant d'évaluer la constante de décoloration thermique ($k\Delta$).

Les résultats sont indiqués dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Solvant toluène, T = 20°C	(A∞)	kΔ(s^{-1})	λmax (nm) FO
Exemple 1	0,43	0,19	549
Exemple 2	0,36	0,18	549
Exemple 3	0,38	0,19	548
Exemple 4	0,35	0,29	564
Exemple 5	0,21	0,55	560
Exemple 6	0,50	0,19	564
Comp. exemple 1	0,15	0,60	520
Comp. exemple 2	0,23	0,06	432
Comp. exemple 3	0,13	0,24	480

Les résultats montrent que les composés photochromiques selon l'invention ont une longueur d'onde d'absorption maximale (λmax) très sensiblement déplacée vers les longueurs d'onde élevées (déplacement bathochrome) et un maximum d'absorbance élevé associé à une cinétique rapide.

Exemple 9

Des solutions toluéniques 10^{-4} M des composés photochromiques obtenus dans l'exemple 1 et dans l'exemple comparatif 2 ont été irradiées dans les conditions de l'exemple 8. On a cette fois mesuré les temps de coloration (temps nécessaire pour atteindre l'équilibre photostationnaire) et le pourcentage de décoloration à 10 s après la fin de l'irradiation.

	Coloration	Décoloration
Composé	Temps nécesaire pour atteindre l'équilibre photostationnaire (s)	% de décoloration à 10 s
Exemple 1	14	83 %
Exemple comparatif 2	26	50 %

Exemple 10

Des solutions toluéniques 10^{-4} M des composés photochromiques obtenus dans l'exemple 1 et dans l'exemple comparatif 2 ont été irradiées dans les conditions de l'exemple 8, mais en plaçant dans le faisceau lumineux un filtre GG400 (Schott) coupant tout le rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 380 nm.

Alors que la solution préparée à partir de l'exemple comparatif 2 ne développe pas de coloration, la solution préparée à partir du composé de l'exemple 1 maintient des propriétés photochromiques.

Exemple 11

Un film de polyuréthane (épaisseur 15 µm) contenant 2.10^{-5} ml/g du naphtopyrane de l'exemple 1 a été préparé. Dans les mêmes conditions d'irradiation que celles décrites dans l'exemple 7, cet échantillon a montré d'excellentes propriétés photochromiques :

$A\infty = 0,1$, $\lambda max = 344$ nm, $k = 0.14\ s^{-1}$

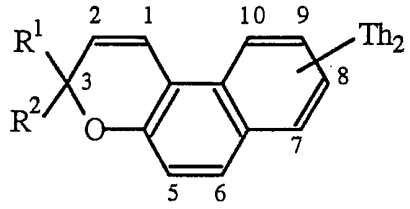
Bien que ralentie par rapport à la solution toluénique de l'exemple 7, la vitesse de décoloration reste très rapide.

REVENDICATIONS

1. Composé photochromique possédant une structure [3H] naphto[2,1-b]pyrane, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un groupement bithiényle, substitué ou non, dans l'une des positions 5 à 10 du cycle naphtalénique de la structure [3H]naphto[2,1-b]pyrane et au moins un groupement bithiényle ou terthiényle, substitué ou non, en position 3 de ladite structure et à l'exclusion des composés de structure [3H]naphto [2,1-b]pyrane comportant un seul groupement bithiényle en position 3 de ladite structure et un groupement bithiényle en position 7 du cycle naphtalénique.

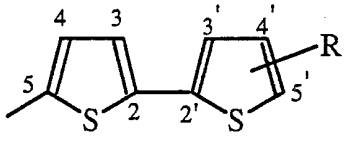
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un groupement bithiényle dans l'une des positions 5, 6, 8-10 du cycle naphtalénique.

