

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS-PASTEUR
DE STRASBOURG

par

Christine Goze

**SYSTÈMES LUMINESCENTS CONSTRUITS AUTOUR DE
L'UNITÉ PYRÈNE :
APPLICATION AU TRANSFERT D'ÉNERGIE**

Soutenue le 21 octobre 2005 devant la commission d'examen :

Pr. M. Goeldner	Rapporteur interne
Dr. R. Pansu	Rapporteur externe
Pr. K. Severin	Rapporteur externe
Dr. G. Ulrich	Examineur
Dr. R. Ziessel	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire de Chimie Moléculaire, situé à L'École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg (Université Louis-Pasteur I).

Je tiens avant tout à remercier le Dr. Raymond Ziessel, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, mais également pour son encadrement pendant toutes ces années. Sa disponibilité, son enthousiasme, et surtout ses vastes connaissances scientifiques m'ont été indispensables.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Messieurs Robert Pansu, Maurice Goeldner, et Kay Severin, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Monsieur Gilles Ulrich, chargé de recherche au CNRS a également été indispensable à la réalisation de cette thèse. Son enthousiasme débordant, sa curiosité et ses conseils m'ont toujours motivés et j'ai appris beaucoup à ses côtés (à part à être ordonnée). Merci Gilles !!

Un grand merci également au Professeur Phil Castellano et à Denis Kozlov, mais également le Professeur Anthony Harrimann et son équipe pour les nombreuses mesures photophysiques qu'ils ont effectuées, mais également pour toutes les discussions que j'ai pu avoir par mail avec eux.

Merci au Pr. Aldo Roda et au Pr. Massimo Guardigli pour leur collaboration.

Je remercie également Michel Schmidt et toute l'équipe RMN de l'esplanade.

Je tiens à remercier Monsieur André De Cian, Madame Nathalie Kyrtsakas, Monsieur Thierry Prangé, ainsi que Madame Michèle Césario, pour les structures cristallographiques qu'ils ont déterminées.

Un grand merci également à tous les membres du laboratoire : Antoinette, Loïc, et Franck, les permanents ; Sébastien, Christelle, Stéphane, les étudiants ; Nicolas, Samir, Guillaume, Christophe, sans oublier le Dr. Laurent Douce, les anciens ; tous les stagiaires ayant fait équipe au labo ; bien sur je n'oublierai pas nos ex-colocataires de l'équipe Ledoux, en particulier Patrick, Jean-Mario, Gauthier, Behrang et Estelle.

Mais plus que tout, je tiens à remercier Laure, ma collègue et amie, pour tous ces bons moments passés au laboratoire, et surtout en dehors. Merci pour tout Laure !!!!!

Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Pierre Sauvage, pour sa gentillesse qui m'a beaucoup touchée.

Je tiens également à remercier mes amis non chimistes, en particulier Jean-Philippe, Fabrice, Virgounette, Marc, Nathalie, Valérie, Pascal, Olivier et Gabouille, Abdel et Linda... Tous les moments passés avec eux depuis des années ont été plus qu'importants pour moi.

Enfin, mes remerciements les plus chaleureux sont adressés à toute ma petite famille : mon papa, ma maman, ma sœur Emmanuelle, Paul, mon frère Nicolas, Gwen, s'ils savaient combien leur soutien et bien plus m'a aidé pendant ces années...

Au-delà des mots, merci à toi mon petit Fred.....

Table des matières

Abréviations	1
CHAPITRE I : Introduction Générale	2
1. Les complexes de Ruthénium (II)-polypyridines	2
1.1 Les états électroniques des complexes ruthénium (II) polypyridines	4
1.2. Les complexes ruthénium (II) polypyridines-pyrènes.	8
1.3. Projet.....	11
2. Les dérivés du boradiazaindacène (bodipys)	12
2.1. Les fluorophores organiques.....	12
2.2. Applications des bodipys.....	15
2.2.1. Marquage biologique.....	15
2.2.2. Détection.....	16
2.2.3. Autres applications	17
2.2.4. But de notre projet.....	18
CHAPITRE II : Complexes Ru(II) oligopyridines-pyrènes	24
1. Introduction	24
2. Synthèse et propriétés de complexes Ru (II) bipyridine-pyrènes	24
2.1. Synthèse des ligands	25
2.2. Synthèse des complexes	27
2.3. Propriétés physiques	31
2.4. Formation d'oxygène singulet	44
3. Extension aux complexes Ru(II) terpyridine-pyrènes et Ru(II) phénanthroline-pyrènes	46
3.1. Les complexes Ru(II) terpyridine-pyrènes.	46
3.1.1. Synthèse des complexes.....	47
3.1.2. Propriétés physiques	50
3.2. Les complexes Ru(II) phénanthroline-pyrènes	54
3.2.1. Synthèse	54
3.2.2. Propriétés physiques	55
4. Extension aux complexes Ru(II)-oligopyridines pyrène-pyrène	57
4.1. Synthèse.....	57
4.2. Comportement photophysique.....	59
5. Conclusion	60
CHAPITRE III : Systèmes boradiazaindacènes fonctionnalisés en position méso par des unités terpyridine pyrène, ou phényl-pyrènes	64
1. Système boditerpy	64
1.1. Synthèse.....	64
1.2. Propriétés physiques	67
1.2.1. Comportement photophysique.....	67
1.2.2. Complexation de différents cations	68
1.2.3. Cas du Zinc	70
1.2.3.1. Titration en absorption.....	70
1.2.3.2. Titrations en émission.....	73
1.2.3.3. Réversibilité de la complexation.....	74
1.2.3.4. Comportement électrochimique.....	76
1.2.3.5. Mécanisme d'extinction de fluorescence du boditerpy par le Zn(II)	77

1.2.4. Conclusion	78
2. Systèmes cascades bodipy-pyrènes.....	80
2.1. La cinétique des réactions de transfert d'énergie	80
2.1.1. Le mécanisme de Förster	81
2.1.2. Le mécanisme de Dexter.....	82
2.2. Synthèse et étude de trois systèmes bodipy-pyrène	83
2.2.1. Bodipy-pyrène direct	83
2.2.1.1. Synthèse.....	83
2.2.1.2. Comportement électrochimique.....	85
2.2.1.3. Comportement photophysique.....	86
2.2.2. Bodipy-phényl-pyrène	89
2.2.2.1. Synthèse.....	89
2.2.2.2. Comportement électrochimique.....	91
2.2.2.3. Comportement photophysique	91
2.2.3. Systèmes cascades bodipy-pyrène-pyrène	94
2.2.3.1. Synthèse.....	94
2.2.3.2. Comportement électrochimique.....	95
2.2.3.3. Comportement photophysique	96
2.3. Conclusion.....	99

CHAPITRE IV : Synthèse et étude d'une nouvelle famille de Borodipyrrrométhènes: formation de liaisons B-C.....101

1. Introduction.....101

2. Synthèse et étude de nouveaux systèmes Bodipy (C-Bodipys): création de liaisons B-C.....102

2.1. Synthèse.....	102
2.1.1. Utilisation des magnésiens.....	102
2.1.2. Utilisation des lithiens	105
2.2. Propriétés physiques	108
2.2.1. Électrochimie.....	108
2.2.2. Propriétés photophysiques	109
2.3. Conclusion.....	113

3. Synthèse et études de systèmes B-C≡C- (E-Bodipys).....114

3.1. Introduction	114
3.2. Synthèse.....	114
3.3. Propriétés physiques	117
3.2.1. Électrochimie.....	117
3.2.2. Comportement photophysique.....	118
3.2.3. Conclusion	119

4. Application à la synthèse et l'étude du système Bodipy-C≡C-pyrène pour le marquage de protéines120

4.1. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel	120
4.1.1. Synthèse	121
4.1.2. Électrochimie.....	124
4.1.3. Comportement photophysique	125
4.2. Application : greffage sur la protéine BSA.....	126
4.2.1. Rôle de la BSA	126
4.2.2. Marquage de la protéine	126
4.2.3. Comparaison avec un système conventionnel	129
4.3. Conclusion.....	130

5. Extension vers de nouveaux systèmes E-Bodipys symétriques ou dissymétriques par des réactions de couplage-déprotection130

5.1. Synthèse.....	131
--------------------	-----

5.1.1. Synthèse d'un bodipy B(-C≡CH) ₂	131
5.1.2. Couplages de Sonogashira sur les liaisons B-C≡C-H	134
5.1.3. Synthèse de dimère par réaction d'homocouplage.....	135
5.1.4. Synthèse directe de composés dissymétriques.....	137
5.2. Propriétés spectroscopiques.....	141
5.2.1. Électrochimie.....	141
5.2.2. Propriétés photophysiques	142
5.3. Conclusion.....	143
6. Modification des chromophores liés au bore: extension vers de nouveaux systèmes à transfert d'énergie	144
6.1. Étude de quelques nouveaux systèmes	144
6.1.1. Synthèse et propriétés photophysiques	144
6.1.2. Électrochimie.....	147
6.2. Conclusion.....	147
7. Fonctionnalisation de l'atome de bore sur les systèmes boradiazaindacènes fonctionnalisés en position méso.....	149
7.1. Synthèse des composés.....	149
7.2. Comportement électrochimique.....	150
7.2. Comportement photophysique	151
8. Conclusion	155
EXPERIMENTAL SECTION.....	157
Annexes	209

CHAPITRE I : Introduction Générale

Les travaux de cette thèse se sont effectués dans le cadre d'un contrat européen (ILO Contract-2001-33057), dont l'objectif était la construction de nouveaux transistors organiques à émission de lumière. Notre projet au sein de ce contrat était la conception et la synthèse de nouveaux composés électroluminescents pouvant être déposés sur des systèmes électroniques. Ces composés devaient en particulier posséder les propriétés suivantes : être des émetteurs efficaces de lumière, posséder une longue durée de vie de leur état excité, être sublimables et susceptibles de se comporter comme accepteur d'énergie, le donneur étant un composé organique transporteur d'électrons ou de lacunes électroniques.

Mon travail de thèse, dans le cadre du contrat a consisté à travailler sur des complexes de Ruthénium(II) et des dérivés du boradiazaindacène (bodipys) : un exemple de chaque type a été synthétisé, puis étudié, dans le but de vérifier s'il était compatible avec les objectifs du contrat ; dans certains cas, cela a abouti à la formation d'OLEDs (diodes électroluminescentes organiques) efficaces¹.

1. Les complexes de Ruthénium (II)-polypyridines

Les complexes polypyridines de Ruthénium(II) présentent des propriétés photochimiques et photophysiques remarquables². Leurs applications sont très nombreuses, notamment dans les domaines de la chimioluminescence, l'électroluminescence, et la photocatalyse. Ces composés sont également très utilisés pour l'étude de processus de transfert d'énergie et de transferts électroniques photoinduits.

Par exemple, le greffage de ces complexes sur les protéines, comme le cytochrome C aide à la compréhension et à l'étude des transferts d'électrons et d'énergie au sein de ce dernier³. Voici représenté ci-dessous un fragment $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{terpy})]^{2+}$ (bipy = 2,2'-bipyridine et terpy = 2,2' :6',2''-terpyridine) couplé au niveau d'une histidine au cytochrome C, synthétisé par le groupe du professeur P. Janiak⁴ (Figure 1).

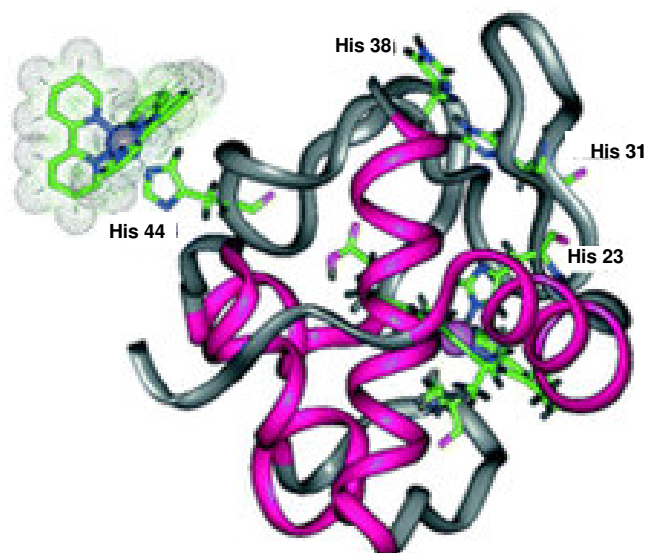


Figure 1: Complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{terpy})]^{2+}$ couplé au cytochrome C.

Un second exemple d'application est l'intercalation des complexes Ru-polypyridines dans les bases nucléiques de l'ADN. L'intercalation des complexes permet d'étudier les différents processus de transfert électronique au sein de l'ADN⁵, dans le but de développer de nouvelles méthodes chimiothérapeutiques, et pour la compréhension des mécanismes de réparation de l'ADN *in vivo*. Voici représenté ci-dessous un complexe synthétisé par le groupe du Professeur J. Barton, qui s'intercale sélectivement entre les bases CC de l'ADN, formant ainsi une sonde fluorescente pour la détection des paires de base CC⁶ (Figure 2).

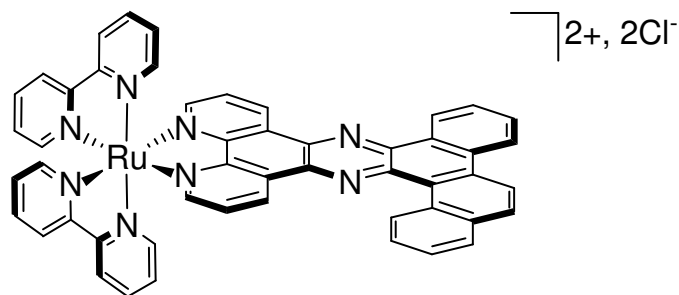


Figure 2 : Complexe synthétisé par le groupe du Professeur J. Barton.

Enfin, les complexes Ru(II) polypyridines sont également utilisés pour la construction de diodes électroluminescentes⁷ et de cellules photovoltaïques⁸, car ils possèdent des propriétés redox adéquates, et ils sont thermiquement et photochimiquement stables. C'est pour ces raisons que nous avons sélectionné ces complexes dans le cadre du contrat européen.

1.1. Les états électroniques des complexes ruthénium (II) polypyridines

1.1.1. Absorption des complexes Ru(II) polypyridines

L'état fondamental, tout comme les états excités des complexes Ru(II) polypyridines font appel aux orbitales liantes π et antiliantes π^* localisées sur les ligands bipyridines, ainsi qu'aux niveaux t_{2g} et e_g , provenant des orbitales d centrées sur le ruthénium. À l'état fondamental, il n'y a que les orbitales liantes π et les orbitales t_{2g} qui sont peuplées. Lorsque ces composés sont excités par de la lumière, nous pouvons observer trois transitions principales (voir Figure 3 ci-dessous : le spectre d'absorption du $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a été choisi comme exemple) :

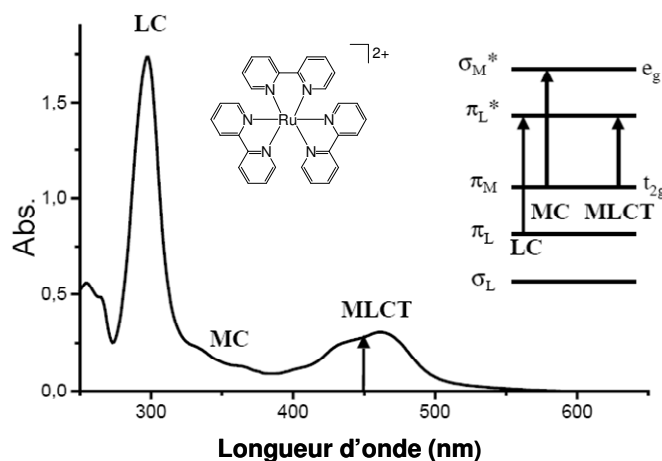


Figure 3 : Spectre d'absorption de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ enregistré dans l'acétonitrile.

- (1) Dans la région UV, nous trouvons les transitions π - π^* (LC) centrées sur les ligands bipyridines.
- (2) Les transitions de t_{2g} à e_g , ou encore transitions d-d (MC), qui sont des transitions interdites et apparaissent à des énergies assez faibles.
- (3) Dans la région visible, nous trouvons les transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT), dans lesquelles un électron de l'orbitale t_{2g} du métal est excité et passe à une orbitale π^* antiliante sur un ligand bipyridine.

1.1.2. États excités des complexes Ru(II) polypyridines

L'excitation de ces complexes dans la MLCT entraîne une transition électronique de l'état fondamental vers les niveaux d'énergie vibrationnels excités de l'état $^1\text{MLCT}$. Par un phénomène complexe de relaxation entre les niveaux vibrationnels et électroniques, l'électron retombe rapidement vers le niveau vibrationnel le plus bas en énergie de l'état excité $^1\text{MLCT}$ ($k_{\text{rel}} = 10^{11}$ à 10^{14} s^{-1}). Le ruthénium (atome lourd) est responsable d'un croisement intersystème très rapide ($\sim 100 \text{ fs}$), amenant la molécule de manière quantitative à l'état excité $^3\text{MLCT}$.

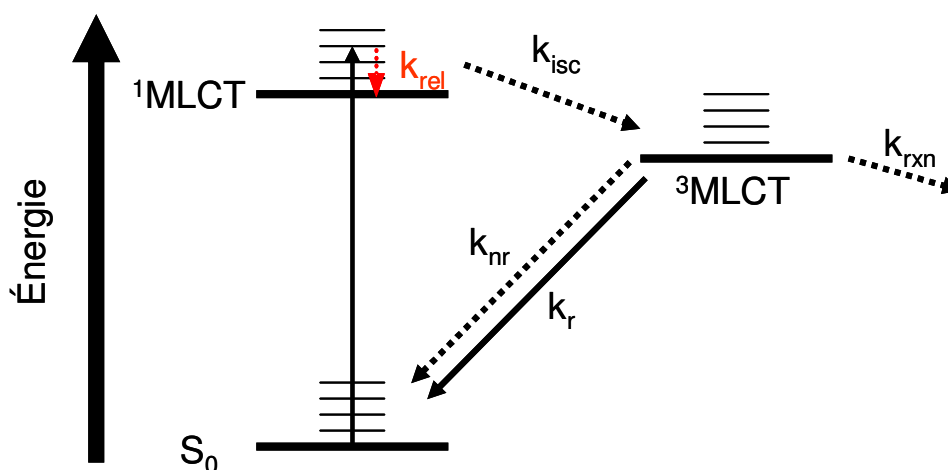


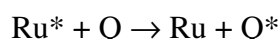
Figure 4 : Diagramme simplifié de Jablonski. k_{rel} , k_{isc} , k_r , k_{nr} , k_{rxn} , représentent respectivement les constantes de vitesse relaxation vers l'état $^1\text{MLCT}$ (k_{rel}), de croisement intersystème (k_{isc}), de la désactivation radiative (k_r), de la désactivation non-radiative (k_{nr}), et de la vitesse de transfert d'énergie ou d'électrons (k_{rxn}).

À partir de l'état $^3\text{MLCT}$, le complexe peut revenir à l'état fondamental de manière radiative (k_r), ou non radiative (k_{nr}). La désactivation radiative est appelée phosphorescence. Lorsque le complexe se désactive uniquement par ces deux mécanismes, deux notions importantes se définissent :

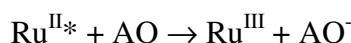
- le rendement quantique d'émission Φ , où Φ est le nombre de photons émis/nombre de photons absorbés : $\Phi = k_r / (k_r + k_{\text{nr}})$
- la durée de vie τ de l'état excité : $\tau = 1 / (k_r + k_{\text{nr}})$.

Lorsque la durée de vie des complexes est assez longue, des réactions d'extinction de luminescence bimoléculaire par transfert d'électron ou des réactions de transfert d'énergie peuvent avoir lieu à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ (k_{rxn}). Dans le cas du transfert d'électrons, lorsque l'état excité peut accepter un électron ou donner un électron, on parlera alors d'une extinction de luminescence par un processus respectivement réducteur ou oxydant. Nous pouvons noter que les complexes Ru-polypyridines sont meilleurs oxydants et réducteurs dans leur état excité qu'à leur état fondamental.

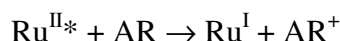
Un transfert d'énergie du complexe à l'état excité Ru^* vers une autre molécule Q entraîne le retour à l'état fondamental du complexe. Q se retrouve ainsi à l'état excité :



Un transfert d'électron avec un agent oxydant (AO), entraîne l'apparition de la forme oxydée du complexe :



Un transfert d'électron avec un agent réducteur (AR), entraîne l'apparition de la forme réduite du complexe.



Enfin, dans certains cas, l'état excité ^3MC est accessible à partir de l'état $^3\text{MLCT}$. Cet état ^3MC se désactive très rapidement de façon non radiative (k'_{nr}). L'état ^3MC est fortement dissociant et peut être responsable de la décoordination des ligands.

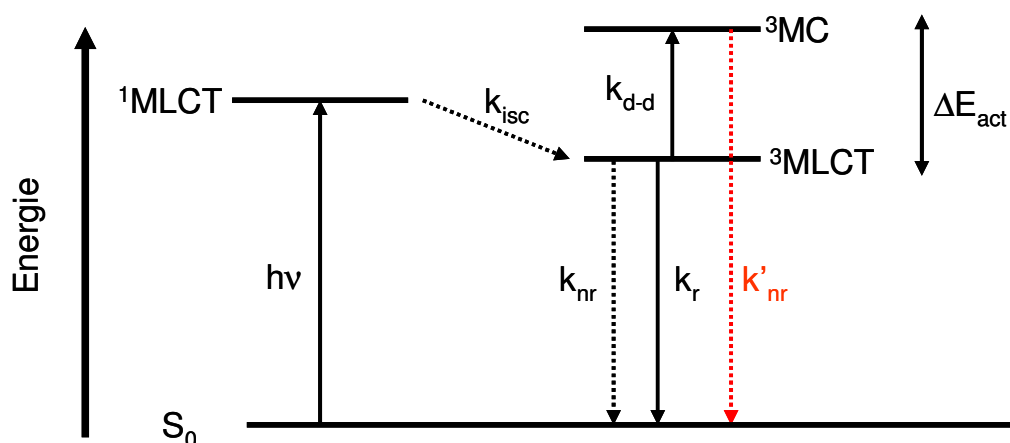


Figure 5 : Diagramme simplifié de Jalonbsky lorsque l'état ^3MC est accessible. ΔE_{act} représente la barrière d'activation pour la population de l'état ^3MC . $k_{\text{d-d}}$ correspond à la constante de vitesse de population de l'état ^3MC à partir de l'état $^3\text{MLCT}$ et k'_{nr} représente la constante de désactivation non radiative à partir de l'état ^3MC .

Dans certains cas, l'état excité le plus bas en énergie est le niveau d'énergie triplet centré sur le ligand ^3LC . Dans ce cas, la constante de désactivation radiative est inférieure à celle provenant d'un état excité $^3\text{MLCT}$. L'énergie des différents états ^3LC , $^3\text{MLCT}$, ^3MC dépend du champ des ligands, des propriétés redox du métal et des ligands, mais également des propriétés intrinsèques de ces derniers.

De nombreux travaux ont ainsi été effectués dans le but de contrôler, moduler et d'améliorer les propriétés photophysiques de ces complexes, en particulier leur durée de vie⁹. Une longue durée de vie est en effet un critère primordial dans des systèmes pour lesquels le complexe joue le rôle de donneur d'énergie ou d'électron.

Au laboratoire, des travaux effectués notamment sur des complexes binucléaires de Ruthénium(II) ont montré que la durée de vie de ces complexes pouvait être significativement augmentée lorsque le connecteur entre les deux complexes était conjugué.

Deux exemples de ces complexes, obtenus par Vincent Grosshenny durant sa thèse, en 1996 sont représentés ci-dessous (Figures 6 et 7)¹⁰.

Le premier exemple est composé de deux complexes $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ reliés par une ou deux liaisons triples (Figure 6). Les mesures dans l'acétonitrile dégazé ont montré que lorsque $n = 1$, le système résultant émettait à une longueur d'onde de 722 nm et possédait une durée de vie de l'état $^3\text{MLCT}$ égale à 570 ns (0,6 ns dans les mêmes conditions pour $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$, $\lambda_{\text{em}} = 650$ nm). Lorsque l'entretoise est composée de deux liaisons triples ($n = 2$), la durée de vie de l'état excité du complexe est égale à 700 ns¹¹.

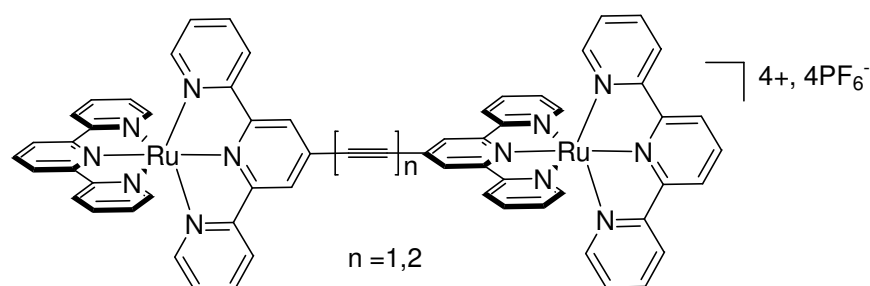


Figure 6 : Complexe dinucléaire synthétisé par Vincent Grosshenny.

L'augmentation de la durée de vie de l'état $^3\text{MLCT}$ dans ces complexes est due à une délocalisation remarquable de l'électron le long de l'orbitale moléculaire π^* du ligand pontant.

La durée de vie de ce type de complexes est encore plus importante lorsque l'entretoise est composée d'une liaison éthylénique (Figure 7). Le pont éthylénique prolonge la durée de vie du complexe à 1220 ns dans l'acétonitrile dégazé, avec une émission très décalée vers les basses énergies, à 810 nm¹². Dans ce cas particulier, un découplage significatif des niveaux ³MC et ³MLCT est à l'origine de l'augmentation de la vitesse de désactivation radiative¹³.

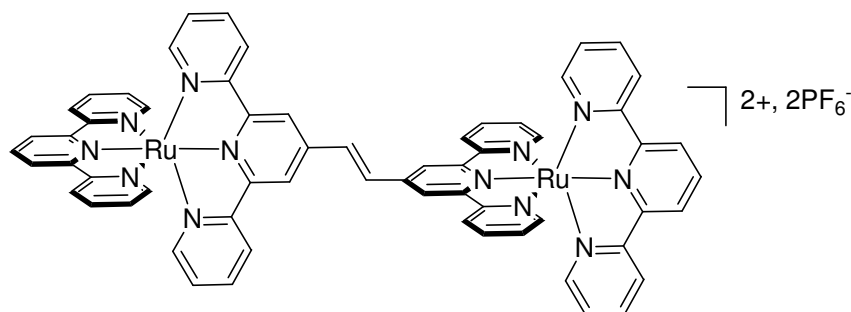


Figure 7 : Complexe dinucléaire de Ru(II) contenant une connection éthylénique.

1.2. Les complexes ruthénium (II) polypyridines-pyrènes.

Une autre approche très convaincante pour augmenter la durée de vie de ces complexes a consisté à coupler au complexe métallique un chromophore organique possédant un état excité triplet (³IL) proche en énergie de l'état ³MLCT. Il apparaît alors, pour des raisons énergétiques et de recouvrement orbitaire, qu'un équilibre entre ³MLCT et l'état ³IL soit possible, ayant pour effet l'augmentation de la durée de vie de l'état excité du complexe.

Voici par exemple un complexe dérivé de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$, synthétisé par l'équipe du Professeur S. Campagna en 2003 (Figure 8). La terpyridine est substituée par une pyrimidine reliée directement à une unité anthracène. Le complexe émet à une longueur d'onde $\lambda_{\text{em}} = 675$ nm ($\lambda_{\text{abs}} = 500$ nm) dans l'acétonitrile dégazé, et la durée de vie de son état excité est de 1806 ns (0,6 ns dans les mêmes conditions pour $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$), grâce à un équilibre entre l'état excité ³MLCT et l'état ³IL de l'anthracène¹⁴.

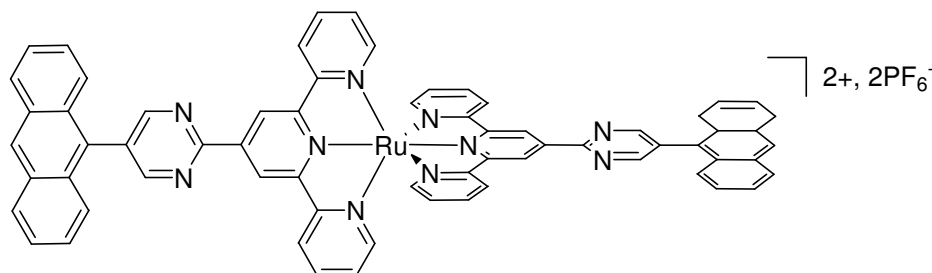


Figure 8 : Complexe synthétisé par le groupe du Pr. S.Campagna.

Le premier système contenant un pyrène a été étudié par le groupe du Pr. A.J. Rodgers en 1992¹⁵. Dans ce complexe, le pyrène est relié à une phénanthroline par l'intermédiaire d'une fonction alkyleamide (Figure 9).

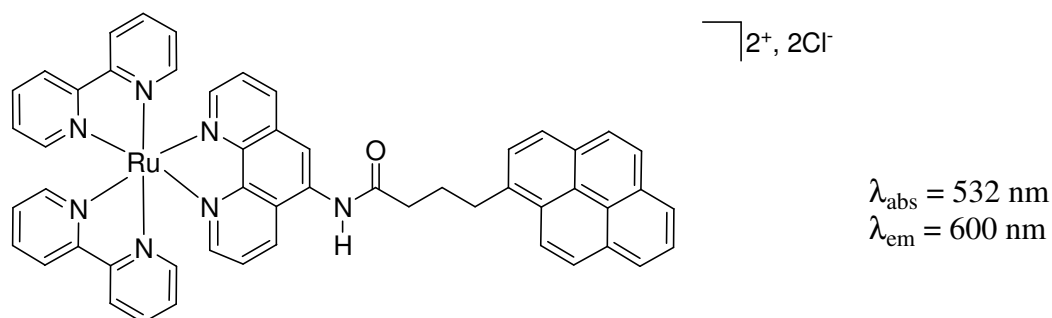


Figure 9 : Premier système Ru(II) pyrène étudié par le groupe du Pr. Rodgers.

Les études photophysiques ont abouti aux principales observations suivantes :

- Le spectre d'absorption du complexe correspond à la superposition du fragment ruthénium et du fragment pyrène. Le spectre ne fait pas apparaître d'interactions significatives entre les deux parties.
- L'excitation du complexe à 532 nm entraîne la formation de l'état excité ¹MLCT. Par croisement intersystème l'état ³MLCT est très rapidement peuplé. Apparaît ensuite un transfert d'énergie très rapide entre l'état triplet MLCT et l'état triplet centré sur le pyrène (³IL ou ³pyr). Les deux états étant très proches en énergie, ce transfert d'énergie est en équilibre et rapide comparé aux processus de relaxation désactivant le système, rallongeant ainsi la durée de vie de l'état ³MLCT à 11,2 μs .

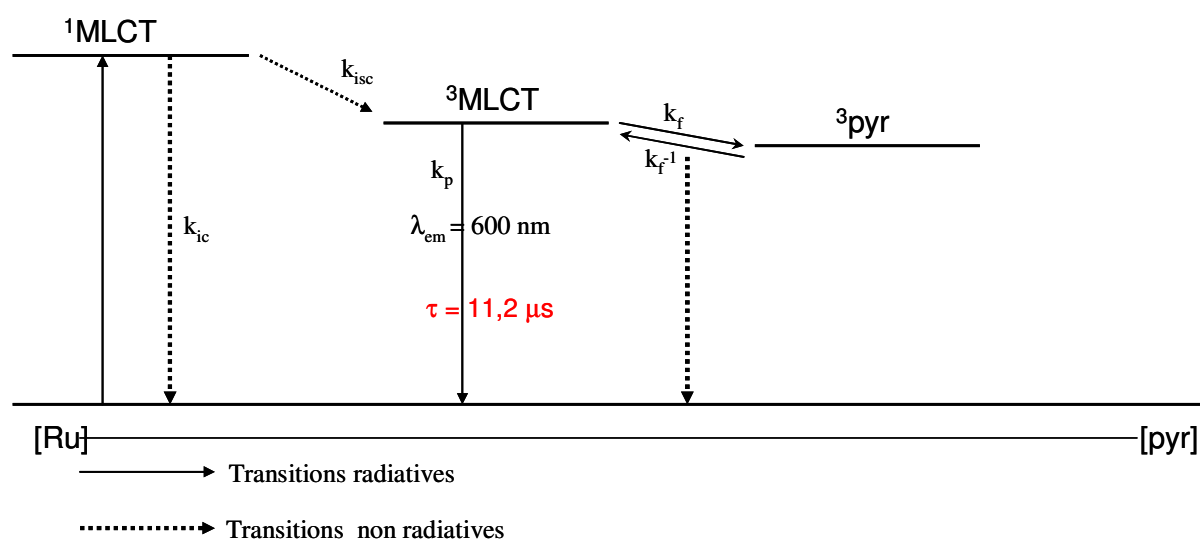


Schéma 1 : Diagramme d'énergie décrivant les processus photophysiques dans le Ru(II)-pyrène. k_f représente la constante de transfert d'énergie de ³MLCT vers ³pyr ($k_f = 1,3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). k_{f-1} représente le procédé inverse ($k_{f-1} = 7 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$).

Les travaux du Pr. Rodgers ont été suivis par ceux du Pr. A. W.-H. Mau et coll. en 1997, qui observent un phénomène similaire avec des complexes analogues (Figure 10), obtenant une durée de vie égale à $5,23 \mu\text{s}$ ¹⁶.

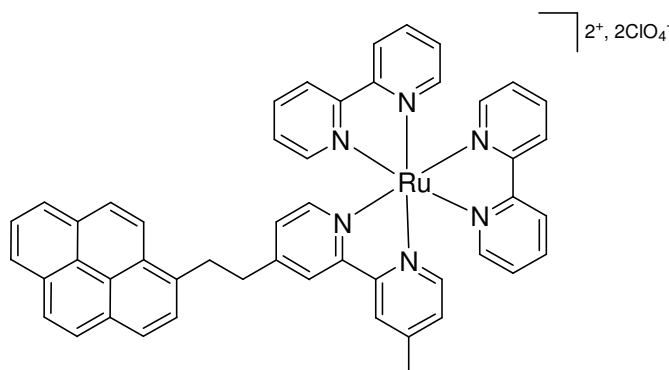


Figure 10 : Complexe étudié par le groupe du Pr. Mau.

En 1997, le groupe du Pr. R. P. Thummel s'intéresse également au transfert d'énergie dans les complexes ruthénium-diimines-pyrènes. Ils étudient un système où le pyrène est relié cette fois-ci à une bipyridine par une liaison simple (Figure 11)¹⁷.

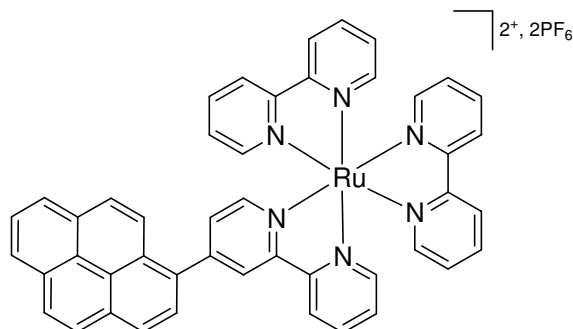


Figure 11 : Complexe étudié par le groupe du Pr. Thummel.

La durée de vie de l'état excité de ce complexe est égale à $57,4 \mu\text{s}$, ce qui est très long comparé aux systèmes étudiés précédemment. Cependant, les études photophysiques approfondies de ce système ont montré qu'il n'existe pas d'équilibre de transfert d'énergie entre états triplets. L'état ³MLCT se situe à un niveau d'énergie plus bas que l'état ³IL du pyrène, mais les deux sont assez proches. Une excitation dans l'état ¹MLCT entraîne un croisement intersystème direct entre l'état ¹MLCT et l'état ³IL du pyrène, ensuite un transfert d'énergie entre ³IL et ³MLCT est favorisé en raison d'une vitesse plus rapide que la vitesse de désactivation de l'état ³IL. L'état ³MLCT une fois atteint se désactive car la vitesse de transfert d'énergie entre les deux états excités est plus faible que la vitesse de relaxation de l'état excité ³MLCT ($\tau_{em} = 57,4 \mu\text{s}$).

Depuis, quelques autres systèmes ruthénium(II)-diimines-pyrènes ont été synthétisés et étudiés¹⁸, notamment au laboratoire, grâce aux travaux de Muriel Hissler¹⁹. Dans ces systèmes on retrouve toujours une émission de l'état excité $^3\text{MLCT}$ due à un transfert d'énergie rapide entre l'état excité triplet du pyrène et l'état triplet MLCT.

En 2001, le groupe du Pr. F. Castellano réussit à obtenir un complexe d'une durée de vie de $142 \mu\text{s}$ ²⁰, qui est la plus longue durée de vie connue jusqu'à présent pour des complexes luminescents du Ruthénium (Figure 12).

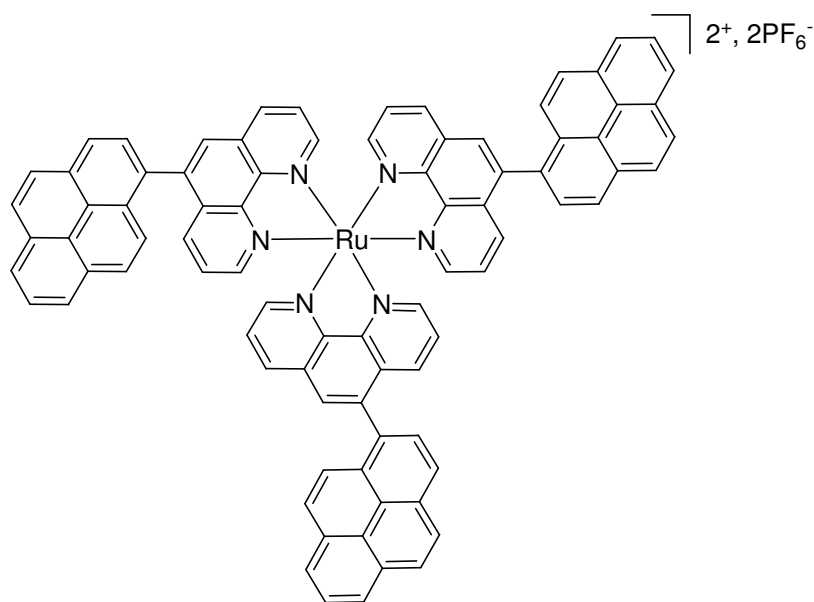


Figure 12 : Système Ru(II) synthétisé par le groupe du Pr. Castellano.

1.3. Projet

Au cours de ce travail, nous avons ciblé dans un premier temps des complexes de type Ru(II)-bipyridines pour lesquels une ou plusieurs bipyridines sont connectées à des unités 1-éthynylpyrène (Figure 13). Les études photophysiques nous ont permis d'étudier l'influence du nombre ainsi que de la position des différentes unités pyrène sur la durée de vie de ces complexes. Ces études ont ensuite été étendues à des dérivés Ru(II)-terpyridines et Ru(II)-phénanthrolines.

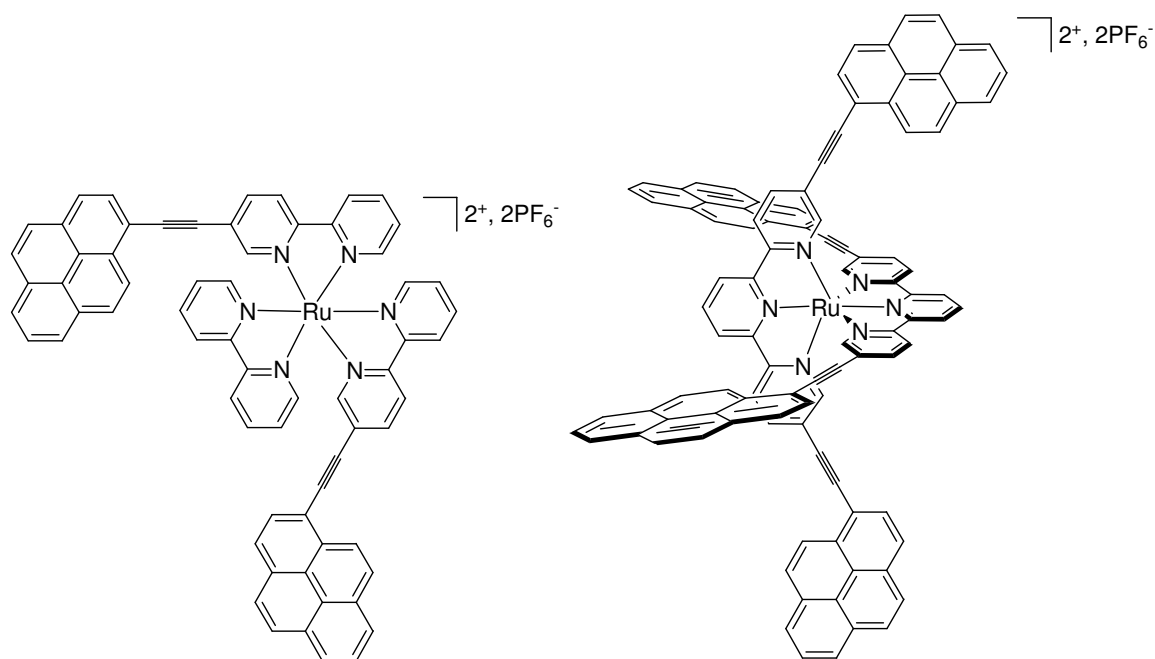


Figure 13 : Structure de deux complexes cibles.

Les travaux sur les complexes de ruthénium sont décrits dans le deuxième chapitre.

2. Les dérivés du boradiazaindacène (bodipys)

2.1. Les fluorophores organiques

La recherche de nouveaux fluorophores absorbant et émettant dans les régions du visible et du proche infrarouge représente un grand intérêt dans de nombreux domaines de la chimie, allant de l'application pour l'imagerie médicale, aux marqueurs biologiques, et aux matériaux moléculaires comme les interrupteurs moléculaires ou encore les diodes. En plus d'une bonne adéquation avec la région d'absorption et d'émission, les molécules doivent posséder, pour pouvoir être utilisées, un fort coefficient d'extinction molaire et un rendement quantique élevé. Voici quelques exemples de fluorophores organiques représentés ci-dessous.

Les cyanines : La famille des cyanines est très utilisée pour les applications précédentes.

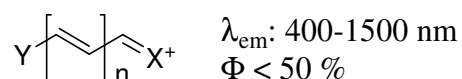


Figure 14 : Structure générale de la cyanine : X et Y sont, dans la plupart des cas, des substituants aromatiques ou hétérocycliques.

La variation du nombre de groupes vinyles permet de modifier les bandes d'absorption de la molécule. Cependant, malgré un nombre important de cyanines permettant ainsi de balayer une large gamme spectrale allant jusqu'à 1500 nm, leur rendement quantique de fluorescence n'excède pas 50 %. Ces rendements quantiques modérés sont dus à la flexibilité du squelette dans ces composés.

La fluorescéine: Les dérivés de la fluorescéine sont très utilisés comme marqueurs fluorescents.

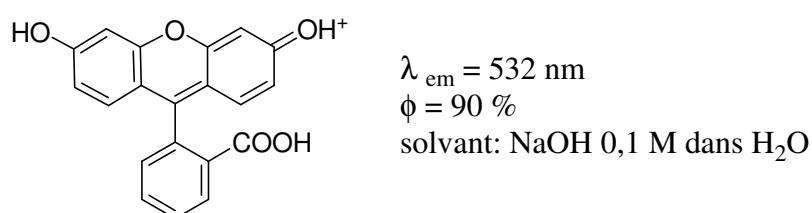


Figure 15 : Structure de la fluorescéine sous sa forme ionisée.

Ils possèdent entre autre des coefficients d'extinction molaire élevés, des bons rendements quantiques d'émission et sont solubles dans l'eau. Cependant, les dérivés de la fluorescéine possèdent des inconvénients majeurs : lorsqu'ils sont irradiés, ils ont tendance à se dégrader (phénomène de photoblanchiment), leur fluorescence est sensible au pH, et est en particulier réduite significativement en dessous d'un pH égal à 7. Enfin, leur luminescence est souvent affectée lorsqu'ils sont conjugués à des biomolécules.

La rhodamine : Les dérivés de la rhodamine possèdent une forte absorption et un fort rendement quantique de luminescence. Ils sont également très utilisés pour le marquage biologique.

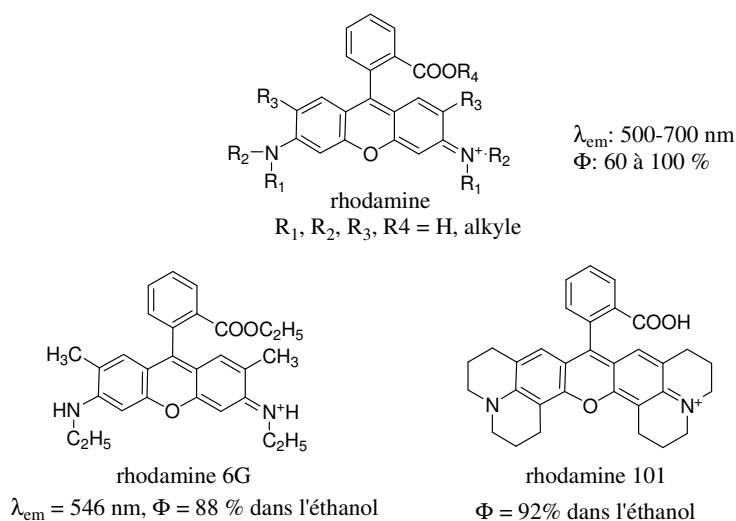


Figure 16 : Structure générale et quelques exemples de la rhodamine.

Ces molécules sont photostables et insensibles aux variations de pH. Cependant un des problèmes majeurs de ces composés est leur tendance à précipiter en solution, car ce sont des ions chargés positivement.

Les bodipys : Le chromophore dipyrrométhène de bore (bodipy) a attiré beaucoup d'attention ces dernières années. C'est un colorant de type cyanine plan, stabilisé par complexation d'un atome de bore.

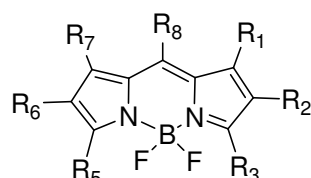


Figure 17 : Structure générale du bodipy.

Les dérivés du 4,4 difluoro-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacène ou bodipys ont été synthétisés pour la première fois par Treibs et Kreuzer en 1968²¹. Ces composés combinent les propriétés favorables des cyanines, comme la forme spectrale de l'absorption et de l'émission, ainsi qu'un coefficient d'extinction molaire élevé ($\epsilon > 80000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Ils possèdent en plus un rendement quantique élevé ($\phi > 70 \%$) et sont chimiquement et photochimiquement stables. De plus, le noyau bodipy possède des potentiels rédox accessibles pour la construction de systèmes basés sur le transfert d'électron ou le transfert d'énergie. Les bodipys sont également solubles dans une grande variété de solvants de différentes polarités. Enfin, une modification au niveau des substituants du bodipy permet de déplacer l'absorption et l'émission de ces composés (Figure 18)²².

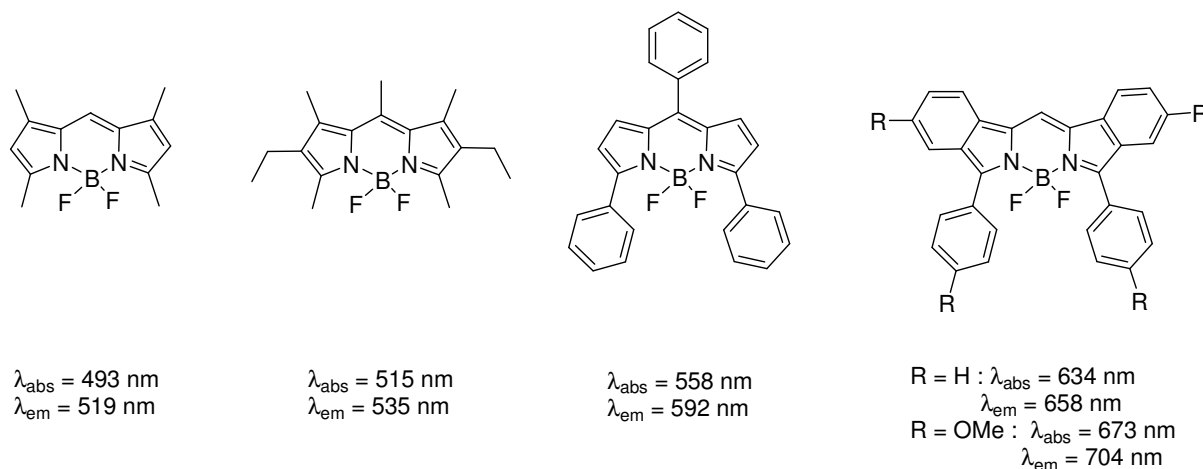


Figure 18 : Modification de l'absorption et de l'émission en fonction du substituant.