3. Composé photochromique selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule :



(I)

dans laquelle le groupement Th_2 représente un groupement bithiényle répondant à la formule :



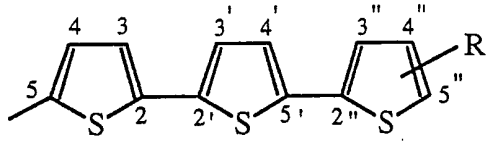
(II)

dans laquelle :

R désigne un substituant en positions 3, 3', 4, 4' ou 5', choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, un groupement OR^3, SR^3, COR^3 et

$COOR^3$, où R^3 désigne un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement aryle, un groupement amino, un groupement NO_2, CN ou SCN, un atome d'halogène, ou un groupement mono ou polyhaloalkyle;

R^1 désigne un groupement Th_2 tel que défini ci-dessus ou un groupement Th_3 de formule :



(III)

où

R est un substituant tel que désigné ci-dessus pouvant occuper l'une des positions 3, 3', 3", 4, 4', 4", 5" ; et

R^2 désigne un groupement Th_2, un groupement Th_3, un groupement aryle, un groupement naphtyle, un groupement thiényle, un groupement furanyle, un groupement pyrrolyle ou un groupement N-alkylpyrrolyle.

4. Composé photochromique selon la revendication 3, caractérisé en ce que les groupements alkyle sont des groupements alkyle en C_1-C_6, les groupements cycloalkyle sont des groupements cycloalkyle en C_5-C_7, les groupements aryle comprennent le phényle et les (C_1-C_6)alkylphényle, et les halogènes sont le brome, le chlore et le fluor.

5. Composé photochromique selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que dans le groupement Th_2, le substituant R est en position 5'.

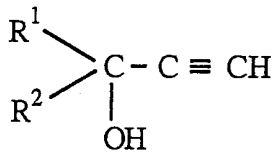
6. Composé photochromique selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que dans le groupement Th_3, le substituant R est en position 5".

7. Composé photochromique selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que le groupement Th_2 est en position 8 du cycle naphtalénique.

8. Composé photochromique selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que R^1 est un groupement Th_3.

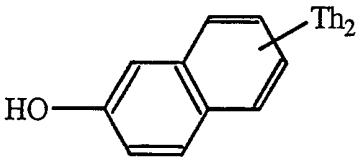
9. Procédé de préparation d'un composé photochromique selon la

revendication 3, caractérisé en ce qu'il comprend la réaction, en présence d'un catalyseur acide, d'un alcool propargylique de formule :



(A)

où R^1 et R^2 sont définis comme dans la revendication 3, avec un 2-naphtol de formule :

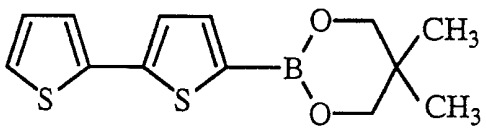


(B)

où Th_2 est défini comme dans la revendication 3 et occupe une des positions 3, 4, 6-8 du cycle naphtalénique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le 2-naphtol de formule (B) est préparé par réaction de couplage catalysée par un catalyseur au palladium entre un dérivé boronique du bithiophène et un 2-naphtol substitué sur l'une des positions 3, 4, 6-8 du cycle naphténique par un atome de brome ou un groupement triflate.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le dérivé boronique du bithiophène répond à la formule :



12.

Article transparent comprenant un substrat en matériau polymère transparent, caractérisé en ce qu'au moins un composé photochromique, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, est incorporé dans le substrat.

13. Article transparent comprenant un substrat en matériau polymère transparent, caractérisé en ce qu'au moins une face de l'article est revêtue d'un film en matériau polymère transparent incorporant au moins un composé photochromique selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

14. Article selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que l'article est un vitrage de bâtiment, un pare-brise d'automobile ou d'avion, une visière de casque ou un verre de lunettes.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int[illegible]ional Application No
PCT/FR 00/01954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K9/02 G02B5/23 C07D311/92

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09K G02B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MOUSTROU, CORINNE ET AL: "Synthesis of thiophene-substituted 3H-naphtho'2,1-b!pyrans, precursors of photomodulated materials" HELV. CHIM. ACTA (1998), 81(7), 1293-1302, XP002132847 the whole document ---	1-14
A	US 5 808 100 A (HARA TADASHI ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) the whole document ---	1-14
A	US 5 651 923 A (KNOWLES DAVID B ET AL) 29 July 1997 (1997-07-29) the whole document ---	1-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 October 2000	25/10/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Shade, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/FR 00/01954