2.2. Applications des bodipys

Les applications des bodipys sont très nombreuses, notamment dans les domaines de la biochimie et de la biologie moléculaire. Le nom “bodipy” est une marque déposée par Molecular Probes²³.

2.2.1. Marquage biologique

Les bodipys sont utilisés comme sondes fluorescentes pour le marquage de protéines, nucléotides, oligonucléotides, ainsi que pour la préparation de substrats d'enzymes, d'acides gras, ou encore de phospholipides fluorescents.

Voici représenté Figure 19 un exemple de marquage de membrane, effectué par le groupe du professeur Sugawara²⁴.

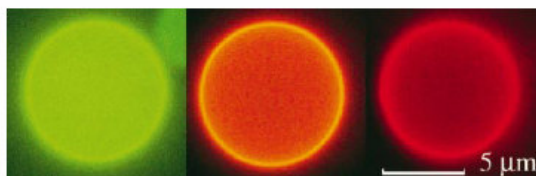


Figure 19 : Images par microscopie de fluorescence des vésicules d'acide oléique contenant trois différents bodipys lipophiles.

Les vésicules d'acide oléique contiennent chacune un bodipy lipophile différent, émettant à une longueur d'onde différente. Les bodipys sont localisés à l'intérieur des bicouches membranaires, permettant ainsi de visualiser directement la dynamique de la membrane par microscopie de fluorescence. De plus, chaque vésicule se distingue des deux autres, permettant une extension future à l'étude dynamique de multicomposants.

Un autre exemple de marquage d'une cellule fibroblastique d'une souris (type NIH 3T3) à l'aide d'un bodipy vendu par la firme Molecular Probes est représenté Figure 20.

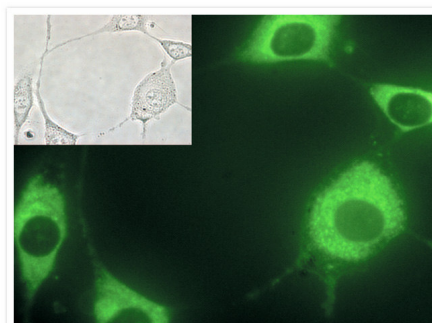


Figure 20 : Cellules NIH 3T3 marquées par un bodipy.

2.2.2. Détection

Les bodipys sont également utilisés pour la construction de détecteurs moléculaires, permettant de détecter entre autres des métaux lourds²⁵, métaux de transition²⁶, monosaccharides²⁷, amines chirales²⁸, gaz²⁹ etc...

Voici comme exemple un système synthétisé par le groupe du Professeur Suk-Huk Chang, composé d'un bodipy relié à une 8-hydroxyquinoline.

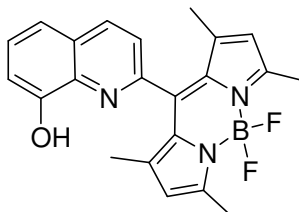


Figure 21 : Fluorophore sélectif par rapport à Hg^{2+} , synthétisé par le groupe de Suk-Chang.

Ce système détecte de façon sélective l'ion Hg^{2+} , métal très toxique³⁰, en milieu aqueux, mais également dans les conditions du milieu physiologique (Figure 22).

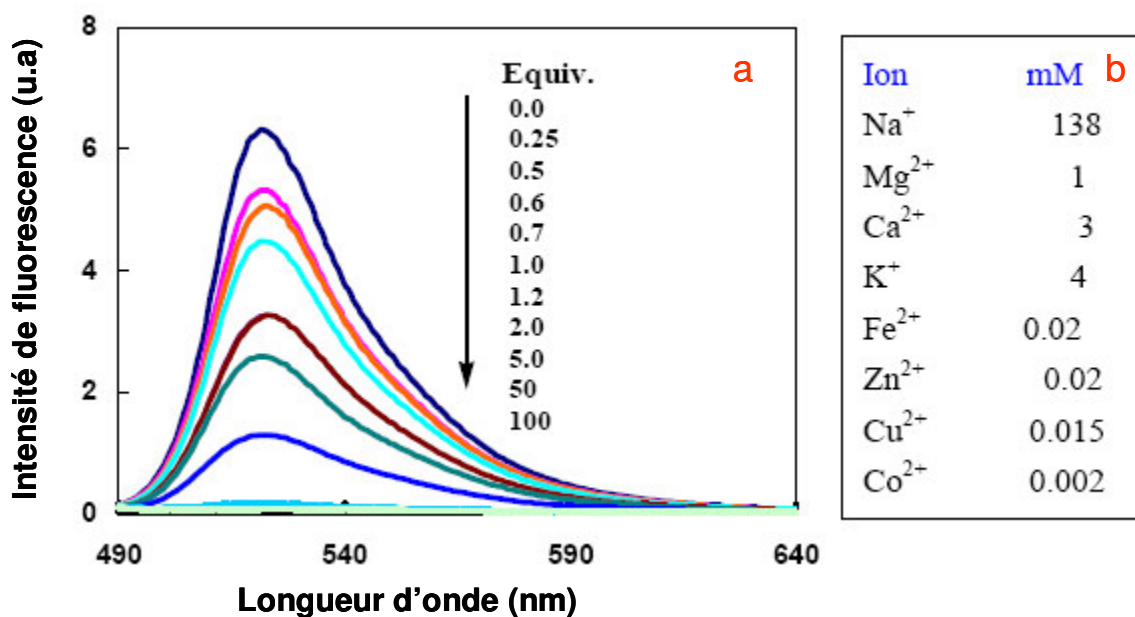


Figure 22 : Spectres de fluorescence du bodipy en fonction de $[\text{Hg}^{2+}]$ (partie a) dans un mélange dioxane : eau 1 : 1 v/v, en présence des ions métalliques existant dans le milieu physiologique, représentés avec leur concentration dans le tableau partie b.

2.2.3. Autres applications

Les bodipys trouvent également des applications comme dopants dans les cristaux liquides³¹, ou comme constituants dans les dispositifs optoélectroniques³².

Voici représenté Figure 23 un exemple élégant de dispositif optoélectronique. Cet interrupteur moléculaire a été obtenu par le groupe du Professeur J. Lindsey³³.

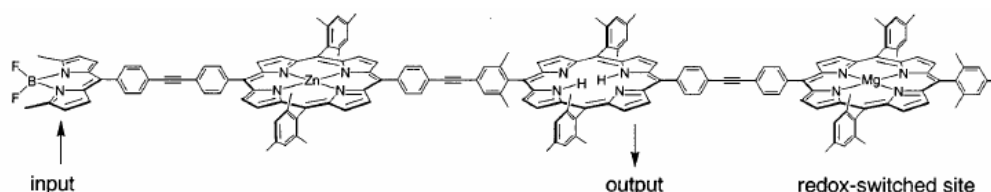


Figure 23 : Interrupteur moléculaire obtenu par le groupe de Lindsey.

Dans ce système, une excitation de la partie bodipy entraîne une émission de la porphyrine libre après deux transferts d'énergie, le premier entre le bodipy et la porphyrine de zinc, le deuxième entre la porphyrine de zinc et la porphyrine base libre. La luminescence de la porphyrine base libre (état ON de l'interrupteur) est alors observée. Si le système est oxydé, un transfert de charge supplémentaire a lieu entre la porphyrine base libre et la porphyrine de magnésium, qui elle n'est pas luminescente. Nous nous trouvons ainsi dans l'état OFF de l'interrupteur moléculaire.

Les bodipys trouvent enfin des applications comme colorants dans les lasers³⁴, ou encore comme donneurs d'énergie dans des systèmes supramoléculaires.

Comme exemple de système supramoléculaire, voici une triade composée d'un bodipy, d'une porphyrine de zinc et d'un fullerène, étudiée par le groupe du Professeur O. Ito (Figure 24). Cette triade représente un modèle artificiel du système photosynthétique³⁵.

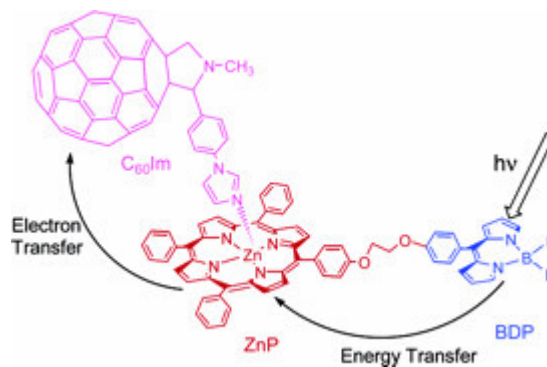


Figure 24 : Triade Bodipy-Porphyrine-Fullerène.

Une excitation du bodipy entraîne un transfert d'énergie efficace vers la porphyrine de zinc, créant ainsi un état excité singulet au niveau de la porphyrine. S'ensuit un transfert électronique de l'état excité de la porphyrine de zinc vers le fullerène, entraînant la formation d'un état à charges séparées. Le transfert d'énergie, suivi d'un transfert d'électron dans cette triade supramoléculaire mime de façon efficace les mécanismes ayant lieu au niveau des antennes et du centre réactionnel dans la photosynthèse naturelle³⁶.

2.2.4. But de notre projet

Dans un premier temps, nous avons voulu synthétiser une sonde moléculaire alliant un bodipy jouant le rôle de chromophore, et d'une terpyridine, jouant le rôle de partie complexante. Le 2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole a été choisi en raison des propriétés photophysiques du bodipy correspondant³⁷, tandis que l'unité terpyridine est connue pour complexer les cations.

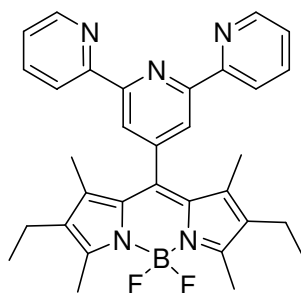


Figure 25 : Structure du boditerpy.

La première partie du chapitre III décrit la synthèse du système précédent (le boditerpy), ainsi que l'étude de l'influence de différents cations, dont le zinc sur les propriétés optiques de ce dernier.

L'un des problèmes majeurs des marqueurs organiques fluorescents, comme les systèmes bodipy, concerne la différence d'énergie faible entre l'absorption et l'émission de ces systèmes (déplacement de Stokes), entraînant notamment des problèmes de sensibilité dus à l'utilisation de filtres spécifiques ou l'absence de sources d'excitation efficaces. Une bonne stratégie remédiant à ce problème est de coupler au marqueur fluorescent un second chromophore jouant le rôle de donneur d'énergie et absorbant à plus haute énergie.

L'excitation du chromophore donneur entraîne un transfert d'énergie intramoléculaire vers le marqueur dont on observe l'émission. Le déplacement de Stokes en est ainsi augmenté.

Parmi les marqueurs fluorescents disponibles pour la construction de ce genre de systèmes tandems, le bodipy semble être un bon candidat³⁸. Nous nous sommes ainsi intéressés à la construction de tels systèmes. En ce qui concerne le donneur potentiel d'énergie, nous avons choisi d'utiliser l'unité pyrène. En effet, le pyrène est un composé très fluorescent, absorbant dans une partie du spectre où le bodipy ne possède pas son absorption principale. Il semble de plus posséder les propriétés adéquates pour pouvoir former, avec le bodipy, des systèmes tandems intéressants.

Trois systèmes tandems, composés d'une partie bodipy liée de façon covalente à un ou deux pyrènes, ont été ciblés. Ils sont représentés Figure 26.

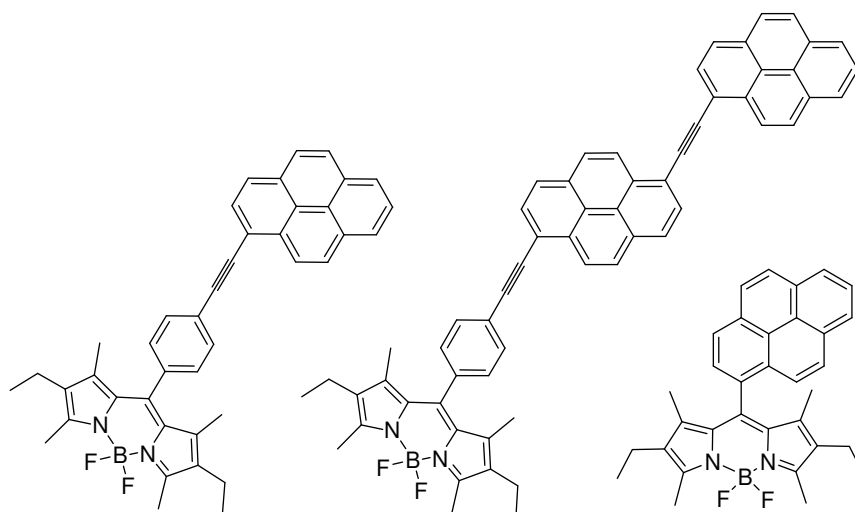


Figure 26: Molécules cibles.

La synthèse de ces composés, leurs propriétés photophysiques, ainsi que l'étude des transferts d'énergie au sein de ces dyades sont décrites dans la deuxième partie du chapitre III de ce manuscrit.

Les molécules précédentes présentaient les propriétés requises pour une application à un marquage biologique. Cependant, il semblait difficile d'accéder à des molécules similaires portant en plus une fonction de greffage en un nombre d'étapes raisonnables. De plus, un autre problème des marqueurs biologiques concerne l'extinction de leur fluorescence, une fois greffés sur les biomolécules. Cette extinction de la fluorescence est essentiellement due à une distance trop courte entre la sonde et la protéine, favorisant dans certains cas des transferts

d'électrons. Voulant éviter ces problèmes pour les dérivés bodipy pyrènes précédents, nous avons envisagé la fonctionnalisation du bore par l'intermédiaire de composés organométalliques (Mg ou Li). Le but de ces travaux étant de lier les unités pyrènes sur le bore, laissant la position méso (position 8 sur le bodipy) accessible, permettant ainsi d'y accrocher une fonction de greffage assez longue, afin d'éloigner le noyau bodipy pyrène de la protéine.

Il n'existe que très peu d'exemples sur la chimie de la liaison B-F dans un boradiazaindacène³⁹. Nous avons tout d'abord effectué un travail sur cette liaison, dans le but de contrôler les conditions de substitution sur l'atome de bore. Nous avons ensuite étudié un système bodipy dans lequel le bore est relié à deux unités 1-éthynylpyrène et possédant une fonction de greffage relié au chromophore par une chaîne alkyle (Figure 27). Ce système conservant les propriétés d'une bonne sonde fluorescente à grand déplacement de Stokes, il a été greffé sur une protéine (la BSA). L'efficacité de greffage, ainsi que les propriétés de la sonde une fois accrochée ont été étudiées.

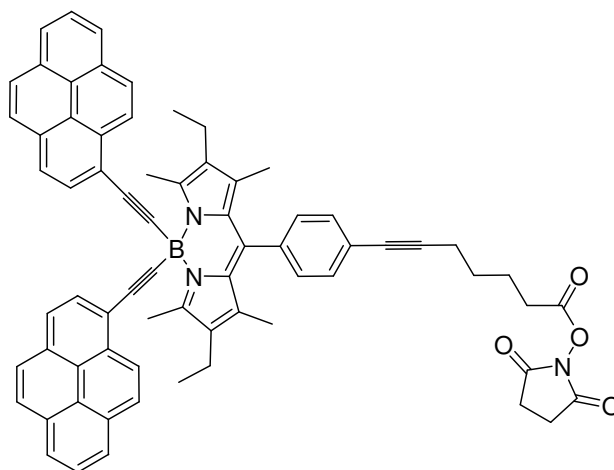


Figure 27 : Système bobipy-pyrène qui a été greffé sur la protéine BSA.

Enfin, un dernier objectif a été d'accrocher d'autres chromophores que le pyrène sur l'atome de bore, comme le pérylène ou le fluorène, mais également de former des systèmes dissymétriques en travaillant sur la liaison B-C \equiv C.

L'ensemble des travaux concernant la fonctionnalisation de l'atome de bore est décrit dans le chapitre IV de ce manuscrit.

-
- ¹ A. Hepp, G. Ulrich, R. Schmechel, H von Seggern, R. Ziessel, *Synthetic Metals*, **2004**, 146, Issue 1, 11.
- ² A. Juris, V. Balzani, F. Baigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- ³ F. Millett, B. Durham, *Biochemistry*, **2002**, 41, 11315. C. Engstrom, R. Rajagukguk, T. Merbitz-Zahradnik, K. Xiao, G. J. Pielak, B. Trumpower, C-A. Yu, L. Yu, B. Durham, F. Millett, *Biochemistry*, **2003**, 42, 2816. J. Luo, K. B. Reddy, A. S. Salameh, J. F. Wishart, S. S. Isied, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2321.
- ⁴ X-J. Yang, F. Drepper, B. Whu, W. Haechnel, C. Janiak, *Dalton. Trans.*, **2005**, 256.
- ⁵ K. E. Erkkila, D. T. Odom, J. K. Barton, *Chem. Rev.*, **1999**, 236, 209.
- ⁶ E. Ruba, J. R. Hart, J. K. Barton, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4570.
- ⁷ H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4918; H. Rudmann, S. Shimada, M. F. Rubner, *J. Appl. Phys.*, **2003**, Vol 94, 1, 115; J-K. Lee, D. S. Yoo, E. S. Handy, M. F. Rubner, *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 69 (12), 1686.
- ⁸ M. K. Nazeeruddin, P. Liska, J. Moser, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353, 737 ; C. Houarnar, E. Blart, P. Buvat, F. Odobel, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2005**, 4, 200.
- ⁹ J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2242; M. T. Indelli, C. A. Bignozzi, F. Scandola, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6084; C. Goze, J-C. Chambron, V. Heitz, D. Pomeranc, X. J. Salom-Roig, J-P. Sauvage, A. F. Morales, F. Barigelletti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3752; J-P Sauvage, J-P. Collin, J-C. Chambron, S Guillerez, C. Coudret, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993; H. Wolpher, O. Johansson, M. Abrahamsson, M. Kritikos, L. Sun, B. Akermark, *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 337.
- ¹⁰ V. Grosshenny, *Thèse de l'Université Louis-Pasteur*, 1996.
- ¹¹ V. Grosshenny, A. Harrimann, J.P. Gisselbrecht, R. Ziessel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 10315.
- ¹² V. Grosshenny, V. A. Harriman, J.P. Gisselbrecht, R. Ziessel, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 17472.
- ¹³ A. C. Benniston, A. Harrimann, V. Grosshenny, R. Ziessel, *New. J. Chem.*, **1997**, 21(4), 405.
- ¹⁴ R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, Y-Q. Fang, G. S. Hanan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1608.
- ¹⁵ William E. Ford, Michael. Rodgers , *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 2917.
- ¹⁶ J. W. Wilson, A. Launikonis, W H. F. Sasse, A; W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 4860.
- ¹⁷ J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl., T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11012.
- ¹⁸ D. S. Tyson and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **1999**, 103, 10955; A. D. Guerzo, S. Leroy, F. Fages, R. H. Schmehl, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (2), 359; M. T. Indelli, M. Ghirotto, A. Prodi, C. Chiorboli, F. Scandola, N. D. McClenaghan, F. Punteriero, S. Campagna, *Inorg. Chem.*, **2002**, 42 (18),

- 5489 ; A. F. Morales, G. Accorsi, N. Armaroli, F. Barigelletti, S. J. A. Pope, M. D. Ward, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 (25), 6711 ; N. D. McClanaghan., F. Barrigelletti, B. Maubert, S. Campagna., *Chem. Comm.*, **2002**, 602 ; J-E. Sohna, V. Carrier, F. Fages, E. Amouyal, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6061.
- ¹⁹ M. Hissler, *Thèse de L'université Louis-Pasteur*, **1998**.
- ²⁰ D. Tyson, F. N. Castellano, *Chem. Comm.*, **2000**, 2355; D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 8154 ; B. Maubert, N. D. McClanaghan, M. T. Indelli, S. Campagna, *J. Phys. Chem A.*, **2003**, 107, 447.
- ²¹ A. Treibs, F-H. Kreuzer, *Liebigs. Ann. Chem.*, **1968**, 718, 208.
- ²² A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7813; J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathayamoorthi, M-L Soong, K. Thangarai, *Heteroatom. Chem.*, **1993**, 4, 1, 39; Z. Shen, H. Röhr, K. Ruruck, H. Uno, M. Spieles, B. Schultz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 4853.
- ²³ R. P. Haughland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, 6th ed, **1996**, Molecular Probes, Eugene, OR.
- ²⁴ K. Yamada, T. Toyota, K. Takakura, M. Ishimaru, T. Sugawara, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 667.
- ²⁵ K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 968.
- ²⁶ B. Turfan, E. Akkaya, *Org. Letter.*, **2002**, 4, 2857; R. Méallet-Renault, R. Pansu, S. Amigoni-Gerbier, C. Larpent, *Chem. Comm.*, **2004**, 2344.
- ²⁷ N. DiCesare, J. R. Lakowicz, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 9105.
- ²⁸ G. Beer, K. Rurack, J. Daub, *Chem. Comm.*, **2001**, 1138.
- ²⁹ Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 3357.
- ³⁰ S. Y. Moon, N. R. Ca, Y. H. Kim, S. K. Chang, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 181.
- ³¹ D. A. Higgins, X. Liao, J. E. Hall, E. Mei, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5874.
- ³² R. W. Wagner, J. S. Lindsey, J. Seth, V. Palaniappan, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3996.
- ³³ R. K. Lammi, R. W. Wagner, A. Ambroise, J. R. Diers, D. F. Bocian, D. Holwen, J. S. Lindsey, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5341.
- ³⁴ T. G. Pavlopoulos, M. Shah, J. H. Boyer, *Appl. Opt.*, **1988**, 27, 4998; I. Garcia-Moreno, A. Costela, L. Campo, R. Sastre, F. Amat-Guerri, M. Liras, F. Lopez Arbeloa, J. B. Prieto, I. Lopez Arbeloa, *J. Phys. Chem. A.*, **2004**, 108, 3315.
- ³⁵ F. D'Souza, P. M. Smith, M. E. Zandler, A. L. McCarty, M. Itou, Y. Araki, O. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7898.
- ³⁶ J. Barber, B. Anderson, *Nature*, **1994**, 370, 31.
- ³⁷ A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7813.

³⁸ A. Burghart, L. H. Thoresen, J. Chen, K. Burgess, F. Bergström, L B. A. Johansson, *Chem. Comm.*, **2000**, 2203; C-W Wan, A Burghart, J. Chen, F Bergström, L B. A. Johansson, M. F. Woldford, T. G. Kim, M. R. Topp, R. M. Hochstrasser, K. Burgess, *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 4430.

³⁹ T. Nishimoto, T. Misawa, A. Ogiso, H. Tsukahara, K. Takuma, G. Imai, H. Kogure, *Japanese Patent JP 13322744*; **1998**; T. Nishimoto, T. Misawa, K. Sugimoto, H. Tsukahara, T. Tsuda, H. Umehara, K. Takuma. Takeshi *Japanese Patent JP 10287819*, **1997**; S. Murase, S. Otsu-shi, T. Tominaga, A. Kohama, *European Patent EP 1253 151 A1*, **2002**.

CHAPITRE II : Complexes Ru(II) oligopyridines-pyrènes

1. Introduction

Dans ce chapitre, différents complexes Ru(II)-polypyridines porteurs d'une ou plusieurs unités 1-éthynylpyrène ont été synthétisés. L'étude de leur comportement photophysique nous a permis de déterminer leur durée de vie, mais également d'analyser l'influence des substituants pyrènes sur les propriétés de l'état excité de ces composés.

2. Synthèse et propriétés de complexes Ru (II) bipyridine-pyrènes

Durant sa thèse au laboratoire, Muriel Hissler s'est penchée sur la synthèse et l'étude d'un complexe de type $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, dans lequel une bipyridine est liée à un pyrène acétylène (bipy≡pyrène). La particularité de ce système réside dans la présence d'une triple liaison jouant le rôle de connecteur entre la partie pyrène et la partie ruthénium¹.

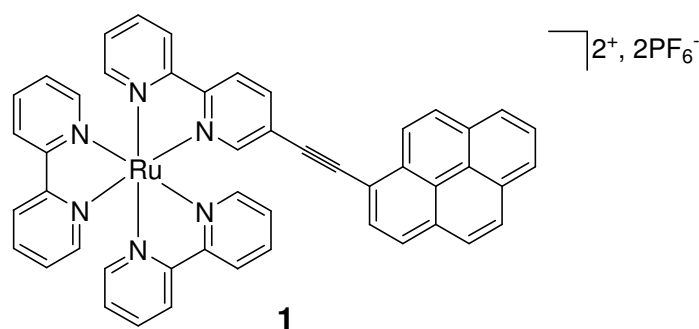


Figure 1: Complexe obtenu par Muriel Hissler.

Les études photophysiques de ce complexe ont montré que l'état excité ³MLCT centré sur le ruthénium est en équilibre avec l'état triplet localisé sur le pyrène (³IL, ou ³pyr), proche en énergie. Le transfert d'énergie réversible augmente la durée de vie de l'état excité du complexe de ruthénium : cette durée de vie est de 42 μs (la durée de vie du $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ est égale à 0,6 μs dans les mêmes conditions).

De plus, dans les systèmes antérieurs, il a été montré que lorsque les deux états excités ³MLCT et ³IL étaient en équilibre, le nombre de pyrènes avait une influence sur la durée de vie des complexes : plus il y a de pyrènes, plus la durée de vie de l'état émetteur ³MLCT est augmentée².

Nous avons ainsi envisagé de poursuivre les travaux de Muriel Hissler et d'étudier des complexes ruthenium(II)-pyrènes contenant 2 puis 3 unités bipy≡-pyrène (**3a** et **4a**, Figure 2), dans le but d'étudier l'influence du nombre d'éthynylpyrènes sur la durée de vie des composés. Nous avons également envisagé l'étude d'un complexe contenant une bipyridine substituée par deux éthynylpyrènes (pyrène≡-bipy≡-pyrène), dans le but d'étudier l'influence de la position des différents pyrènes sur la durée de vie des complexes (**5a**, Figure 2).

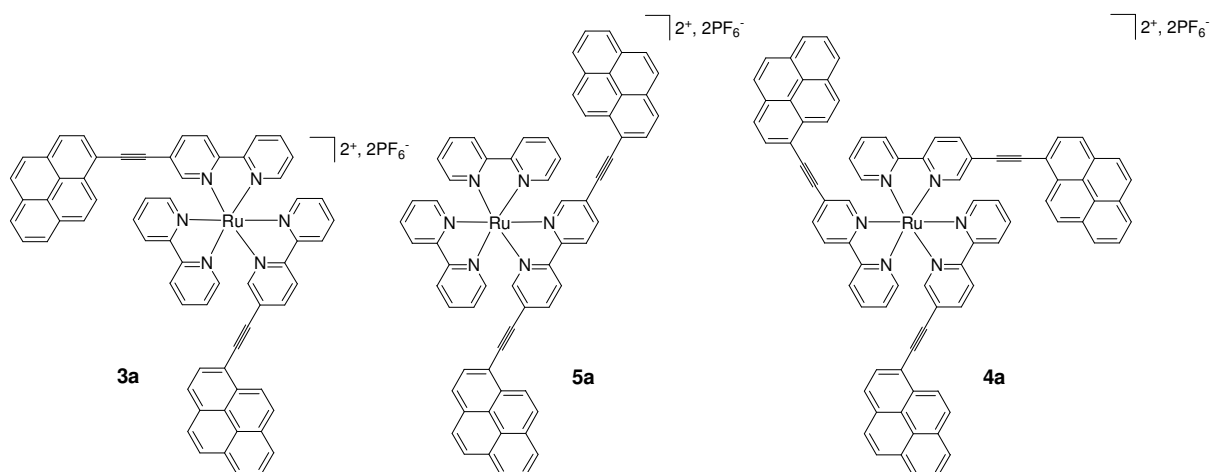


Figure 2 : Complexes cibles.

2.1. Synthèse des ligands

Pour la construction des complexes cibles, la méthode la plus classique a tout d'abord été suivie : construction des ligands dans un premier temps, pour pouvoir ensuite les coordiner sur le ruthénium.

Le premier ligand L_1 ($L_1 = \text{bipy}\equiv\text{pyrène}$) a été synthétisé selon les méthodes déjà décrites dans la littérature¹. Tout d'abord, un couplage croisé de type Sonogashira entre le ligand 1-bromopyrène et le triméthylsilylacétylène en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ dans la propylamine a permis d'obtenir le 1-(triméthylsilyléthynyl)-pyrène avec un rendement de 85% après purification (Schéma 1). La fonction acétylène a ensuite été déprotégée avec un bon rendement (90%), dans une solution méthanolique de fluorure de potassium.

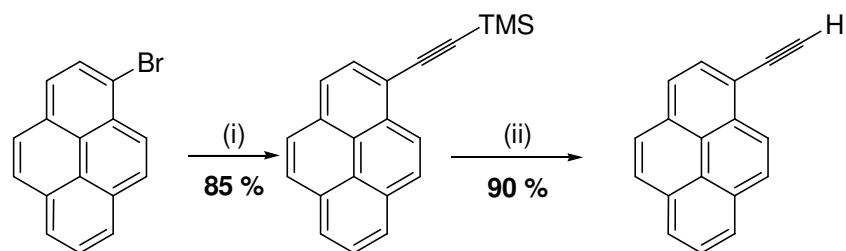


Schéma 1 : (i) : Triméthylsilylacétylène, *n*-propylamine, $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (6 % mole), 60 °C, 16 heures. (ii) : Fluorure de potassium (excès), méthanol, 16 heures.

Un second couplage croisé entre le 1-éthynylpyrène et la 5-bromo-2,2'-bipyridine dans le benzène en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$, dans la diisopropylamine sous argon, a permis d'obtenir le ligand **L**₁ avec un rendement de 90% après purification (Schéma 2).

Le ligand **L**₂ a été synthétisé dans les mêmes conditions que le ligand **L**₁, en couplant cette fois-ci deux équivalents de 1-éthynylpyrène avec un équivalent de 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine. Le produit a été isolé par simple filtration avec un rendement de 85%. Dû à son insolubilité, le ligand **L**₂ n'a pu être caractérisé que par spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge.

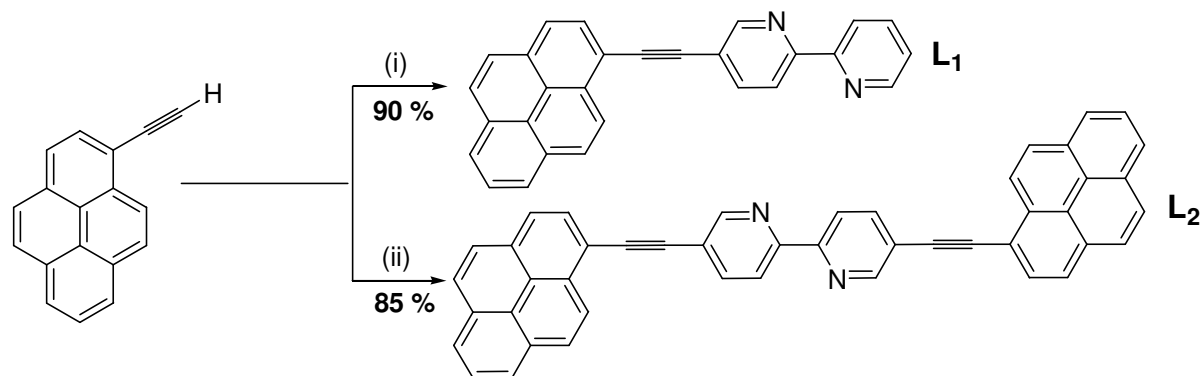


Schéma 2 : (i): 5-bromo-2,2'-bipyridine. (ii) : 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine, benzène, diisopropylamine, $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (6% mole), 60 °C, 16 heures.

2.2. Synthèse des complexes

2.2.1. Premier essai de synthèse des complexes

Les complexes $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{L}']^{2+}$ (L et L' étant des dérivés de la 2,2'-bipyridine ou 1,10-phénanthroline) se synthétisent généralement en deux temps, de la manière suivante : Dans un premier temps, le complexe précurseur *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2\text{Cl}_2].2\text{H}_2\text{O}$ est formé à partir d'un équivalent de $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ et de deux équivalents de L . Cette première réaction s'effectue dans le DMF, qui joue le rôle de solvant mais également de réducteur, en présence d'un excès de LiCl et à reflux³. Le complexe précurseur est ensuite mis en présence d'un équivalent du ligand L' dans un mélange éthanol/eau à 80 °C. Les composés $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2\text{L}']^{2+}$ ainsi formés sont souvent isolés sous leur forme $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})_2\text{L}'](\text{PF}_6)_2$. Ainsi, après chauffage dans l'éthanol, une solution aqueuse saturée en KPF_6 est ajoutée, et le solvant organique est lentement évaporé. Les précipités formés sont récupérés par filtration puis purifiés par chromatographie, et recristallisés.

La première synthèse tentée a été celle du complexe **5a** (Figure 2). Le complexe précurseur *cis*- $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2$ a ainsi été mis en présence d'un équivalent de ligand L_2 , dans un mélange éthanol/eau (80/20), à 80°C. Malheureusement, même après une semaine de réaction, le ligand L_2 ne s'est pas coordonné au complexe précurseur, probablement à cause de son insolubilité.

Nous avons également tenté de former le complexe **3a** (Figure 2) en faisant tout d'abord réagir deux équivalents du ligand L_1 à du $\text{RuCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$ dans le DMF, en présence de LiCl, pour former le *cis*- $[\text{Ru}(\text{L}_1)_2\text{Cl}_2].2\text{H}_2\text{O}$. La synthèse s'est avérée être un échec. RuCl_3 a donc été remplacé par $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, plus réactif, mais sans plus de succès.

Les tentatives de formation du complexe **4a** (Figure 2) ont également échouées. Nous avons essayé de faire réagir 3 équivalents du ligand L_1 tout d'abord sur du $\text{RuCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$, puis sur le complexe précurseur $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$, dans du DMF à reflux, mais encore une fois nous n'avons obtenu que des produits de décomposition et le ligand de départ.

Aux vues des difficultés rencontrées, il nous a donc fallu repenser la méthode de synthèse de ces complexes.

2.2.2. Nouvelle stratégie de synthèse : couplage sur des complexes précurseurs

Puisque nous ne pouvions pas greffer nos ligands par des méthodes classiques sur le ruthénium nous avons construit des complexes précurseurs substitués par des fonctions réactives, (complexes **3**, **4** et **5**), permettant d'effectuer des couplages de Sonogashira directement sur les complexes avec le 1-éthynylpyrène⁴. La construction des complexes précurseurs s'est effectuée dans des conditions décrites plus haut et les couplages croisés de type Sonogashira-Hagihara ont été effectués sous argon dans un mélange acétonitrile/benzène à 60 °C en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (Schémas 3 et 4).

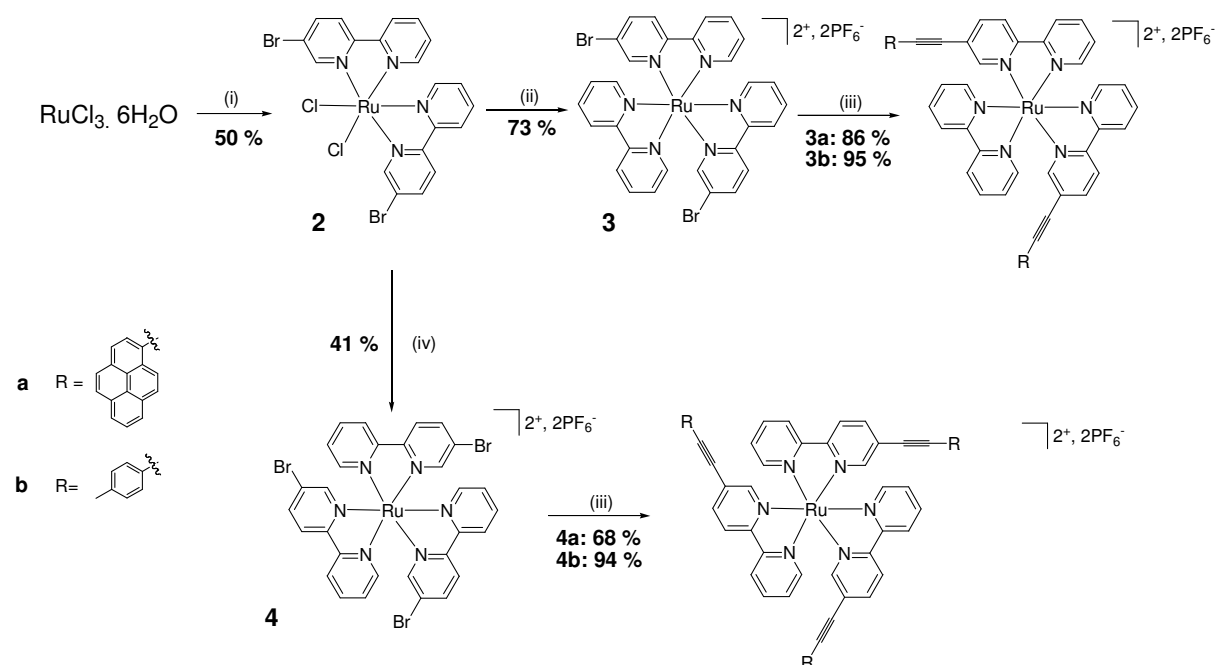


Schéma 3 : (i) : 5-Bromo-2,2'-bipyridine, LiCl, DMF, reflux. (ii) : 2,2'-bipyridine, 6 : 1 (v/v) EtOH/H₂O, 80 °C. (iii) : H≡R, 1 : 1 (v/v) CH₃CN/Benzène, *i*Pr₂NH, $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (6 % mole), 60°C, 16 heures. (iv) : 5-bromo-2,2'-bipyridine, 6 : 1 (v/v) EtOH/H₂O, 80 °C.

Le complexe **2** a été obtenu en faisant réagir deux équivalents de 5-bromo-2,2'-bipyridine avec un équivalent de RuCl₃·6H₂O dans le DMF en présence de LiCl. Après 8 heures à reflux, le DMF a été évaporé, et le complexe a été récupéré par précipitation dans un mélange CH₂Cl₂/hexane, suivi d'un lavage à l'eau puis à l'éther. Les complexes **3** et **4** ont été ensuite synthétisés par réaction d'un équivalent de 2,2'-bipyridine (composé **3**) ou de 5-

bromo-2,2'-bipyridine (composé **4**) avec le complexe **2**, dans un mélange éthanol/eau à 80 °C pendant 16 heures. Les composés **3** et **4** ont été isolés, après un traitement au KPF₆ et purification, avec des rendements de réaction respectifs de 73% (**3**) et 41% (**4**).

Enfin, **3** et **4** ont été couplés avec 2 et 3 équivalents respectivement de 1-éthynylpyrène, dans un mélange acétonitrile/benzène 1 : 1 v/v, en présence de *i*Pr₂NH et de [Pd⁰(PPh₃)₄] (6% mol) utilisé comme catalyseur. Après 16 heures à 60 °C puis traitement au KPF₆, les complexes ont été purifiés et isolés avec des rendements de 86% pour **3a** et de 68% pour **4a**.

De la même manière, le complexe précurseur **5** a été obtenu à partir de *cis*-[Ru(bipy)₂Cl₂].2H₂O³ et de 5,5'-dibromo-bipyridine avec un rendement de 73%. Le complexe **5** a ensuite été couplé avec deux équivalents de 1-éthynylpyrène, pour former après purification le composé **5a** avec un rendement de réaction de 69%.

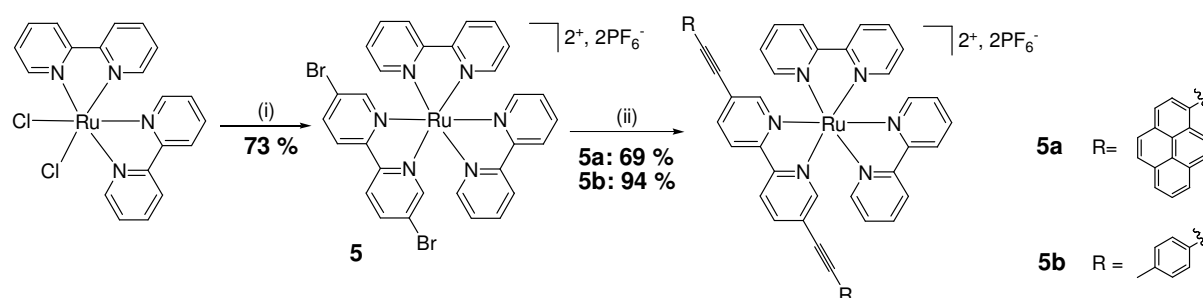


Schéma 4 : (i) : 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine, 6:1 (v/v) EtOH/H₂O, 80 °C. (ii) : R≡H, 1 : 1 (v/v) CH₃CN/Benzène, *i*Pr₂NH, [Pd⁰(PPh₃)₄] (6% mole), 60°C, 16 heures.

Cette méthode de synthèse nous a également permis de former des complexes greffés par le fragment *p*-éthynyltoluène, qui serviront plus tard de modèles pour les études photophysiques (complexes **3b**, **4b** et **5b**).

Tous les complexes ont été caractérisés par spectrométrie de masse, infrarouge, et microanalyse. En particulier, les spectres infrarouges de **3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **5b** et **5b** présentent des bandes caractéristiques d'élongation de la liaison C≡C, se situant entre 2182 et 2192 cm⁻¹. Existants sous la forme d'un mélange de plusieurs diastéréoisomères, les composés **3-3b** et **4-4b** n'ont pu être totalement caractérisés par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C. Cependant, nous pouvons retrouver en RMN ¹³C les signaux correspondant aux atomes de carbone acétyléniques entre 97 et 84 ppm dans les complexes **3a**, **4a**, **5a**, **3b**, **4b** et **5b**.

La structure cristallographique du complexe **5a** a pu être obtenue.

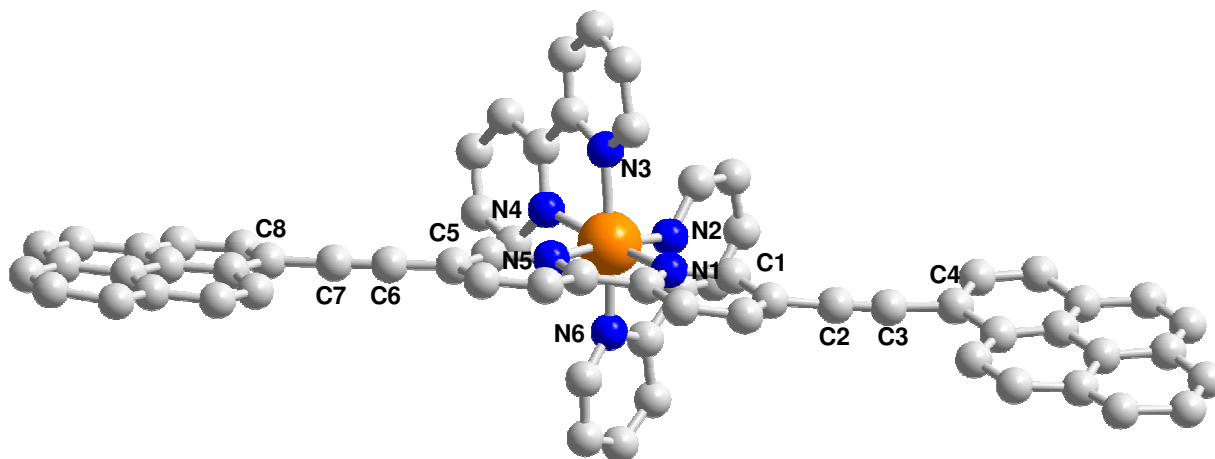


Figure 3 : Structure cristallographique du complexe **5a** obtenue par analyse de la diffraction aux rayons X.

Les longueurs de liaison ainsi que quelques angles sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Ru-N ₁ : 2,021	Ru-N ₅ : 2,027	N ₆ RuN ₁ : 88,59	N ₆ RuN ₄ : 95,87
Ru-N ₂ : 2,062	Ru-N ₆ : 2,062	N ₁ RuN ₂ : 98,93	N ₆ RuN ₃ : 173,11
Ru-N ₃ : 2,103	C ₂ ≡C ₃ : 1,166	N ₂ RuN ₃ : 98,30	N ₅ RuN ₂ : 174,99
Ru-N ₄ : 2,072	C ₆ ≡C ₇ : 1,214	N ₃ RuN ₄ : 77,65	N ₄ RuN ₁ : 175,10
		N ₄ RuN ₅ : 97,99	N ₅ RuN ₁ : 79,46
		N ₅ RuN ₆ : 96,24	C ₇ C ₆ C ₅ : 179,52
		N ₃ RuN ₁ : 97,98	C ₆ C ₅ C ₄ : 176,87
		N ₃ RuN ₅ : 78,52	C ₁ C ₂ C ₃ : 174, 19
		N ₆ RuN ₂ : 78,52	C ₂ C ₃ C ₄ : 175,11

Tableau 1 : Longueurs de liaisons et angles dans le complexe **5a**.

Le complexe adopte une conformation octaédrique très proche de celle du [Ru(bipy)₃]²⁺. Cependant, il existe quelques différences dues à la présence du ligand **L**₂ dans le complexe. Le ligand **L**₂ est plus proche du ruthénium que les deux autres bipyridines : les liaisons Ru-N₅ et Ru-N₁ (2,021 et 2,027 Å respectivement) sont en effet inférieures aux quatre autres liaisons Ru-N. Ces liaisons Ru-N ont des valeurs proches de celles de [Ru(bipy)₃]²⁺ ($d_{\text{Ru-N}} = 2,056 \text{ Å}$)⁵. De plus, l'angle N₁RuN₅ est légèrement supérieur aux deux autres angles

formés entre le ruthénium et deux atomes d'azote d'une même bipyridine (79,46 ° comparé à 78,52 ° pour les deux autres angles).

Nous pouvons également remarquer que les deux liaisons acétylènes ne sont pas égales. Enfin, le ligand L_2 coordonné adopte une géométrie quasiment plane, avec un angle de torsion N_1CCN_5 de 4,6 °. Il y a donc une très forte conjugaison au sein de ce ligand dans le complexe.

2.3. Propriétés physiques

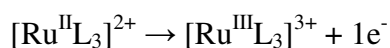
2.3.1. Comportement électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées par voltampérométrie cyclique dans l'acétonitrile. Les propriétés électrochimiques des différents complexes sont représentées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Complexes	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]	E_{pc} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]
3	1,36 (70)	-1,26 (irr), -1,52 (70), -1,76 (80)
3a	1,37 (irr)	-1,12 (74), -1,24 (78), -1,81 (irr)
3b	1,32 (70)	-1,17 (60), -1,32 (70), -1,65 (70)
4	1,39 (70)	-1,28 (irr), -1,52 (70), -1,76 (80)
4a	1,31 (irr)	-1,14 (60), -1,24 (60), -1,43 (60), -1,82 (60)
4b	1,32 (60)	-1,14 (60), -1,28 (60), -1,45 (60)
5	1,36 (70)	-1,39 (irr), -1,52 (70), -1,77 (70)
5a	1,44 (irr)	-0,97 (70), -1,36 (80), -1,53 (70), -1,77 (70)
5b	1,31 (70)	-1,03 (60), -1,47 (60), -1,64 (80)
[Ru(bipy)₃]²⁺ 6	1,30 (60)	-1,25 (60), -1,52 (60), -1,79 (60).

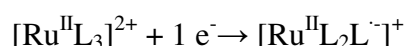
Tableau 2 : Potentiels redox déterminés dans $CH_3CN + nBu_4NPF_6$ (0,1 M) (référence interne ferrocène : $E(Fc/Fc^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

L'oxydation dans les complexes $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ est centrée sur le métal. L'équation correspondante est représentée ci-dessous :



Cette oxydation fait intervenir l'orbitale occupée la plus haute en énergie (HOMO) et conduit à la formation du complexe Ru(III) de configuration d^5 . Les potentiels d'oxydation mesurés pour le couple Ru(III)/Ru(II) se situent entre +1,31 et +1,37 V pour les complexes modèles et les complexes bromosubstitués. Cette oxydation est réversible, tout comme le $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Par contre, pour les complexes substitués par des pyrènes, c'est à dire les complexes **3a**, **4a** et **5a**, l'oxydation est irréversible et due à l'oxydation du ruthénium, mais également à celle du pyrène.

Les réductions quant à elles font intervenir les plus basses orbitales moléculaires non occupées (LUMO) des ligands :



Nous observons en réduction des processus réversibles pour les complexes **3a**, **4a** et **5a**. La première vague de réduction dans les complexes **3a**, **4a** et **5a** se trouvant à un potentiel moins cathodique par rapport à celui de la bipyridine, correspond à la réduction de la bipyridine substituée par les pyrènes. Cette vague est suivie par la réduction des autres pyridines substituées (**4a**), et non substituées (**5a**). Dans le cas du complexe **3a** nous n'avons pu élucider le troisième potentiel de réduction, probablement situé sur la bipyridine non substituée. La dernière vague observée entre -1,77 et -1,82 V correspond à la formation du radical anion du pyrène⁷.

Le complexe le plus facile à réduire est le complexe **5a** (-0,97 vs SCE), ce qui peut s'expliquer par la conjugaison étendue du ligand L_2 coordonné. D'après ce raisonnement le complexe **5a** devrait posséder les transitions électroniques se situant aux plus basses énergies, ce qui sera confirmé plus tard par les études photophysiques.

En ce qui concerne les complexes substitués par les groupes *p*-toluyléthynylènes et les atomes de brome, nous observons également les réductions successives des différentes bipyridines. Nous pouvons noter que la première vague de réduction sur la bipyridine bromée dans les complexes **3**, **4** et **5** est irréversible.

Nous pouvons également remarquer qu'en comparant par exemple les premiers potentiels de réduction pour les complexes **5a** (-0,97 V), **5b** (-1,03 V), **5** (-1,39 V), nous pouvons nous rendre compte de l'effet électrodonneur des atomes de brome et de l'effet électroattracteur du fragment éthynylpyrène. En effet, le complexe bromosubstitué est beaucoup plus difficile à réduire que le complexe greffé par le pyrène-acétylène ou le toluylacétylène. Le même phénomène est observé pour les complexes **3**, **3a**, **3b**, ainsi que pour les complexes **4**, **4a** et **4b**.

2.3.2. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les spectres d'absorption des complexes **3** et **3b** sont représentés Figure 4. Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés dans l'acétonitrile. Les bandes situées dans la partie UV sont attribuées aux transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les bipyridines et les bromobipyridines (bandes vers 290 nm). La partie visible contient les transitions MLCT vers 450 nm, mais également les transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur les toluyléthynylbipyridines vers 340 nm dans le complexe **3b**. Les transitions MLCT comprennent les transitions $d\pi(\text{Ru})\rightarrow\pi^*(\text{bpy})$, $d\pi(\text{Ru})\rightarrow\pi^*(\text{bpy-Br})$ pour le complexe **3**, et les transitions $d\pi(\text{Ru})\rightarrow\pi^*(\text{bpy})$, $d\pi(\text{Ru})\rightarrow\pi^*(\text{bpy}(\text{C}\equiv\text{C-toluy}))$ pour le complexe **3b**.

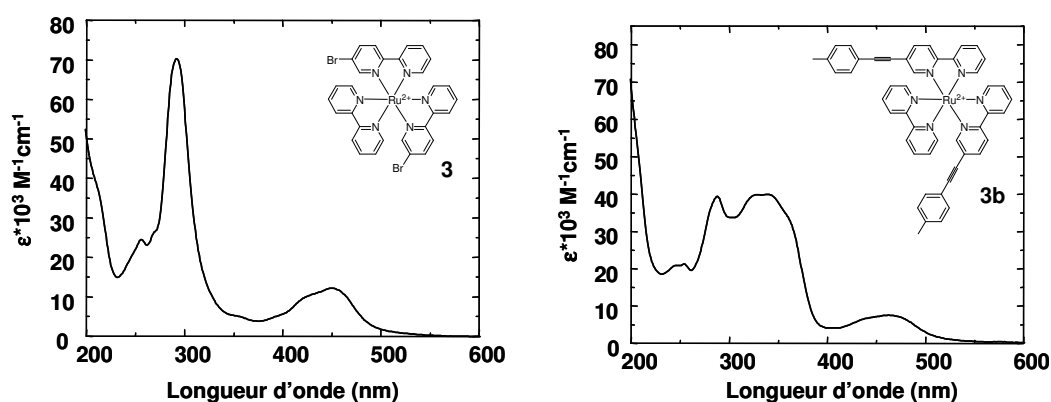


Figure 4 : Spectres d'absorption des complexes **3** et **3b**.

Les spectres d'absorption des complexes **4** et **4b** sont similaires en tout point à ceux des complexes **3** et **3b**. En ce qui concerne le complexe **5b**, nous pouvons observer que les transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand 5,5'-bis-(*p*-toluyléthynyl)-2,2'-bipyridine se situent dans la partie visible et recouvrent ainsi une partie des transitions MLCT (Figure 5).

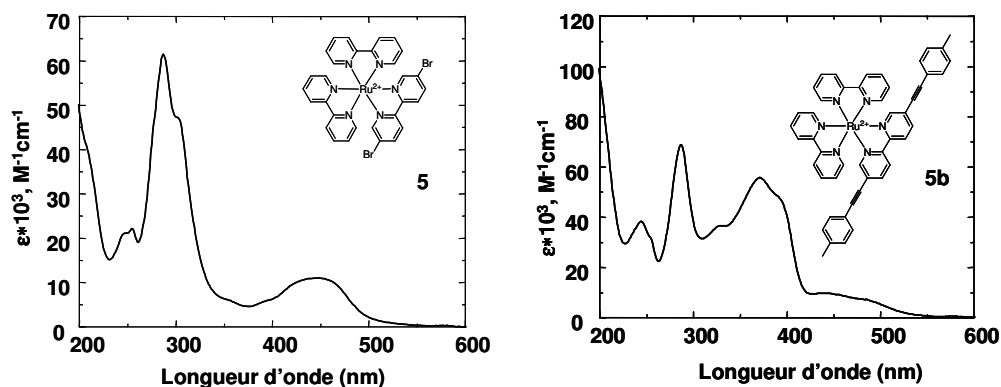


Figure 5: Spectres d'absorption des complexes **5** et **5b**.

Les spectres d'absorption des deux ligands **L**₁ et **L**₂ sont représentés Figure 6. Nous pouvons remarquer un déplacement bathochrome des bandes d'absorption de **L**₂ par rapport à celles de **L**₁. Ce phénomène est lié à une plus grande conjugaison de l'ensemble des fragments constituant le ligand **L**₂.

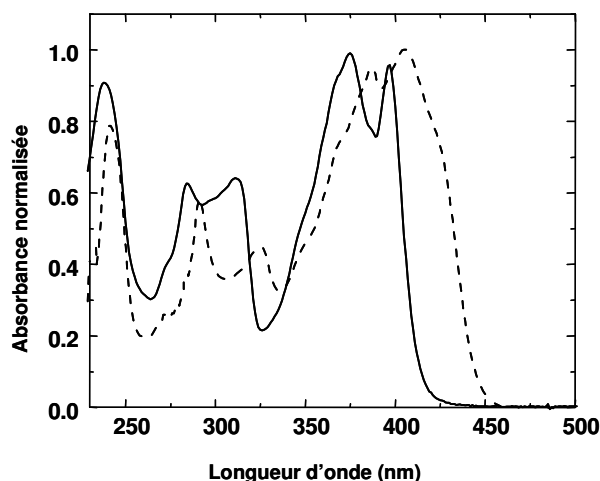


Figure 6 : Spectre d'absorption de **L**₁ (—) et de **L**₂ (----).

La Figure 7 représente l'absorption du complexe **3a**. Dans la partie UV du spectre d'absorption nous pouvons retrouver les transitions π - π^* centrées sur les ligands. La partie visible contient les transitions MLCT, c'est-à-dire les transitions $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$, puis les transitions $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{bpy}(\text{C}\equiv\text{C-pyrène}))$. Ces dernières sont recouvertes par les transitions π - π^* les plus basses en énergie du ligand **L**₁.

Le spectre d'absorption du complexe **4a** est similaire à celui du complexe **3a**, il ne sera pas représenté ici.

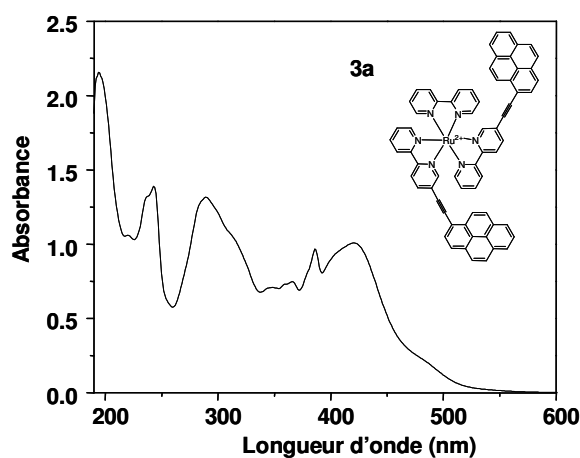


Figure 7 : Spectre d'absorption du complexe **3a** dans l'acétonitrile.

La Figure 8 représente le spectre d'absorption du complexe **5a**. Les transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur L_2 sont déplacées vers le rouge comparées à celles dans le ligand libre. Pour comprendre ce déplacement, nous avons comparé l'absorption du ligand L_2 avec celle de L_2 mis en présence d'acétate de Zn(II). Lorsque L_2 se coordine au Zn(II), un déplacement bathochrome des transitions $\pi-\pi^*$ est observé. Ceci peut s'expliquer par le fait que la coordination au métal entraîne une planarisation du ligand, augmentant ainsi la conjugaison le long de son axe. Les transitions $\pi-\pi^*$ les plus basses en énergie se situent ainsi autour de 450 nm. Elles peuvent être observées dans le complexe **5a**, recouvrant ainsi complètement les transitions MLCT.

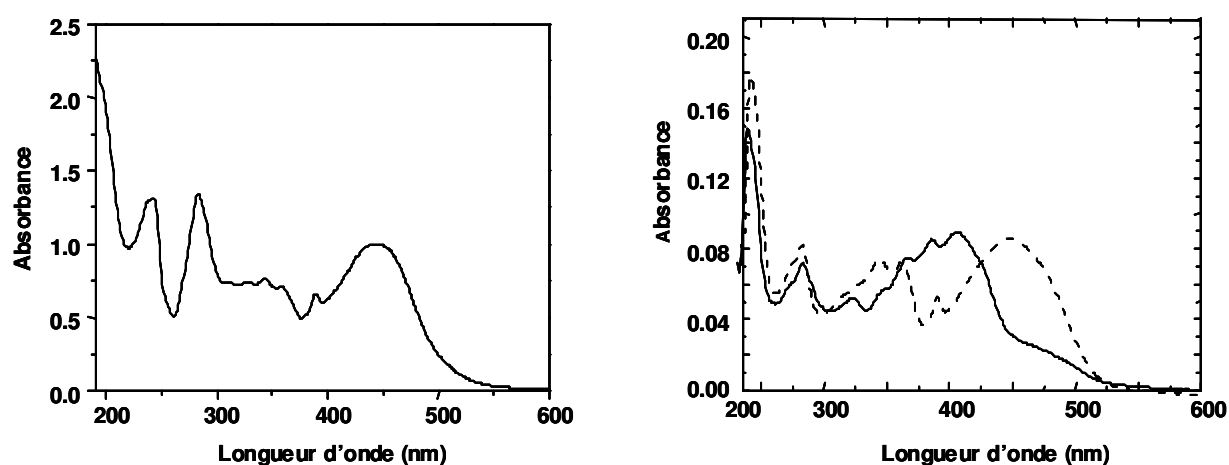


Figure 8 : À gauche, spectre d'absorption du complexe **5a** dans l'acétonitrile. À droite, spectre d'absorption du ligand L_2 (—), et de L_2 en présence d'acétate de zinc (-----) dans le chloroforme.

Nous pouvons supposer que nous avons le même comportement dans le complexe **5b**, même si nous n'avons pas synthétisé le ligand seul pour confirmer cette hypothèse.

2.3.3. Comportement photophysique

Ce travail sur le comportement photophysique des complexes précédents a été réalisé en collaboration avec le Dr. Denis Kozlov et le Professeur P. Castellano (Département de Chimie, Bowling State University, Ohio, Etats-Unis). Les principaux résultats que nous avons obtenus avec ces complexes sont détaillés ci-après. Toutes les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile.

Complexes (3-5) et (3b-5b)

Les six complexes modèles, c'est-à-dire les bromosubstitués (**3-5**), et ceux substitués par le *p*-éthynyltoluène (**3b-5b**) présentent les caractéristiques de complexes Ru(II)-diimines pour lesquels l'état excité le plus bas en énergie est un état triplet centré sur le métal (³MLCT) : leur émission est caractérisée par une bande large se situant entre 580 et 700 nm environ, les durées de vie de l'état excité se situent entre la centaine de nanoseconde et la microseconde (0,9 μ s pour [Ru(bipy)₃]²⁺ dans l'acétonitrile dégazé⁸), et les constantes de désactivation radiative (k_r) et non radiative (k_{nr}) sont environ égales à 10^5 et 10^6 s⁻¹ respectivement (Tableau 3).

Complexe	λ_{abs}^a (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ_{em}		Φ_{em}^c	λ_{em}^d		τ_{em}^b (μ s)	ΔE_s^e (cm ⁻¹)	k_r ($\times 10^4$ s ⁻¹)	k_{nr} ($\times 10^6$ s ⁻¹)
			300 K	τ_{em}^b (μ s)		77 K	77 K				
3	450	12100	616	0,84	0,063	582	5,66	948	7,5	1,27	
4	450	11900	611	0,50	0,044	580	5,75	875	6,09	0,73	
5	448	11040	636	1,26	0,088	595	11,6	1084	6,98	0,87	
3b	460	7530	640	1,51	0,092	608	3,66	823	6,09	0,73	
4b	468	9800	634	1,38	0,122	606	3,68	729	8,84	0,83	
5b	440	9800	675	0,72	0,037	639	2,29	835	5,14	1,44	

Tableau 3 : Données photophysiques pour les complexes **3-5**, **3b-5b**. a) Solvant : acétonitrile dégazé à l'argon. b) Durée de vie de photoluminescence en temps résolu (TRPL). $\lambda_{ex} = 450$ nm. c) Les rendements quantiques de luminescence ont été calculés en utilisant Ru(bipy)₃²⁺ ($\Phi = 0,062$) dans l'acétonitrile comme référence. d) Les spectres d'émission ont été enregistrés à 77 K dans un mélange 4 : 1 EtOH/MeOH. $\lambda_{ex} = 450$ nm. e) Différence entre les maxima d'émission à 33 K et 77 K.

La figure 9 représente les spectres d'émission des complexes **4** et **4b**.

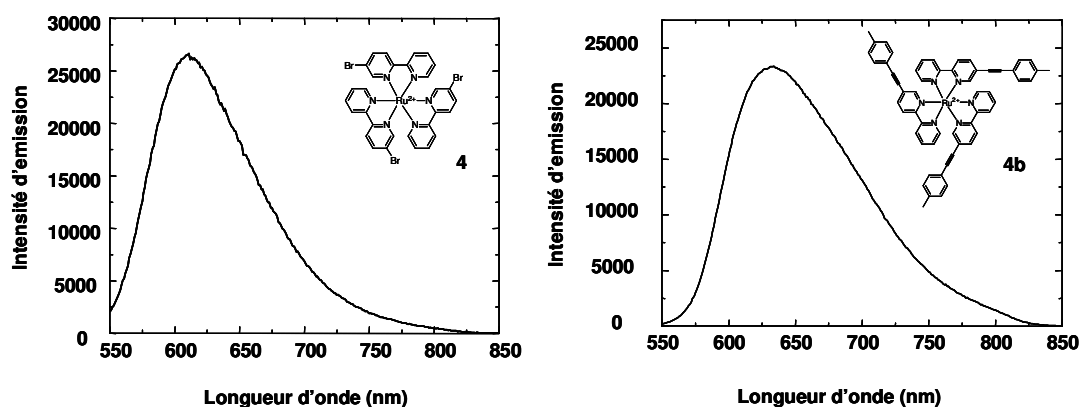


Figure 9 : Spectres d'émission des complexes **4** et **4b** enregistrés dans l'acétonitrile dégazé.

Les spectres d'absorption transitoire des complexes ont également été mesurés. La spectroscopie d'absorption transitoire ou différentielle consiste en une irradiation de l'échantillon par une pulsation laser, en combinaison avec une lampe orientée à 90° . Le dispositif permet ainsi de suivre la désactivation des espèces excitées, notamment des états triplets de nos complexes. Un balayage de la longueur d'onde incidente donne, en plus du spectre d'absorption de l'état fondamental, le spectre d'absorption triplet-triplet puisque les états triplets sont peuplés par la pulsation laser (Figures 10a, 10b). Le spectromètre fournit la différence entre ces deux absorptions (Figure 10c), d'où le nom de spectre d'absorption différentielle.

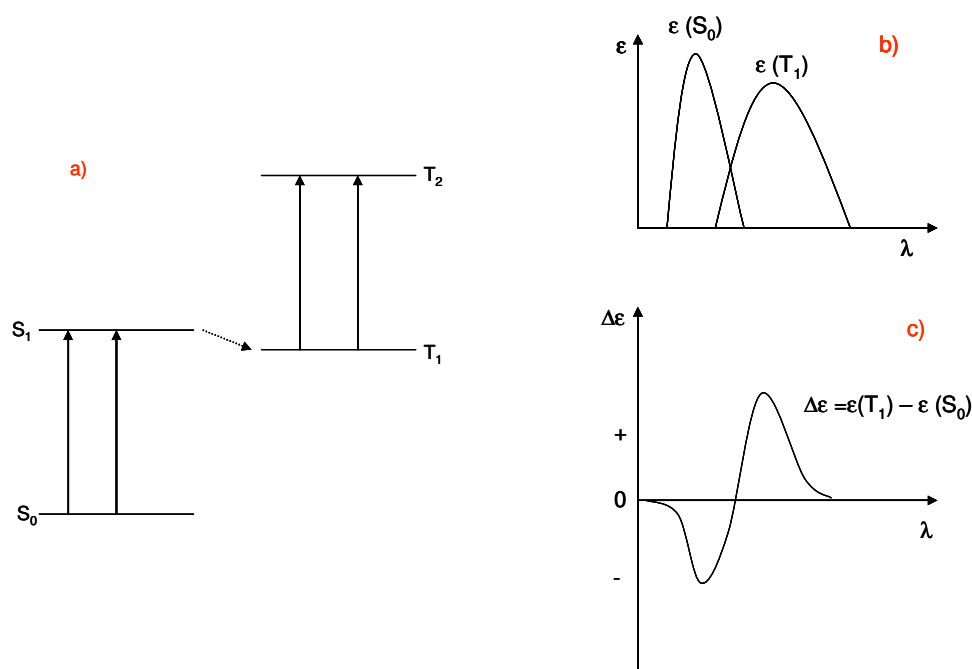


Figure 10 : a) Diagramme de niveaux énergétiques. b) Spectre d'absorption hypothétique. c) Spectre d'absorption différentielle.

Les spectres des composés **3b** et **5b** sont représentés Figure 11. Les complexes ont été excités à 532 nm, ce qui entraîne un peuplement exclusif de la MLCT.

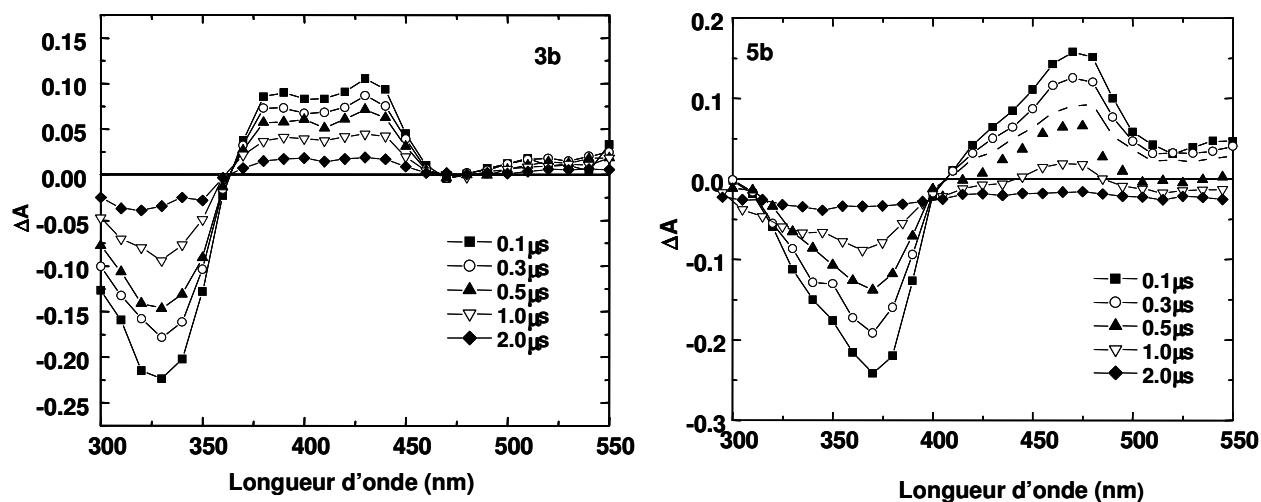


Figure 11: Spectres d'absorption différentielle résolus dans le temps pour les complexes **3b** (à gauche) et **5b** (à droite).

Les spectres d'absorption obtenus pour le complexe **5b** montrent un dépeuplement de l'état fondamental (absorption négative) entre 350 nm et 400 nm, qui correspond aux transitions π - π^* du ligand 5,5'-éthynyltoluène-2,2'-bipyridine. Nous observons également une bande large avec un maximum vers 480 nm, qui s'étend après 550 nm. Cette bande large correspond à l'absorption du radical anion centré sur la bipyridine disubstituée⁹.

En ce qui concerne le complexe **3b** (le complexe **4b** possède le même comportement), le spectre d'absorption différentielle est sensiblement différent de celui de **5b**, outre le décalage vers des énergies plus élevées. Ce déplacement reflète une diminution de la conjugaison au niveau de l'absorption à l'état fondamental, mais également au niveau du signal du radical anion, comparé au complexe **5b**. Le spectre présente deux maxima d'absorption centrés autour de 380 et 430 nm. La présence de ces deux maxima est liée à l'existence de deux transitions possibles sous irradiation, celle liée à la bipyridine non substituée, et celle liée à la bipyridine substituée. La différence d'énergie étant faible, les deux transitions sont possibles. En ce qui concerne le complexe **5b**, la transition la moins énergétique est favorisée, c'est-à-dire celle liée à la bipyridine substituée.

Complexes (3a-5a)

Les complexes C≡C-pyrènes possèdent quant à eux un comportement photophysique totalement différent des complexes modèles. Une étude détaillée de ces composés nous a permis de comprendre l'origine de cette différence. Les bandes d'émission des complexes **3a**, **4a** et **5a** sont structurées, avec des maxima à 671 nm (**3a**), 672 nm (**4a**), et 690 nm (**5a**). Dans les trois cas, les spectres d'excitation peuvent être superposés aux spectres d'absorption, indiquant que les conversions internes et les croisements intersystèmes dans ces complexes aboutissent à un état émetteur unique.

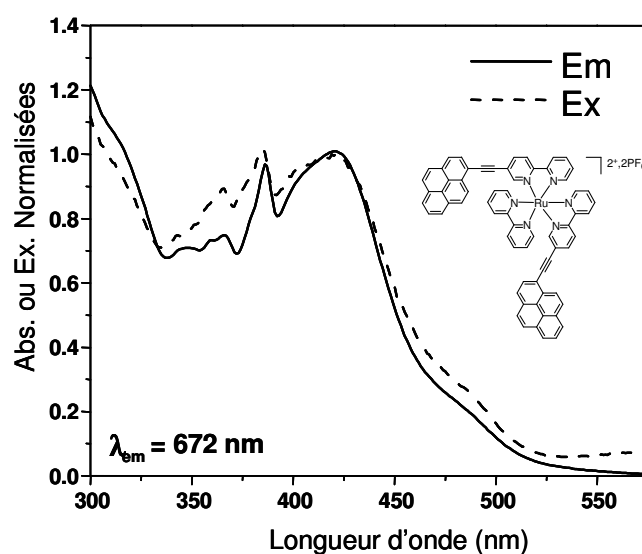


Figure 12 : Superposition des spectres d'absorption et d'excitation pour le complexe **3a**.

L'émission de ces complexes est très fortement désactivée par l'oxygène. De plus, elle décroît de manière monoexponentielle, confirmant la présence d'un seul état émetteur dans la molécule. Les données photophysiques de ces trois complexes sont données dans le Tableau 4.

Les rendements quantiques d'émission mesurés en prenant comme référence le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sont respectivement de 0,011 (**3a**), 0,009 (**4a**) et 0,013 (**5a**). Les durées de vie de l'état excité de ces complexes mesurées dans l'acétonitrile dégazé sont de 53,1 (**3a**), 54,3 (**4a**) et de 4,86 μs (**5a**).

Complexe	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		$\Phi_{\text{em}}^{\text{c)}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{d)}$		$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$ 77 K (μs)	$\Delta E_{\text{s}}^{\text{e)}$ (cm^{-1})	k_{r} ($\times 10^4 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^6 \text{s}^{-1}$)
			300 K (nm)	$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$ (μs)		77 K (nm)	77 K (μs)				
3a	420	54100	671	53,1	0,011	670	110	22	0,02	0,02	
4a	420	70400	672	54,3	0,0086	671	110	22	0,02	0,02	
5a	443	57700	690	4,86	0,0130	682	5,1 ; 10	170	0,26	0,21	

Tableau 4 : Données photophysiques pour les complexes **3a**, **4a** et **5a**. a) Solvant : acétonitrile dégazé à l'argon. b) Durée de vie de photoluminescence en temps résolu (TRPL). $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm. c) Les rendements quantiques de luminescence ont été calculés en utilisant $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ ($\Phi = 0,062$) dans l'acétonitrile comme référence. d) Les spectres d'émission ont été enregistrés à 77 K dans un mélange 4 : 1 EtOH/MeOH. $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm. e) Différence entre les maxima d'émission à 33 K et 77 K.

Les constantes de vitesse radiatives et non radiatives se calculent de la manière suivante, en admettant que le rendement permettant d'obtenir l'état excité émetteur est quantitatif :

$$k_{\text{r}} = \Phi_{\text{em}}/\tau_{\text{em}} \quad k_{\text{nr}} = (1 - \Phi_{\text{em}})/\tau_{\text{em}}$$

Elles représentent, à partir de l'état excité le plus bas en énergie, l'efficacité à revenir à l'état fondamental de manière radiative (k_{r}) ou non (k_{nr}). Ces constantes sont inférieures à celles observées typiquement pour les complexes présentant une transition de type MLCT.

Les émissions de ces complexes ont également été mesurées à basse température. Les spectres d'émission de **5a**, à température ambiante et à 77 K sont représentés sur la Figure 13.

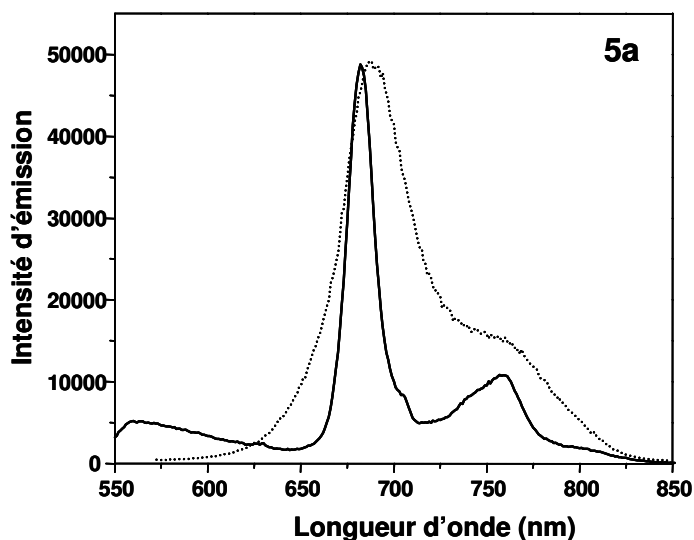


Figure 13 : Spectres d'émissions de **5a** à 77 K (—) et à température ambiante (····).

Les spectres à basse température des trois complexes sont plus fins que ceux enregistrés à température ambiante, mais les maxima sont très proches, avec une différence de 22 cm^{-1} pour **3a** et **4a**, et de 170 cm^{-1} pour **5a**. Ces déplacements faibles indiquent que les états émetteurs dans ces complexes sont non polaires, ils ne sont donc pas de nature MLCT comme les complexes "classiques" (les déplacements thermiques de Stokes dans les complexes modèles possèdent des valeurs se situant entre 729 et 1084 cm^{-1}).

D'après l'ensemble des informations précédentes, l'émission dans les complexes **3a**, **4a** et **5a** semble présenter les caractéristiques d'une émission provenant d'un état excité ^3IL et non d'un état $^3\text{MCLT}$. L'étude de l'absorption transitoire de ces complexes nous a aidée à confirmer le comportement photophysique de nos complexes.

La Figure 14 représente l'absorption différentielle du complexe **3a** et du ligand **L1**, après un délai de $4\text{ }\mu\text{s}$.

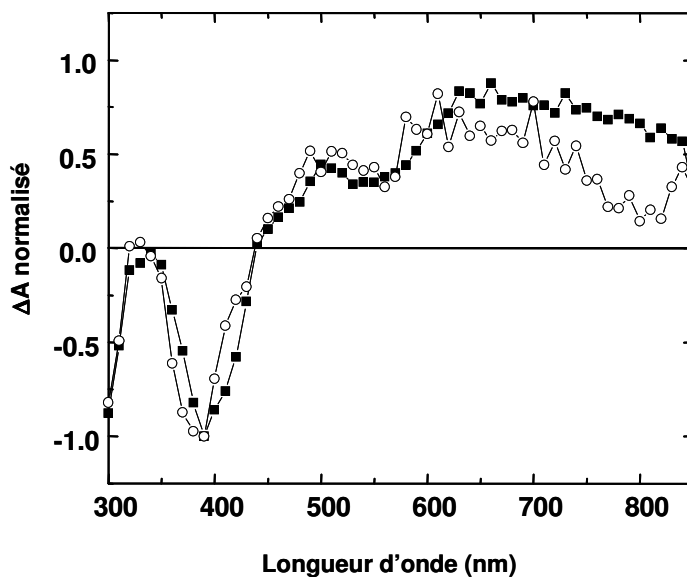


Figure 14 : Spectre d'absorption différentielle du complexe **3a** (■) et de **L₁** (○).

Pour pouvoir mesurer l'absorption transitoire du ligand **L₁**, un sensibilisateur de triplet a été utilisé, le thioxanthone ($\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$). Le délai est alors rallongé ($8 \mu\text{s}$) pour éliminer l'absorption transitoire du thioxanthone¹⁰. La longueur d'onde d'excitation choisie pour **3a** est égale à 532 nm , pour s'assurer que l'excitation s'effectue exclusivement dans la MLCT. Nous pouvons constater que les deux spectres se superposent. Ceci indique que les états excités les plus bas en énergie sont similaires dans **L₁** et dans **3a**. De plus, des mesures supplémentaires sur **L₁** en présence de thioxanthone indiquent que l'état triplet du ligand se forme facilement à partir de l'état excité. Il possède une durée de vie de $45 \mu\text{s}$ dans l'acétonitrile, et est extrêmement sensible à l'oxygène. Nous pouvons donc attribuer les bandes d'absorption transitoire à l'état triplet ³IL localisé sur le ligand **L₁**. Le complexe **4a** possédant une courbe très similaire à **3a**, son absorption transitoire ne sera pas analysée en détails.

Nous pouvons donc affirmer maintenant que dans les complexes **3a** et **4a**, l'état excité le plus bas en énergie est un état triplet ³IL localisé sur le ligand **L₁**. Ceci a pour conséquence un rallongement de la durée de vie de ces complexes ($53,1 \mu\text{s}$ pour **3a** et $54,3 \mu\text{s}$ pour **4a**).

Nous pouvons remarquer que les propriétés photophysiques de ces deux complexes sont très similaires. Le nombre d'unités pyrènes acétylènes greffées sur le complexe n'a donc pas d'influence marquante sur les propriétés de nos systèmes. Cette observation met en évidence une absence d'équilibre entre les états excités ³MLCT et ³IL, car dans le cas contraire le nombre de pyrènes greffés influencerait la durée de vie de ces complexes.

En ce qui concerne le complexe **5a** la situation est un peu différente. Le spectre d'absorption différentielle du complexe **5a** a été mesuré dans de l'acétonitrile dégazé, en utilisant un délai de 1 μ s (Figure 15). En ce qui concerne le ligand **L₂**, la thioxanthone a également été utilisée comme sensibilisateur. Le spectre a été mesuré après un délai de 8 μ s, dans le THF pour des raisons de solubilité ($\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm).

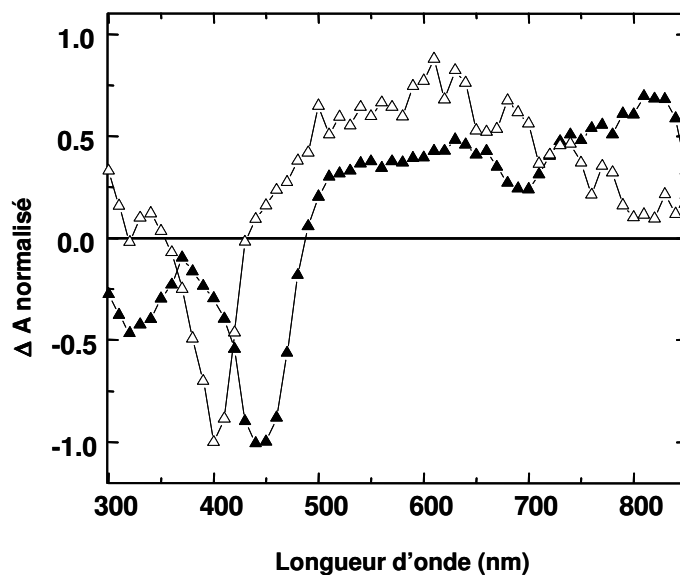


Figure 15: Spectre d'absorption différentielle du complexe **5a** (▲) et de **L₂** (Δ).

Le spectre de **5a** est décalé vers les plus basses énergies par rapport à celui de **L₂**. La durée de vie du ligand **L₂** dans le THF dégazé est environ de 40-50 μ s, mais n'a pas pu être mesurée plus précisément, à cause de la forte insolubilité de ce dernier. Même si le spectre de **5a** est distinct de celui du complexe **5b**, il est également différent de celui de **L₂**. Une explication possible serait, tout comme pour les spectres d'absorption, la différence du degré de conjugaison entre **L₂** coordonné et **L₂** libre. La coordination de **L₂** entraînerait ainsi un déplacement des longueurs d'ondes d'absorption et d'émission vers des énergies plus faibles. En particulier, la différence d'énergie concernant le dépeuplement de l'état fondamental π - π^* est très net, confirmant les résultats obtenus pour l'absorption de **L₂** coordonné au Zn(II). Malheureusement nous n'avons pas pu mesurer le spectre d'absorption transitoire de **L₂** coordonné au Zinc dans le chloroforme, à cause de l'instabilité du complexe de Zn(II) pendant la durée de la mesure. Cependant les ressemblances avec les deux autres complexes **3a** et **4a**

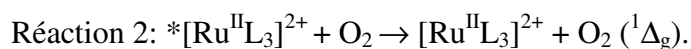
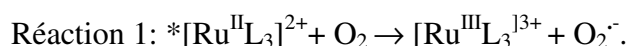
nous permettent d'affirmer que la phosphorescence du complexe **5a** est vraisemblablement due au triplet ^3IL centré sur le ligand L_2 .

Nous n'avons donc pas pu totalement expliquer le comportement du complexe **5a**, notamment nous n'avons pas pu montrer l'existence d'interactions entre les états triplets $^3\text{MLCT}$ et ^3IL dans ce complexe. Toutefois, le comportement de **5a** ressemble à celui des complexes **3a** et **4a** tant au niveau structural qu'énergétique. Il n'est donc pas évident qu'une interaction quelconque existe entre les deux états triplets dans ce complexe également. Une des conséquences du déplacement de l'état émetteur vers les plus basses énergies est une baisse de la durée de vie de **5a** d'un facteur 10 environ, comparé à celle de **3a** (53,1 μs) ou de **4a** (54,3 μs).

Nous pouvons enfin remarquer l'influence du nombre de pyrènes sur la nature de l'état émetteur. Dans le complexe **1** contenant une unité éthynylpyrène, l'émission provient de l'état $^3\text{MLCT}$. Dans le complexe **3a**, comme pour les complexes **4a** et **5a**, l'émission provient de l'état ^3IL .

2.4. Formation d'oxygène singulet

L'état excité $^3\text{MLCT}$ des complexes Ru(II) polypyridines est fortement désactivé par l'oxygène selon deux mécanismes : un transfert de charge (réaction 1) formant $\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}_3^{3+}$ et O_2^- , ou un transfert d'énergie (réaction 2) formant $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{L}_3]^{2+}$ et $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$, (oxygène singulet).



Dans le cas des complexes Ru(II) polypyridines, le mécanisme de transfert d'énergie prédomine fortement sur le transfert de charge¹¹. Le rendement quantique de formation d'oxygène singulet Φ_Δ peut ainsi être calculé :

$$\Phi_\Delta = \Phi_T f_\Delta P_{\text{O}_2}$$

Φ_T est le rendement quantique de formation de l'état triplet, P_{O_2} représente la fraction d'états triplets quenchés par l'oxygène, et f_Δ correspond à la fraction d'états triplets quenchés par l'oxygène qui forment de l'oxygène singulet.

Les rendements des complexes **3a**, **4a** et **5a** ont pu être déterminés, en collaboration avec le Professeur R. Méchin, par la méthode stationnaire de consommation d'oxygène¹². Brièvement, cette méthode consiste à placer dans un photoréacteur fermé 50 mL du complexe à étudier, un accepteur (ici l'alcool furfurylique car ce dernier n'interagit pas avec l'état excité des complexes) et 150 mL d'O₂ gazeux. Une pompe à gaz entraîne un fort courant de O₂ au sein de la solution, permettant un remplacement simultané de chaque quantité de O₂ dissous qui a été consommée au cours de la réaction. La consommation d'oxygène est mesurée sous une irradiation stationnaire, en utilisant une microburette à gaz. Dans ces conditions, le taux de consommation d'oxygène est directement proportionnel au taux d'oxygène singulet O₂ (¹Δ_g) produit durant la réaction (Φ_{Δ} = nombre de moles de O₂ consommées/nombre d'einsteins absorbés, un einstein étant une mole de photons). L'alcool furfurylique est mis en excès, pour intercepter quantitativement tout l'oxygène singulet formé au cours de la réaction.

Les courbes de consommation d'oxygène en fonction du temps des complexes **3a**, **4a** et **5a** sont représentées Figure 16.

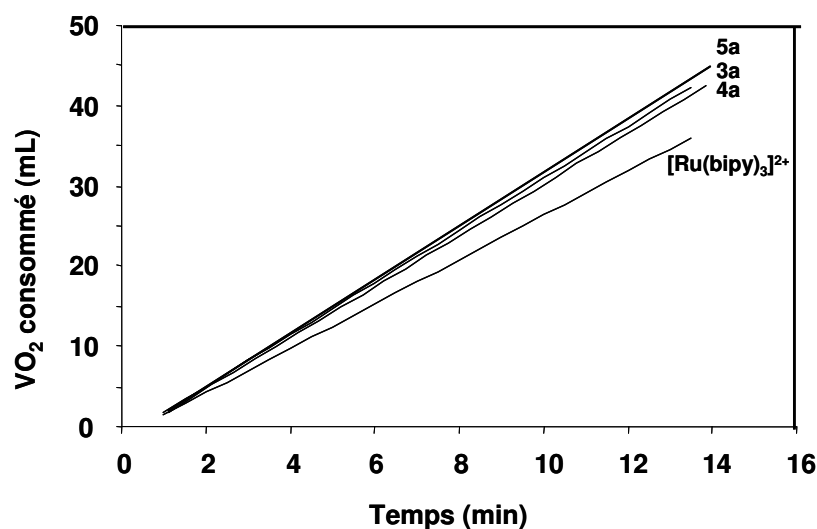


Figure 16 : Volume d'oxygène consommé en fonction du temps pour les complexes **3a**, **4a** et **5a**, en présence d'alcool furfurylique ($c = 0,12$ M).

Après une période initiale de 1 minute environ correspondant à la mise en équilibre, nous pouvons remarquer que la consommation d'O₂ augmente linéairement avec le temps. Le temps d'irradiation ne dépasse pas 15 minutes, pour éviter une décomposition des complexes.

Après 15 minutes, un spectre UV de la solution est enregistré pour vérifier qu'aucune dégradation de nos composés n'a eu lieu.

Par comparaison avec $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$, nous avons calculé les rendements quantiques de formation d'oxygène pour nos trois complexes : $\Phi_{\Delta} = 95\%$ (**4a**), 96% (**3a**), et 99% (**5a**). Les valeurs de ces rendements sont très proches de l'unité. Les différents états excités ^3IL réagissent donc avec l'oxygène et sensibilisent la formation d'oxygène singulet avec une très grande efficacité.

Nous pourrions ainsi envisager une utilisation de nos complexes comme photosensibilisateurs pour la formation d'oxygène singulet. Les applications de $\text{O}_2 (^1\Delta_g)$ sont nombreuses, notamment dans les domaines de la médecine et la biologie (thérapies contre le cancer, stérilisation du sang, formation d'insecticides, herbicides, etc...) ¹³.

3. Extension aux complexes Ru(II) terpyridine-pyrènes et Ru(II) phénanthroline-pyrènes

Après avoir étudié les complexes Ru(II)-bipyridines-pyrènes précédents, nous avons voulu étendre l'étude aux dérivés Ru(II)-terpyridines et phénanthrolines dans le but de vérifier si le greffage d'unités éthynylpyrènes avait également un effet sur la durée de vie de ces derniers, et si nous avions dans ces cas-là un comportement photophysique original.

3.1. Les complexes Ru(II) terpyridine-pyrènes

Un premier complexe ruthenium-terpyridine-pyrène avait été synthétisé par Abderrahim Khatyr durant ses travaux de thèse. Dans ce complexe, une des terpyridines est substituée en sa position 4' par une unité 1-éthynylpyrène (Figure 17) ¹⁴.

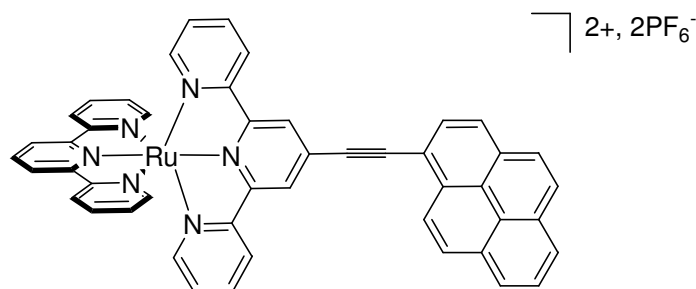


Figure 17 : Complexe Ru-terpy-pyrène.

La durée de vie de ce complexe est très longue (570 ns). Ceci peut être expliqué par une stabilisation de l'état émetteur $^3\text{MLCT}$, due à une forte délocalisation sur le ligand terpy-pyrène.

Dans le prolongement de ce travail, mais également dans le but de rester homogène avec les complexes Ru-bpy-pyrènes précédents, nous nous sommes intéressés aux dérivés $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) dans lesquels la terpyridine est substituée en positions 5 et 5'' par des unités 1-éthynylpyrène.

3.1.1. Synthèse des complexes

Nous avons préparé, d'une manière analogue aux bipyridines, deux complexes dérivés du $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (Schémas 5 et 6). Dans le premier complexe (**7a**), une des deux terpyridines est substituée par deux unités 1-éthynylpyrène. Dans le deuxième complexe (**8a**), les deux terpyridines sont substituées. Parallèlement, deux complexes modèles dans lesquels l'éthynylpyrène est remplacé par le *p*-éthynyltoluène ont également été synthétisés..

Dans une première étape, le complexe précurseur **6** a été obtenu en faisant réagir un équivalent de 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine¹⁵ avec du $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol à reflux. La formation du complexe **7** est ensuite effectuée en deux étapes (Schéma 5)¹⁶: tout d'abord le composé **6** a été mis en présence d' AgBF_4 dans l'acétone à reflux pendant 3 heures. L'intermédiaire réactionnel a ensuite été séparé du précipité d' AgCl par filtration sous Argon, puis du DMF a été rajouté, ainsi que 1,5 équivalents de 2,2':6',2''-terpyridine. Le DMF joue à la fois le rôle de solvant et de réducteur. Après chauffage à reflux pendant 3 heures, une solution aqueuse saturée en KPF_6 a été ajoutée, le solvant organique a été lentement évaporé, et le précipité formé a été récupéré par filtration. Après purification par

chromatographie sur colonne d'alumine, puis recristallisation dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, le complexe **7** a été isolé avec un rendement de 53%.

Un couplage croisé de type Sonogashira avec le 1-éthynylpyrène ou le 4-éthynyltoluène dans les mêmes conditions que celles décrites avec les bipyridines nous a permis d'obtenir les composés **7a** et **7b** avec des rendements acceptables.

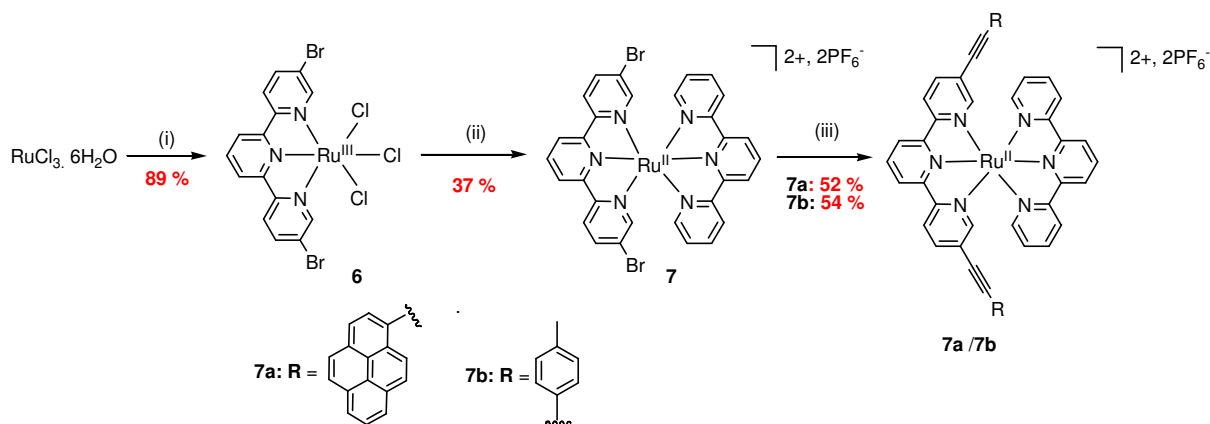


Schéma 5 : (i) : 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine, EtOH, reflux, 3h. (ii) : a) AgBF_4 , acétone, reflux, 2h; b) terpy (1 équiv), DMF, reflux, 3h. c) KPF_6 (iii) : a) $\text{R}\equiv\text{H}$ (2,5 équiv), $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ 6% mol, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6$ 1:1, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, 60 °C 16 h; b) KPF_6 .

Les complexes **8a** et **8b** ont été synthétisés dans les mêmes conditions à partir des complexes précurseurs **6** et **8** (Schéma 6).