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 835 870 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 April 1998 (1998-04-15) the whole document ---	1-14
A	WO 98 45281 A (CORNS STEPHEN NIGEL ;GABBUTT CHRISTOPHER DAVID (GB); HEPWORTH JOHN) 15 October 1998 (1998-10-15) the whole document -----	1-14

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte ional Application No
PCT/FR 00/01954

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5808100 A	15-09-1998	AU 710875 B	30-09-1999
		AU 7410396 A	12-06-1997
		EP 0778276 A	11-06-1997
		JP 9218301 A	19-08-1997
US 5651923 A	29-07-1997	US 5458814 A	17-10-1995
		AU 698170 B	29-10-1998
		AU 1288997 A	03-07-1997
		BR 9612007 A	09-02-1999
		EP 0954522 A	10-11-1999
		JP 11510815 T	21-09-1999
		WO 9721698 A	19-06-1997
		AU 1265895 A	27-06-1995
		SG 52465 A	28-09-1998
		WO 9516215 A	15-06-1995
		US 5573712 A	12-11-1996
		US 5650098 A	22-07-1997
EP 0835870 A	15-04-1998	BR 9604649 A	29-09-1998
		CA 2187100 A	03-04-1998
		HU 9602961 A	28-07-1998
		WO 9814443 A	09-04-1998
		US 5656206 A	12-08-1997
		AU 7253796 A	24-04-1998
		SG 63675 A	30-03-1999
WO 9845281 A	15-10-1998	EP 0973761 A	26-01-2000
		GB 2338233 A	15-12-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dei de Internationale No
PCT/FR 00/01954

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C09K9/02 G02B5/23 C07D311/92

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C09K G02B C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	MOUSTROU, CORINNE ET AL: "Synthesis of thiophene-substituted 3H-naphtho'2,1-b!pyrans, precursors of photomodulated materials" HELV. CHIM. ACTA (1998), 81(7), 1293-1302, XP002132847 le document en entier	1-14
A	US 5 808 100 A (HARA TADASHI ET AL) 15 septembre 1998 (1998-09-15) le document en entier	1-14
A	US 5 651 923 A (KNOWLES DAVID B ET AL) 29 juillet 1997 (1997-07-29) le document en entier	1-14

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
18 octobre 2000	25/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Shade, M

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01954

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 835 870 A (PPG INDUSTRIES INC) 15 avril 1998 (1998-04-15) le document en entier ---	1-14
A	WO 98 45281 A (CORNS STEPHEN NIGEL ;GABBUTT CHRISTOPHER DAVID (GB); HEPWORTH JOHN) 15 octobre 1998 (1998-10-15) le document en entier -----	1-14

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 00/01954

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5808100 A	15-09-1998	AU 710875 B	30-09-1999
		AU 7410396 A	12-06-1997
		EP 0778276 A	11-06-1997
		JP 9218301 A	19-08-1997
US 5651923 A	29-07-1997	US 5458814 A	17-10-1995
		AU 698170 B	29-10-1998
		AU 1288997 A	03-07-1997
		BR 9612007 A	09-02-1999
		EP 0954522 A	10-11-1999
		JP 11510815 T	21-09-1999
		WO 9721698 A	19-06-1997
		AU 1265895 A	27-06-1995
		SG 52465 A	28-09-1998
		WO 9516215 A	15-06-1995
		US 5573712 A	12-11-1996
		US 5650098 A	22-07-1997
EP 0835870 A	15-04-1998	BR 9604649 A	29-09-1998
		CA 2187100 A	03-04-1998
		HU 9602961 A	28-07-1998
		WO 9814443 A	09-04-1998
		US 5656206 A	12-08-1997
		AU 7253796 A	24-04-1998
		SG 63675 A	30-03-1999
WO 9845281 A	15-10-1998	EP 0973761 A	26-01-2000
		GB 2338233 A	15-12-1999