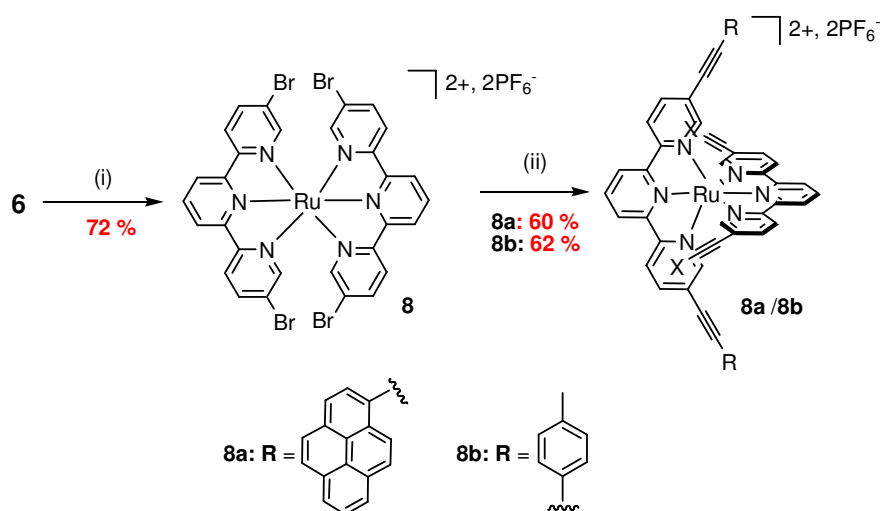


Schéma 6 : (i) : a) AgBF_4 , acétone, reflux, 2h; b) 5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine (1 équiv), DMF, reflux, 3h. (ii) : $\text{R}\equiv\text{H}$, $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ 6% mol, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/1, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, 60 °C 16 h.

Des monocristaux de **8a** ont pu être obtenus et sa structure cristallographique a été déterminée (Figure 18).

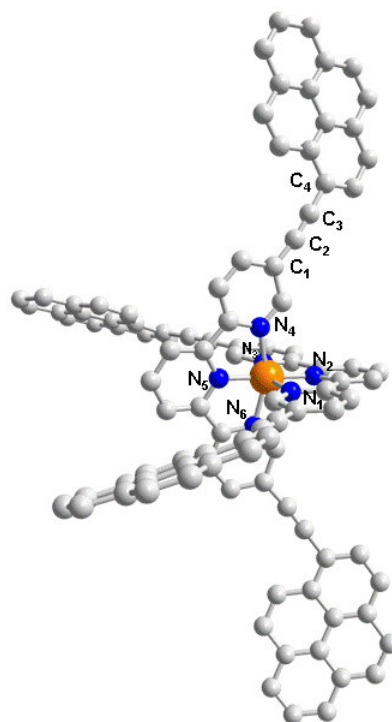


Figure 18 : Structure cristallographique du complexe **8a** obtenue par analyse de la diffraction aux rayons X.

Nous pouvons observer que le ruthénium adopte une géométrie octaédrique distordue proche de celle de $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$. Les longueurs de liaisons métal-ligand ainsi quelques angles sont rassemblés dans le Tableau 5.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)	
Ru-N ₁ : 2,098 (28)	N ₆ RuN ₄ : 157,37 (43)	N ₄ RuN ₂ : 100,88 (38)	
Ru-N ₂ : 1,980 (43)	N ₁ RuN ₃ : 157,75 (40)	N ₆ RuN ₃ : 91,91 (45)	
Ru-N ₃ : 2,091 (26)	N ₂ RuN ₅ : 179,00 (33)		
Ru-N ₄ : 2,096 (20)	N ₄ RuN ₅ : 78,83 (41)		
Ru-N ₅ : 1,973 (35)	N ₅ RuN ₆ : 78,54 (41)		
Ru-N ₆ : 2,080 (28)	N ₁ RuN ₂ : 79,49 (41)		
C ₂ ≡C ₃ : 1,215 (21)	N ₂ RuN ₃ : 78,26 (41)		

Tableau 5 : Principales valeurs d'angles et de liaisons.

Les distances Ru-N₂ (1,973 Å) et Ru-N₆ (1,980 Å) sont similaires aux distances Ru-N des pyridines centrales dans le complexe [Ru(terpy)₂]²⁺ (distances égales à 1,974 et 1,981 Å respectivement)¹⁷. Les distances Ru-N des pyridines extérieures, se situant entre 2,080 et 2,098 Å, sont par contre supérieures à celles de [Ru(terpy)₂]²⁺ (d_{Ru-N} = 2,065-2,076 Å). Les angles N₆RuN₄ et N₁RuN₄ (157,37° et 157,75°) sont comparables à ceux de [Ru(terpy)₂]²⁺ (158,4° et 159,1°). Nous pouvons également remarquer que les pyrènes ne se situent pas exactement dans les plans des bipyridines : les angles de torsion entre le plan du pyrène et le plan de la bipyridine se situent entre ~4,9° et ~5,6°.

3.1.2. Propriétés physiques

3.1.2.1. Comportement électrochimique

Les propriétés électrochimiques des différents complexes sont représentées dans le Tableau 6.

En ce qui concerne les complexes modèles et les complexes bromosubstitués, nous pouvons observer une oxydation réversible proche de l'oxydation de [Ru(terpy)₂]²⁺. Cette oxydation est centrée sur le métal. Par contre pour les complexes substitués par des pyrènes, c'est à dire les complexes **7a** et **8a**, l'oxydation est irréversible tout comme leurs analogues bipyridines. Nous pouvons également constater que ces complexes sont plus difficiles à oxyder que leurs analogues bromés et toluyles : ceci est dû à l'effet attracteur des substituants éthynylpyrènes.

En balayage cathodique, les complexes présentent des vagues réversibles. Dans le cas des complexes **7** et **8**, il existe deux vagues correspondant à la réduction des deux terpyridines. La première vague de réduction dans les complexes **7a** et **7b** correspond à la réduction de la terpyridine disubstituée, et la deuxième à la réduction de la terpyridine. La troisième vague de réduction dans le complexe **7a** correspond à la formation du radical anion du pyrène. De la même manière, pour les complexes **8a** et **8b**, les deux premières vagues correspondent à la réduction des terpyridines substituées, et la troisième vague pour le composé **8a** correspond à la formation du radical anion du pyrène.

Complexe	E_{ap} ou $E_{1/2}$ (V) ^{a)} [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}
7	1,36 (70)	-1,43 (70), -1,57 (67)
7a	1,37 (irr)	-1,06 (70), -1,45 (80), -1,65 (70)
7b	1,31 (60)	-1,13 (60), -1,47 (60)
8	1,43 (70)	-1,37 (70), -1,54 (70)
8a	1,69 (irr)	-1,01 (60), -1,20 (60), -1,48 (70)
8b	1,32 (60)	-1,17 (60), -1,33 (70)
[Ru(terpy)₂]²⁺	1,30 (60)	-1,24 (60), -1,51 (60)

Tableau 6 : a) Potentiels redox déterminés dans CH₃CN + *n*Bu₄NPF₆ (0,1 M) (référence interne ferrocène : E (Fc/Fc⁺) = +0,38 V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

Nous pouvons remarquer que les premiers potentiels de réduction de **7a** et **8a** sont proches, puisqu'ils concernent la réduction du même ligand. Par contre la deuxième réduction de **8a** se situe à -1,20 V (réduction de la deuxième terpyridine substituée) alors que celle de **7a** se situe à -1,45 V (réduction de la terpyridine non substituée).

Enfin, tout comme dans les complexes bipyridines décrits plus haut, nous pouvons constater, en comparant les premiers potentiels de réduction pour les complexes **7a** (-1,06 V), **7b** (-1,13 V) et **7** (-1,43 V), l'effet électrodonneur du brome, l'effet électroattracteur du fragment éthynylpyrène. Le même phénomène peut être observé pour les complexes **8**, **8a** et **8b**.

3.1.2.2. Comportement photophysique

Les propriétés photophysiques des complexes **7a**, **7b**, **8a** **8b** sont représentées Tableau 7. Elles ne seront pas discutées en détail, car le même phénomène que pour les dérivés bipyridines décrits précédemment est observé. De plus, les propriétés des complexes bromosubstituées, étant très similaires au [Ru(terpy)₂]²⁺, ne seront pas discutées ici.

Complexe	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$ (ns)	$\Phi_{\text{em}}^{\text{c)}, 10^4$	$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$		$\Delta E_{\text{s}}^{\text{e)}$ (cm^{-1})
			300 K (nm)	77 K (nm)			77 K (μs)	77 K (μs)	
7	476	11400	617	-	0,9	602	10	400	
7a	428	38300	674	84	1,2	672	50	44	
7b	480	9800	650	-	0,7	625	9,1	615	
8	475	11200	612	-	0,9	602	10	610	
8a	428	105700	675	130	1,0	673	60 ; 5,9	44	
8b	480	11600	630	-	1,1	616	10 ; 10,4	360	
[Ru(terpy)₂]²⁺¹⁸	476	18000	~640	0,25	<0,3	598	11	-	

Tableau 7 : Données photophysiques de **7**, **7a**, **7b**, **8**, **8a**, et **8b**. a) Solvant : acétonitrile dégazé à l'argon. b) Durée de vie de photoluminescence en temps résolu (TRPL). $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm. c) Les rendements quantiques de luminescence ont été calculés en utilisant $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($\Phi = 0,062$) dans l'acétonitrile comme référence. d) Les spectres d'émission ont été enregistrés à 77 K dans un mélange 4 : 1 EtOH/MeOH. $\lambda_{\text{ex}} = 450$ nm. e) Différence entre les maxima d'émission à 33 K et 77 K.

Le spectre d'absorption du complexe **8a** est représenté Figure 19. Dans la partie UV du spectre d'absorption nous pouvons retrouver les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ centrées sur les ligands. La partie visible contient les transitions MLCT, c'est-à-dire les transitions $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{pyrène-C}\equiv\text{C-terpy-C}\equiv\text{C-pyrène})$; cependant ces dernières sont recouvertes par les transitions $\pi\text{-}\pi^*$ les plus basses en énergie du ligand, dont le maximum est à 428 nm. Le complexe **7a** présente un spectre d'absorption similaire.

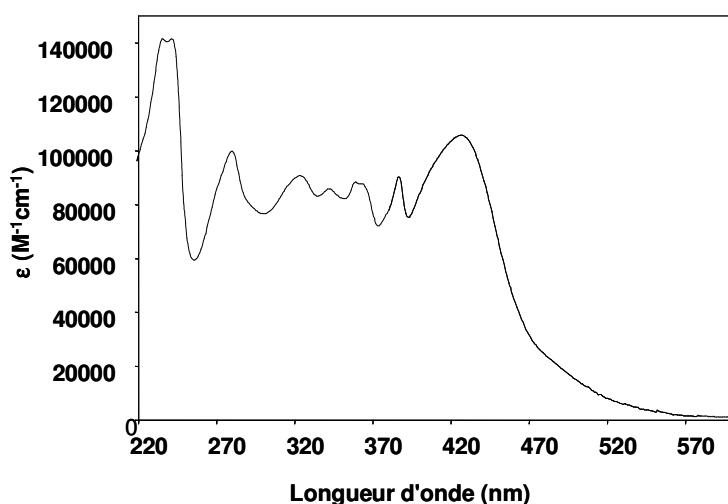


Figure 19 : Spectre d'absorption du complexe **8a**.

En ce qui concerne l'émission des complexes **7a** et **8a**, substitués par des entités éthynylpyrène, un comportement similaire à celui des composés **3a**, **4a** et **5a** a été observé. Le spectre de phosphorescence à température ambiante est faiblement structuré, et une résolution importante est obtenue à basse température avec une faible différence d'énergie entre le maximum d'émission à 300 K et le maximum d'émission à 77 K (Figure 20). Le spectre d'absorption transitoire est superposable à celui du ligand pyr≡-terpy≡-pyr (pyr≡-terpy≡-pyr = 5,5''-bis{1-éthynylpyrène}-2,2':6',2''-terpyridine). L'émission dans ces complexes provient de l'état triplet 3IL localisé sur le ligand pyr≡-terpy≡-pyr. Cet état triplet est stabilisé par une importante délocalisation le long du ligand, ce qui entraîne une augmentation de la durée de vie de ces complexes (84 ns pour **7a** et 130 ns pour **8a**) lorsqu'on les compare au $[Ru(terpy)_2]^{2+19}$.

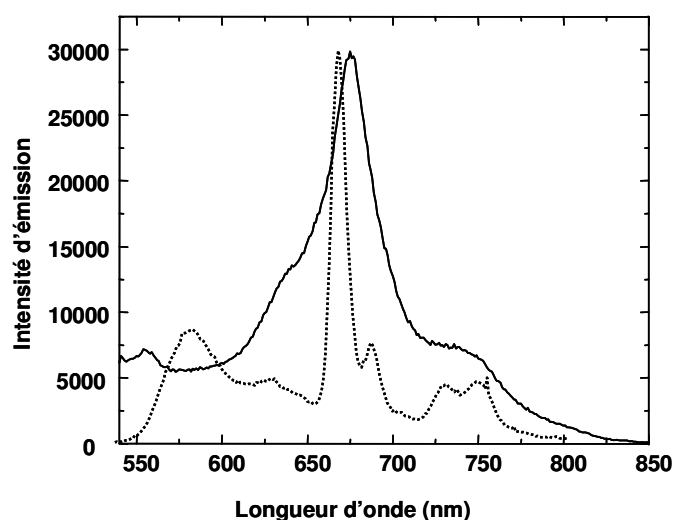


Figure 20: Spectre d'émission de **8a** enregistré à température ambiante (—) et à 77K (····).

Les composés de référence contenant des entités toluyles présentent, quant à eux, un comportement typique d'un état émetteur $^3\text{MLCT}$. Leurs durées de vie n'ont pu être déterminées, tout comme celles des complexes bromosubstitués, car elles sont largement inférieures à 1 ns. Nous pouvons remarquer que, dans notre cas, l'allongement de la durée de vie n'est pas dû à une stabilisation de l'état $^3\text{MLCT}$, comme dans le complexe représenté plus haut, synthétisé par A. Khatyr durant sa thèse²⁰. Dans les complexes **7b** et **8b** substitués par des unités éthynyltoluènes, il y a également une délocalisation importante, mais la durée de vie des complexes n'en est pas augmentée. En réalité, l'ajout d'unités 1-éthynylpyrènes sur les positions 5 et 5'' entraîne le peuplement de l'état ^3IL centré sur le ligand pyr≡-terpy≡-pyr, augmentant ainsi la durée de vie des complexes correspondants.

3.2. Les complexes Ru(II) phénanthroline-pyrènes

La chimie des complexes Ru(II)-1,10-phénanthroline (phen) est relativement similaire à celles des complexes de la 2,2'-bipyridine. Cependant, la phénanthroline étant plus rigide, des différences au niveau du comportement des deux composés sont observées²¹. Les complexes Ru(II)-phénanthroline sont très souvent utilisés comme intercalants de l'ADN²², permettant par exemple d'étudier le transfert d'électrons et d'énergie au sein de l'ADN²³.

Parmi les différents dérivés de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, un complexe nous a particulièrement intéressé : le $[\text{Ru}(4,7\text{-dpphen})_3]^{2+}$ (4,7-dpphen = 4,7-diphenyl-1,10-phénanthroline). Ce complexe possède en effet, en plus d'une longue durée de vie de l'état excité (5,95 μs), un rendement quantique d'émission élevé ($\phi = 36\%$)²⁴. Nous avons étudié l'effet de l'ajout d'unités pyrènes sur la durée de vie, mais également sur le rendement quantique de ce dernier.

3.2.1. Synthèse

Nous avons synthétisé le complexe $[\text{Ru}(5,6\text{-dpphen})_2(4,7\text{-bis-(1-éthynyl-pyrène)}_2\text{-phen})]^{2+}$ (Schéma 7). Dans une première étape, la 5,6-dibromophénanthroline qui nous a été fournie par le groupe du Pr. P. Castellano, a été complexée au *cis*- $[\text{Ru}(4,7\text{-diphenylphénanthroline})_2\text{Cl}_2]^{4+}$, formant le complexe **9** avec un rendement de 40%.

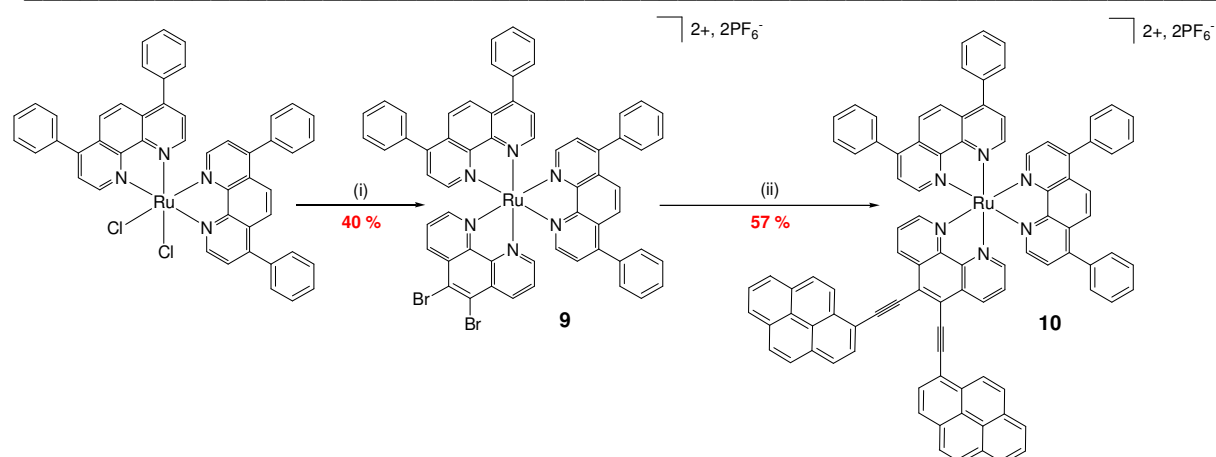


Schéma 7 : (i) : a) 5,6-dibromophénanthroline (1 équiv), EtOH, 16h, 80°C ; b) KPF₆ (ii): a) pyr≡-H (2,5 équiv), [Pd(PPh₃)₄]²⁺ 6% mol, CH₃CN/C₆H₆ 1/1, *i*Pr₂NH, 60°C, 16 h; b) KPF₆.

Sur le complexe **9** ont ensuite été ajoutées deux unités pyrènes, dans les conditions décrites précédemment, pour former le composé **10** avec un rendement de 57%. Nous avons également synthétisé le ligand 5,6-bis-(1-éthynylpyrène)₂-1,10-phénanthroline, qui n'a pu être utilisé pour de la chimie de coordination en raison de son insolubilité marquée.

3.2.2. Propriétés physiques

3.2.2.1. Comportement électrochimique

Les potentiels d'oxydation et de réduction des complexes **9** et **10** sont représentés dans le tableau 7.

Complexe	E _{ap} ou E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]	E _{cp} ou E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]
9	1,23 (60)	-1,19 (60), -1,31 (60), -1,43 (70)
10	1,28 (irr)	-1,07 (60), -1,37 (70), -1,75 (70)

Tableau 8 : Potentiels redox déterminés dans CH₃CN + *n*Bu₄NPF₆ (0,1 M) (référence interne ferrocène : E (Fc/Fc⁺) = +0,38 V par rapport à ECS), vitesse de balayage *v* = 0,2 V/s.

Le comportement électrochimique du complexe **10** est similaire aux analogues bipyridines et terpyridines. En particulier, il est plus difficile d'oxyder **10** que **9**, à cause de l'effet attracteur qu'exercent les unités pyrènes. Nous pouvons également observer que le ligand 5,6-bis-(1-éthynylpyrène)-1,10-phénanthroline coordonné est plus facile à réduire que 5,6-dibromo-1,10-phénanthroline coordonné.

3.2.2.3. Comportement photophysique

Les spectres d'absorption des complexes **9** et **10** sont représentés Figure 21. Il est intéressant de noter que pour le complexe **10** il y a recouvrement des transitions MLCT avec les transitions π - π^* les plus basses en énergie centrées sur le pyrène.

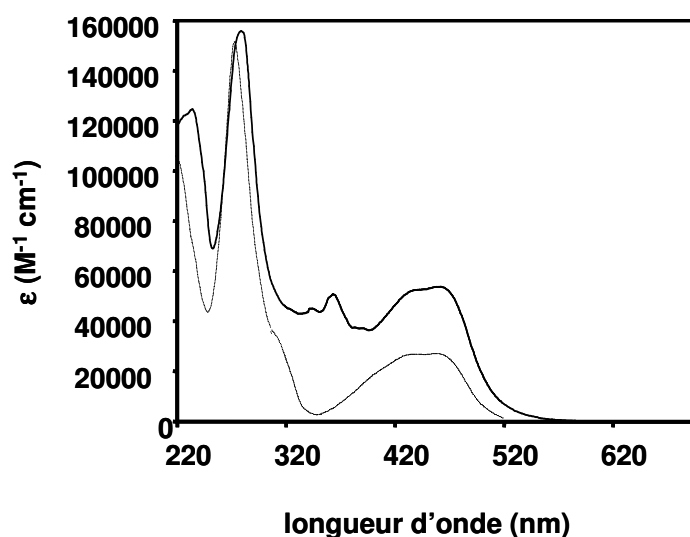


Figure 21 : Spectre d'absorption des complexes **9** (---) et **10** (—).

Le complexe **9** possède toutes les caractéristiques d'une émission MLCT. La situation du complexe **10**, quant à elle, est totalement différente. Lorsque nous excitons ce dernier à 450 nm, nous obtenons une émission très compliquée. Elle comprend la fluorescence du pyrène, l'émission de la ³MLCT (à 615 nm) et du ³IL (à 710 nm). Étant principalement intéressés par le rendement quantique et surtout la durée de vie de ce complexe, nous ne rentrerons pas dans les détails de cette émission. La durée de vie est de 360 ns, et le rendement quantique de 0,1% (mesures effectuées à température ambiante dans l'acétonitrile dégazé). Dans ce cas là, l'ajout de pyrènes abaisse les propriétés et en particulier la durée de vie du complexe de référence.

4. Extension aux complexes Ru(II)-oligopyridines pyrène-pyrène

Pour conclure notre travail sur les complexes Ru(II)-oligopyridine pyrènes, nous nous sommes intéressés à l'étude d'un complexe Ru(II) 2,2'-bipyridine pour lequel une bipyridine est substituée par une unité pyr≡pyr≡-. En effet, connaissant le comportement du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy}\equiv\text{pyr})]^{2+}$ (**1**), et de $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{pyr}\equiv\text{bipy}\equiv\text{pyr})]^{2+}$ (**5a**), nous nous sommes demandés quel serait l'effet d'un ligand pyr≡pyr≡-bipy sur la durée de vie du composé, dans lequel une délocalisation supplémentaire est susceptible d'avoir lieu. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse du complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy}\equiv\text{pyr}\equiv\text{pyr})]^{2+}$.

4.1. Synthèse

En ce qui concerne la synthèse du complexe cible, il aurait également été difficile de synthétiser le ligand pyr≡pyr≡-H, puis de greffer ce dernier par les méthodes classiques sur le ruthénium, en raison d'une insolubilité probable de ce ligand²⁵. Nous avons ainsi opté pour une synthèse sur un complexe précurseur comme dans les composés décrits précédemment, en greffant successivement chaque module pyrène (Schémas 8 et 9).

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un pyrène non symétrique disubstitué (Schéma 8).

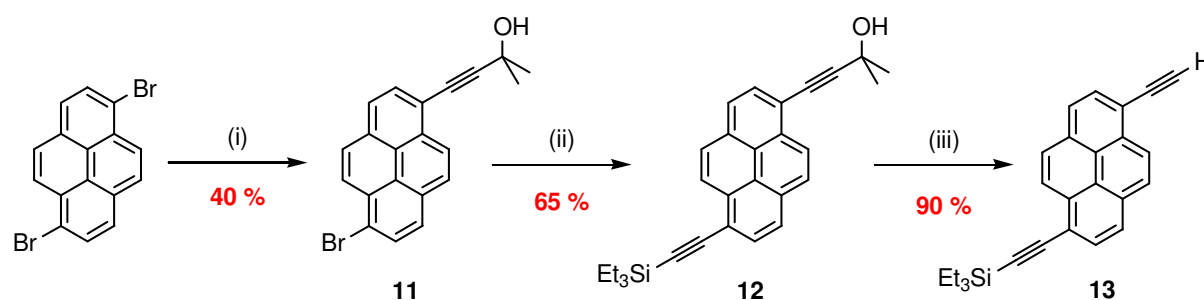


Schéma 8 : (i) : 2-méthylbut-3-yne-2-ol (1,4 équiv), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (6 % mol), $n\text{PrNH}_2$, 60 °C, 5 jours. (ii) : triéthylsilylacétylène (1,5 équiv), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (6 % mol), $n\text{PrNH}_2$, 60 °C, 16h. (iii) NaOH (1,2 équiv), toluène, 130 °C, 8h.

Tout d'abord, le composé **11** a été obtenu par monosubstitution du 1,6-dibromopyrène²⁶ par le 2-méthylbut-3-yne-2-ol. Cette réaction de couplage est effectuée en présence de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ comme catalyseur. Le composé **11** a été aisément séparé par chromatographie du produit disubstitué et du produit de départ, en raison d'une grande

différence de polarité entre les trois composés. Le pyrène **12** a ensuite été obtenu par couplage de Sonogashira entre **11** et le triéthylsilylacétylène. Il est intéressant de noter que le couplage a également été tenté avec du triméthylsilylacétylène, mais le rendement de réaction est beaucoup moins bon, et la réaction plus longue qu'avec le triéthylsilylacétylène.

Enfin, une déprotection sélective de la fonction alcool propargylique par de la soude dans du toluène anhydre²⁷ a permis la formation du composé **13**.

Le pyrène disubstitué **13** a ensuite été greffé sur le complexe précurseur **14** dans des conditions classiques de couplage décrites précédemment (Schéma 9). Le complexe **14** avait préalablement été préparé à partir de $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2\text{Cl}_2]$ et de 5-bromo-2,2'-bipyridine (rendement de réaction de 75%).

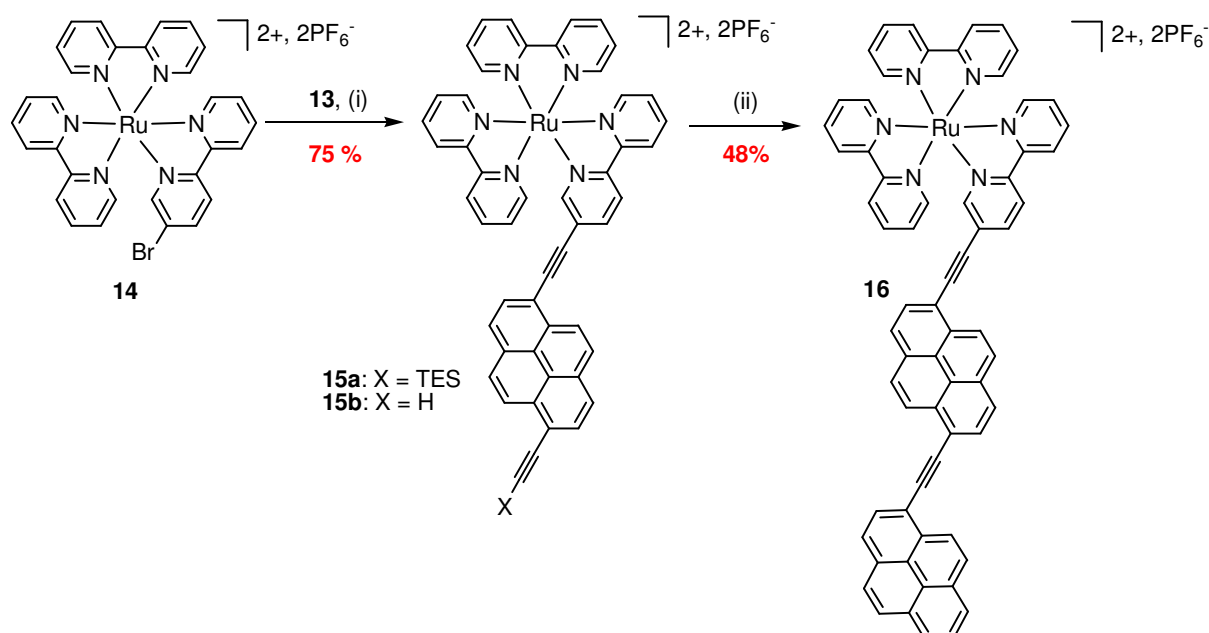


Schéma 9 : (i) : $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (6% mol), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{C}_6\text{H}_6$ 1/1, $i\text{Pr}_2\text{NH}$, 60°C , 16h. (ii): K_2CO_3 (5 équiv), DMF, MeOH, 1-bromopyrène, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (6% mol), CuI (10% mol), 60°C , 16 h.

L'étape suivante, consistant à déprotéger la fonction triéthylsilyle du complexe **15a** par K_2CO_3 dans un mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1 : 1), a été plus délicate. La déprotection, suivie par chromatographie sur couche mince, s'est effectuée rapidement. Cependant, il nous a été impossible d'isoler l'acétylène déprotégé, car il polymérise rapidement. Nous avons cependant réussi à détecter sa présence à la fin de la réaction, par spectrométrie de masse ESI-TOF ($409,4$ $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$), et également par RMN du proton (présence du proton acétylénique à $3,82$ ppm).

Nous avons donc effectué la déprotection et le couplage avec le 1-bromopyrène *in situ*²⁸. Ainsi, le complexe **15a** a été mis en présence de 5 équivalents de K_2CO_3 , mais également de 1,5 équivalents de 1-bromopyrène avec du Pd(0)/CuI. Un mélange DMF/MeOH a été utilisé comme solvant. Dans ces conditions, la concentration de l'acétylène au cours du temps a pu être maintenue dans des proportions très faibles (réaction suivie par chromatographie sur couche mince), ce qui a permis de réduire considérablement la polymérisation du complexe **15b**. Le complexe **16** a ainsi été obtenu avec un rendement de déprotection/couplage *in situ* de 48 %. Le complexe **16** a été caractérisé par spectroscopie de masse et analyse élémentaire. Il n'a pu être entièrement caractérisé par spectroscopie RMN, en raison de la complexité du spectre. Cependant, nous pouvons retrouver en RMN ^{13}C les signaux correspondant aux atomes de carbone acétylénique entre 97 et 84 ppm.

4.2. Comportement photophysique

Les spectres d'absorption des complexes **15a** et **16** sont représentés Figure 22. Les spectres sont similaires à ceux de **3a**, **4a**, et **5a** étudiés précédemment. En particulier les transitions $\pi-\pi^*$ centrées sur le ligand bipyridine substitué sont décalées vers la partie visible et recouvrent ainsi les transitions MLCT.

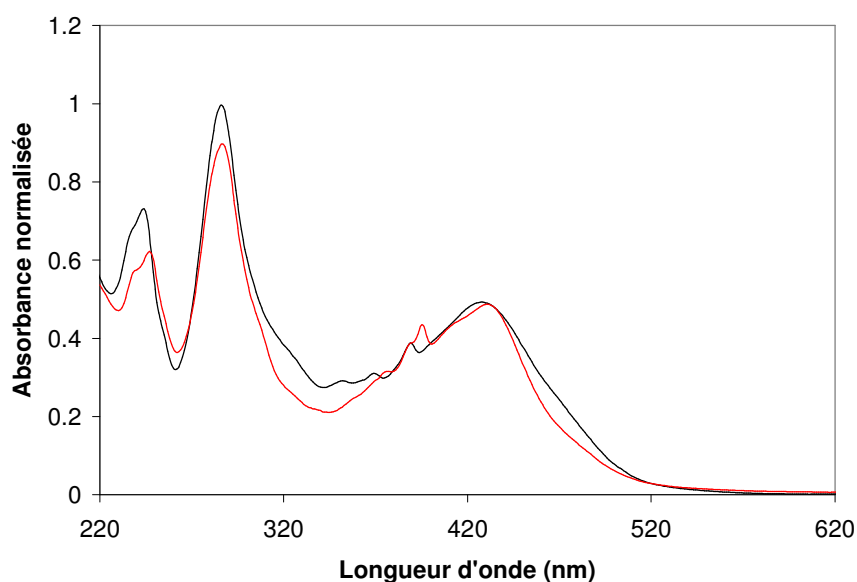


Figure 22 : Spectres d'absorption des complexes **15a** (—) et **16** (—).

L'émission de **15a** et **16** est très complexe. Étant principalement intéressés par la durée de vie de ces composés nous allons discuter uniquement ici de l'influence des substituants

TES-≡-pyr-≡- et pyr-≡-pyr-≡ sur cette dernière. Les propriétés photophysiques de **15a** et **16** sont résumées dans le Tableau 9.

Complexe	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$ (μs)	$\Phi_{\text{em}}^{\text{c)}$	$\lambda_{\text{em}}^{\text{d)}$		$\Delta E_{\text{s}}^{\text{e)}$ (cm^{-1})	k_{r} ($\times 10^4 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^6 \text{s}^{-1}$)
			300 K (nm)	$\tau_{\text{em}}^{\text{b)}$ (μs)			77 K (nm)	77 K (μs)			
15a	430	48000	700	50	0,008	697	100	61	0,016	0,019	
16	428	54000	730	60	0,010	730	110	0	0,017	0,016	

Tableau 9 : Données photophysiques pour les complexes **15a** et **16**.

Le spectre de phosphorescence du complexe **15a** correspond à l'émission du triplet ^3IL centré sur le ligand TES-≡-pyr-≡-bipy. La durée de vie de ce complexe est de 50 μs . Cette durée de vie est supérieure au complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy}-\equiv\text{-pyr})]^{2+}$ (durée de vie de 40 μs). Si nous comparons le comportement des deux complexes, nous pouvons constater que l'ajout d'une liaison triméthylsilylacétylène sur le substituant pyrène entraîne une délocalisation supplémentaire au niveau du ligand et a pour effet, non seulement une modification de l'état émetteur mais également une augmentation de la durée de vie du complexe. Le complexe **16** possède une durée de vie égale à 60 μs , donc supérieure de 20 μs au complexe $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{bipy}-\equiv\text{-pyr})]^{2+}$. D'après les études photophysiques l'état émetteur de ce complexe dans une solution d'acétonitrile dégazée est également de nature ^3IL . Le rendement quantique de luminescence est égal à 0,8% pour **15a** alors qu'il est de 1% pour le complexe **16**.

5. Conclusion

Les complexes étudiés dans ce chapitre possèdent un comportement original comparé à tous les systèmes ruthénium-pyrènes précédents. Dans ces composés, il existe en effet une très forte conjugaison entre le pyrène et la bipyridine ou terpyridine. Il en résulte une stabilisation importante de l'état triplet ^3IL centré sur les ligands.

Dans les complexes Ru(bpy) et Ru(terpy) substitués, la durée de vie en est augmentée, parfois très fortement.

En ce qui concerne le dérivé Ru(phen) étudié, la situation est plus délicate car très compliquée ; cependant, la présence d'unités pyrènes abaisse non seulement la durée de vie mais également le rendement quantique de luminescence du complexe.

-
- ¹ A. Harriman, M. Hissler, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **1999**, 735-736; M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, No11, 3366.
- ² N. D. McCenaghan, F. Barigelletti, B. Maubert, S. Campagna, *Chem. Commun.*, **2002**, 602; D. S. Tyson, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A.*, **1999**, 103, 10955.
- ³ B. P. Sullivan, D. J. Salaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3334.
- ⁴ G. R. Pabst, O. C. Pfuller, J. Sauer, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8045; C. J. Aspley, J. A. G. Williams, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 1136 ; D. J. Hurley, Y. Tor, *Tetrahedron. Lett.*, **2001**, 42, 7217.
- ⁵ D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, *Inorg. Chem.*, **31**, 2935.
- ⁶ A. Juris, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85.
- ⁷ A. Streitwieser, R. G. Lawler, D. Schwaab, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30(5), 1470.
- ⁸ D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 8154.
- ⁹ Y. Wang, S. Liu, M. R. Pinto, D. M. Dattelbaum, J.R. Schoonover, K. S. Schanze, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, 105, 11118.
- ¹⁰ J. E. Rodgers, L. A. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3854; D. S. Tyson, C. R. Luman, X. Zhou, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4063.
- ¹¹ Q. G. Mulazzani, H. Sun, M. Z. Hoffman, W. E. Ford, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 1145 ; E. J. Lee, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 8562.
- ¹² C. Taniellian, C. Wolff, M. Esch, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 6555.
- ¹³ M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, 51, 233.
- ¹⁴ A. Harriman, M. Hissler, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Commun.*, **1999**, 735; M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 3366.
- ¹⁵ B. Colasson, C. D. Bucheker, J-P. Sauvage, *Synlett*, **2002**, 271.
- ¹⁶ F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J-P. Collin, J-P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7692.
- ¹⁷ K. Lashgari, M. Kritikos, R. Norrestam, T. Norrby, *Acta. Crystallogr.*, **1999**, Sect C, 55, 64.
- ¹⁸ J-P. Sauvage, J-P. Collin, J-C. Chambron, S. Guillerez, C. Coudret, V. Balzani, F. Barigelletti, L ; De Cola, L. Flamigni, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 993.
- ¹⁹ J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem*, **1996**, 31, 2242.
- ²⁰ A. Khatyr, *Thèse de l'université Louis-Pasteur*, Strasbourg, **2000**.
- ²¹ M. Yanagida, L. P. Singh, K. Sayama, K. Hara, R. Katoh, H. Sugihara, H. Arakawa, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2817.
- ²² C. Hiort, P. Lincoln, B. Norde, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 2448.
- ²³ R. E. Holmlin, P. J. Dandliker, J. K. Barton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2714; M. B. Fleisher, K. C. Watermann, N. J. Turro, J. K. Barton, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 3549.

²⁴ P. C. Alford, M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. Mcauliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1985**, 705; A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 87.

²⁵ R. Ziessel, *Synthesis*, **1999**, 1839.

²⁶ J. Grimshaw, J. Trocha-Grimshaw, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, **1972**, 1622; A. Khatyr, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 4381.

²⁷ J.G. Rodriguez, J. Esquivias, *Tetrahedron. Lett.*, **2003**, 44, 4831.

²⁸ A. D. Schultz, K. P. Gwaltney, H. Lee, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 4034.

CHAPITRE III : Systèmes boradiazaindacènes fonctionnalisés en position méso par des unités terpyridine pyrène, ou phényl-pyrènes

1. Système boditerpy

Après avoir étudié les complexes ruthénium-pyrènes précédents, nous nous sommes intéressés à la construction d'un système très fluorescent, dont les propriétés physiques ou chimiques pourraient être modifiées lors de l'addition de certains cations. Une méthode pour obtenir un tel système est de coupler à un chromophore un site de chélation¹ : la coordination du cation au niveau de la fonction de reconnaissance entraîne une modification des propriétés photophysiques du chromophore, et permet ainsi de détecter l'ion ciblé.

Nous avons ainsi décidé de synthétiser un composé nommé boditerpy, dans lequel un bodipy est relié à une terpyridine. Le bodipy², nom commercial représentant la famille de molécules dérivées du borodiazaindacène, a été choisi comme chromophore. Ces composés présentent en effet une grande stabilité chimique et photochimique, de hauts rendements quantiques de fluorescence, des coefficients d'extinction molaire élevés, et des bandes d'émission fines. La terpyridine a été choisie comme partie chélatante, car elle peut se coordonner à de nombreux cations. Cette dernière n'est pas un complexant sélectif, mais nous avons tout d'abord décidé d'étudier le système boditerpy dans le but de vérifier que la coordination de certains ions entraînait des modifications conséquentes des propriétés photophysiques de ce dernier. Dans ce cas là, la terpyridine pourrait être remplacée ultérieurement par un complexant plus sélectif.

1.1. Synthèse

Le boditerpy **17** a été synthétisé à partir de la 4'-formyl-2,2':6',2''-terpyridine³ et du 2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole (Schéma 1). Le 2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole (appelé encore

kryptopyrrole⁴) a été choisi comme pyrrole de départ, car le bodipy correspondant possède un fort rendement quantique de fluorescence⁵.

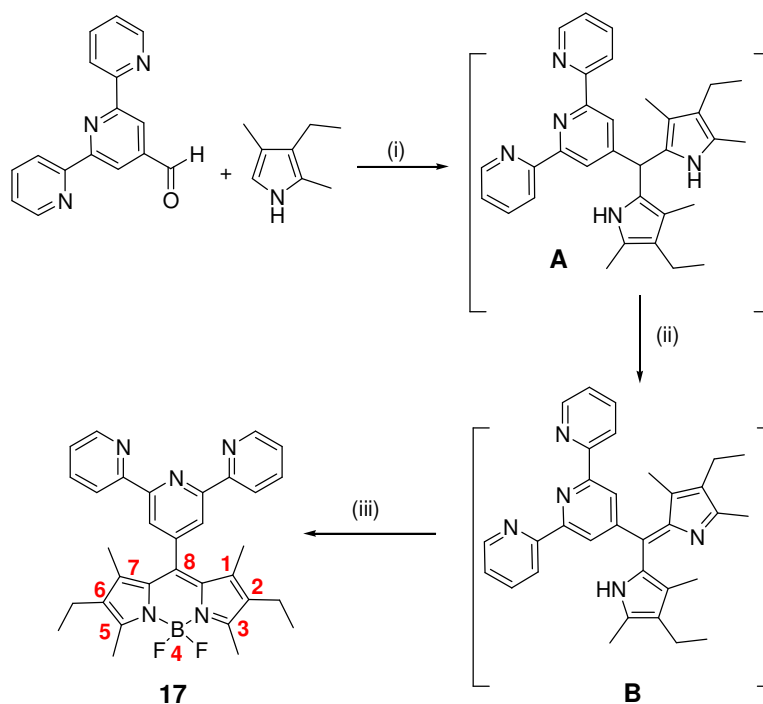


Schéma 1 : (i) : kryptopyrrole (2 équiv.), *p*-TsOH cat, CH₂Cl₂; (ii) : DDQ (1 équiv.); (iii) NEt₃ (6 équiv.), BF₃·Et₂O (8 équiv.). Rendement de réaction: 73%.

Deux équivalents de kryptopyrrole ont tout d'abord été ajoutés à une solution de dichlorométhane contenant un équivalent de 4'-formyl-2,2':6'2''terpyridine et une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique. Le dipyrrométhane intermédiaire **A** a ensuite été oxydé par action de la DDQ (DDQ = 2,3-dichloro-5,6-cyano-1,4-benzoquinone), formant le dipyrrométhène **B**. Celui-ci est ensuite déprotonné par de la triéthylamine, puis traité par du BF₃·Et₂O, formant ainsi le composé **17**. Le rendement global pour cette réaction est de 73%. Le bodipy a pu être caractérisé par spectrométrie de masse, analyse élémentaire, ainsi que par spectroscopie RMN ¹H, ¹¹B et ¹³C. En spectrométrie de masse, nous pouvons observer le pic moléculaire [M+H]⁺, ainsi que les deux pics de fragmentation [M-F]⁺, et [M-2F]⁺.

Une analyse du spectre RMN ¹H nous a permis d'attribuer les signaux des protons se situant sur la partie bodipy (Figure 1). Le singulet se trouvant à 2,55 ppm correspond aux protons des deux groupements méthyles en position 3 et 5, à côté des deux atomes d'azote. Les signaux correspondant aux protons des deux fonctions éthyles se situent à 2,28 ppm (les deux CH₂) et 0,96 ppm (les deux CH₃). Enfin, nous pouvons retrouver les 6 protons des groupes méthyles en position 1 et 7 à 1,43 ppm. Ces protons se situent dans le cône de blindage de la

terpyridine. En RMN ^{13}C , les atomes de carbone se situant sur le bodipy possèdent un signal situé dans les parties aromatiques, confirmant la pseudo aromaticité au sein du noyau bodipy. La RMN ^{11}B montre un triplet caractéristique se situant à 3,86 ppm, avec une constante de couplage $J_{\text{B-F}}$ égale à 32,7 Hz.

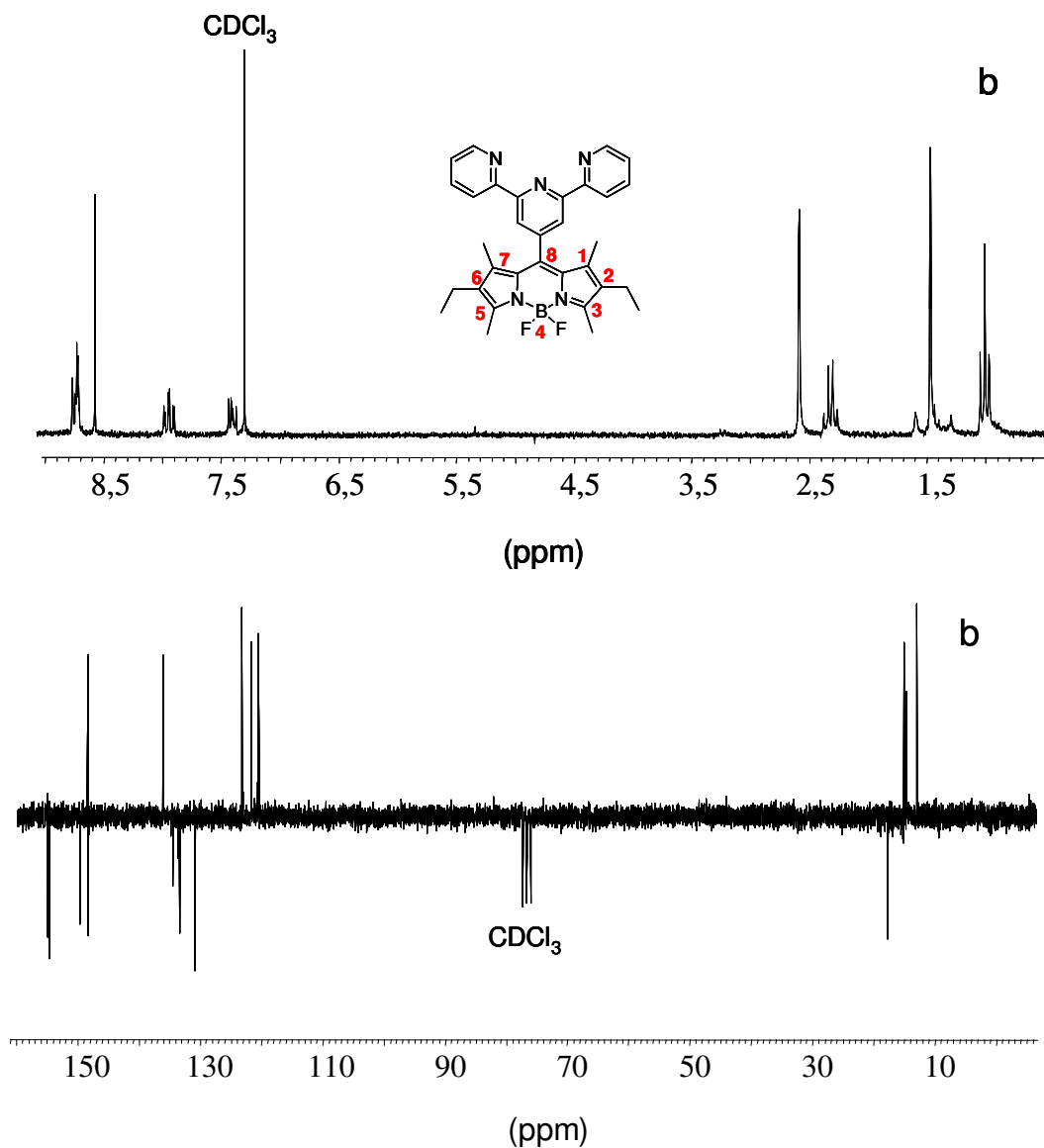


Figure 1 : Spectres RMN ^1H (a) et ^{13}C (b, Jmod) enregistrés dans CDCl_3 à température ambiante. Les signaux partant vers le haut dans le spectre ^{13}C correspondent aux signaux CH et CH_3 , et ceux partant vers le bas correspondent aux signaux CH_2 et CH_4 .

1.2. Propriétés physiques

1.2.1. Comportement photophysique

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **17** ont été enregistrés dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 2).

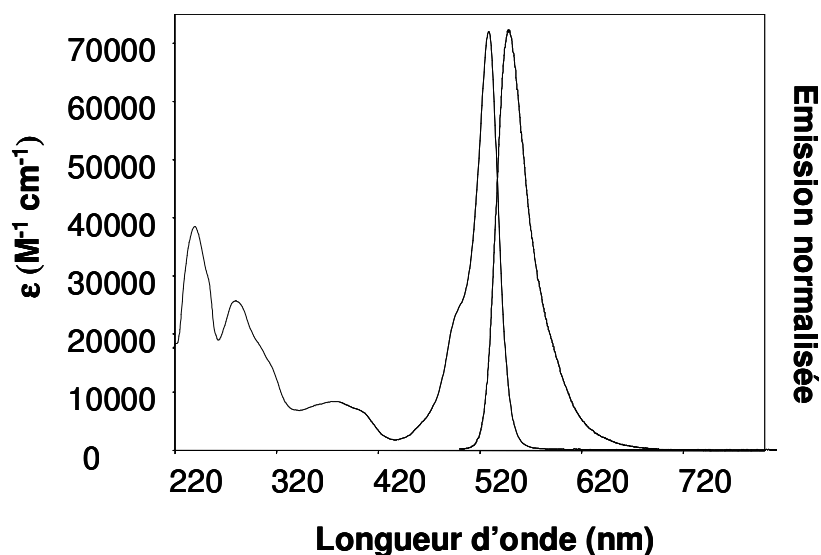


Figure 2 : Spectres d'absorption et émission du boditerpy dans CH_2Cl_2 .

Le spectre d'absorption présente une bande intense à 529 nm correspondant aux transitions $S_0 \rightarrow S_1$ de la partie bodipy. Une seconde bande beaucoup plus faible et plus large, se situant autour de 380 nm, correspond aux transitions $S_0 \rightarrow S_2$ ⁶. Les transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur la terpyridine se situent dans la partie UV du spectre d'absorption et sont centrées autour de 280 nm.

Une excitation dans la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ entraîne une émission du bodipy à 548 nm, avec un rendement quantique de fluorescence de 87%. La durée de vie de l'état excité est de 5,3 ns pour ce composé. Les propriétés photophysiques du boditerpy **17** sont résumées dans le Tableau 1.

composé	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		$\Phi_{\text{F}}^{\text{a)}$	ΔE_{s} (cm^{-1})	k_{r} ($\times 10^8 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)
			298 K (nm)	τ_{F} (ns)				
17	529	72000	548	5,3	0,87	655	1,65	2,45

Tableau 1 : Données spectroscopiques du composé **17** enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K. a) Rhodamine 6G utilisée comme référence, $\Phi = 0,78$, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}^7$.

Les spectres d'absorption et d'émission du composé **17** ont également été mesurés dans d'autres solvants de polarité différente : l'hexane, le diéthyléther, le dioxane, le THF, l'acétonitrile, et le méthanol. Les maxima d'absorption et d'émission sont indépendants de la polarité des solvants, indiquant qu'aucun changement significatif du moment dipolaire n'a lieu à l'état excité.

Les propriétés chélatantes du composé **17** ont ensuite été étudiées. Pour cela, l'évolution de l'absorption du boditerpy a été suivie lors de différentes titrations, pour lesquelles des quantités croissantes de différents cations ont été ajoutées.

1.2.2. Complexation de différents cations

Différents cations ont été testés : Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ .

Lors de l'ajout des cations alcalins K^+ , Na^+ , Li^+ , mais également de NH_4^+ , des ions tétraalkylammoniums NR_4^+ , et H^+ , aucune perturbation du spectre UV-Visible du boditerpy n'est observée. La complexation est probablement trop faible pour perturber le spectre d'absorption du boditerpy initial.

Le spectre d'absorption du boditerpy est par contre modifié lors de l'ajout des ions Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} . Un exemple de titration par une solution de perchlorate de Calcium (II) est représenté Figure 3.

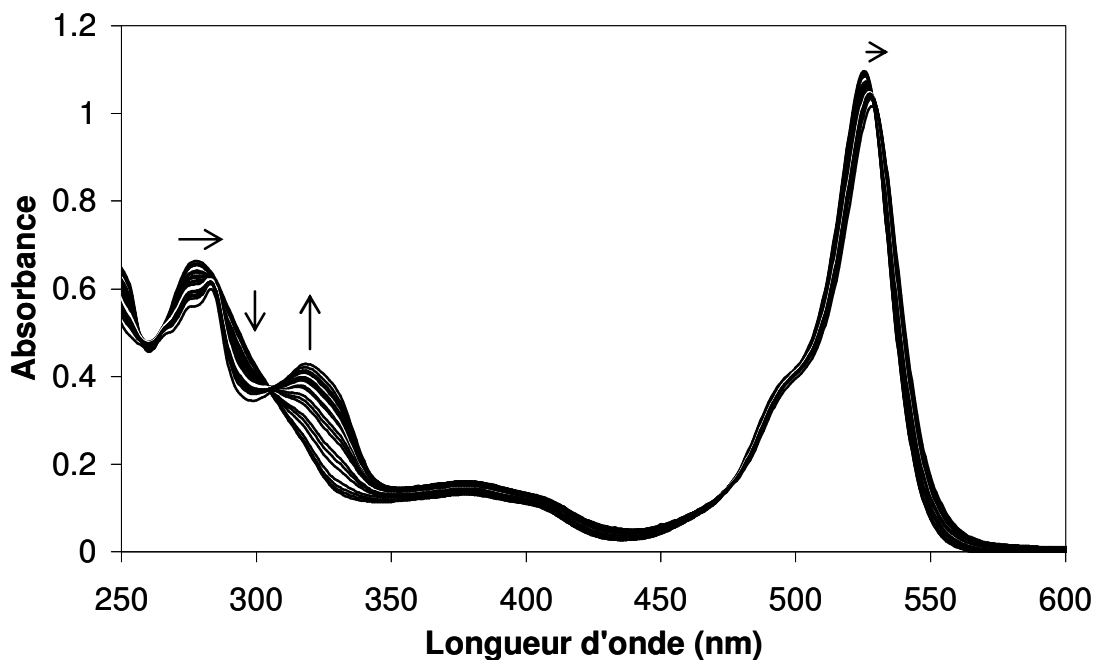


Figure 3 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de boditerpy (3.10^{-5} M) en présence d'une quantité croissante de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2.4\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile, 0,01 M TBAPF₆ (spectres corrigés de la dilution).

Dans le cas de ces cations, nous observons un déplacement bathochrome de la bande d'absorption se situant vers 280 nm lors de l'addition du cation, accompagnée de l'apparition d'une nouvelle bande centrée autour de 310 nm environ. La bande d'absorption à 280 nm peut être attribuée aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ centrées sur la terpyridine, et le déplacement de cette bande est dû à la complexation de cette terpyridine par le calcium(II)⁸. Dans la partie visible du spectre, nous pouvons également observer un effet bathochrome de la bande d'absorption centrée sur le bodipy à 518 nm. Cet effet est moins important que pour la terpyridine, mais non négligeable. Nous pouvons l'attribuer aux changements de conformation et aux perturbations électroniques provenant de la coordination de la terpyridine.

Pour les quatre ions Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , l'analyse des données provenant des titrations montre la présence de deux nouvelles espèces majoritaires formées durant ces titrations : un complexe contenant un cation coordonné à un équivalent de boditerpy (ou espèce ML, M représentant le cation et L le boditerpy) et un complexe formé par un cation coordonné à deux équivalents de **17** (espèce ML_2). Les constantes de stabilité correspondant aux deux espèces ont été calculées grâce au logiciel de calcul mathématique SPECFIT⁹ (Tableau 2).

M^{n+}	$\text{Log}\beta_{11} (\text{ML})$	$\text{Log}\beta_{12} (\text{ML}_2)$
Zn^{2+}	$8,4\pm 0,5$	$14,8\pm 0,5$
Mg^{2+}	$6,3\pm 0,2$	$11,8\pm 0,4$
Ca^{2+}	$6,6\pm 0,4$	$12,5\pm 0,6$
$\text{Sr}^{2+ \text{ a)}$	$6,4\pm 0,3$	$11,3\pm 0,2$

Tableau 2 : Constantes de stabilité cumulatives calculées à partir des titrations. Les différents cations ont été additionnés sous la forme de leur sel perchlorate hydratés dans l'acétonitrile (0,01 M TBAPF₆, 298 K). a) Une espèce supplémentaire de type ML₃ a été observée, avec une constante de stabilité $\text{log}\beta_{13} = 16,4\pm 0,2$.

Le Zn(II) présente les constantes de stabilités les plus importantes. De plus, aucune sélectivité n'a pu être observée entre Mg^{2+} , Ca^{2+} et Sr^{2+} . Il est intéressant de noter que dans le cas du strontium, une troisième espèce [ML₃] a pu être observée au tout début de la titration. Le Zn(II) présentant les constantes de stabilité les plus importantes, nous avons étudié plus en détail l'interaction de ce dernier avec le composé **17**.

1.2.3. Cas du Zinc

1.2.3.1. Titration en absorption

La Figure 4 présente l'évolution des spectres d'absorption du composé **17** en présence d'une quantité croissante d'une solution de perchlorate de Zinc(II).

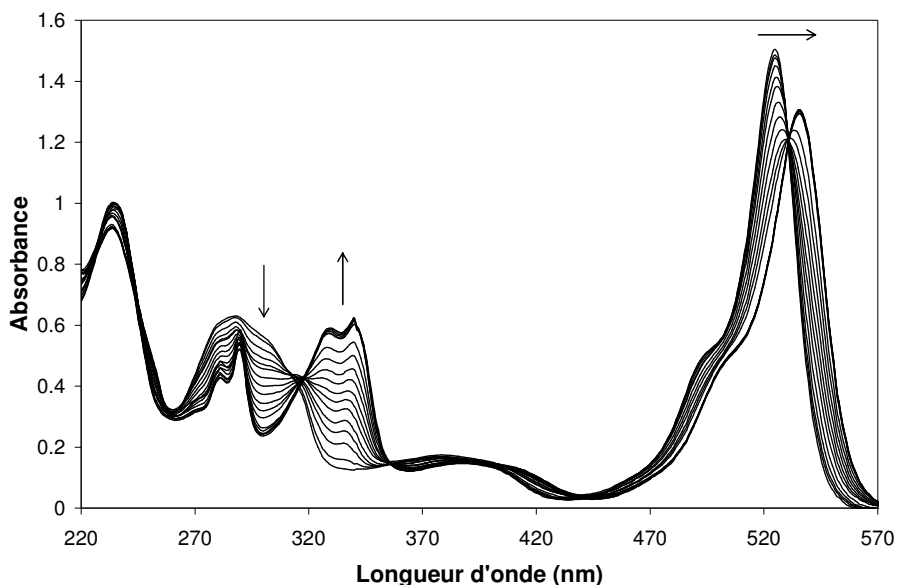


Figure 4 : Évolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de boditerpy ($1,5 \cdot 10^{-5}$ M) en présence d'une quantité croissante de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile, 0,01 M TBAPF_6 (spectres corrigés de la dilution).

À partir des titrations, nous avons pu, grâce au logiciel SPECFIT, reconstituer l'évolution théorique des concentrations des différentes espèces L, ML, et ML_2 , en fonction de la concentration de la solution de perchlorate de Zn(II) ajoutée (Figure 5).

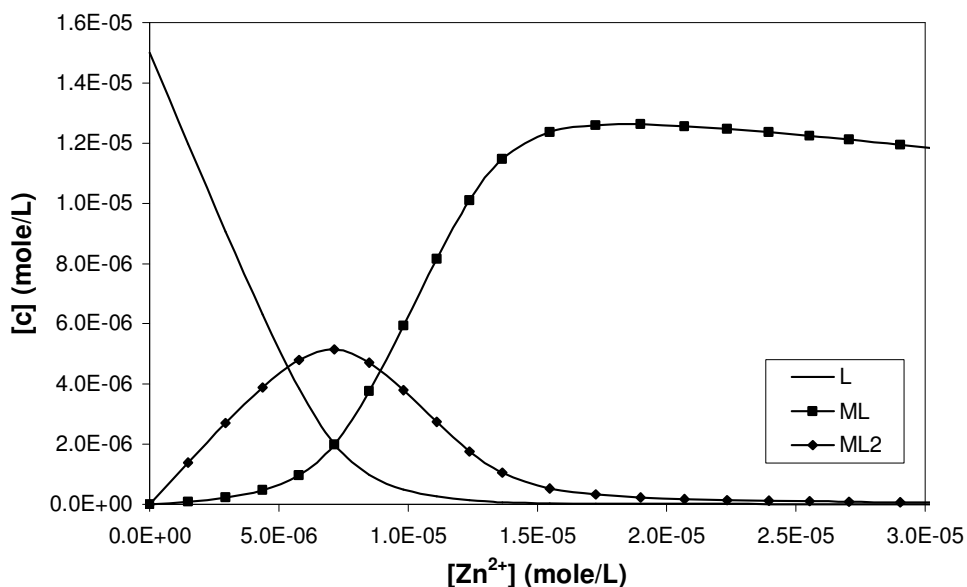


Figure 5 : Concentrations calculées pour les différentes espèces présentes en solution lors de la titration du boditerpy par une solution de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile, en présence de 0,01 M de TBAPF_6 . La concentration initiale en **17** est de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M.

La concentration en ML_2 augmente très fortement au début des ajouts, et le maximum d'espèce ML_2 en solution est atteint lorsque 0,5 équivalents de $Zn(II)$ sont ajoutés. Le complexe est alors majoritaire en solution. La concentration en ML_2 diminue ensuite progressivement au profit du complexe ML dont la concentration augmente fortement à partir de 0,5 équivalents de $Zn(II)$ ajoutés et devient ensuite l'espèce majoritaire en solution.

Les spectres d'absorption théoriques des trois espèces L , ML et ML_2 ont également pu être reconstitués grâce au logiciel SPECFIT (Figure 6).

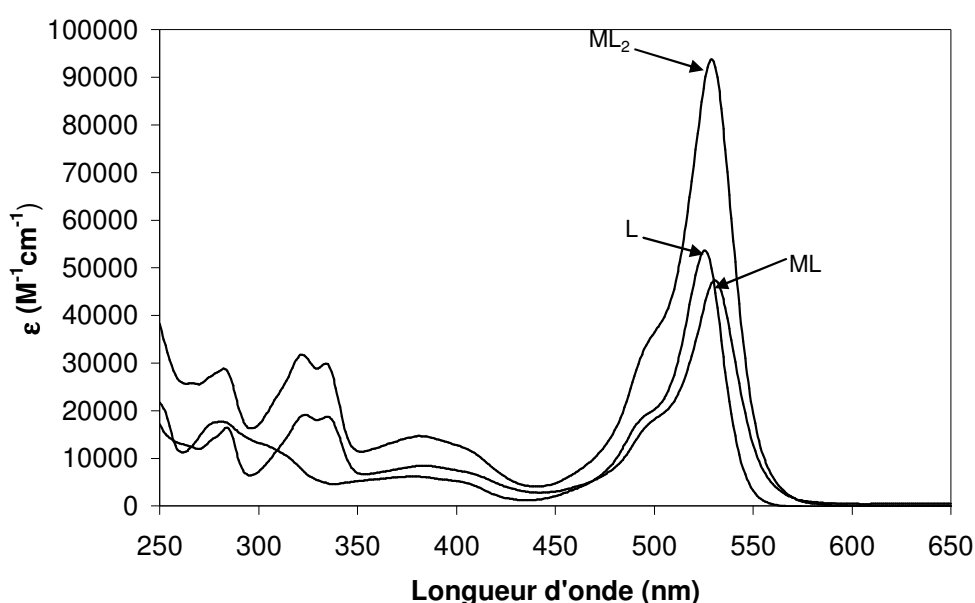


Figure 6 : Spectres d'absorption calculés pour les différentes espèces présentes en solution lors de la titration du boditerpy par une solution de $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ dans l'acétonitrile, en présence de 0,01 M de $TBAPF_6$. La concentration initiale en **17** est de $1,5 \cdot 10^{-5}$ M.

Nous pouvons observer sur ces spectres d'absorption reconstitués le déplacement bathochrome des bandes d'absorption de la terpyridine, ainsi que de la bande $S_0 \rightarrow S_1$ du bodipy dans les composés ML et ML_2 , par rapport au boditerpy (L).

Notons la présence d'un point isobestique à 316 nm sur les spectres de titrations précédents (Figure 4). Une titration en émission a pu être effectuée, en excitant le composé **17** au niveau du point isobestique (comme l'absorption reste identique à cette longueur d'onde, cela simplifie les analyses concernant la titration en fluorescence).

1.2.3.2. Titrations en émission.

Les spectres de titration en fluorescence sont représentés Figure 7.

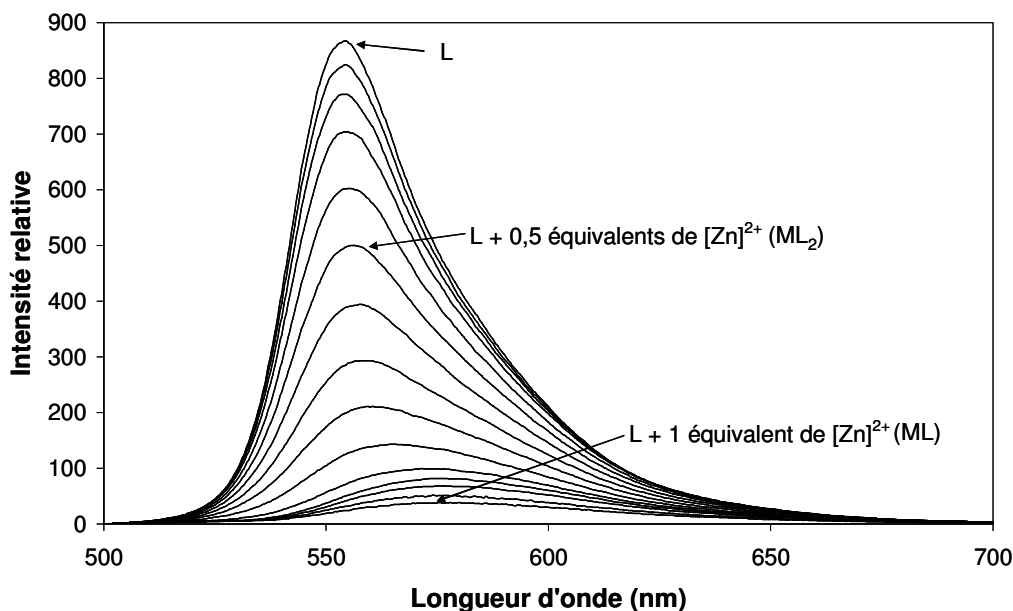


Figure 7 : Évolution des spectres d'émission d'une solution de composé **17** ($3 \cdot 10^{-5}$ M), en présence d'une quantité croissante de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'acétonitrile, 0,01 M TBAPF_6 ($\lambda_{\text{exc}} = 316$ nm, spectres corrigés de la dilution).

L'addition d'un équivalent de $\text{Zn}(\text{II})$ entraîne une perte de luminescence de 90% du bodipy de départ. Cette énorme perte de fluorescence nous a permis de travailler sur des solutions de plus en plus diluées. Nous avons pu ainsi détecter des solutions de $\text{Zn}(\text{II})$ de concentrations inférieures à $5 \cdot 10^{-7}$ M. Les constantes de stabilité calculées à partir de ces titrations en émission sont égales à $7,4 \pm 0,4$ ($\text{Log}\beta_{11}$) et à $12,3 \pm 0,5$ ($\text{Log}\beta_{12}$). Ces valeurs sont similaires à celles trouvées à partir des titrations en absorption.

Les spectres d'émission théoriques des trois espèces L, ML, et ML_2 ont également pu être reconstitués (Figure 8).

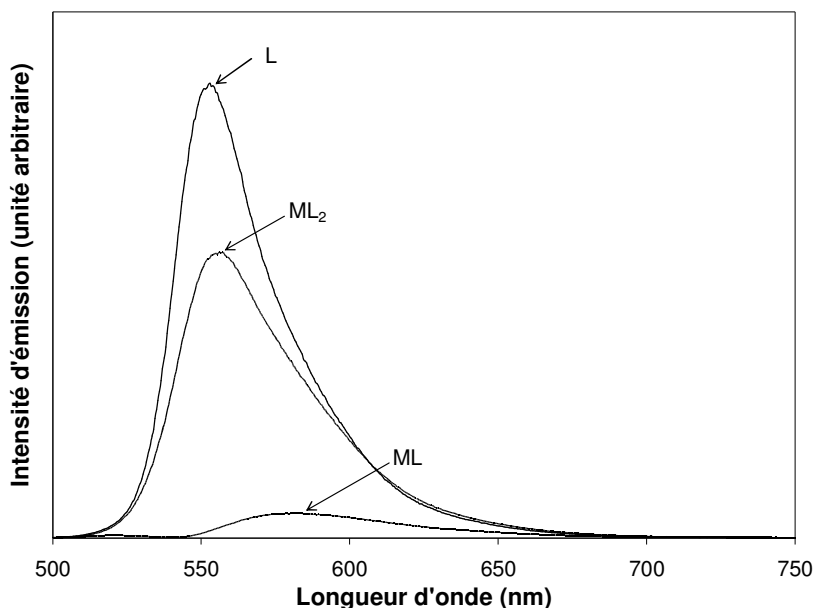


Figure 8 : Spectres d'émission calculés pour les différentes espèces présentes en solution lors de la titration du boditerpy par une solution de perchlorate de Zn(II) dans l'acétonitrile, en présence de 0,01 M de TBAPF₆.

Nous pouvons remarquer d'après les spectres ci-dessus que pour le complexe ML₂, il n'y a pas de baisse importante de l'intensité de fluorescence. L'extinction de la fluorescence est par contre quasi totale pour le composé ML.

1.2.3.3. Réversibilité de la complexation

Lorsqu'un ligand compétiteur comme la triéthylènetétraamine est ajouté à une solution de boditerpy contenant deux équivalents de perchlorate de Zn(II), le boditerpy retrouve quasiment la totalité de sa fluorescence.

Le Schéma 2 représente l'intensité relative d'une solution de boditerpy auxquelles ont été ajoutés successivement du Zn(II) et de la triéthylènetétraamine. Trois cycles successifs ont été effectués, n'entraînant aucun phénomène de dégradation. L'ajout de triéthylènetétraamine permet, lors de ces trois cycles, de retrouver la fluorescence initiale du composé **17**, aux erreurs expérimentales près.

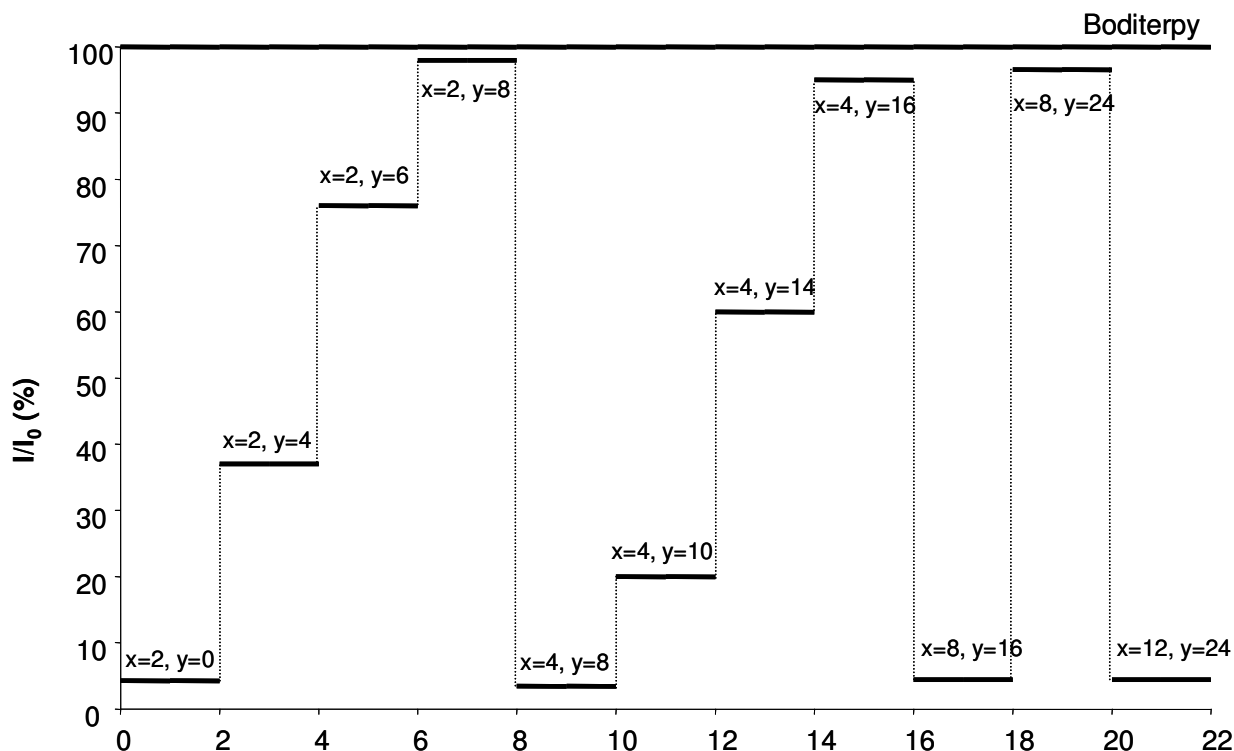


Schéma 2 : La ligne supérieure représente l'intensité de fluorescence en fonction du temps du composé **17** à température ambiante. x et y correspondent respectivement au nombre d'équivalents de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et au nombre d'équivalents de triéthylènetétraamine qui ont été rajoutés. Les différents ajouts ont été effectués toutes les deux minutes, et les valeurs ont été corrigées de la dilution. Toutes les mesures ont été effectuées dans l'acétonitrile.

Ce phénomène de réversibilité peut être matérialisé par imprégnation de polymères. Une solution de CH_2Cl_2 contenant du polyméthylméthacrylate (280 mg, $M_w = 95000$), dopé avec 0,5 % de boditerpy (1,4 mg, 0,5 % en poids) a été déposée dans différentes boîtes de Pétri de 7 cm de diamètre. Les boîtes de Pétri ont ensuite été placées sous une hotte, permettant au solvant de s'évaporer lentement. Le film résultant est fortement fluorescent, comme on peut le voir sur la photo a) (Figure 9). L'exposition d'une partie du film à une solution contenant du perchlorate de Zn(II) entraîne l'apparition d'une couleur rouge, très stable et non luminescente, correspondant à la formation du complexe de Zn(II) (photo b). Lorsque la même zone est mise en présence de triéthylènetétraamine, nous pouvons observer (photo c) une réapparition de la fluorescence verte du bodipy.

Un témoin composé d'un bodipy relié à un toluyle (ou 8-*p*-tolylbodipy) a été utilisé pour cette expérience. La photo e) montre que l'ajout d'une solution de Zn(II) sur ce bodipy n'a aucune influence sur la fluorescence de ce dernier.

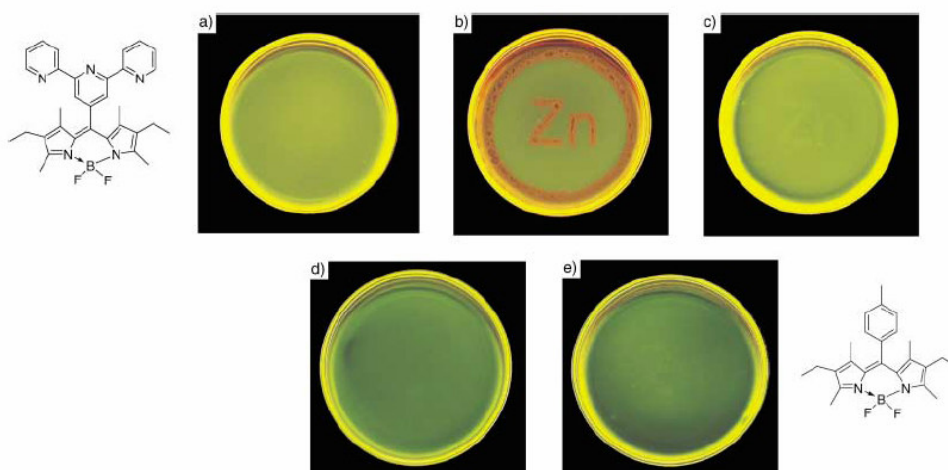


Figure 9 : Images par fluorescence d'une matrice de polyméthylméthacrylate imprégnée avec le composé **17** ou du 8-*p*-tolylbodipy. Les photos a) et d) représentent la dispersion du chromophore dans le polymère. Les photos b) et e) représentent les effets causés par l'ajout d'une solution de Zn(II). La photo c) montre les effets causés par l'ajout de triéthyltétramine sur le système représenté en b).

1.2.3.4. Comportement électrochimique

Des études électrochimiques ont également été entreprises, pour comparer les différences de potentiels entre le composé **17** (L), et les complexes ML et ML₂ correspondants. Pour cela, des portions contenant 0,5 équivalent de Zn(II) ont été ajoutées à une solution de boditerpy, et les potentiels électrochimiques ont été mesurés après chaque ajout. Connaissant les espèces majoritaires après chaque ajout (voir Figure 4), les potentiels correspondant aux complexes ML et ML₂ ont pu être caractérisés sur les voltampérogrammes (Tableau 3).

Composé	$E_{1/2}$ (V) ^{a)} [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}
17	+1,11 (70)	-1,14 (60) , -1,74 (70)
ML	+1,11 (70)	-0,90 (60), -1,41 (60)
ML₂	+1,11 (70)	-0,90 (60), -0,96 (60).

Tableau 3 : a) Potentiels déterminés dans une solution dégazée d'acétonitrile, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20 ° (référence interne ferrocène: $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS, vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s. Tous les potentiels rédox sont monoélectroniques.

Les composés **17**, ainsi que les complexes ML et ML₂ présentent tous les trois une vague d'oxydation réversible à +1,11 V correspondant à l'oxydation du bodipy.

La première vague de réduction, se situant à -1,14 V pour le composé **17** et à -0,90 V pour les complexes ML et ML₂, correspond à la réduction de la partie bodipy. Cette réduction s'effectue plus facilement dans les complexes que pour le ligand libre. Cet effet dû à l'influence du cation Zn(II) est encore plus spectaculaire pour la réduction de la terpyridine : en effet, la première réduction de la terpyridine se situe à -1,74 V dans le composé **17**, à -1,41 V pour le complexe ML, et à -0,96 V pour le complexe ML₂.

1.2.3.5. Mécanisme d'extinction de fluorescence du boditerpy par le Zn(II)

À l'aide des potentiels redox et des propriétés optiques correspondantes, nous pouvons tout d'abord envisager un transfert électronique photoinduit (PET) du bodipy vers la terpyridine au sein de ces complexes. Le potentiel de réduction de la partie bodipy à l'état excité peut se calculer de la manière suivante, à partir de l'équation de Rehm Weller¹⁰ :

$$E_{(\text{bodipy}^+/\text{bodipy}^*)} = E_{(\text{bodipy}^+/\text{bodipy})} - E^{00}$$

Équation 1.

$E_{(\text{bodipy}^+/\text{bodipy})}$ correspondant au potentiel de réduction du bodipy à l'état fondamental. Il est égal à +1,11 V pour ML et ML₂.

E^{00} correspond à la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de la molécule (elle se calcule en électrons volts ou eV). Cette énergie peut être calculée à partir des spectres d'absorptions reconstitués des complexes (Figure 6). Pour le complexe ML, $E^{00} \approx 2,3$ eV. D'après l'équation 1, $E_{(\text{bodipy}^+/\text{bodipy}^*)} \approx -1,19$ eV. Sachant que le potentiel de réduction de la terpyridine ($E_{(\text{terpy}^-/\text{terpy}^{\cdot-})}$) est de -1,41 V dans ce composé, un transfert électronique du bodipy vers la terpyridine n'est thermodynamiquement pas favorable dans ce cas-là (Schéma 3).

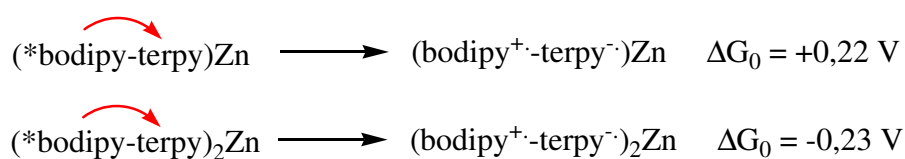


Schéma 3.

Dans le cas du complexe ML_2 , un tel mécanisme serait favorable car $E_{(terpy/terpy^-)} = -0,96$ V, mais cependant un tel mécanisme entraînerait une forte extinction de la fluorescence, ce qui n'est pas le cas.

Nous pouvons alors envisager un transfert d'énergie de la terpyridine vers le bodipy lorsqu'on excite les complexes à 316 nm. Ce transfert d'énergie ne serait pas très efficace, car on peut observer dans les deux cas une faible émission de la partie terpyridine, à 365 nm environ¹¹. Cependant, l'extinction de luminescence du composé **17** est également observée lorsqu'on ajoute du Zn(II), et que l'on excite la molécule dans le bodipy directement, à 529 nm. L'hypothèse d'un éventuel transfert d'énergie n'est donc pas suffisante pour expliquer la forte baisse de luminescence.

Enfin, nous avons également réalisé des mesures à 77 K, dans un mélange EtOH/CH₃OH 4 : 1, mais nous n'avons pu détecter aucun état excité supplémentaire provenant d'un niveau triplet.

1.2.4. Conclusion

Le système boditerpy présenté précédemment permet de détecter plusieurs cations dont le Zn(II), pour lequel il existe une plus grande affinité. La complexation de ces cations perturbe les propriétés optiques du système, en particulier la luminescence de la sonde boradiazaindacène. La complexation d'un équivalent de Zn(II) entraîne une diminution de la fluorescence de plus de 90%, permettant de détecter des traces de zinc inférieures à $5 \cdot 10^{-7}$ M.

Malgré tous ces avantages, le système n'est pas très sélectif envers d'autres métaux présents en milieu physiologique, comme le Mg²⁺ ou encore le Ca²⁺, même s'il l'est par rapport aux cations monovalents K⁺, Na⁺, limitant son application pour la détection éventuelle de Zn²⁺ en milieu biologique. Pour obtenir un système plus sélectif, la partie complexante du système doit être modifiée.

Récemment, un système plus sélectif et plus prometteur a été synthétisé et étudié par le groupe du Professeur Tetsuo Nagano¹² (Figure 10).

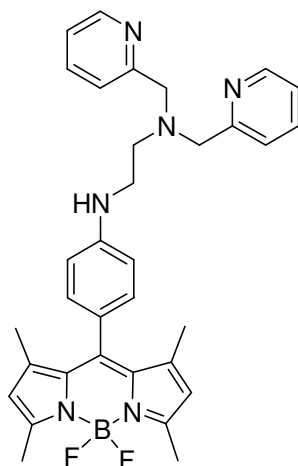


Figure 10 : Structure du système obtenu par le groupe de Nagano.

En l'absence de cation, la fluorescence du bodipy est faible, et sa complexation par du Zn(II) entraîne une augmentation remarquable de l'intensité de la fluorescence (Figure 11).

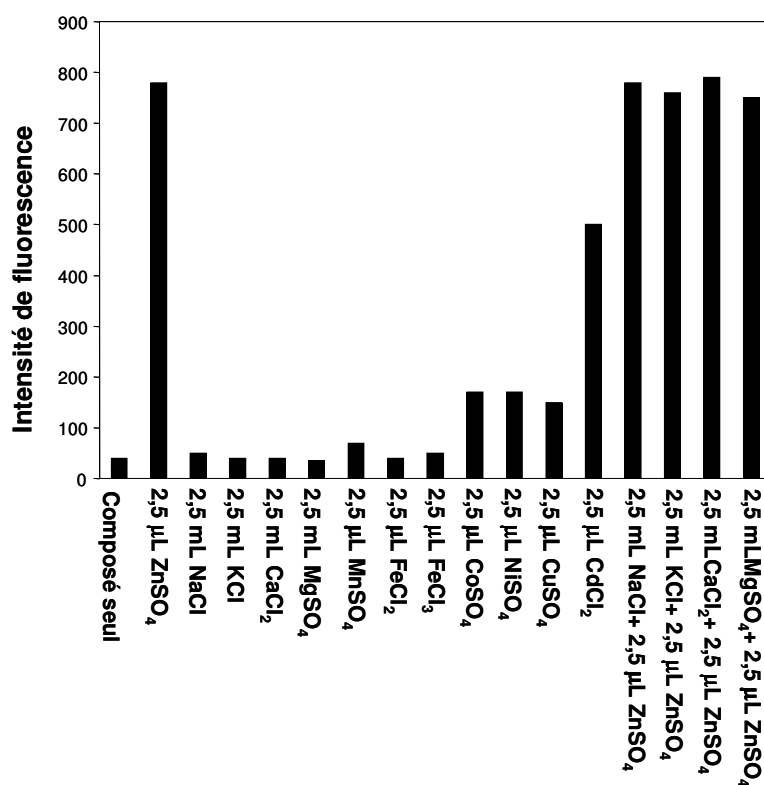


Figure 11

Le système est sélectif par rapport aux cations existant en milieu physiologique comme Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Même à des fortes concentrations (2,5 mM), la complexation par ces derniers n'entraîne pas ou très peu d'augmentation de l'intensité de fluorescence du bodipy. De plus, ces cations n'interfèrent pas avec le Zn(II) (Figure 11).

2. Systèmes cascades bodipy-pyrènes

Après avoir mis en évidence le détecteur précédent, nous nous sommes intéressés à l'association d'un bodipy avec un second chromophore absorbant dans le proche UV, le pyrène.

En effet, un inconvénient majeur des marqueurs fluorescents utilisés pour visualiser des systèmes biomoléculaires est la faible différence d'énergie entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission, cette différence étant appelée déplacement de Stokes. L'emploi de filtres spécifiques est alors nécessaire, afin de s'affranchir de la lumière d'excitation. De plus, la longueur d'onde d'excitation de nombreux marqueurs fluorescents n'est pas en adéquation avec les raies maximales des sources d'irradiation utilisées dans les microscopes ou cytomètres de flux (laser ion-argon ou lampe xénon en général). Une solution pour augmenter les déplacement de Stokes de ces marqueurs est de leur associer un second chromophore, qui absorbe à plus haute énergie et qui joue le rôle de donneur d'énergie. La nature de l'espaceur, entre les deux chromophores, ainsi que la géométrie entre le donneur et l'accepteur sont des facteurs importants pour l'efficacité de tels systèmes. L'interaction électronique entre le donneur et l'accepteur doit en effet rester relativement faible, pour éviter que le système ne se comporte comme un chromophore unique conjugué. Nous avons choisi comme donneur potentiel d'énergie le pyrène, car ce chromophore présente des bandes intenses en absorption vers 350-400 nm, ce qui correspond aux raies intenses du laser à Argon et de la lampe xénon. Le bodipy a été choisi comme accepteur potentiel d'énergie.

Trois systèmes bodipy-pyrène ont été synthétisés, et différentes études concernant le transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy ont été effectuées, en collaboration avec le Professeur A. Harriman de l'Université de Newcastle en Angleterre.

Voici tout d'abord quelques rappels sur les deux principaux mécanismes pouvant avoir lieu dans des systèmes composés d'un donneur d'énergie et d'un accepteur d'énergie.

2.1. La cinétique des réactions de transfert d'énergie

Le transfert d'énergie électronique intramoléculaire entre un donneur et un accepteur peut avoir lieu, dans certaines conditions, entre les deux composants. Ce transfert d'énergie

peut alors se diviser en deux principales composantes : la première provenant d'une interaction coulombique entre le donneur et l'accepteur, donnant lieu à un mécanisme de transfert de Förster, et une seconde provenant d'une interaction d'échange électronique, donnant lieu à un mécanisme de transfert d'énergie de type Dexter. Les deux mécanismes peuvent avoir lieu simultanément dans un même système. Cependant, il est souvent possible de déterminer quelle composante et donc quel mécanisme est prédominant, grâce à la nature des transitions et des orbitales impliquées, ainsi que de la distance entre le donneur et l'accepteur.

2.1.1. Le mécanisme de Förster

Ce mécanisme, appelé mécanisme coulombique ou de résonance, communique l'énergie par une interaction dipôle-dipôle, et ne nécessite donc pas une interaction orbitale entre le donneur et l'accepteur (Schéma 4)¹³.

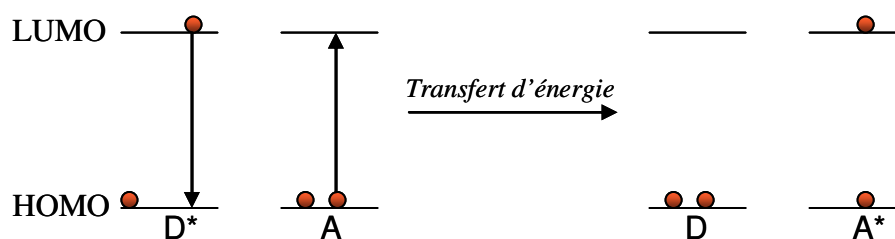


Schéma 4 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Förster : A : accepteur d'énergie et D : donneur d'énergie.

L'interaction coulombique est une "action à distance". Le donneur à l'état excité (D*) induit un dipôle chez l'accepteur qui passe à l'état excité (A*).

La constante de vitesse est calculée à partir des paramètres structuraux et spectroscopiques et s'exprime de la façon suivante :

$$k_F = \frac{8.8 \times 10^{-25} \Phi_F K^2 J_F}{n^4 \tau_D R_{CC}^6}$$

Équation 2

Φ_F correspond au rendement quantique de luminescence du donneur d'énergie en absence de l'accepteur, τ_D est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence de l'accepteur (s^{-1}), n est l'indice de réfraction du solvant, K est le facteur d'orientation des dipôles, R_{CC}

correspond à la distance entre le donneur et l'accepteur et J_F est l'intégrale de recouvrement spectral entre le spectre d'émission (D) et le spectre d'absorption (A).

D'après l'équation précédente, ce mécanisme nécessite un bon recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur (J_F). La constante de vitesse est proportionnelle à $1/R_{CC}^6$. Cette dépendance modérée en fonction de la distance fait que ce transfert peut se faire sur une grande distance ($> 15\text{\AA}$). Dans ce cas, il n'y a pas d'échange d'électron au cours du processus de transfert.

2.1.2. Le mécanisme de Dexter

Ce mécanisme est décrit comme un double échange d'électrons. Il nécessite un bon recouvrement entre les orbitales HOMO et LUMO du donneur et de l'accepteur, ainsi que de courtes distances entre le donneur et l'accepteur.

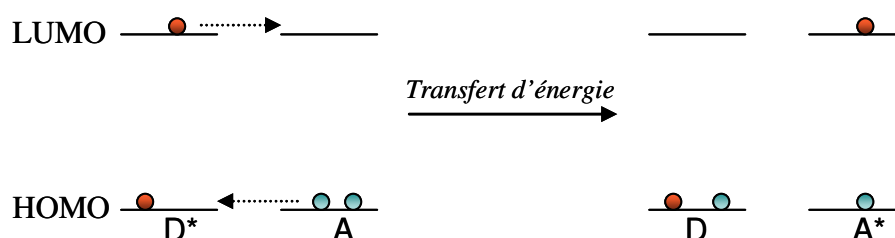


Schéma 5 : Mécanisme de transfert d'énergie selon Dexter : A : accepteur d'énergie et D : donneur d'énergie.

La constante de vitesse de ce transfert peut être décrite par l'équation suivante :

$$k_d = \frac{2H_{DA}^2}{h} \left(\frac{\pi^3}{\lambda_{RT}} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

Équation 3

Le couplage électronique H_{DA} diminue exponentiellement avec la distance. Dans cette équation, ΔG^\ddagger correspond à l'énergie d'activation du processus, λ_{RT} décrit l'énergie de réorganisation du système accompagnant le transfert d'énergie. Dans les dyades pontées de façon covalente, le transfert a lieu à travers les orbitales du pont par un mécanisme de superéchange. Le mécanisme peut alors avoir lieu à des distances plus longues.

2. 2. Synthèse et étude de trois systèmes bodipy-pyrène

2.2.1. Bodipy-pyrène direct

Le premier système bodipy-pyrène auquel nous nous sommes intéressés est composé du bodipy utilisé dans le composé **17**, mais dont la position méso est substituée cette fois-ci par une unité pyrène.

2.2.1.1. Synthèse

La dyade bodipy-pyrène a été synthétisée en une étape à partir du kryptopyrrole et du 1-formylpyrène commercial, de la même manière que le boditerpy **17**. Tout d'abord, deux équivalents de kryptopyrrole (2,4-diméthyl-3-éthylpyrrole) ont été mis en présence d'un équivalent de 1-formylpyrène, dans le dichlorométhane, en présence d'une quantité catalytique d'acide *p*-toluène sulfonique (Schéma 6).

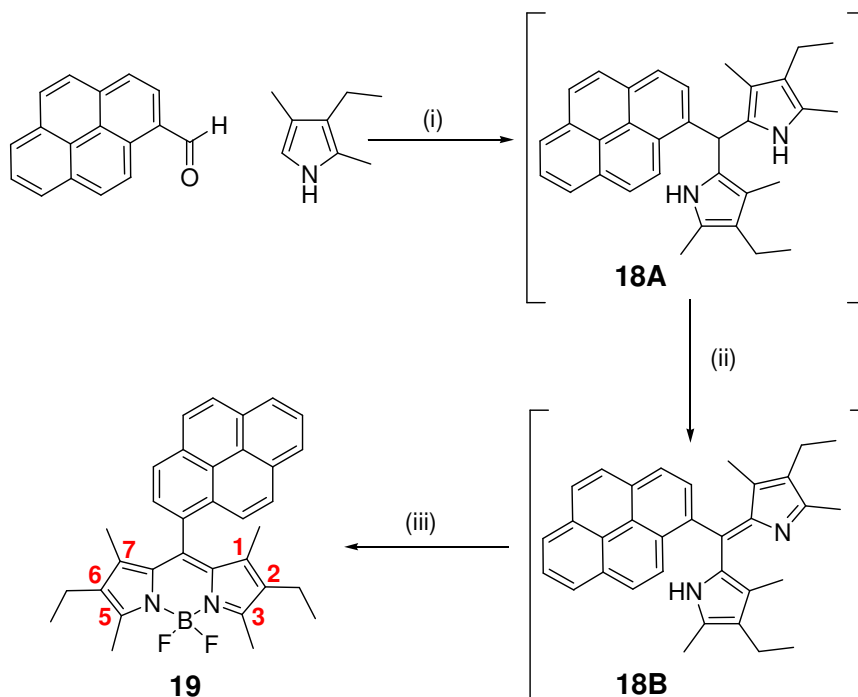


Schéma 6 : (i) : Kryptopyrrole (2 équiv), *p*-TsOH cat, CH₂Cl₂; (ii) : DDQ (1 équiv); (iii) : NEt₃ (6 équiv.), BF₃·Et₂O (8 équiv). Rendement de réaction : 25%.

L'intermédiaire dipyrrométhane **18A** résultant a ensuite été directement oxydé par de la DDQ, formant le dipyrrométhène **18B**. **18B** est ensuite déprotonné par de la triéthylamine,

puis traité par du $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, formant le composé **19**. Le rendement pour cette réaction est de 25%.

Le composé **19** a pu être caractérisé par spectroscopie RMN et infrarouge, ainsi que par spectrométrie de masse et analyse élémentaire. En RMN ^1H , nous pouvons observer en particulier un blindage des protons des groupements méthyles se situant en position 1 et 7, à côté du pyrène ($\delta = 0,78$ ppm au lieu de $\delta = 1,43$ ppm dans le boditerpy précédent). Ces protons se situent en effet dans la zone de blindage du pyrène. La RMN ^{11}B montre un triplet caractéristique se situant à 4,08 ppm, avec une constante de couplage $J_{\text{B-F}}$ égale à 33,7 Hz.

Des monocristaux ont été obtenus pour ce composé, la structure cristallographique ainsi obtenue par diffraction aux rayons X est représentée Figure 12.

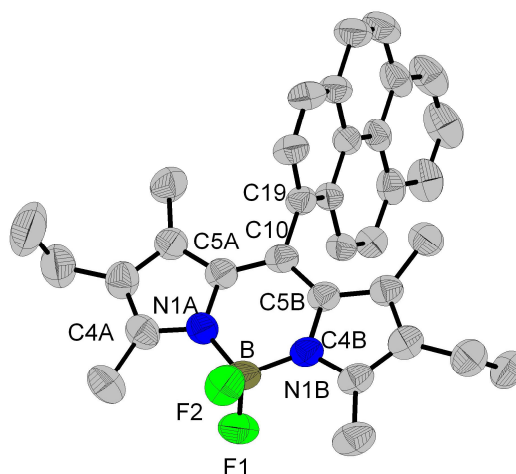


Figure 12 : Structure cristallographique du composé **19**.

Longueurs de liaison (Å)		Angles (°)
B-N _{1A} : 1,540 (7)	C _{5A} -N _{1A} : 1,396 (6)	N _{1A} BN _{1B} : 107,28 (39)
B-N _{1B} : 1,541 (16)	C _{4A} -N _{1A} : 1,351 (13)	N _{1A} BF ₁ : 110,47 (35)
B-F ₁ : 1,393 (8)	C _{5B} -N _{1B} : 1,397 (6)	N _{1A} BF ₂ : 109,79 (36)
B-F ₂ : 1,390 (12)	C _{4B} -N _{1B} : 1,353 (7)	F ₁ BF ₂ : 108,79 (38)

Tableau 4 : Longueurs de liaison et angles dans le composé **19**.

Les distances moyennes des liaisons B-N et B-F sont de 1,54 et 1,39 Å respectivement (Tableau 4). Les angles N-B-N et F-B-F sont de 107,28 °, 108,79 °, et l'angle moyen N-B-F est de 110,13 °. Les valeurs des distances et des angles précédents sont similaires à ceux déjà décrits pour des bodipys¹⁴. Les liaisons C_{4A}-N_{1A} et C_{4B}-N_{1B} ont un caractère de double liaison (d = 1,351 et 1,353 Å). Les liaisons C_{5A}-N_{1A} et C_{5B}-N_{1B} sont un peu plus longues, mais restent tout de même proches d'une double liaison (d = 1,396 et 1,397 Å)¹⁵. Nous pouvons également observer que les six atomes centraux sont coplanaires avec les cinq atomes de chaque cycle pyrrolique. Il y a donc une délocalisation dans le cœur indacène. Cette délocalisation est interrompue au niveau de chaque liaison B-N. Enfin, le pyrène se trouve dans une géométrie quasi orthogonale par rapport au plan du bodipy. L'angle dièdre entre le plan du bodipy et le plan du pyrène est en effet égal à 78,3°.

2.2.1.2. Comportement électrochimique

Les potentiels du composé **19** ainsi que du pyrène sont représentés dans le Tableau 5.

Composé	E _{pa} ou E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]	E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]
Pyrène	+1,34 (irr)	-
17 ^{a)}	+1,11 (70)	-1,14 (60), -1,74 (70)
19	+1,02 (60)	-1,19 (65)
	+1,48 (60)	-1,96 (65)

Tableau 5 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de CH₂Cl₂, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20° (référence interne ferrocène : E (Fc/Fc⁺) = +0,38 V par rapport à ECS, vitesse de balayage v = 0,2 V/s. a) Potentiels déterminés dans une solution dégazée d'acétonitrile.

En balayage anodique, le composé **19** présente deux vagues réversibles monoélectroniques. La première vague se situant à +1,02 V, correspond à l'oxydation du bodipy, et la deuxième à +1,48 V correspond à la formation du radical cation du pyrène. En balayage cathodique, deux vagues réversibles monoélectroniques sont également observées. Par comparaison avec les potentiels du composé **17** et du pyrène, la première

vague peut être attribuée à la réduction du bodipy et la deuxième à la formation du radical anion du pyrène.

Nous pouvons remarquer que l'oxydation du pyrène est plus difficile à réaliser dans le composé **19** par rapport au pyrène non substitué. La différence de potentiel d'oxydation est de 140 mV. Cette oxydation devient également réversible dans le cas du composé **19**. Il est admis que le radical cation sur le pyrène est très réactif et réagit rapidement avec un second pyrène pour former un dimère cationique¹⁶. L'association du pyrène au bodipy empêche cette formation du dimère et le processus électrochimique devient ainsi réversible.

Enfin, le pyrène est également plus facilement réductible lorsqu'il est lié au bodipy : le pyrène seul ne peut être réduit dans la gamme de potentiels parcourue, alors que la formation du radical anion sur le pyrène peut être observée à -1,96 V dans le composé **19**. Il existe donc une interaction électronique entre le pyrène et le bodipy dans le composé **19**.

2.2.1.3. Comportement photophysique.

Les propriétés photophysiques du composé **19**, mesurées dans le dichlorométhane et dans le méthanol sont représentées dans le Tableau 6.

Solvant	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a)}$		τ_{F} (ns)	$\Phi_{\text{F}}^{\text{b)}$	ΔE_{s} (cm^{-1})	k_{r} ($\times 10^8 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)
			298 K	(nm)					
CH₂Cl₂	528	83000	544	7,0	0,90	557	1,3	1,4	
MeOH	524	73000	538	7,0	0,90	500	1,3	1,4	

Tableau 6 : Données spectroscopiques du composé **19** enregistrées dans le dichlorométhane et dans le méthanol, à 298 K. a) $\lambda_{\text{exc}} = 528$ nm dans le CH₂Cl₂ et 542 nm dans le MeOH. b) Rhodamine 6G utilisée comme référence ($\Phi = 0,78$, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm dans l'eau)⁷. Les rendements quantiques calculés ont été corrigés par rapport aux indices de réfraction.

Nous pouvons remarquer que les propriétés sont relativement similaires dans le CH_2Cl_2 et dans le méthanol. La Figure 13 représente les spectres d'absorption et d'émission du composé **19**, enregistrés dans le méthanol à température ambiante.

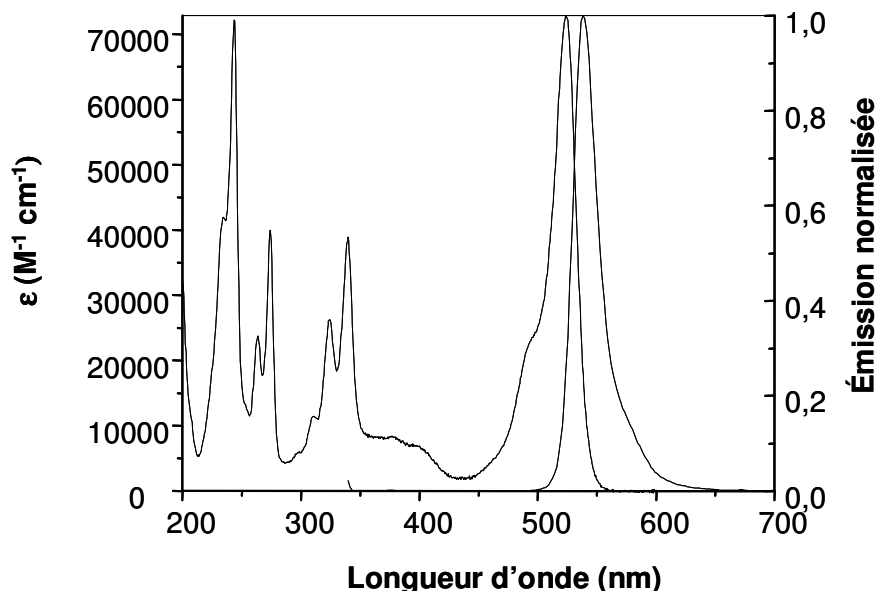


Figure 13 : Spectres d'absorption et d'émission du composé **19**.

En ce qui concerne le spectre d'absorption, nous pouvons retrouver les transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur le bodipy, à 528 nm (transition $S_0 \rightarrow S_1$), et à environ 370 nm (transition $S_0 \rightarrow S_2$). Nous retrouvons également des bandes d'absorption supplémentaires à 342, 327, 276, et 238 nm. Ces bandes proviennent des transitions $\pi-\pi^*$ localisées sur le pyrène.

Le spectre d'émission du composé **19** représente la fluorescence de ce dernier lorsqu'il est excité à 528 nm, avec un maximum à 544 nm. Le profil d'émission est symétrique par rapport à l'absorption correspondante, et le déplacement de Stokes correspondant est faible ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$). Le rendement quantique d'émission est de 90% et la durée de vie du composé est égale à 7,0 ns. Un spectre d'émission a également été mesuré à 77 K, mais aucune phosphorescence n'a été enregistrée, et le rendement quantique de fluorescence reste le même.

Le spectre d'excitation du composé **19** a également été enregistré (Figure 14). Il est entièrement superposable avec le spectre d'absorption entre 300 et 550 nm. Les photons absorbés par l'unité pyrène sont donc transférés sur le bodipy avec une grande efficacité.

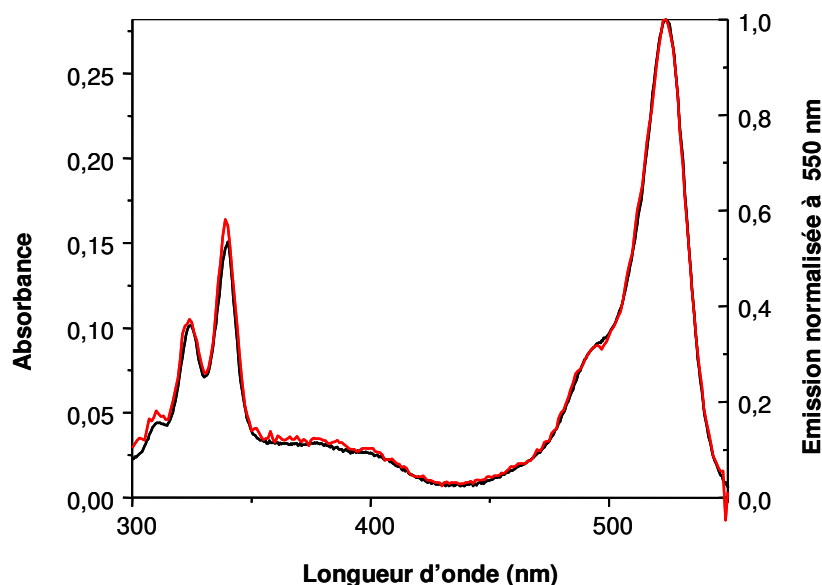


Figure 14 : Superposition des spectres d'absorption (en noir) et d'excitation (en rouge) du composé **19**, dans le méthanol.

Lorsque le composé est excité dans la bande d'absorption du pyrène à 342 nm, l'émission unique du bodipy est en effet observée, avec un rendement de fluorescence égal à 0,90. Aucune émission du pyrène n'a lieu entre 350 et 500 nm. L'efficacité du transfert d'énergie observée du pyrène vers le bodipy est ainsi voisine de 100 %.

Concernant la nature du transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy, il est très probable que ce soit un transfert d'énergie de Förster. D'une part, les propriétés photophysiques, ainsi que le résultat des calculs quantiques effectués par le groupe du Professeur A. Harrimann sur le composé, confirment une faible interaction électronique entre le bodipy et le pyrène. D'autre part, il existe un très bon recouvrement entre l'absorption $S_0 \rightarrow S_2$ du bodipy et la fluorescence du pyrène. Enfin, les deux chromophores sont relativement proches l'un de l'autre : la distance calculée entre le centre du pyrène et le centre du bodipy est en effet de 7,9 Å.

La constante de transfert a ainsi été calculée d'après l'équation de Förster (équation 2), en utilisant comme donneur de référence le pyrène. Le pyrène, dans les mêmes conditions que pour le composé **19**, possède une durée de vie de fluorescence de 140 ns et un rendement quantique égal à 76% (Φ_f). La distance R_{cc} et le facteur d'orientation K ont été déterminés à

partir de la conformation la plus stable en énergie. La constante k_f ainsi calculée est égale à $6,7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$. L'efficacité de transfert Φ_t peut alors être calculée selon l'équation 4 :

$$\Phi_t = k_f / (k_f + k_r + k_{nr}).$$

Équation 4

Sa valeur, pour le composé **19**, est de 100% ce qui correspond exactement à la valeur calculée à partir des spectres d'excitation et d'émission de la molécule.

La proximité des deux composés, ainsi qu'un très bon recouvrement spectral entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur, favorise ainsi, dans cette dyade, un transfert d'énergie rapide et très efficace.

2.2.2. Bodipy-phényl-pyrène

Dans le second système, c'est une unité 1-phényl-4-(1-éthynylpyrène) qui a été attachée sur le bodipy.

2.2.2.1. Synthèse

Le bodipy **20** ci-dessous a été obtenu par couplage de Sonogashira-Heck entre le *p*-iodophénylbodipy, dont la synthèse a été décrite par le groupe de Burgess et al¹⁷, et le 1-éthynylpyrène.

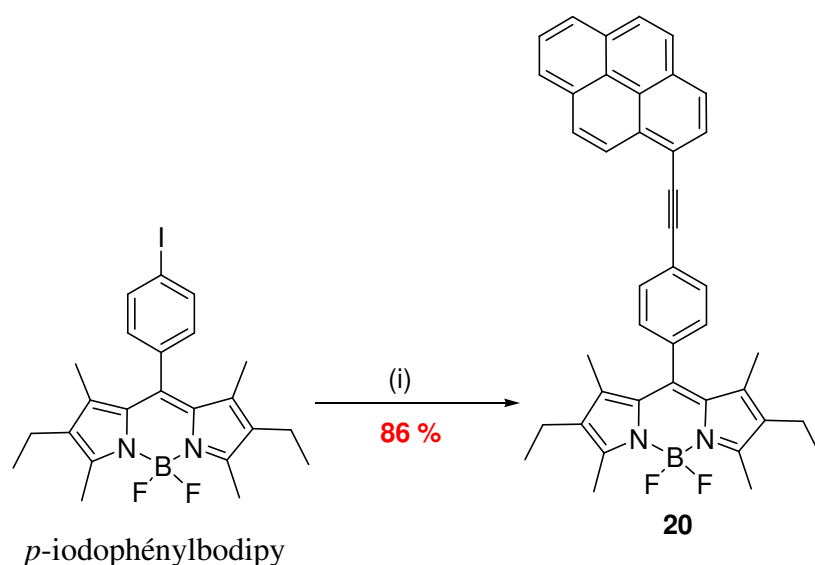


Schéma 7 : (i) : 1-éthynylpyrène (1 équiv), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (6% mol), CuI (10 % mol), THF/*i*Pr₂NH, temp.amb, 16h.

Le Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂, en présence de cuivre, a été utilisé comme catalyseur, et la réaction a été réalisée dans un mélange THF/*i*Pr₂NH, (3:1)¹⁸. Le composé **20** a été isolé, après une purification sur colonne d'alumine, suivie d'une recristallisation dans un mélange CH₂Cl₂/Hexane avec un rendement de réaction de 85%. En spectroscopie RMN ¹H, les protons du groupement méthyle se situant à côté du phényle subissent également un effet de blindage de ce dernier, mais cet effet est moins important que dans le cas du composé **19** ($\delta = 1,42$ ppm comparé à $\delta = 0,78$ ppm pour ces protons dans le composé **19**). La RMN ¹¹B de ce composé est similaire à celle de **19**, montrant un triplet se situant à 3,90 ppm, avec une constante de couplage égale à 33,2 Hz. En RMN ¹³C, nous pouvons observer le déplacement caractéristique des signaux des deux atomes de carbone acétylénique à 90,4 ppm et à 94,9 ppm.

Des monocristaux du composé **20** ont pu être obtenus et sa structure cristallographique a été déterminée (Figure 20).

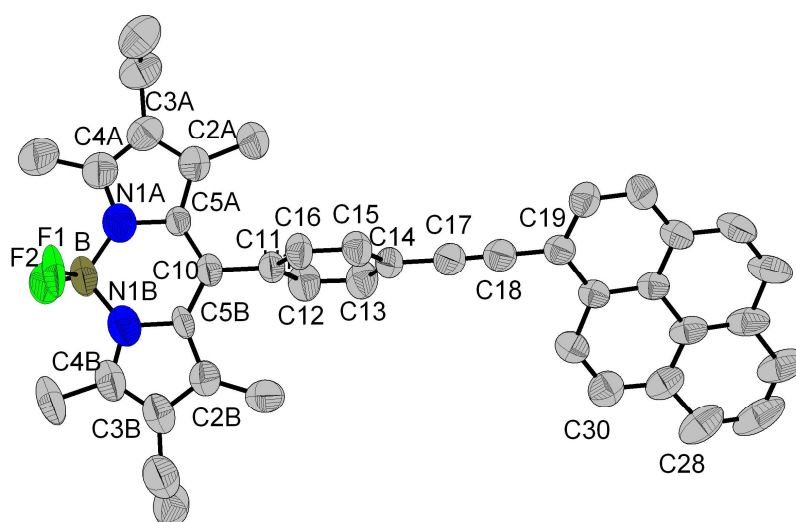


Figure 15 : Structure cristallographique du composé **20**.

Les angles et distances concernant la partie bodipy sont similaires à ceux du composé **19**. L'angle dièdre entre le plan principal du pyrène et le plan du bodipy est de 29,4 °. Celui entre le plan principal du pyrène et le groupement phényle est égal à 50,8 °. De plus, les plans principaux entre le phényle central et le fragment bodipy sont quasiment orthogonaux (angle égal à 79,96° entre le plan du phényle et le plan du bodipy).

2.2.2.2. Comportement électrochimique

Les potentiels du composé **20** ainsi que du 1-éthynylpyrène sont représentés dans le Tableau 7.

Composé	E_{ap} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]
1-éthynylpyrène	1,30 (irr)	-
20	0,99 (65)	-1,32 (80)
	1,28 (60)	-1,68 (80)

Tableau 7 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de CH_2Cl_2 , contenant 0,1 M de $TBAPF_6$, à 20 ° (référence interne ferrocène : $E(Fc/Fc^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

Nous pouvons retrouver le potentiel correspondant à l'oxydation du bodipy à + 0,99 V pour le composé **20**. L'oxydation du pyrène devient réversible, tout comme dans **19**.

En comparant les potentiels de réduction pour **19** et **20** nous pouvons remarquer que le bodipy est plus difficile à réduire dans le composé **20** ($E_{cp} = -1,32$ V comparé à -1,19 V pour le composé **19**). La réduction du pyrène est par contre favorisée avec un potentiel à -1,68 V (ce potentiel est égal à -1,96 V dans le composé **19**). La formation du radical anion est en effet stabilisée par délocalisation le long du fragment pyrène-≡-phényle dans le composé **20**.

2.2.2.3. Comportement photophysique

Les données photophysiques de **20** sont données dans le Tableau 8.

Solvant	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		$\Phi_{\text{F}}^{\text{a)}$	k_{r} ($\times 10^8 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)
			298 K (nm)	τ_{F} (ns)			
CH₂Cl₂	526	60000	544	5,0	0,60	1,2	8,0
MeOH	523	60000	538	4,0	0,70	1,8	7,5

Tableau 8 : Données spectroscopiques du composé **20** enregistrées dans le dichlorométhane et dans le méthanol, à 298 K. a) Rhodamine 6G utilisée comme référence ($\Phi = 0,78$, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ dans l'eau)⁷.

Les propriétés du composé **20** sont ici également similaires dans le CH₂Cl₂ et dans le méthanol.

La Figure 16 représente les spectres d'absorption et d'émission du composé **20** enregistrés dans le méthanol.

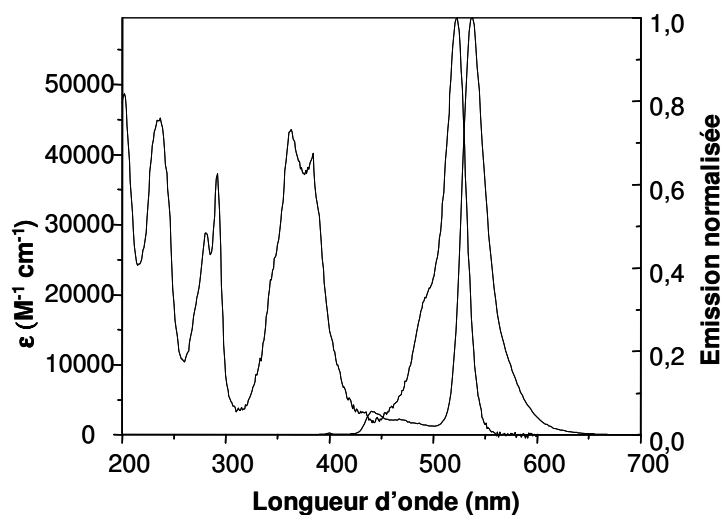


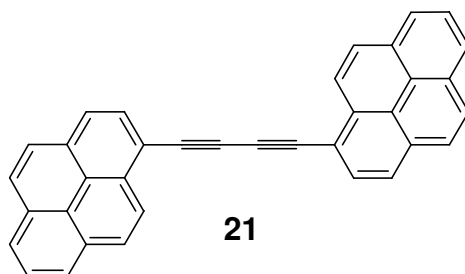
Figure 16 : Spectres d'absorption et d'émission du composé **20**.

Nous pouvons retrouver sur le spectre d'absorption la transition $S_0 \rightarrow S_1$ du bodipy à 523 nm, ainsi que les transition $\pi-\pi^*$ du pyrène, entre 300 et 400 nm, mais également dans le proche UV. La bande $S_0 \rightarrow S_2$ est totalement recouverte par les bandes d'absorption du pyrène.

Lorsqu'il est excité à 523 nm, le composé **20** fluoresce, avec un maximum d'émission à 538 nm. Le rendement quantique est de 70% et la durée de vie de 4,0 ns. Nous pouvons remarquer que ces deux dernières valeurs sont inférieures à celles du composé **19**. Ceci est dû à une augmentation de la constante non radiative k_{nr} dans le composé **20** portant une fonction éthyne.

Une excitation du composé **20** dans la bande d'absorption du pyrène à 384 nm entraîne l'émission du bodipy avec un rendement quantique d'émission de 65 % ; mais une faible émission du pyrène peut également être observée. L'efficacité du transfert d'énergie calculée à partir du spectre d'excitation est de 95%.

Les calculs quantiques ainsi que les propriétés photophysiques du composé, indiquent que les interactions électroniques entre les deux chromophores bodipy et pyrène sont relativement faibles dans ce composé. Le mécanisme de transfert d'énergie supposé prédominant dans ce cas là est également le mécanisme de type Förster, le pyrène et le bodipy étant proches l'un de l'autre (la distance centre à centre calculée est de 14,1 Å). La constante de vitesse de transfert d'énergie a été calculée à l'aide de l'équation 2, en prenant comme donneur d'énergie de référence le dimère de pyrène **21** ci-dessous ($\Phi_f = 0,78$ et $\tau = 1,5$ ns).



La valeur de la constante de vitesse ainsi calculée est de $3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Cette constante est 50 fois plus faible que celle calculée pour le composé **19**.

L'efficacité de transfert peut également être calculée à partir de l'équation 2 : $\Phi_f = 97 \%$, ce qui concorde avec la valeur observée plus haut à partir des spectres d'excitation.

Nous pouvons remarquer que l'ajout d'une fonction éthyne déplace également la fluorescence du pyrène vers les plus basses énergies. Le recouvrement avec les bandes $S_0 \rightarrow S_2$ du bodipy est moins important (l'intégrale de recouvrement calculée $J_f = 0,096 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^6$). Le déplacement de Stokes en est par conséquent réduit (7400 cm^{-1} , par comparaison à 10900 cm^{-1} pour **19**).

2.2.3. Systèmes cascades bodipy-pyrène-pyrène

Le troisième système auquel nous nous sommes intéressés comporte une unité pyrène-acétylène supplémentaire par rapport au composé **20**. Nous nous sommes demandés si un transfert d'énergie efficace avait également lieu dans ce cas là entre les pyrènes et le bodipy et si les deux pyrènes se comportaient comme deux unités séparées ou comme un seul chromophore.

2.2.3.1. Synthèse

Le composé **24** a été synthétisé en 4 étapes, à partir du iodophénylbodipy (Schéma 8).

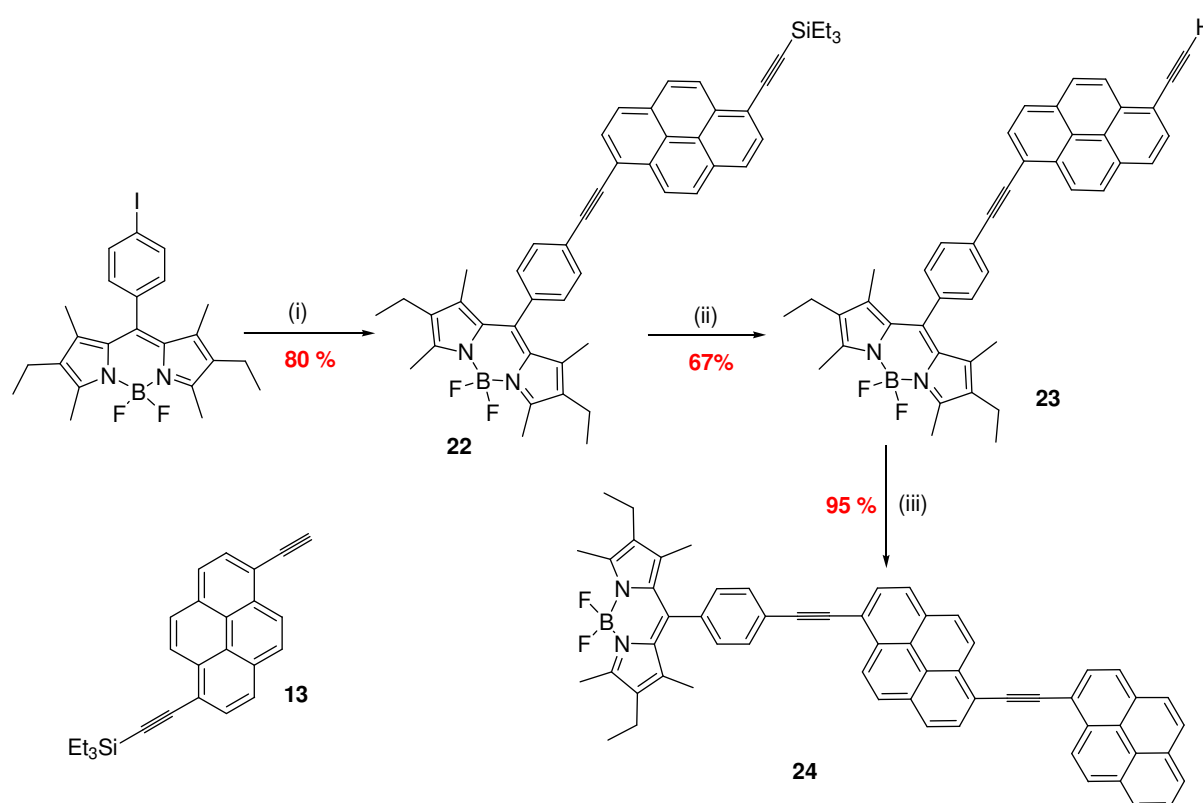


Schéma 8 : (i) Composé **13**, THF/*i*-Pr₂NH, [Pd(PPh₃)₂Cl₂] (6% mol), CuI (10%mol); (ii) K₂CO₃, CH₂Cl₂/MeOH. (iii) 1-bromopyrène (1 équiv), benzène/*i*-Pr₂NH, [Pd(PPh₃)₄] (6% mol).

La première étape a consisté à coupler le iodophénylbodipy avec le dérivé de pyrène **13**, dans les mêmes conditions que celles décrite plus haut pour le composé **20**. L'intermédiaire **22** a ainsi été obtenu avec un rendement de réaction de 80%. La fonction

triéthylsilyle a ensuite été déprotégée par K_2CO_3 dans un mélange $CH_2Cl_2/MeOH$ (1/1), à température ambiante et durant deux jours. Après purification et recristallisation, le composé **23** a été obtenu avec un rendement de 67%. Nous pouvons remarquer que contrairement à son analogue de ruthénium, le composé **23** a pu être isolé et conservé sans prendre de précautions particulières. Le déplacement chimique du proton acétylène en RMN 1H est de 3,66 ppm. Enfin, dans une dernière étape, nous avons effectué un couplage de Sonogashira entre **23** et un équivalent de 1-bromopyrène, en présence de $[Pd(PPh_3)_4]$ comme catalyseur. Le rendement de réaction de ce dernier couplage est de 95%.

Nous pouvons discerner, sur les spectres ^{13}C en RMN, la présence des 4 signaux correspondant aux atomes de carbone impliqués dans les triples liaisons, et dont les déplacements chimiques se situent entre 105 et 80 ppm. La RMN du bore est similaire à celle des composés **19** et **20**. Les composés ont également été caractérisés par spectroscopie de masse et par analyse élémentaire.

2.2.3.2. Comportement électrochimique

Les données électrochimiques des composés **22**, **23**, **24** ainsi que du composé **13** sont représentées dans le Tableau 9.

Composé	E_{ap} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]
13	1,36 (irr)	-1,78 (90)
22	1,00 (60)	-1,33 (80)
	1,27 (60)	-1,63 (60)
23	1,00 (60)	-1,32 (70)
	1,28 (60)	-1,63 (80)
24	0,99 (70)	-1,35 (70)
	1,24 (60)	-1,70 (80)
		-1,82 (70)

Tableau 9 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de CH_2Cl_2 , contenant 0,1 M de $TBAPF_6$, à 20° (référence interne ferrocène : $E(Fc/Fc^+) = +0,38$ V par rapport à ECS, vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

Le comportement électrochimique des composés **22** et **23** est similaire à celui de **21**. Nous pouvons observer l'oxydation du bodipy à +1,00 V ainsi que la formation du radical cation du pyrène, réversible, à +1,27 V pour le composé **22** et +1,28 V pour **23**. En balayage cathodique, deux vagues de réduction monoélectroniques sont observées. La première à -1,33 V pour **22** et -1,32 V pour **23** correspond à la réduction de la partie bodipy et la deuxième à -1,63 V correspond à la formation du radical anion sur le pyrène. Cette dernière se situe à -1,68 V pour le composé **20**. Une délocalisation supplémentaire, due à la présence d'une seconde triple liaison pour les composés **22** et **23**, entraîne une réduction plus favorable pour ces derniers.

La situation est légèrement différente pour le composé **24**, dans lequel se trouvent deux unités pyrènes. Il existe en effet pour ce système une vague de réduction supplémentaire à -1,82 V. La vague de réduction à -1,70 V correspond à la réduction du pyrène central et la deuxième à -1,82 V correspond à la formation du radical anion centré sur le second pyrène. L'ajout d'un premier électron sur le pyrène central entraîne une délocalisation de ce dernier le long du fragment composé du phényle et des deux pyrènes. La deuxième réduction sur le second pyrène est par conséquent plus difficile à réaliser. En oxydation, nous ne pouvons observer qu'une vague anodique concernant les pyrènes, avec un potentiel à +1,24 V. La deuxième vague n'a pu être observée dans nos conditions (balayage de potentiels jusqu'à +1,6 V), conséquence également d'une délocalisation du premier radical cation formé.

2.2.3.3. Comportement photophysique

Les données photophysiques des composés **22**, **23** et **24** sont reportées dans le Tableau 10.

Solvant	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a)}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{a)}$		τ_{F} (ns)	$\Phi_{\text{F}}^{\text{b)}$	k_{r} ($\times 10^8 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)
			298 K	(nm)				
22 dans CH_2Cl_2	529	69000	544	5,1	0,82	1,6	3,5	
23 dans CH_2Cl_2	527	66300	542	5,2	0,95	1,8	0,96	
24 dans CH_2Cl_2	532	52900	545	4,3	0,68	1,6	7,4	
24 dans MeOH	523	58000	538	4,0	0,63	1,6	9,3	

Tableau 10 : Données spectroscopiques des composés **22**, **23** et **24** enregistrées dans le dichlorométhane et dans le méthanol, à 298 K. a) La longueur d'onde d'excitation correspond au maximum d'absorption. b) Rhodamine 6G utilisée comme référence ($\Phi = 0,78$, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm dans l'eau)⁷.

La Figure 17 présente les spectres d'absorption et d'émission du composé **24** enregistrés dans le méthanol.

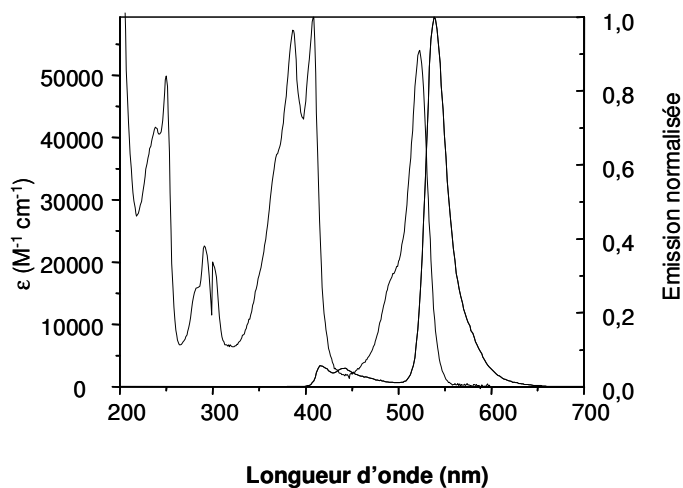


Figure 17 : Spectres d'absorption et d'émission du composé **24**.

En ce qui concerne le spectre d'absorption du composé **24**, les bandes d'absorption du pyrène dominant la partie du spectre entre 300 et 400 nm. Tout comme pour le système **20**, une excitation dans la bande d'absorption des pyrènes à 448 nm entraîne l'émission du bodipy

avec un rendement quantique d'émission de 57%, accompagnée d'une faible émission des unités pyrènes à 450 et à 550 nm. L'efficacité de transfert d'énergie des pyrènes vers le bodipy calculée à partir des spectres d'excitation est égale à 90%.

La Figure 18 présente la superposition des spectres d'absorption et d'excitation du composé **24**.

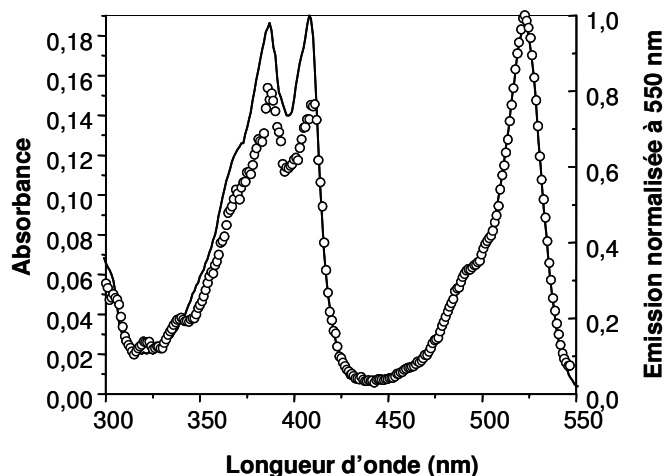


Figure 18 : Superposition des spectres d'absorption (en noir) et d'excitation (en pointillés) du composé **24** dans le méthanol.

Nous pouvons remarquer que même si le transfert d'énergie n'est pas total des parties pyrènes vers la partie bodipy, les profils d'absorption et d'excitation sont très similaires. Cela suggère que les deux pyrènes se comportent plutôt comme un chromophore unique que comme deux chromophores séparés.

La distance centre à centre calculée est de 18,8 Å alors qu'elle est de 14,1 Å pour le système **20** et de 7,3 Å pour le composé **19**. Les deux pyrènes se comportent donc comme un chromophore unique et non comme deux chromophores séparés. La constante de vitesse de transfert d'énergie ainsi calculée, en prenant comme donneur de référence le dimère de pyrène **21** (tout comme pour **20**) est de $6,2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. L'efficacité du transfert d'énergie peut être ainsi calculée à partir de l'équation 4 : sa valeur est égale à 93 %, ce qui concorde avec l'efficacité calculée à partir des spectres d'excitation.

2.3. Conclusion

Dans les trois systèmes étudiés précédemment, il existe un transfert d'énergie très efficace des pyrènes vers le bodipy. Le système composé du pyrène directement lié au bodipy est cependant le plus efficace, avec un déplacement de Stokes de 10900 cm^{-1} . De plus, on possède les propriétés photophysiques les plus intéressantes au niveau de l'émetteur bodipy. Dans ce système le transfert d'énergie est quantitatif et très rapide, en raison principalement d'un très bon recouvrement spectral entre l'émission du pyrène et l'absorption $S_0 \rightarrow S_2$ du bodipy. Cependant, l'absorption du pyrène est la plus faible dans ce cas là.

La connexion des deux chromophores par une unité phényléthynyl réduit légèrement l'efficacité du transfert d'énergie, la durée de vie et le rendement quantique du bodipy émetteur, ainsi que le déplacement de Stokes. Cependant, l'absorption des parties pyrènes est significativement augmentée dans ce composé. Les effets précédents sont encore plus importants lorsqu'une seconde unité 1-éthynylpyrène est rajoutée au système précédent. Le déplacement de Stokes devient alors égal à 3700 cm^{-1} , mais accompagné d'une augmentation de l'absorption dans la région du proche UV.

De plus, ces systèmes étant photostables et solubles dans la plupart des solvants organiques, ils semblent être de bons candidats pour différentes applications nécessitant des composés très fluorescents à grands déplacements de Stokes.

-
- ¹ M. Kollmannsberger, K. Rurack, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 10211; K. Rurack, M. Kollmannsberger, U. Resch-Genger, J. Daub, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 968; B. Turfan, E. U. Akkaya, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2857; F. Sancenon, R. Martinez-Manez, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1416.
- ² R. P. Haugland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, 9th ed, Molecular Probes.
- ³ J. P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 5679.
- ⁴ H. Fischer, P. Halbig, B. Walach, *Ann. Chem.*, **1927**, 452, 268.
- ⁵ A. Burghart, H. Kim, M. B. Welch, L. H. Thoresen, J. Reibenspies, K. Burgess, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7813.
- ⁶ J. Karolin, L. B.-A. Johansson, L. Strandberg, T. Ny, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7801.
- ⁷ J. III. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 2581.
- ⁸ T. Ohno, S. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1974**, *47*, 2953. G. Albano, V. Balzani, E. C. Constable, M. Maestri, D. R. Smith, *Inorg. Chem. Acta.*, **1998**, 277, 225.
- ⁹ H. Gamp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbühler, *Talanta*, **1985**, *32*, 257.
- ¹⁰ D. Rehm, A. Weller, *Israel. J. Chem.*, **1970**, *8*, 259.
- ¹¹ A. Sarkar, S. Chakravorti, *J. Lumin.*, **1995**, *63*, 143. W. Goodall, J. A. Williams, *Chem. Comm.*, **2001**, 2514.
- ¹² H. Koutaka, J-I. Kosuge, N. Fukasaku, T. Hirano, K. Kikuchi, Y. Urano, H. Kojima, T. Nagano, *Chem. Pharm. Bull.*, **2004**, *52* (6), 700.
- ¹³ T. Förster, *Ann. Phys.*, **1948**, *2*, 55.
- ¹⁴ C. L. Picou, E. D. Stevens, M. Shah, J. H. Boyer, *Acta. Crystallogr.*, **1990**, *46*, 1148.
- ¹⁵ Z. Shen, H. Röhr, K. Rurack, H. H. Uno, M. Spieles. B. Schultz, G. Reck, N. Ono, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 4853.
- ¹⁶ A. Streitwieser, R. G. Lawler, D. Schwaab, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*(5), 1470.
- ¹⁷ A. Burghart, H. Kim, M. B. Wech, L. H. Thorensen, J. Reibenspeis, K. Burgess, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7813.
- ¹⁸ G. Ulrich, R. Ziessel, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 2070. G. Ulrich, R. Ziessel, *Synlett.*, **2004**, 439.

CHAPITRE IV : Synthèse et étude d'une nouvelle famille de Borodipyrrrométhènes: formation de liaisons B-C

1. Introduction

Les composés précédents présentant des propriétés intéressantes, nous avons voulu poursuivre nos travaux sur les systèmes à grands déplacements de Stokes. Nous avons ainsi envisagé d'ajouter, sur un de ces systèmes, une fonction de greffage, pour une application au marquage biologique. Nous nous sommes également intéressés à la construction de bodipys possédant deux ou plusieurs types de chromophores différents, dans le but d'étudier les mécanismes de transfert d'énergie à l'intérieur de ces composés.

Une position assez facile d'accès pour rajouter un groupement intéressant, est la position méso (ou position 8 sur le bodipy). Mais cette position n'est pas accessible dans les composés **19**, **20** et **24**, et même **17**, étudiés précédemment. Une autre solution serait de modifier les pyrroles de départ, pour pouvoir obtenir des bodipys symétriques ou dissymétriques substitués par les groupements souhaités. Mais cette chimie est d'une part assez fastidieuse, et d'autre part de nombreux bodipys dissymétriques ont été synthétisés, notamment par la firme Molecular Probes¹.

Très peu d'études ont été réalisées sur la chimie de la liaison B-F dans un boradiazaindacène. Ces uniques travaux, effectués par le groupe de Murase², portent sur la synthèse de dérivés de boradiazaindacènes possédant des groupements alkyles, alcools, thiols ou encore des groupements aromatiques sur le bore. Cependant, très peu d'études ont été effectuées sur ces composés.

Nous avons donc décidé de développer une nouvelle chimie, dans le but de substituer le bore par différents chromophores, et en particulier le pyrène, et d'étudier la stabilité ainsi que les propriétés de ces nouveaux systèmes.

2. Synthèse et étude de nouveaux systèmes Bodipy (C-Bodipys): création de liaisons B-C

2.1. Synthèse

2.1.1. Utilisation des magnésiens

Dans un premier temps, nous avons suivi les synthèses décrites par le groupe de Murase. Selon leurs méthodes, la substitution des fluors par des groupements alkyles ou aromatiques s'effectue en deux temps : tout d'abord, formation du magnésien du groupement que l'on veut lier au bore, puis réaction du magnésien formé sur le bodipy. La température d'addition du magnésien sur le bodipy semble jouer un rôle très important. En effet, si l'ajout s'effectue à température ambiante, les deux atomes de fluor sont substitués par deux fragments carbonés. Par contre, si la réaction s'effectue à 0°C, une seule substitution est observée: un système dans lequel l'atome de bore est relié à un fluor et un groupement alkyle ou aromatique est alors formé.

Nous avons tout d'abord voulu valider cette sélectivité en fonction de la température en essayant de substituer différents aromatiques sur l'atome de bore, comme le benzène ou le naphthalène.

Le 4,4-difluoro-8-méthyl-1,3,5,7-tetraméthyl-2,6-diéthyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène³ (composé **25**) a été choisi comme bodipy modèle, car il est facile à synthétiser et possède des propriétés photophysiques très intéressantes.

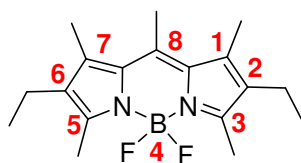


Figure 1 : Structure du composé **25**.

Nous avons tout d'abord tenté une réaction de substitution des atomes de fluor sur le composé **25** par le magnésien du bromophényle. Le grignard a ainsi été formé par ajout de 2 équivalents de bromophényle sur 5 équivalents de magnésium, dans de l'éther anhydre. Le magnésien formé a ensuite été canulé sur une solution du bodipy **25** (1 équivalent) dans de l'éther anhydre, à température ambiante (Schéma 1).

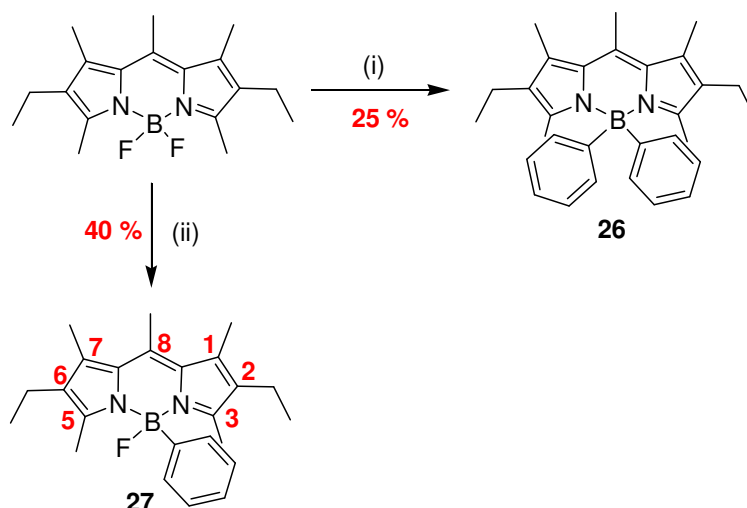


Schéma 1 : (i) : bromure de phénylmagnésium (2 équiv), Et₂O, 1h, temp.amb. (ii) : bromure de phénylmagnésium (2 équiv), Et₂O, 1h, 0 °C.

Au bout d'une heure de réaction, le produit de départ a disparu et nous avons pu isoler, après traitement aqueux et purification, le composé disubstitué **26**, avec un rendement de 25%, une majorité de produit de départ s'étant décomposé durant la réaction (apparition d'un produit polaire majoritaire, rouge et non fluorescent, sur les plaques de chromatographie effectuées au cours de la réaction).

En effectuant l'addition du bromure de phénylmagnésium sur le bodipy **25** à 0°C, nous avons essentiellement obtenu, après une heure de réaction, un composé dans lequel un des deux atomes de fluor a été substitué par un phényle, avec un rendement de réaction de 40% (composé **27**). Aucune trace du composé disubstitué **26** n'a pu être observée. La réaction a alors été à nouveau réalisée dans les mêmes conditions de température, mais en utilisant cette fois un équivalent de bromure de phénylmagnésium. Le composé **27** a pu ainsi être obtenu avec un rendement de 45%, sans formation du composé **26**. La température d'addition semble donc également jouer dans notre cas un rôle très important et permet ainsi de contrôler la réactivité des magnésiens sur le bodipy.

En ce qui concerne la caractérisation de ces nouveaux composés, la principale différence par rapport aux analogues fluorés se situe au niveau de la RMN ¹¹B. La RMN ¹¹B du dérivé **27** se caractérise par un singulet à 5,73 ppm. Le couplage entre le bore et le fluor n'est plus observé dans ce composé. En ce qui concerne le C-Bodipy disubstitué **26**, nous pouvons également observer un signal singulet légèrement plus blindé que pour l'analogue monosubstitué, situé à 3,86 ppm. La substitution de l'atome de fluor s'observe également au

niveau du déplacement chimique des groupements méthyles reliés aux carbones se situant en position 3 et 5, à côté des deux azotes, dans le C-Bodipy. Dans le composé **25**, le déplacement chimique de ces méthyles se situe à 2,50 ppm. La substitution d'un atome de fluor par un groupement phényle, dont l'effet inductif est moins important, ainsi que la position de ces méthyles dans le cône de blindage du phényle, entraîne un déplacement de ces méthyles à 2,16 ppm (composé **27**). Lorsque les deux atomes de fluor sont disubstitués par deux groupes phényles, le signal se situe à 1,70 ppm (composé **26**).

Cette dépendance de la réactivité par rapport à la température a été confirmée par la réaction du 1-bromonaphtalène sur le composé **25** (Schéma 2). Ainsi, deux produits ont pu être obtenus, en changeant simplement la température d'addition du bromure de 2-naphtalénylmagnésium sur le bodipy. Le composé **29** a ainsi été obtenu après une addition à 0 °C avec un rendement de 30%, et le composé **28** a été obtenu après une addition à température ambiante avec un rendement de 35 %.

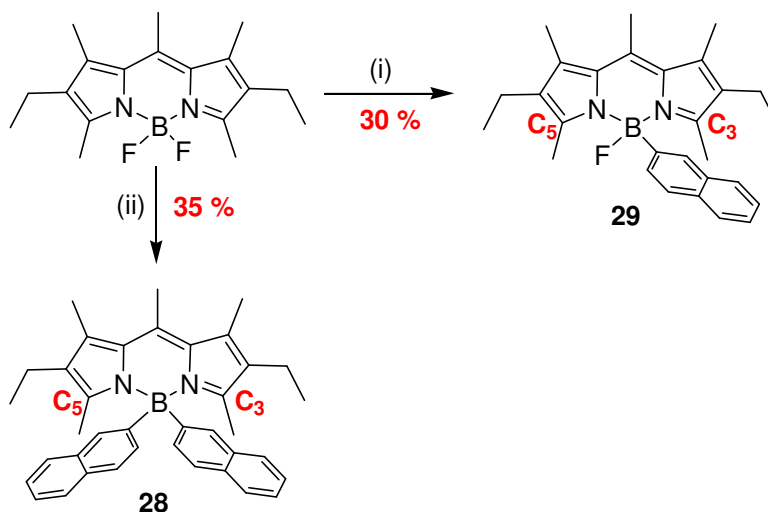


Schéma 2 : (i) : bromure de 1-naphtalénylmagnésium (1 équiv), Et₂O, 0 °C, 2 h. (ii) : bromure de 1-naphtalénylmagnésium (2 équiv), Et₂O, temp. amb, 2 h.

Ici encore nous pouvons observer l'effet de la monosubstitution d'un atome de fluor, puis du deuxième, au niveau des RMN ¹¹B et ¹H. Pour le composé **29**, le signal de l'atome de bore se situe à 5,75 ppm. Pour le composé **28**, il se situe à 2,96 ppm. Le couplage entre le bore et le fluor, pour **29**, tout comme pour **27**, est sûrement très faible, et n'a ainsi pas pu être observé dans nos conditions de mesures. En RMN ¹H, les protons des groupements méthyles reliés aux carbones C₃ et C₅ subissent également un effet de blindage, et résonnent avec un

déplacement chimique se situant à 2,39 ppm pour le produit monosubstitué **29**, et à 1,73 ppm pour le produit disubstitué **28**.

2.1.2. Utilisation des lithiens

Nous nous sommes également intéressés à l'addition de lithiens sur les Bodipys, car ils sont connus pour former des dérivés trisubstitués de l'atome de bore⁴. Nous nous sommes en effet demandés si cette addition pourrait entraîner, comme pour les grignards, une substitution des atomes de fluor dans les bodipys, et, dans le cas positif, si la température avait également son importance.

Nous avons tout d'abord effectué une première réaction dans laquelle du phényllithium a été additionné sur le composé **25**, dans le but de vérifier si la substitution des atomes de fluor avait bien lieu, et également pour pouvoir comparer la réactivité avec celle du bromure de phénylmagnésium (Schéma 3).

Le phényllithium a été formé par action de *n*-BuLi (*n*-Butyllithium) sur le bromophényle, dans de l'éther anhydre, à -78°C. Après une demi-heure à -78 °C, la solution a été remontée, soit à température ambiante, soit à 0 °C, puis le lithien formé a été canulé sur une solution contenant le composé **25** dans Et₂O anhydre, se trouvant également soit à température ambiante, soit à 0 °C. Dans ce cas là, quelle que soit la température de réaction, nous avons pu observer uniquement la formation du composé disubstitué **26** (Schéma 3). Le produit monosubstitué n'a donc pas pu être synthétisé dans ces conditions, et lorsque un équivalent de lithien est ajouté à un équivalent du bodipy **25** à 0°C, le produit **26** a été obtenu avec un rendement de 22 %. Lorsque deux équivalents de phényllithium sont ajoutés à un équivalent du bodipy **25** à température ambiante, le rendement de réaction similaire à ceux obtenus lors de l'utilisation des magnésiens (40%). Nous pouvons noter que le temps de réaction des lithiens sur le bodipy est cependant beaucoup plus court (5 minutes) que pour les magnésiens (une heure).

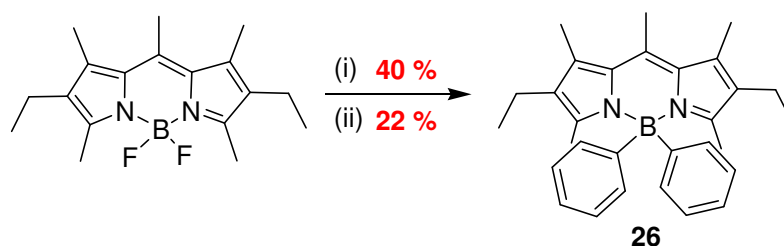


Schéma 3 : (i) : phényllithium (2 équiv), Et₂O, temp amb, 5 minutes. (ii) : phényllithium (1 équiv), Et₂O, 0 °C, 5 min.

La température ne semble donc pas permettre de contrôler la substitution des atomes de fluor lorsque des lithiens sont utilisés.

Nous avons alors utilisé la réactivité des lithiens pour greffer deux unités anisoles sur l'atome de bore, mais également deux unités pyrènes. Le but, dans le dernier cas, étant l'étude des propriétés du composé résultant, et en particulier l'efficacité du transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy.

Les lithiens du bromopyrène et du bromoanisole ont été formés dans les mêmes conditions que pour le bromophényle. Pour des raisons de solubilité du bromopyrène nous avons dû remplacer l'éther par du THF anhydre. Les deux réactions de substitution sont également très rapides dans les deux cas (5 minutes), et les rendements obtenus pour les deux C-Bodipys disubstitués sont respectivement de 20% (**30**) et de 35% (**31**).

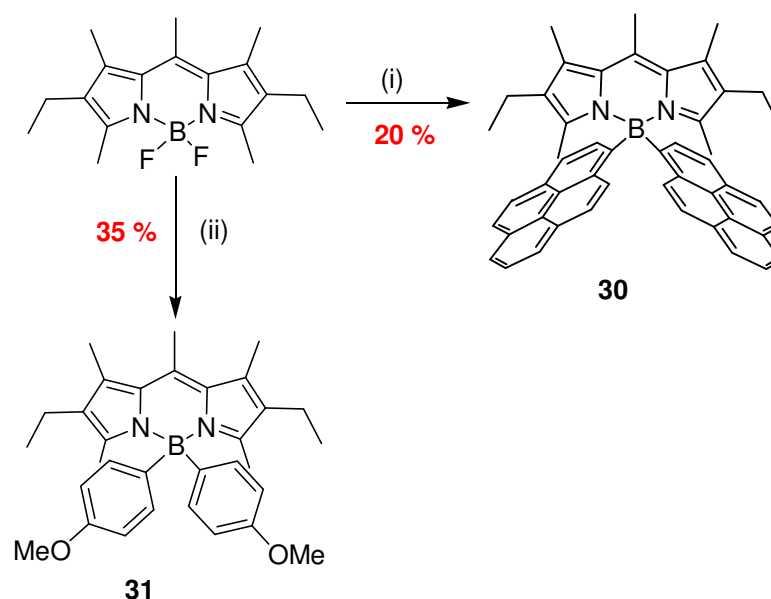


Schéma 4 : (i) : 1-pyrényllithium (2 équiv), THF, temp amb, 5 min. (ii) : *p*-méthoxyphényllithium (2 équiv), Et₂O, temp amb, 5 min.

La présence du substituant méthoxy entraîne un déplacement chimique de l'atome de bore en RMN ^{11}B à 2,56 ppm dans le dérivé **31**, légèrement blindé par rapport au composé **26**.

Le déplacement chimique de l'atome de bore pour le composé **30**, dans lequel il est lié à deux entités pyrènes électroattractrices, est de 4,96 ppm. Ce signal est déblindé par rapport à **26** ($\delta = 2,70$ ppm) et **28** ($\delta = 2,87$ ppm). Les protons des deux groupements méthyles se situant à côté des deux atomes d'azote possèdent par contre un déplacement chimique à 1,32 ppm en RMN ^1H . Ces protons sont fortement blindés car ils se trouvent dans le cône de blindage des deux unités pyrènes.

Des monocristaux du composé **31** ont été obtenus, et une structure par analyse de la diffraction aux rayons X a pu être résolue (Figure 2).

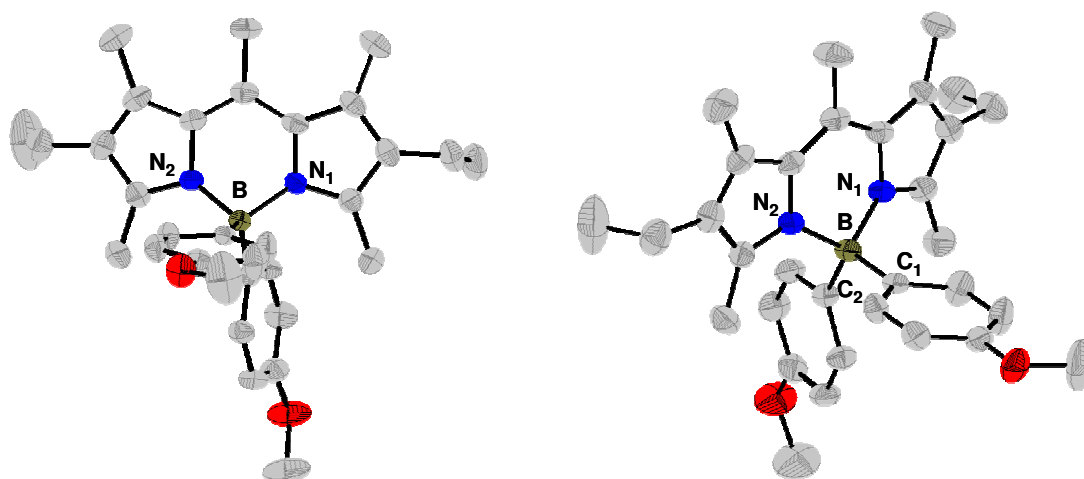


Figure 2 : Vues de la structure cristallographique du composé **31**.

Quelques angles et distances sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Longueurs de liaison (Å)	Angles (°)
B-N ₁ : 1,586 (4)	N ₁ BN ₂ : 104,54 (15)
B-N ₂ : 1,581 (3)	C ₁ BC ₂ : 114,96 (19)
B-C ₁ : 1,615 (4)	C ₁ BN ₁ : 108,90 (16)
B-C ₂ : 1,636 (4)	C ₂ BN ₂ : 110,56 (16)

Tableau 1 : Longueurs de liaison et angles dans le composé **31**.

Les angles et longueurs au sein du dipyrrométhène sont similaires à celles des composés **19** et **20**. L'atome de bore adopte une géométrie tétraédrique légèrement distordue par rapport aux systèmes bodipy fluorés. L'angle C₁BC₂ est en effet de 114,9°, comparé à 109° environ pour les angles FBF dans les bodipys classiques. L'angle N₁BN₂ est de 104,5°, cet angle est légèrement inférieur dans ce système que pour les composés **19** et **20** pour lesquels il est égal à 107° environ. Les distances B-C sont égales à 1,615 Å et 1,636 Å. Ces distances sont similaires aux distances B-C dans les dérivés tétraédriques de bore existants, et dans lequel l'atome de bore est relié à deux groupements phényles⁵.

2.2. Propriétés physiques

2.2.1. Electrochimie

Les propriétés électrochimiques des composés précédents sont résumées dans le Tableau 2.

Composé (substituants sur l'atome de bore)	E _{pa} ou E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]	E _{pc} ou E _{1/2} (V) [ΔE _p (mV)]
25 (2 fluors)	+0,95 (70)	-1,43 (60)
26 (2 phényles)	+0,77 (60)	-1,78 (70)
27 (1 fluor, 1 phényle)	+0,85 (60)	-1,61 (80)
28 (2 naphthalènes)	+0,78 (60), +1,60 (irr)	-1,73 (70)
29 (1 fluor, 1 naphthalène)	+0,86 (70)	-1,62 (70)
30 (2 pyrènes)	+0,78 (70), +1,48 (irr)	-1,67 (70)
31 (2 anisoles)	+0,75 (70), +1,64 (irr)	-1,76 (80)

Tableau 2 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20°C (référence interne ferrocène: E (Fc/Fc⁺) = +0,38 V par rapport à ECS), vitesse de balayage v = 0,2 V/s.

Les potentiels redox du composé **25** sont rappelés comme références dans le Tableau 2. Nous pouvons ainsi remarquer que la substitution d'un atome de fluor par un ou deux groupements aromatiques, dont l'effet inductif attracteur est moins important, entraîne une oxydation beaucoup plus favorable et une réduction plus difficile pour le bodipy. Les

orbitales HOMO et LUMO sont ainsi décalées dans les E-Bodipys par rapport au bodipy **25**. Cependant, la différence d'énergie $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ dans ces composés reste sensiblement similaire à celle de leur analogue fluoré **25**.

En oxydation, la différence de potentiel entre le composé **25** et les composés monosubstitués est égale à 100 mV. Pour les composés disubstitués cette différence se situe entre 170 et 200 mV. Pour le dernier composé **31**, l'effet mésomère donneur du groupement méthoxy de l'unité anisole entraîne une oxydation encore plus accessible, avec un potentiel égal à +0,75 V.

L'effet inverse est observé en réduction. La réduction du bodipy est plus difficile à réaliser lorsque l'atome de fluor est substitué par un groupement aromatique, et encore plus difficile lorsque deux aromatiques sont greffés sur l'atome de bore. Le déplacement vers des potentiels plus cathodiques se situe entre 170 et 180 mV pour les composés monosubstitués, et entre 230 et 430 mV pour les disubstitués.

La formation du radical cation pyrène peut être observée pour le bodipy **30**, à un potentiel de +1,45 V. Ce potentiel est un peu moins accessible que le potentiel d'oxydation du pyrène seul ($E_{\text{pa}} = 1,34$ V dans ce dernier), mais reste irréversible, contrairement au composé **19**.

L'ensemble de ces données semble indiquer qu'il existe une interaction électronique entre les groupements aromatiques et le bodipy dans ces nouvelles molécules.

2.2.2. Propriétés photophysiques

Les propriétés des composés précédents sont résumées dans le Tableau 3 et la Figure 3. Les propriétés de luminescence des composés dissymétriques dans lesquels un atome de fluor a été substitué par un aromatique (composés **27** et **29**) sont relativement similaires au composé de référence **25**. Leur rendement quantique est même supérieur à celui de **25** ($\phi > 0,90$ pour les deux composés), de même que leur coefficient d'absorption molaire. La substitution d'une unité fluor ne perturbe donc que très peu les propriétés d'absorption et d'émission du bodipy.

Composé (substituants sur le Bore)	λ_{abs} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	λ_{em}		τ_{em} (ns)	Φ_{em}	k_r ($\times 10^8 \text{s}^{-1}$)	k_{nr} ($\times 10^7 \text{s}^{-1}$)
			300 K	(nm)				
25 ³ (2 fluors)	517	64500	538	6,2	0,83	1,34	2,74	
26 (2 phényles)	513	65300	548	5,8	0,91	1,57	1,55	
27 (1 fluor, 1 phényle)	524	75200	543	6,4	0,90	1,41	1,56	
28 (2 naphtalènes)	516	74500	552	5,7	0,50	0,88	8,77	
	275	11200	552	-	0,10	-	-	
29 (1 fluor, 1 naphtalène)	518	77300	543	8,9	0,92	1,12	0,98	
30 (2 pyrènes)	523	46000	577	2,0	0,25	-	-	
	351	80000	577	-	0,15	-	-	
31 (2 anisoles)	513	91400	546	6,0	0,78	1,30	3,67	

Tableau 3 : Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K. Les rendements quantiques ont été calculés avec correction par rapport aux indices de réfraction. La rhodamine 6G a été utilisée comme référence ($\Phi = 0,78$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$)⁶.

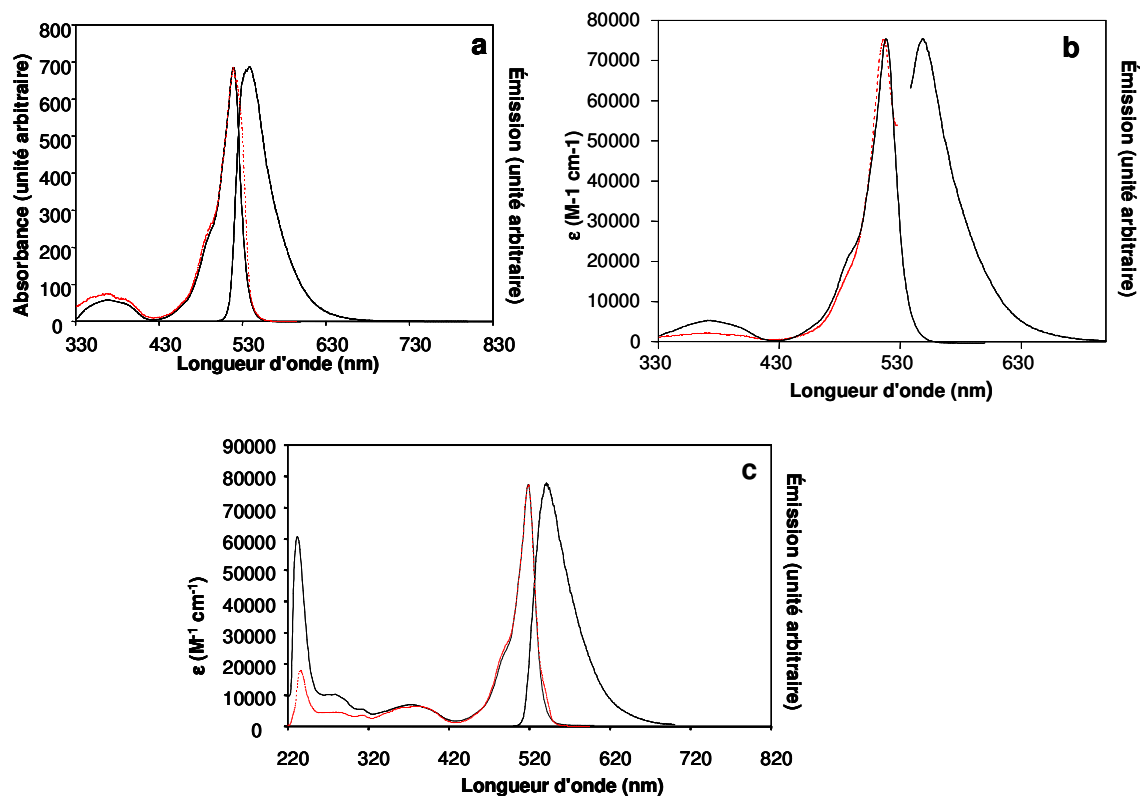


Figure 3 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---), et d'émission des composés **25** (a), **27** (b) et **29** (c), enregistrés dans le CH_2Cl_2 .

Pour les composés dans lesquels les deux atomes de fluor ont été substitués, la situation est différente. Le passage de **27** à **26** entraîne un léger déplacement bathochrome et un élargissement du spectre d'émission, les autres propriétés étant maintenues, en particulier le rendement quantique de fluorescence (Figure 3). Le composé **31** (dans lequel l'atome de fluor est substitué par deux groupements anisoles) possède une émission légèrement déplacée également, mais le spectre est beaucoup plus large, et le rendement quantique de luminescence en est abaissé ($\phi = 0,78$). Lorsque le groupement aromatique est plus volumineux (composés **28** et **30**), les effets précédents sont grandement accentués.

Les propriétés de luminescence du composé **30** sont ainsi beaucoup moins intéressantes que ce que nous avons espéré. La durée de vie du composé est égale à 2 ns, et son rendement quantique d'émission est seulement de 25%. De plus, nous pouvons remarquer un déplacement bathochrome important de l'émission par rapport aux autres composés. D'après les caractéristiques précédentes (maximum d'émission déplacé vers les basses énergies, spectre d'émission large), l'émission de ce composé semble provenir d'un état excité à transfert de charges. Le transfert de charges étant fortement dépendant du solvant, nous avons alors effectué des mesures d'absorption et d'émission du composé **30** dans différents solvants. Les solvants testés sont, par ordre de polarité : hexane, diéthyléther, CH_2Cl_2 , acétone, acétonitrile. En absorption, il n'y a pas de changement significatif au niveau des spectres, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interaction donneur-accepteur à l'état fondamental. Le maximum d'absorption subit un léger effet bathochrome lorsque la polarité du solvant est augmentée, allant jusqu'à 6 nm dans l'acétonitrile. Contrairement aux spectres d'absorption, l'émission de **30** est dépendante de la nature du solvant utilisé. Les spectres d'émission enregistrés dans quatre solvants différents sont représentés Figure 4.

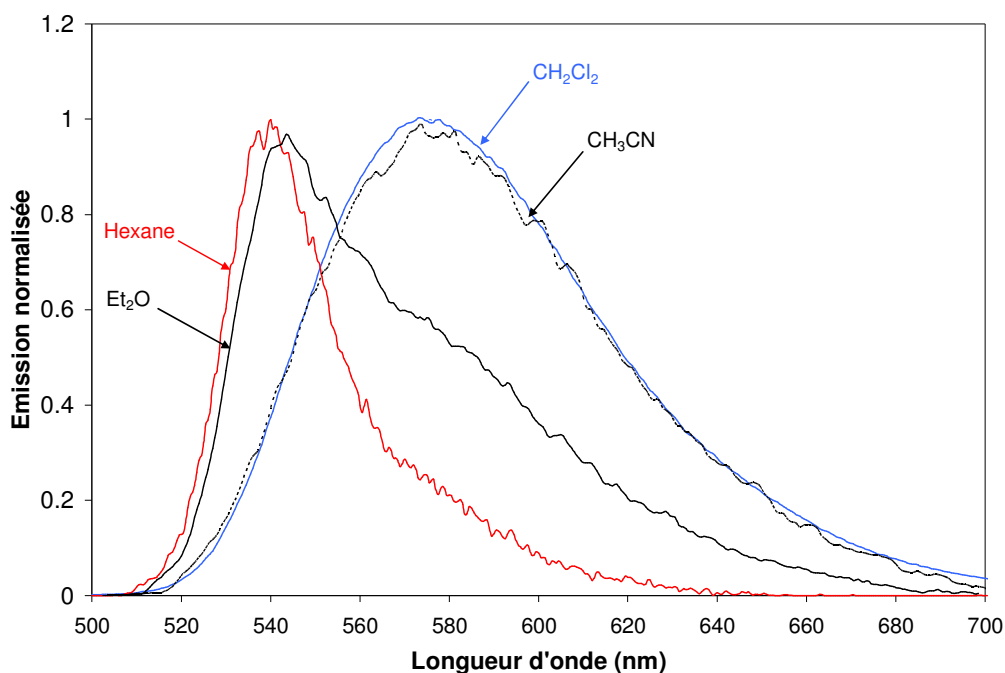


Figure 4 : Émission de **30** dans différents solvants. $\lambda_{\text{ex}} = 525$ nm.

Dans l'hexane, le composé **30** présente une émission caractéristique de l'état excité du bodipy, à 541 nm. Lorsque la polarité du solvant augmente, l'émission du bodipy disparaît, et une bande beaucoup plus large apparaît à une longueur d'onde plus élevée. L'émission subit ainsi un fort effet bathochrome, ce qui veut dire que cet état excité est de nature polaire. D'autre part, les spectres d'excitation enregistrés à partir des deux maxima d'émission sont superposables, indiquant ainsi que l'état excité à la longueur d'onde plus élevée se forme après l'excitation du bodipy. Cet état excité peut ainsi être attribué à un état à transfert de charges.

Enfin, lorsque le composé **30** est excité dans la bande d'absorption du pyrène à 351 nm, l'émission du bodipy est observée, sans aucune émission du pyrène. Le rendement quantique d'émission est égal à 15%. Le transfert d'énergie du pyrène vers le bodipy dans ce cas là est de 60%.

Nous n'avons pas effectué d'études similaires pour le composé **28**, cependant la bande d'émission large de ce composé, avec un maximum à 552 nm, semble également provenir d'un état excité à transfert de charges (voir Figure 5). Le rendement quantique de ce composé en est également affecté ($\phi = 50\%$). L'émission de la partie bodipy est également observée lorsque **28** est excité dans la bande d'absorption du naphthalène, à 275 nm. Le rendement

quantique d'émission est alors de 10%. L'efficacité de transfert d'énergie du naphthalène vers le bodipy est de 25%.

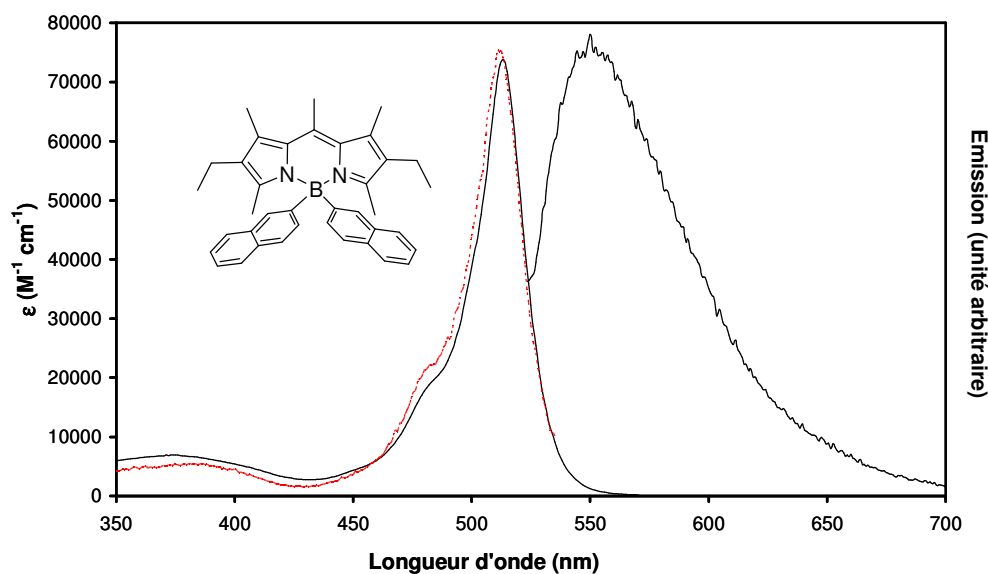


Figure 5 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---), et d'émission du composé **28**, enregistrés dans le CH₂Cl₂.

Le greffage d'unités polyaromatiques sur l'atome de bore semble donc perturber fortement les propriétés du C-Bodipy résultant.

2.3. Conclusion

La substitution de deux atomes de fluor sur le bodipy **25** par des groupements aromatiques entraîne une polarisation importante dans les C-Bodipys résultants et modifie ainsi le comportement électronique et optique de ces composés. En particulier, leur rendement quantique est beaucoup moins élevé que pour les bodipys difluorés. Le greffage de deux unités pyrènes sur le bore entraîne ainsi une émission complexe liée à l'existence d'un transfert de charges à l'état excité, et un rendement quantique faible (25%). Le transfert d'énergie du pyrène vers la partie bodipy existe toujours (l'efficacité de transfert est de 60%), mais les résultats concernant ce composé ne sont pas si concluant, comparés aux systèmes étudiés précédemment (composés **19**, **20** et **24**). Cependant, le greffage de chromophores aromatiques comme le pyrène sur l'atome de bore nous semblant important, nous avons décidé d'utiliser la triple liaison comme connecteur, ce qui permettrait, d'une part d'éloigner

les chromophores de l'atome de bore, mais également d'éviter les effets de polarisation dans les molécules résultantes.

3. Synthèse et études de systèmes B-C≡C- (E-Bodipys)

3.1. Introduction

Si les espèces alkynylboranes trigonales sont bien connues⁷, les espèces tétraédriques sont rares⁸, et jusqu'à présent aucun dérivé de bodipy dans lesquels deux unités éthynyles sont greffées sur l'atome de bore n'avait été décrit. Pour élaborer une méthode de synthèse de ces composés, nous nous sommes référés aux travaux du Professeur P. Cadiot⁹, concernant la synthèse de dérivés trialkynylboranes stabilisés par une amine, et du Professeur H. Nöth¹⁰, concernant la substitution d'un halogène par une unité lithioéthynylbenzène, ou lithioéthynyl-SiMe₃, sur un atome de bore trigonal.

Nous avons décidé tout d'abord de construire un dérivé du bodipy **25** dans lequel les deux atomes de fluor sont substitués par deux unités 1-éthynylpyrène (**32**), mais également par deux unités 1-éthynyltoluène (**33**), dans le but d'avoir un modèle physico-chimique.

3.2. Synthèse

Les composés ont ainsi été synthétisés de manière similaire aux composés **30** et **31** décrits plus hauts, en faisant réagir deux équivalents de 1-lithioéthynylpyrène (composé **32**) ou de 1-lithioéthynyltoluène (composé **33**) sur le bodipy **25**, à température ambiante (Schéma 5).

Les deux lithiens ont été formés dans les mêmes conditions que pour la formation des composés C-Bodipys : tout d'abord, deux équivalents de *n*-BuLi ont été ajoutés, à -78 °C, à une solution de THF anhydre contenant deux équivalents d'acétylène (soit le 1-éthynylpyrène, soit le *p*-éthynyltoluène). Après une demi heure à -78 °C, la température de la solution a été remontée à température ambiante, puis le lithien a été canulé sur une solution contenant un équivalent de **25** dans du THF anhydre (schéma 5).

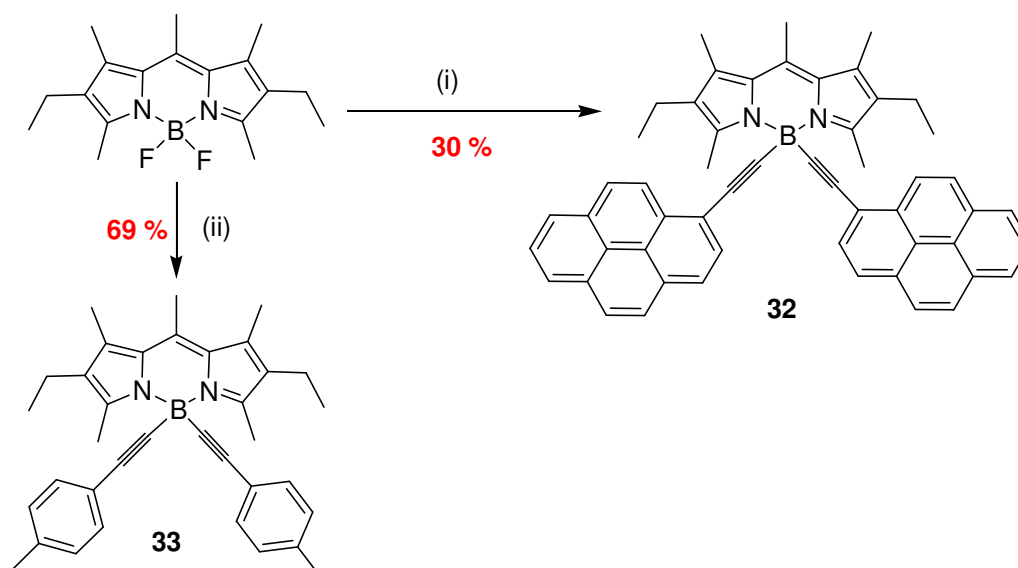


Schéma 5 : (i) : 1-lithioéthynylpyrène (2 équiv), THF, temp.amb, 30 min. (ii) : 1-lithioéthynyltoluène (2 équiv), THF, temp.amb, 5 min.

Dans le cas du composé **33**, nous avons voulu suivre l'évolution de la réaction en fonction de la température. Dans ce but, le 1-lithioéthynyltoluène (2 équivalents) a été canulé à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur une solution contenant **25** (1 équivalent). La température a ensuite été remontée lentement. À basse température, le composé **25** n'est pas soluble dans le THF. Par contre, une fois que la température atteint $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, le bodipy se solubilise et la réaction a lieu. Après 10 minutes, le produit de départ a disparu totalement, et le composé **33** a pu être isolé après purification, avec un rendement de 65%. Cependant, aucun intermédiaire n'a pu être détecté au cours de la réaction.

La RMN du bore de ces composés est différente de celle des composés substitués par des aromatiques directs. En effet, le signal correspondant au déplacement chimique de l'atome de bore se situe à $-9,67\text{ ppm}$ pour le composé **33**, et à $-9,80\text{ ppm}$ pour le composé **32**. Ce signal est très blindé (15 ppm environ) par rapport au déplacement de l'atome de bore dans les C-Bodipys **26**, **28**, **30**, et **31**. Par contre, en RMN ^1H , les protons des méthyles se situant à côté des deux atomes d'azote sont déblindés par rapport aux composés substitués par des aromatiques directs, car non seulement ces protons ne se situent plus dans le cône de blindage du groupement aromatique, mais ils se situent dans le cône de déblindage de la triple liaison ($\delta = 2,84\text{ ppm}$ pour le composé **32** et $3,11\text{ ppm}$ pour le composé **33**).

Nous pouvons également remarquer qu'en RMN ^{13}C les déplacements des atomes de carbone des triples liaisons ne sont pas toujours visibles¹¹. Nous pouvons par contre observer

la présence de la bande caractéristique d'élongation de la liaison $C\equiv C$ en infrarouge qui se situe entre 2170 et 2200 cm^{-1} ($\nu = 2090\text{ cm}^{-1}$ pour le 1-éthynylpyrène).

Des monocristaux des composés **32** et **33** ont pu être obtenus, et les structures cristallographiques ont été résolues.



Figure 6 : Structure cristallographique des composés **33** et **32**.

Quelques longueurs et angles de liaisons sélectionnés pour les deux composés sont résumés dans le Tableau 4.

Composé	Longueurs de liaison (Å)	Angles (°)
32	B-C ₁₉ : 1,603 (7)	C ₁₉ BC ₃₇ : 111,61 (43)
	B-C ₃₇ : 1,585 (9)	C ₁₉ -B-N ₁ : 108,18 (41)
	B-N ₁ : 1,563 (7)	N ₁ -B-N ₂ : 105,89 (37)
	B-N ₂ : 1,565 (7)	N ₂ -B-C ₃₇ : 109,64 (41)
	C ₂₀ -C ₁₉ : 1,187 (6)	N ₂ -B-C ₁₉ : 110,99 (35)
	C ₃₇ -C ₃₈ : 1,194 (9)	
	33	B-C ₂₈ : 1,589 (50)
B-C ₁₉ : 1,595 (51)		C ₂₈ -B-N ₂ : 108,67 (11)
B-N ₁ : 1,562 (31)		N ₁ -B-N ₂ : 106,05 (12)
B-N ₂ : 1,557 (40)		N ₂ -B-C ₁₉ : 109,62 (12)
C ₂₈ -C ₂₉ : 1,206 (38)		
C ₁₉ -C ₂₀ : 1,204 (37)		

Tableau 4 : Longueurs de liaison et angles pour les composé **32** et **33**.

Tout comme dans le composé **31**, l'atome de bore adopte une géométrie tétraédrique légèrement distordue, avec un angle N-B-N de 106° . Les angles C-B-C respectivement égaux

à 115 ° pour **33** et 111 ° pour **32**. Les liaisons B-C dans les deux composés (comprises entre 1,585 Å et 1,603 Å) sont inférieures aux liaisons B-C dans le C-Bodipy **31** (1,615-1,636 Å). Ces liaisons B-C sont plus longues que celles du composé trigonal *tris*(3,3-diméthyl-1-butynyl)borane ($d_{B-C} = 1,519$ Å), mais sont similaires aux liaisons B-C dans l'analogue tétraogonal de ce dernier, substitué par une pyridine ($d_{B-C} = 1,592-1,593$ Å)¹². Les triples liaisons, quant à elles, se situent entre 1,18 Å et 1,20 Å.

3.3. Propriétés physiques

3.2.1. Électrochimie

Les propriétés électrochimiques des composés **32** et **33** sont résumées dans le Tableau 5.

Composé (substituants sur l'atome de bore)	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V)	E_{pc} ou $E_{1/2}$ (V)
	[ΔE_p (mV)]	[ΔE_p (mV)]
25 (2 fluors)	+0,95 (70)	-1,43 (60)
26 (2 phényles)	+0,77 (60)	-1,78 (80)
33 (2 <i>p</i> -éthynyltoluènes)	+0,82 (60)	-1,56 (70)
30 (2 pyrènes)	+0,78 (70), +1,48 (irr)	-1,67 (70)
32 (2 éthynylpyrènes)	+0,87 (60), +1,30 (irr)	-1,49 (60)
1-éthynylpyrène	+1,30 (irr)	-

Tableau 5 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20°C (référence interne ferrocène: $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s. Les données des composés **26** et **30** sont rappelées comme référence

L'oxydation de la partie bodipy dans ces composés reste plus favorable que celle du bodipy **25** (+0,87 V pour **32** et +0,82 V pour **33**), mais est plus difficile à effectuer comparé aux dérivés substitués par des groupements aromatiques directs. Dans le composé **32**, nous pouvons observer la formation du radical cation du pyrène à +1,30 V (Figure 7).

La réduction du bodipy dans les deux composés (-1,49 V pour **32** et -1,56 V pour **33**) se situe également entre la réduction dans les dérivés difluorés ($E_{cp} = -1,43$ V dans **25**) et celle dans les dérivés aromatiques directs ($-1,80$ V $< E_{cp} < -1,70$ V).

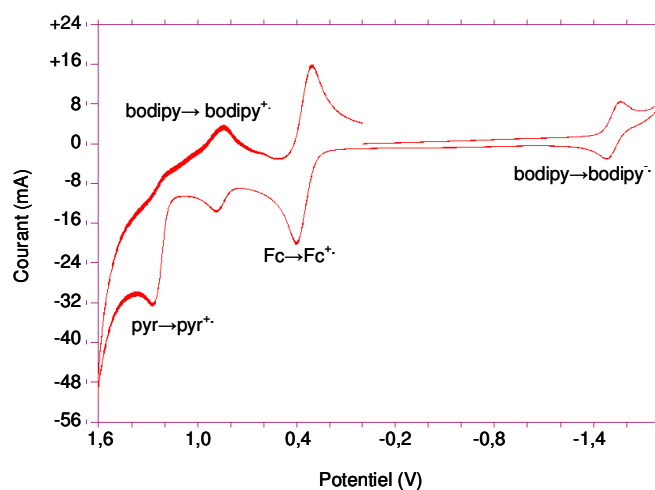


Figure 7 : Voltampérogramme du composé **32**.

Les orbitales HOMO et LUMO sont ainsi également décalées dans ces composés par rapport au composé **25**, mais moins que pour les C-Bodipys, substitués par des aromatiques directs. Nous pouvons ainsi moduler l'énergie des orbitales HOMO et LUMO en fonction du type de substituant aromatique (acétyléniques ou non) sur l'atome de bore. Ceci peut être très intéressant pour une application de ces composés dans la construction de matériaux électroluminescents, pour lesquels le choix du bodipy pourrait être adapté en fonction du type de transporteurs d'électrons ou de lacunes électroniques.

3.2.2. Comportement photophysique

Les propriétés photophysiques des composés **32** et **33** sont résumées dans le Tableau 6.

Les propriétés photophysiques des deux composés, et en particulier de **32** sont très intéressantes. L'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ du bodipy se situe à 516 nm pour les deux molécules. Les deux composés émettent à environ 535 nm, avec un rendement quantique de 95%. Les durées de vie sont également assez longues, ce qui fait que les constantes non radiatives, dépendant du rendement quantique et de la durée de vie des composés, sont environ 10 fois inférieures à leurs analogues fluorés et aromatiques directs.

Composés	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	τ_{em} [ns]	$\phi_{\text{F}}^{\text{a)}$ [%]	$\Phi_{\text{t}}^{\text{b)}$ [%]	k_{r} [10 ⁸ s ⁻¹]	k_{nr} [10 ⁶ s ⁻¹]
33	516	67100	537	9,0	95	-	1,1	5,6
32	516	73000	535	6,2	94	-	1,5	9,7
	371	95000	535	-	90	96	-	-

Tableau 6 : Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K. a) La Rhodamine 6G ($\phi_{\text{F}} = 0.76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{ex}} = 488$ nm) a été utilisée comme référence. b) Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique obtenu en excitant dans le pyrène, par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy.

En ce qui concerne le composé **32**, une excitation dans la bande du pyrène, entraîne une émission du bodipy à 535 nm, sans aucune émission notable du pyrène. L'efficacité de transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy est égale à 96%. Nous sommes donc en présence d'un système possédant un déplacement de Stokes virtuel de l'ordre de 8300 cm⁻¹.

3.2.3. Conclusion

La substitution de deux atomes de fluor par deux unités éthynylaromatiques permet d'accéder à des dérivés de bodipy dont les propriétés photophysiques sont supérieures aux dérivés fluorés.

Cette substitution entraîne également un déplacement des niveaux d'énergie des orbitales HOMO et LUMO dans les E-Bodipys résultants. Cet effet est encore plus flagrant pour leurs analogues C-Bodipys, substitués par des aromatiques directs. Ces nouveaux composés sont ainsi très intéressants pour la construction de nouveaux matériaux électroluminescents.

Contrairement à son analogue **30**, le composé **32** possède des propriétés photophysiques très intéressantes. Son rendement quantique d'émission est supérieur à celui des composés difluorés **20** et **24**, et sa constante d'émission non radiative est également 10

fois plus faible. L'absorption au niveau des pyrènes est également beaucoup plus intense, et le transfert d'énergie du pyrène vers le bodipy tout aussi efficace que dans **20** et **24**.

Enfin, la position méso dans ce composé, contrairement aux composés **19**, **20** et **24**, est accessible pour l'addition éventuelle d'une fonction de greffage, dans le but d'effectuer une application pour le marquage biologique. L'addition dans les composés **19**, **20** ou **24** d'une fonction de greffage nécessite en effet un travail sur les pyrroles de départ, et n'aurait pas été accessible en un petit nombre d'étapes. Nous avons donc envisagé l'introduction d'une fonction de greffage pour une protéine sur le composé **32**, dans le but d'effectuer une application pour le marquage biologique.

4. Application à la synthèse et l'étude du système Bodipy-C≡C-pyrène pour le marquage de protéines

4.1. Synthèse et étude d'un marqueur biologique potentiel

Dans le but de pouvoir attacher facilement une fonction de greffage en position méso sur le composé **32** précédent, nous avons choisi de modifier légèrement le bodipy de départ, et de partir du iodophénylbodipy. L'addition de la fonction de greffage peut s'effectuer par un simple couplage de Sonogashira à partir de la fonction iodophényle du bodipy. De plus, une réaction test a été réalisée et confirme que le groupement iodophényle résistait bien à l'action d'un lithien. En effet, l'addition de deux équivalents de *p*-lithioéthynyltoluène sur le iodophénylbodipy permet d'obtenir le E-Bodipy disubstitué sur l'atome de bore avec un rendement de 78%.

Nous avons choisi une fonction de greffage possédant une chaîne alkyle relativement longue dans le but de maintenir le système relativement éloigné, une fois greffé sur la biomolécule. En effet, un autre problème des marqueurs biologiques est l'extinction de leur fluorescence, une fois greffés sur les biomolécules, essentiellement causé par la distance trop courte entre la sonde et la biomolécule. Une courte distance peut en effet favoriser des transferts d'électrons avec les bases nucléiques¹. La fonction de greffage ainsi choisie a été un ester activé (l'ester succinimique) de l'acide heptynoïque (Figure 8).

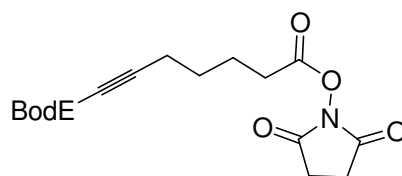


Figure 8 : Fonction de greffage ciblée.

Les esters succinimiques sont en effet de bons agents pour le greffage des protéines, car ils réagissent de façon de manière très sélective avec les fonctions amines accessibles sur les résidus lysines des protéines pour former des liaisons peptidiques qui sont très stables (Schéma 6)¹.

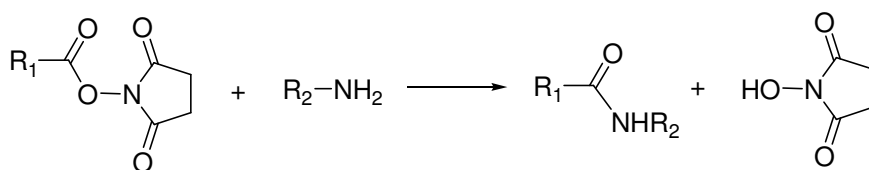


Schéma 6 : Réaction d'un ester succinimique avec une amine primaire.

4.1.1. Synthèse

La première étape de synthèse a consisté à substituer les deux atomes de fluor par deux unités éthynylpyrènes dans le iodophénylbodipy, dans les mêmes conditions que celles décrites plus haut pour le E-Bodipy **32**. Le composé **34** a ainsi été obtenu avec un rendement de réaction de 78%.

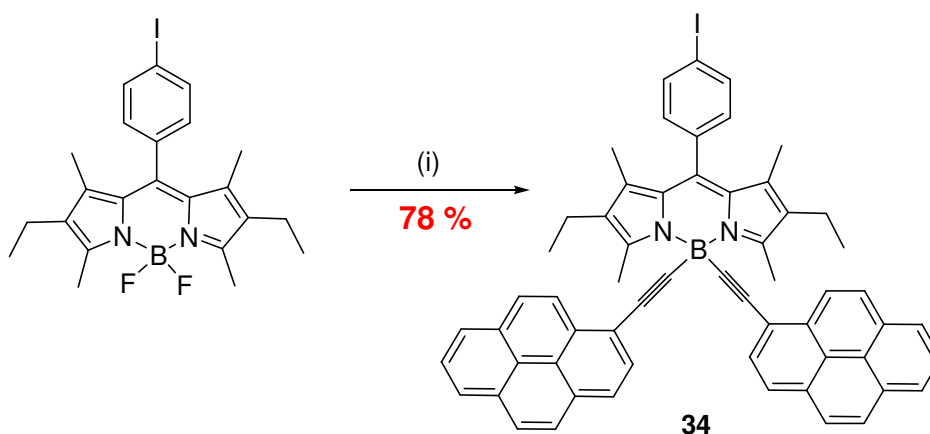


Figure 9 : (i) 1-lithioéthynylpyrène, THF, temp.amb, 15 min.

Nous avons ensuite étudié les propriétés photophysiques de ce système, dans le but de vérifier si elles étaient aussi intéressantes que celles du composé **32**. Les voici résumées dans

le Tableau 7. Les propriétés du dérivé **32** sont rappelées dans ce tableau, dans le but de pouvoir effectuer une comparaison directe des propriétés des deux molécules.

Composés	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{F} [nm]	τ_{F} [ns]	Φ_{F} ^{a)} [%]	Φ_{t} ^{b)} [%]	k_{r} [10 ⁸ s ⁻¹]	k_{nr} [10 ⁶ s ⁻¹]
32	516	73000	535	6,2	94	-	1,5	9,7
	371	95000	535	-	90	96	-	-
34	522	70000	538	5,7	80	-	1,4	35
	371	72500	538	-	78	98	-	-

Tableau 7 : Données photophysiques des composés **32** et **34**, enregistrées dans le CH₂Cl₂, à 298 K. a) La rhodamine 6G ($\Phi_{\text{F}} = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}^1$) a été utilisée comme référence. b) Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique obtenu en excitant dans le pyrène par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy.

Les propriétés photophysiques des composés **32** et **34** sont relativement similaires. Le rendement quantique de luminescence de **34** est tout de même un peu plus faible que celui de **32**, la constante non radiative k_{nr} étant plus élevée dans **34**. La présence d'un atome lourd (I) favorise vraisemblablement une désactivation non radiative, par un couplage spin-orbite. Étant donné que cet atome sera remplacé, lors de la synthèse, par une liaison triple, cet effet est secondaire dans notre contexte. Une excitation de **34** dans la bande d'absorption du pyrène à 371 nm entraîne une émission du bodipy à 538 nm, avec un rendement quantique de fluorescence étant égal à 78%. L'efficacité du transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy calculée à partir des spectres d'excitation est ainsi égale à 98%, avec un déplacement de Stokes de 8370 cm⁻¹. Les propriétés photophysiques du composé **34** étant tout aussi intéressantes que celles du E-bodipy **32**, nous avons pu envisager la suite de la synthèse.

L'ester activé **37** a ainsi été synthétisé en 3 étapes, à partir du composé **34** (Schéma 7).

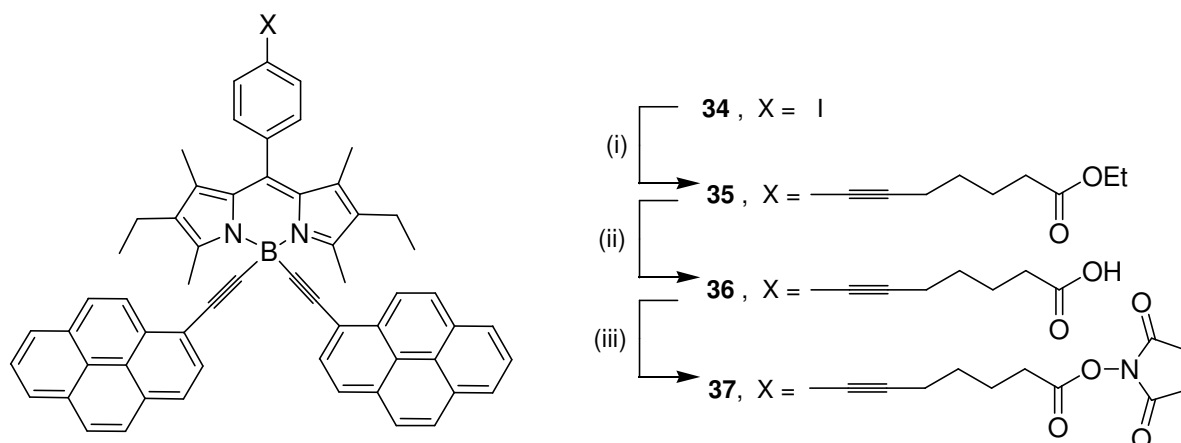


Schéma 7: (i): $\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{COOEt}$ (1 équiv), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (6% mol), CuI (10% mol), $\text{THF}/i\text{Pr}_2\text{NH}$, temp. amb, 16h, **91%**. (ii) : NaOH (10 équiv), éthanol/THF (1:1), 60°C , 12h, **87%**. (iii) : DMAP (2 équiv), EDCI (2 équiv), N -hydroxysuccinimide (2 équiv), temp.amb, 1h, **54%**.

Dans une première étape, un couplage de Sonogashira a été effectué entre un équivalent d'heptynoate d'éthyle et un équivalent du E-Bodipy **34**, à température ambiante et en présence d'une quantité catalytique de $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]/\text{CuI}$. Le composé **35** a ainsi été obtenu avec un rendement de réaction de 91%. La fonction ester a ensuite été déprotégée par de la soude, permettant ainsi la formation du composé **36** avec un rendement de réaction de 87%. Le dérivé acide **36** a ensuite été transformé en ester succinimide par réaction avec deux équivalents de N -hydroxysuccinimide, en présence de deux équivalents d'EDCI et de deux équivalents de diméthylaminopyridine (DMAP). La réaction a été effectuée dans le dichlorométhane, à température ambiante. Le composé **37** obtenu a été purifié par colonne sur silice. Le rendement de l'activation est de 54%. Notons que ce composé n'est pas très stable, car il est réactif vis-à-vis des nucléophiles et doit être stocké à basse température.

La réactivité du composé **37** avec une amine primaire a ensuite été testée, en faisant réagir une petite quantité de ce dernier avec de la n -propylamine. L'amide correspondant **38** a effectivement pu être obtenue, avec un rendement de réaction de 74% (Schéma 8).

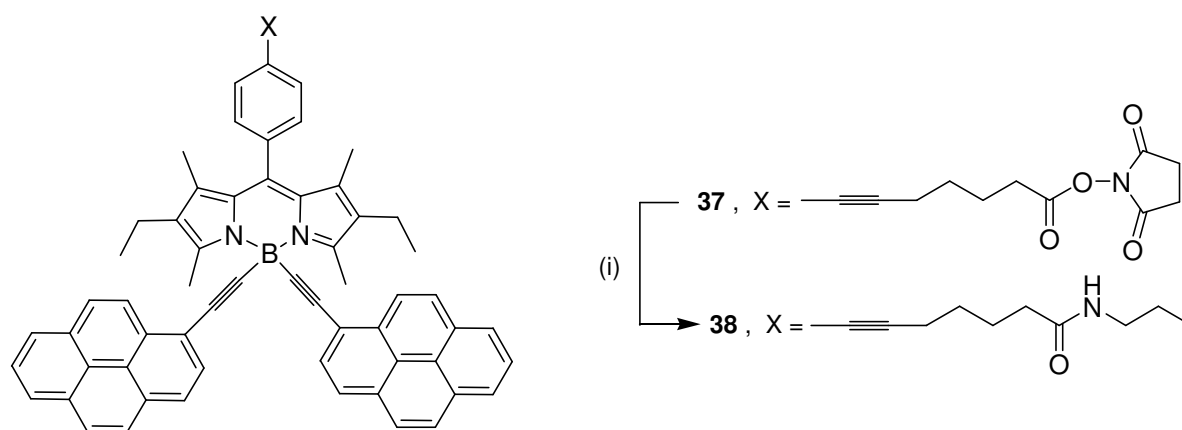


Schéma 8 : (i): *n*-propylamine, temp.amb, 1h, **74%**.

Cette forte réactivité de **37** vis à vis de la *n*-propylamine nous laisse ainsi espérer une réactivité similaire par rapport aux groupements amines nucléophiles situés sur les chaînes latérales des acides aminés sur les protéines, comme par exemple ceux de la lysine.

4.1.2. Electrochimie

Les données électrochimiques des composés **34**, **35**, et **36** sont résumées dans le Tableau 8. Le composé **37** n'a pas été étudié en électrochimie à cause de sa forte réactivité.

Composé	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)]
34	+0,95 (70)	-1,46 (80)
	+1,43 (irr)	
35	+0,93 (70)	-1,49 (80)
	+1,42 (irr)	
36	+0,90 (70)	-1,46 (60)
	+1,32 (irr)	

Tableau 8 : Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20° (référence interne ferrocène: $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

Comme attendu, les potentiels d'oxydation et de réduction de la partie bodipy dans les trois systèmes, ainsi que le potentiel de formation du radical cation sur le pyrène sont

comparables à ceux du composé **32**. Ces résultats montrent que la chaîne latérale a peu d'influence sur les propriétés électroniques des composés.

4.1.3. Comportement photophysique

Le comportement photophysique des composés **35**, **36**, **37** et **38** a également été étudié. Les principales données obtenues sont résumées dans le tableau 9.

Composés	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{F} [nm]	τ_{F} [ns]	ϕ_{F} ^{a)} [%]	Φ_{t} ^{b)} [%]	k_{r} [10 ⁸ s ⁻¹]	k_{nr} [10 ⁶ s ⁻¹]
35	522	50000	536	6,2	90	-	1,4	16
	374	62000	536	-	85	95	-	-
36	522	60000	537	6,3	80	-	1,3	32
	373	75000	537	-	80	100	-	-
37	522	55000	538	5,4	90	-	1,7	17
	372	70000	538	-	90	100	-	-
38	522	61000	538	5,0	82	-	1,6	36
	370	88000	538	-	55	67	-	-

Tableau 9 : Données photophysiques des composés **35**, **36**, **37** et **38**, enregistrées dans le CH₂Cl₂, à 298 K. a) La rhodamine 6G ($\phi_{\text{F}} = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}^1$) a été utilisée comme référence. b) Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique obtenu en excitant dans le pyrène par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy.

À titre d'exemple, les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du composé **38** sont représentés Figure 10. Les propriétés photophysiques de ce composé sont relativement proches de celles du E-Bodipy **34**. Nous pouvons cependant remarquer que le transfert d'énergie est perturbé dans ce composé **38** par la présence de la fonction amide (Tableau 9). L'efficacité du transfert entre les deux pyrènes et la partie bodipy est de 67 % pour ce dernier.

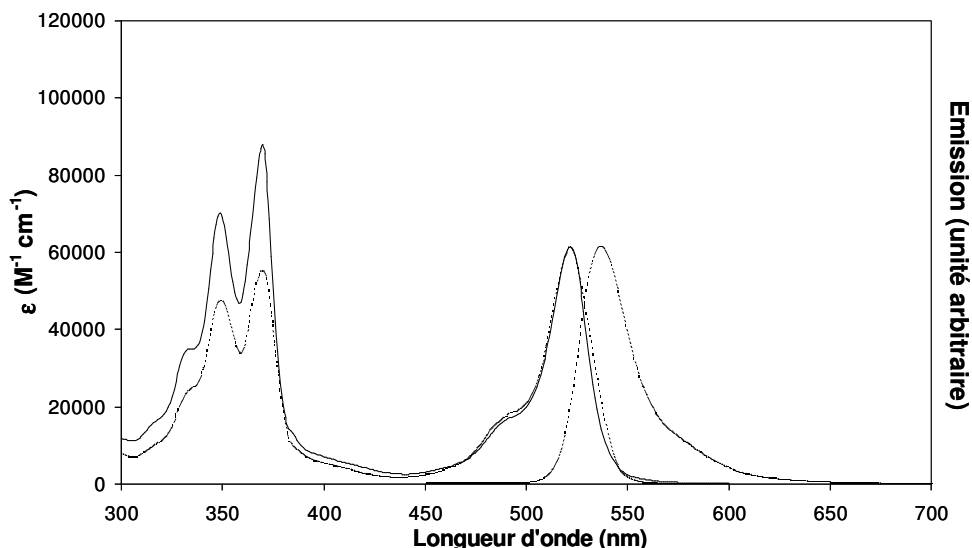


Figure 10 : Superposition des spectres d'absorption (—) et d'excitation (·····) ainsi que spectre d'émission du composé **38**, enregistrés dans le dichlorométhane.

4.2. Application : greffage sur la protéine BSA

4.2.1. Rôle de la BSA

Nous avons choisi comme protéine test pour le marquage de notre système **37** la protéine BSA (protéine Albumine Sérique de Boeuf). Cette protéine, très stable, est très souvent utilisée comme modèle pour le marquage biologique. Elle possède 59 résidus lysine qui peuvent réagir potentiellement avec des fonctions ester activées¹³.

Les études de marquage de la protéine BSA, ainsi que des propriétés de la biomolécule marquée ont été effectuées par l'équipe du Professor Aldo Roda à Bologne.

4.2.2. Marquage de la protéine

Le marquage de la protéine par le composé **37** s'est avéré être relativement efficace. En effet, il a été possible de greffer sur la BSA jusqu'à 20 unités du chromophore bodipy/pyrène dans un mélange 1 : 1 (v/v) eau : DMSO par molécule de protéine.

Les spectres d'absorption de la protéine marquée par différentes concentrations du composé **37** sont représentés sur la Figure 11.

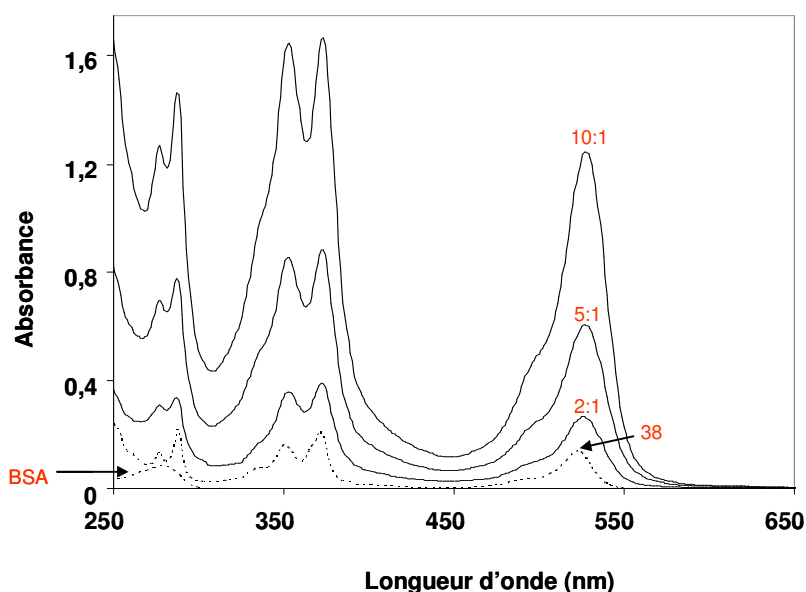


Figure 11 : Spectres d'absorption UV-Visible dans l'eau de la BSA marquée par différentes quantités du complexe **37**. Les concentrations en BSA sont toutes de $2,3 \cdot 10^{-6}$ M et les proportions de complexe **37**/BSA sont indiquées pour chaque spectre. Par comparaison, le spectre d'absorption de **38** dans le dichlorométhane, ainsi que de la BSA dans l'eau sont également représentés (···), pour les mêmes concentrations.

À partir des spectres d'absorption trouvés, et par comparaison avec les absorptions du composé **38** et de la BSA seule (en assumant que le spectre d'absorption de la biomolécule conjuguée est égale à la somme des spectres d'absorption de la BSA et de **38** respectivement), les taux estimés de bioconjugaison ont pu être calculés (Tableau 10). La proportion **37**/BSA ainsi trouvée pour chaque expérience est en accord avec le taux **37**/BSA engagé dans chaque réaction de marquage.

37 /BSA théorique	37 /BSA calculées ^{a)}	ϕ_F ^{b)} [%]	Φ_t ^{c)} [%]
2:1	1,9-1,8	75 ^{d)} , 45 ^{e)}	61
5:1	4,3-5,2	63 ^{d)} , 38 ^{e)}	61
10:1	8,9-9,9	49 ^{d)} , 32 ^{e)}	67

Tableau 10 : Proportions **37**/BSA évaluées à partir des propriétés d'absorption et de fluorescence de la BSA marquée par **37** dans l'eau. a) La première valeur a été

calculée par comparaison à 528 nm des spectres de la protéine marquée avec **38** seul, et la deuxième par comparaison entre l'absorption de la protéine marquée à 280 nm avec celle de la BSA libre et de **37**. b) La Rhodamine 6G ($\phi_F = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{exc} = 488$ nm) a été utilisée comme référence pour le calcul des rendements quantiques. c) L'efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique obtenu en excitant dans le pyrène, par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy. d) Après excitation dans la partie bodipy à 528 nm. e) Après excitation dans l'absorption de l'éthynylpyrène à 370 nm.

La protéine marquée présente les mêmes caractéristiques que le composé modèle **38**. Les spectres d'absorption et d'émission de la BSA conjuguée ont été enregistrés dans l'eau, ce qui entraîne un léger déplacement bathochrome comparé aux spectres de **38** qui ont été enregistrés dans le dichlorométhane (Figure 12).

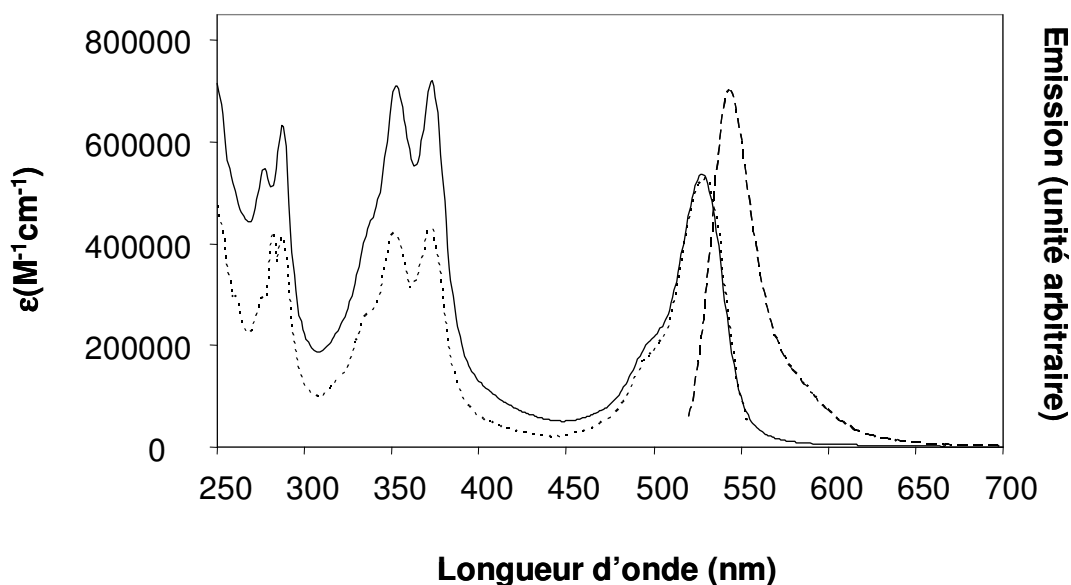


Figure 12 : Spectres d'absorption (—), d'émission (-----), et d'excitation (·····) de la BSA marquée par **37** avec un taux **37**/BSA de 10:1. Les spectres ont été enregistrés dans l'eau. Le spectre d'excitation a été enregistré à partir d'une émission à 544 nm.

Les différentes protéines conjuguées restent toutes très fluorescentes, avec une efficacité de transfert d'énergie entre les chromophores éthynylpyrènes et la partie bodipy très

similaire à celle du composé **38**. Les rendements quantiques de fluorescence diminuent légèrement lorsque la proportion **37**/BSA augmente, indiquant un léger phénomène d'auto-extinction de la luminescence. Cependant, cette extinction de la fluorescence est très faible dans notre système comparé aux bodipys commerciaux¹. De plus, l'intensité globale de fluorescence augmente avec le taux de marquage.

4.2.3. Comparaison avec un système conventionnel

Dans le but de comparer l'efficacité du nouveau composé **37** par rapport à un système conventionnel, des expériences d'imagerie de fluorescence ont été entreprises par microscopie de fluorescence.

La Figure 13 représente des gouttes de diamètre de 800 μm contenant environ $5 \cdot 10^{-15}$ mole de BSA marquée par différentes proportions de **37**, et d'un anticorps, de même concentration (immunoglobine de lapin) marquée par de la fluorescéine. Le taux fluorescéine:anticorps est de 2,3 : 1.

Les analyses quantitatives de fluorescence indiquent qu'après une excitation dans la région UV, le système **37**/BSA est plus efficace que le système fluorescéine/immunoglobine, pour lesquels des filtres spécifiques d'excitation et d'émission ont été utilisés.

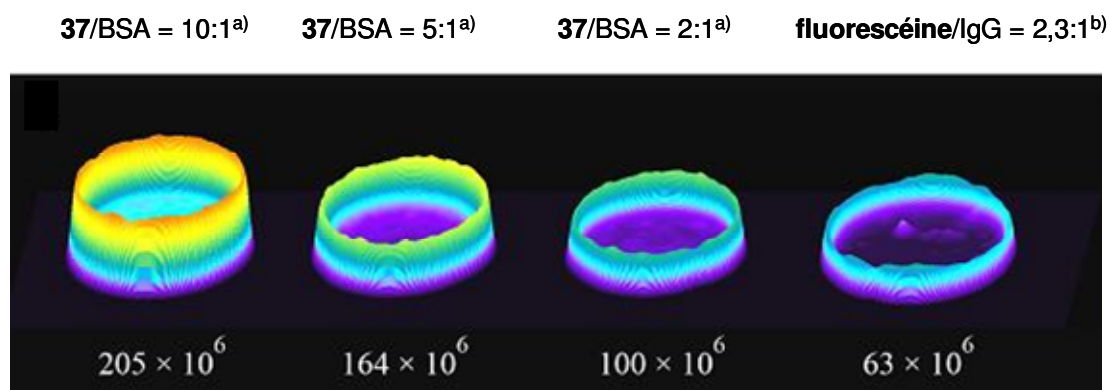


Figure 13 : Images 3D représentant la fluorescence de dépôts contenant la même concentration (environ $5 \cdot 10^{-15}$ M) de biomolécules marquées. Les images ont été enregistrées en utilisant : a) un filtre d'excitation simple pour la région UV et un filtre d'émission simple dans la région du visible ; b) des filtres spécifiques d'excitation et d'émission de la fluorescéine. Les images représentent la fluorescence globale de chaque dépôt dans une unité arbitraire.

4.3. Conclusion

Le système **37** présente de nombreux avantages comme marqueur fluorescent. Il possède tout d'abord un grand déplacement de Stokes, provenant d'un transfert d'énergie efficace entre le pyrène et la partie bodipy. D'autre part, les unités 1-éthynylpyrène étant liées directement sur l'atome de bore, une fonction de greffage a pu être introduite facilement en position méso. Enfin le greffage sur la BSA ne perturbe que très peu la luminescence du composé résultant de la bioconjugaison. Une comparaison avec un système conventionnel par microscopie à imagerie de fluorescence a également montré que notre composé était très efficace, sans utilisation de filtres spécifiques.

Cependant, un inconvénient majeur de ce système est son insolubilité dans l'eau. Dans le but de pouvoir envisager une application au marquage biologique dans les milieux vivants, un travail sur la solubilité est nécessaire. Des groupements hydrosolubles pourraient être ainsi ajoutés, mais également une modification de la fonction de greffage pourrait être envisagée. Par exemple, la fonction ester succinimique pourrait être remplacée par le groupement 4-sulfo-2,3,5,6-tétraphényle ester (ester STP)¹⁴. Les esters STP sont en effet des composés beaucoup plus solubles dans l'eau que leurs analogues succinimiques, pour une réactivité similaire vis à vis des amines (Schéma 9).

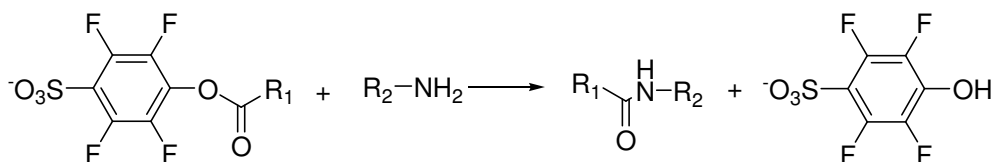


Schéma 9 : Réaction d'un ester STP avec une amine primaire.

5. Extension vers de nouveaux systèmes E-Bodipys symétriques ou dissymétriques par des réactions de couplage-déprotection

Dans le but de pouvoir greffer sur les dérivés difluorés de bodipys un maximum de chromophores, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un E-Bodipy dans lequel sont

introduites deux fonctions acétylènes vrais, dans le but de les coupler ultérieurement avec des fonctions réactives halogénées. Cette voie de synthèse permettrait ainsi d'introduire des groupements pour lesquels la fonctionnalisation par une fonction acétylénique est difficile voire impossible à réaliser.

5.1. Synthèse

5.1.1. Synthèse d'un bodipy B(-C≡CH)₂

Il existe un lithien commercial de la fonction acétylène, stabilisé par de l'éthylène diamine. Nous avons donc dans un premier temps tenté la réaction directe de ce lithien sur le composé **25**, à température ambiante, puis à -78 °C. Cependant, même à très basse température, aucune trace du produit désiré n'a pu être observée, et l'action du lithien sur **25** n'a entraîné qu'une dégradation très rapide du produit de départ (Schéma 10).

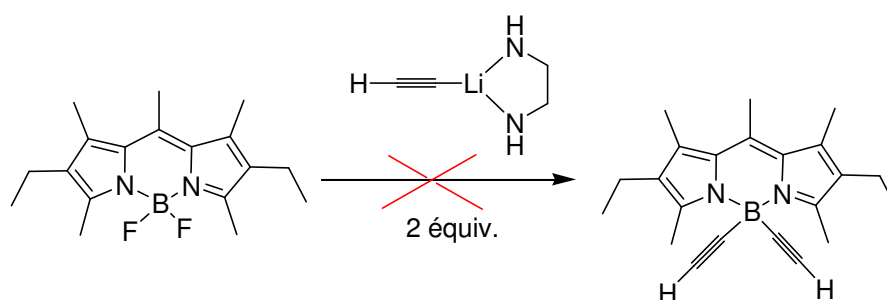


Schéma 10

Nous avons donc décidé de former le lithien du triéthylsilylacétylène, de le faire réagir sur le composé **25**, puis de déprotéger les deux fonctions triéthylsilyles (Schéma 11). Les conditions de réaction sont les mêmes que celles utilisées pour former les E-bodipys acétylènes précédents. La réaction de substitution est très rapide (5 minutes), et le produit désiré a pu être obtenu avec un rendement de réaction de 60%.

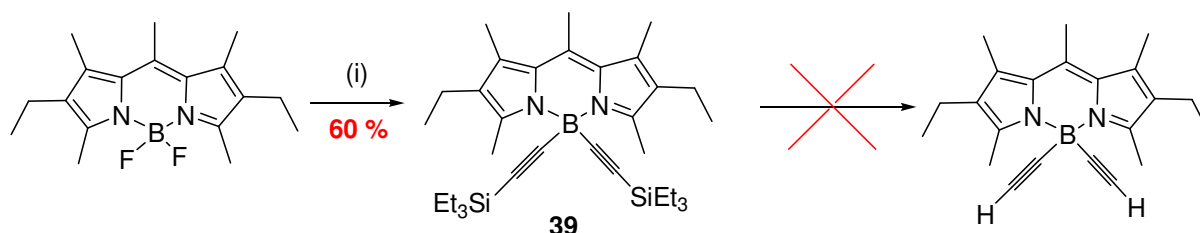


Schéma 11 : (i) Li≡-SiEt₃ (2 équiv), THF, temp.amb, 5 min.

Nous avons ensuite essayé de déprotéger les fonctions triéthylsilyles sur le composé **39**, tout d'abord par action de KF, mais également de K_2CO_3 , NaOH, puis de TBAF. Dans les trois premiers cas nous avons récupéré uniquement le produit de départ, et dans le dernier cas, l'utilisation de TBAF a entraîné une décomposition très rapide du composé de départ.

La fonction triéthylsilyle étant impossible à déprotéger, nous avons effectué la substitution des atomes de fluor par deux équivalents de triméthylsilyllithioacétylène. Le composé **40**, stable, a ainsi été obtenu avec un rendement de 70% (Schéma 12). La déprotection des fonctions triméthylsilyles n'a pu être obtenue par action de KF, ou encore de K_2CO_3 . En revanche, dans un mélange $CH_2Cl_2/MeOH$ et en utilisant un excès de NaOH, nous avons pu observer une déprotection lente, tout d'abord d'une des deux fonctions triméthylsilyles, puis de la deuxième. En jouant sur la quantité de NaOH, ainsi que sur le temps de réaction, nous avons pu obtenir majoritairement du composé **41** monodéprotégé (5 équivalents de NaOH, deux jours de réaction), ou majoritairement du composé **42** didéprotégé (20 équivalents de NaOH, trois jours de réaction). La déprotection de la fonction triméthylsilyle a ainsi pu être contrôlée. Nous pouvons remarquer que les composés **40**, **41** et **42** sont remarquablement stables en milieu fortement basique.

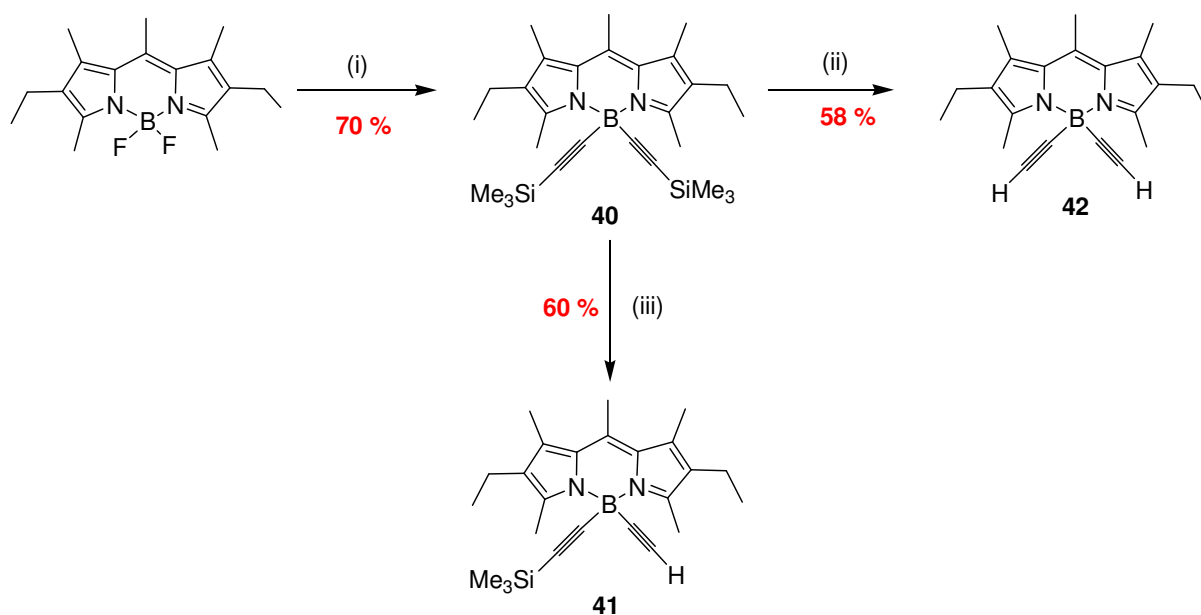


Schéma 12 : (i) : $Li\equiv SiMe_3$ (2 équiv), THF, temp. amb, 5 min. (ii) : NaOH (20 équiv), MeOH : CH_2Cl_2 , temp. amb, 3 jours. (iii) : NaOH (5 équiv), MeOH : CH_2Cl_2 , temp amb, 2 jours.

Le proton acétylénique présente en RMN ^1H un déplacement chimique se situant à 2,10 ppm pour le composé **41**, et à 2,17 ppm pour le composé **42**. Ce signal est fortement blindé comparé aux acétyléniques traditionnels, qui possèdent un déplacement chimique se situant entre 3 et 4 ppm. Les protons acétyléniques sont donc riches en densité électronique dans les composés **41** et **42**.

Les spectres ^1H et ^{13}C du composé **42** sont représentés sur le Schéma 13.

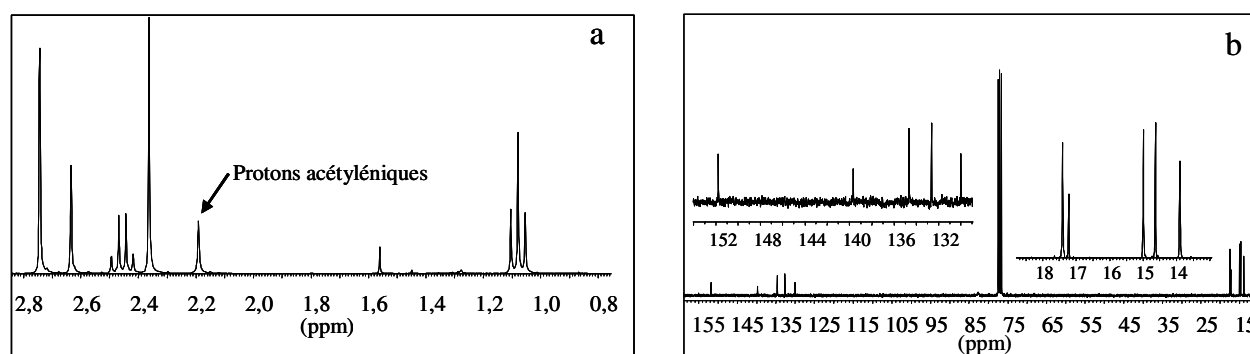


Schéma 13 : Spectres RMN ^1H (a) et ^{13}C (b) du composé **42**, enregistrés dans le CDCl_3 .

Des monocristaux ont pu être obtenus pour le composé **42**, et la structure cristallographique a été résolue.

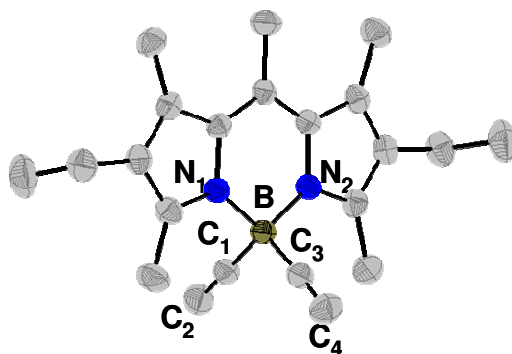


Figure 14 : Structure cristallographique du composé **42**.

Les angles et distances mesurés pour le composé **42** sont très similaires à ceux des composés **32** et **33**. Les longueurs des deux triples liaisons sont de 1,192 Å et 1,189 Å.

5.1.2. Couplages de Sonogashira sur les liaisons B-C≡C-H

L'étape suivante a consisté à coupler les liaisons acétyléniques du composé **42** avec différents chromophores, comme la terpyridine ou encore le pyrène.

Nous avons tout d'abord réalisé un couplage de type Sonogashira entre le composé **42** et deux équivalents de triflate de terpyridine. La réaction est effectuée dans un mélange benzène/*i*Pr₂NH, à 60 °C, en utilisant du [Pd⁰(PPh₃)₄] comme catalyseur. Le composé **43** a ainsi pu être isolé avec un rendement de 20% (Schéma 14). Ces rendements sont satisfaisants, pour des réactions de couplages non optimisées sur des liaisons acétyléniques reliées à des bodipys, et dont nous ne connaissons pas la réactivité.

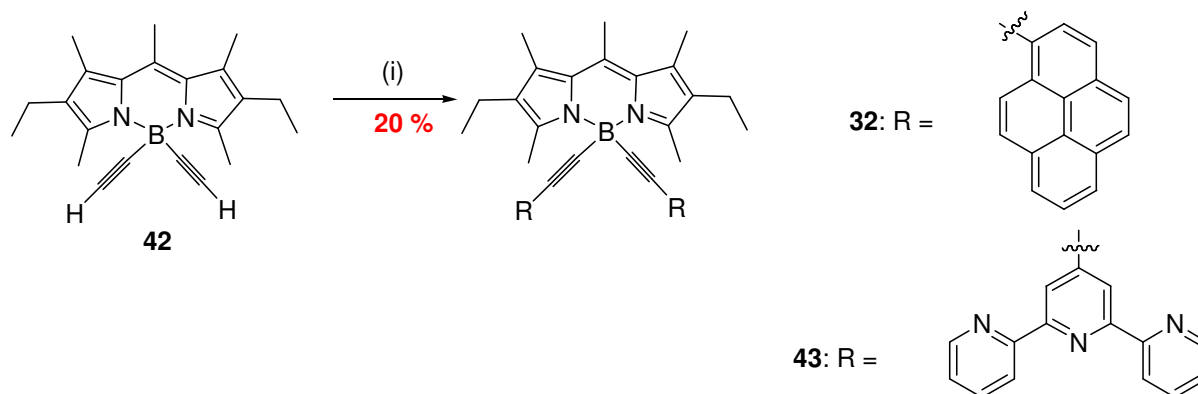


Schéma 14 : (i) 1-bromopyrène ou 4-trifluorosulfonic-2 :2' :6'-2''-terpyridine (2 équiv), [Pd⁰(PPh₃)₄] (6% mol), C₆H₆ : *i*Pr₂NH (50 :50), 60°C, 24h.

Un second couplage a été effectué avec deux équivalents de 1-bromopyrène, entraînant ainsi la formation de **32** avec également un rendement de 20%.

Nous pouvons noter que d'autres conditions de couplage ont été tentées, en utilisant comme catalyseur le mélange Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂/CuI, mais dans ces conditions nous n'avons obtenu que des produits de dégradation.

Un couplage de Sonogashira a également été réalisé entre le E-Bodipy **41** et un équivalent de 1-bromopyrène, dans les mêmes conditions que précédemment. Le composé dissymétrique **44** a ainsi pu être obtenu, avec un rendement de réaction de 25% (Schéma 15).

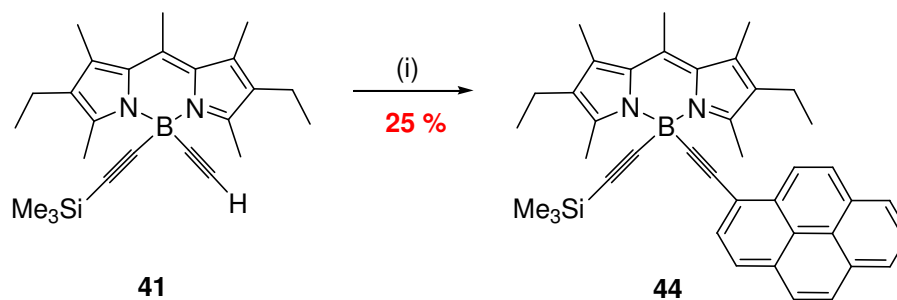


Schéma 15 : (i) 1-bromopyrène (1 équiv), $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ (6% mol), $\text{C}_6\text{H}_6 : i\text{Pr}_2\text{NH}$ (50 :50), 60 °C, 24h.

5.1.3. Synthèse de dimère par réaction d'homocouplage

Tout comme pour le composé **42**, nous avons également tenté de former le composé **44** à partir de **41**, en utilisant le mélange $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$ comme catalyseur. Cette fois-ci nous avons pu observer la formation d'un nouveau composé, correspondant au produit d'homocouplage de **41** (composé **45**, Schéma 16).

Nous avons ainsi pu synthétiser délibérément le composé **45**. Nous avons placé le composé **41** dans un mélange non dégazé cette fois-ci THF/ $i\text{Pr}_2\text{NH}$ en présence de $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2/\text{CuI}$. La réaction d'homocouplage a été très rapide (5 minutes), et le composé **45** a pu être isolé avec un rendement de réaction de 80% (Schéma 16).

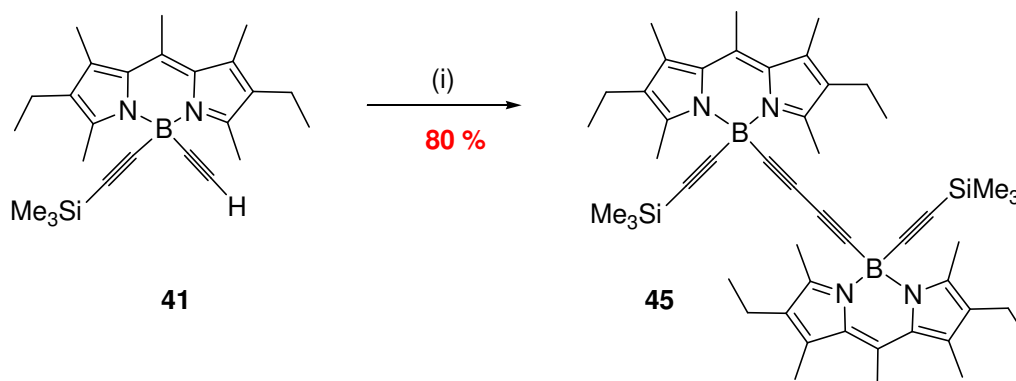


Schéma 16 : (i) : THF: $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (50 : 50), $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (6% mol), CuI (10 % mol), temp. amb, 5 min.

Les données RMN ^1H , ^{13}C et ^{11}B du composé **45** sont sensiblement identiques à celles du composé **41**. Nous pouvons noter toutefois l'absence du proton acétylénique à $\delta = 2,10$ ppm.

Nous pouvons penser que le même phénomène d'homocouplage a du se produire pour le composé **42**, lors du couplage avec le 1-bromopyrène, ce qui a pu entraîner des réactions de polymérisation très rapides.

Les fonctions triméthylsilyles du composé **45** ont ensuite été déprotégées, à l'aide de 10 équivalents de NaOH, dans un mélange MeOH /CH₂Cl₂. La réaction est plus lente que pour **40**. Après 6 jours, nous avons isolé 43 % de composé monodéprotégé (**46**) et 37% de didéprotégé (**47**, Schéma 17).

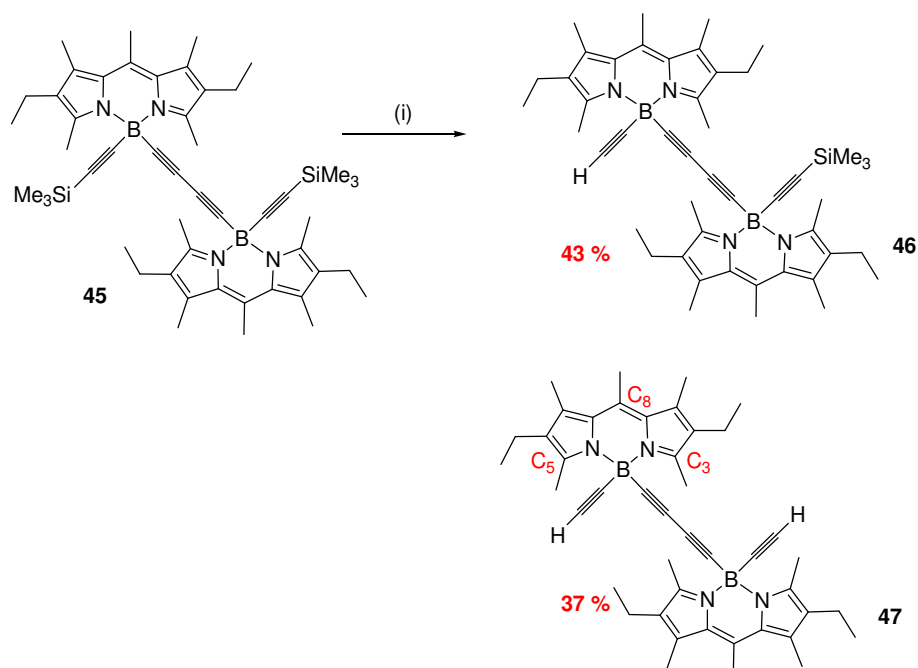


Schéma 17 : (i) : NaOH (10 équiv), MeOH/CH₂Cl₂ (1 :1), temp amb, 6 jours.

Le composé **46** possédant deux unités E-Bodipy différentes, nous pouvons observer en RMN ¹H un dédoublement des signaux correspondant aux protons se situant en position méso (position 8), ainsi que des protons des groupements méthyles reliés aux carbones C₃ et C₅ (Figure 15).

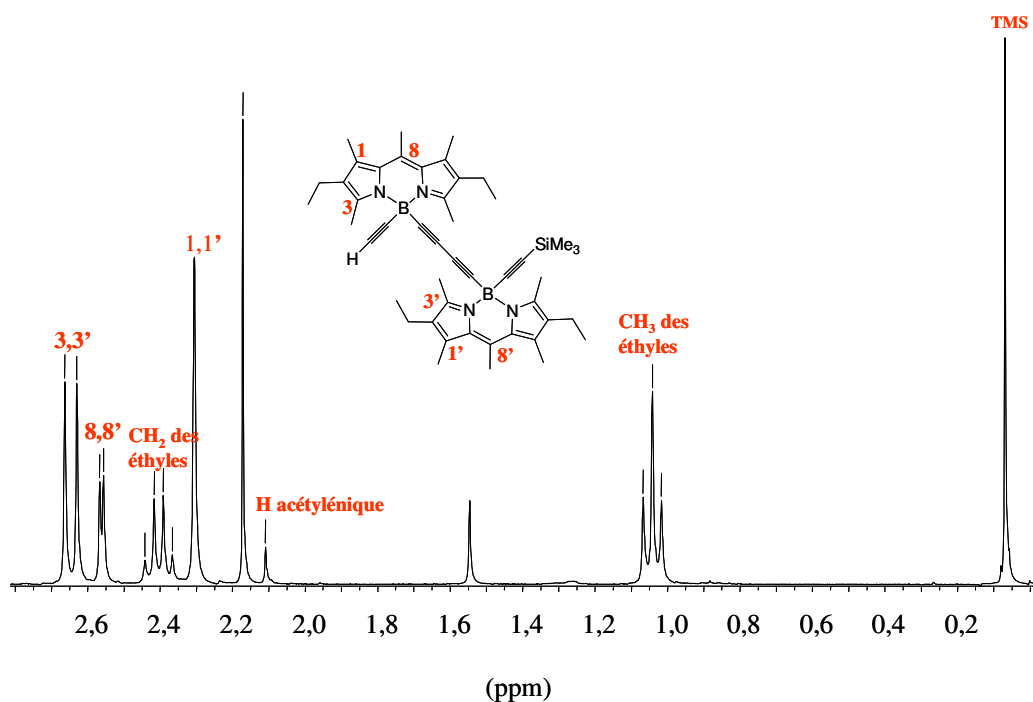


Figure 15 : Spectre RMN ^1H du composé **46** enregistré dans le CDCl_3 .

Nous n'avons pas pu réaliser pour le moment des réactions de couplage et d'homocouplage sur les composés **46** et **47**, à cause d'une trop faible quantité de ces derniers.

5.1.4. Synthèse directe de composés dissymétriques

Le composé **44** a également pu être synthétisé directement en faisant réagir 1 équivalent de lithio-triméthylsilylacétylène et un équivalent de lithio-1-éthynylpyrène sur le bodipy **25** (Schéma 18). Nous avons obtenu un mélange de trois produits différents : le composé **40**, le composé **32**, et un nouveau produit, présentant une polarité intermédiaire, correspondant au composé **44**.

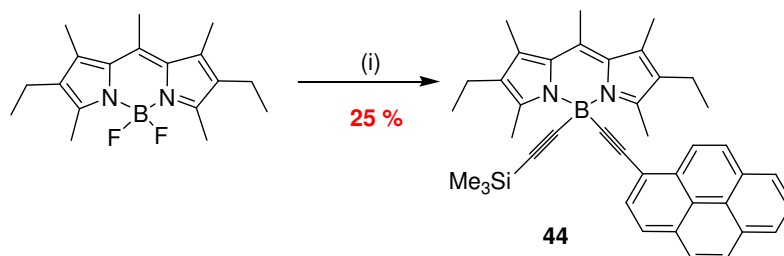


Schéma 18 : (i) : $\text{Li}\equiv\text{SiMe}_3$ (1 équiv), $\text{Li}\equiv\text{pyrène}$ (1 équiv), THF, temp amb, 10 min.

Le composé **44** a pu ainsi être obtenu avec un rendement de 25 %, en une seule étape.

Cette méthode de synthèse permet d'envisager simultanément le greffage de deux chromophores acétyléniques différents sur l'atome de bore, comme par exemple un pyrène et un pérylène, ou encore un pyrène et un fluorène. De plus, cette méthode permet, en une seule étape, d'accéder à de nombreux autres nouveaux E-Bodipys dans lequel l'atome de bore est relié à deux groupements acétyléniques différents.

Ayant obtenu des quantités suffisantes du composé **44**, la fonction TMS a ensuite été déprotégée par 5 équivalents de NaOH. Le composé déprotégé **48** a ainsi été obtenu après 4 jours de réaction, avec un rendement de 68% (Schéma 19).

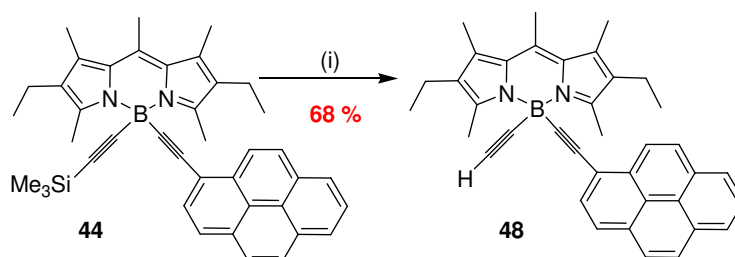


Schéma 19 : (i) : NaOH (5 équiv), MeOH : CH₂Cl₂ (1 : 1), temp. amb, 4 jours.

Enfin des réactions de couplage et d'homocouplage ont été effectuées sur le composé **48**. En particulier, un couplage dans mélange benzène/*i*Pr₂NH avec un équivalent de 1-bromopyrène, à 60 °C, et en utilisant du [Pd⁰(PPh₃)₄] comme catalyseur, a permis la synthèse de **32**, avec un rendement de réaction de 20 %.

Une réaction d'homocouplage du composé **48** a également été réalisée, dans les mêmes conditions que pour la formation du E-Bodipy **45**. Le rendement de réaction est la encore très élevé 87%.

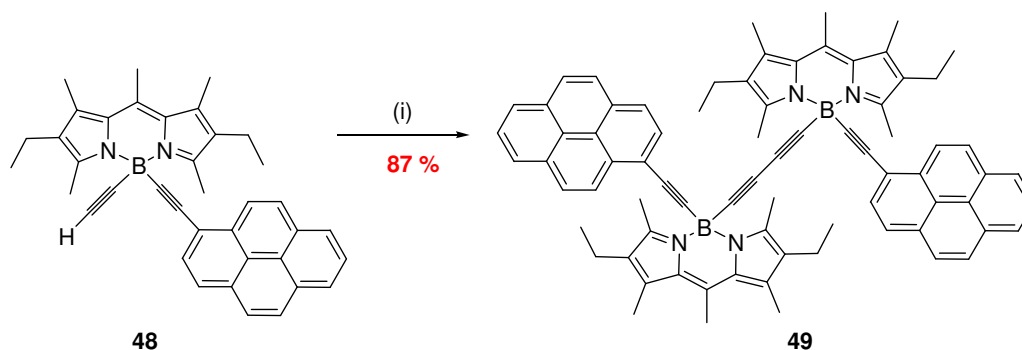


Schéma 20 : (i) : THF: *i*Pr₂NH (50 :50), Pd^{II}Cl₂(PPh₃)₂ (6% mol), CuI (10 % mol), temp amb, 30 min.

Le composé **49** ayant été obtenu en très faibles quantités, les propriétés électrochimiques et photophysiques n'ont pas pu être effectuées sur ce composé.

Enfin, cette méthode nous a permis d'obtenir deux nouveaux systèmes dissymétriques E-Bodipys (**50** et **51**), dans lesquels l'atome de bore est relié à un chromophore et à une fonction oxazoline (Schémas 21 et 22). Après avoir attaché une fonction de greffage en position méso sur un système E-Bodipy, nous nous sommes en effet demandés s'il était possible d'introduire cette fonction de greffage directement sur l'atome de bore. Contrairement au composé **34**, l'introduction de la fonction de greffage ne s'effectuerait plus grâce à un couplage de Sonogashira, mais par action du lithien de l'acétylène de cette fonction sur le bodipy **25**.

Le choix d'un dérivé acétylénique de l'oxazoline comme la (hex-1-yn)-2-oxazoline (Figure 16) nous a paru adapté pour l'introduction de la fonction de greffage sur l'atome de bore.

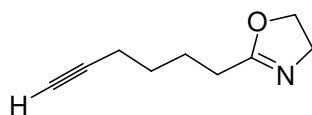


Figure 16 : Structure de la (hex-1-yn)-2-oxazoline.

Les dérivés de l'oxazoline peuvent en effet être utilisés comme groupements protecteurs de la fonction acide carboxylique¹⁵, car ils résistent à l'action des réactifs de grignard¹⁶, et ils régénèrent la fonction acide carboxylique en milieu acide avec de bons rendements de réaction¹⁷. Nous pourrions donc imaginer obtenir, en trois étapes un dérivé E-Bodipy dissymétrique dans lequel la fonction ester activée se trouve reliée à l'atome de bore.

Le composé **50** a pu être synthétisé directement en faisant réagir cette fois-ci un équivalent de bromure de 6-oxazoline-hexynylmagnésium et un équivalent de *p*-toluyléthynylmagnésium sur le bodipy **25** (Schéma 21). Nous pouvons noter que les deux magnésiens ont été formés, non pas avec du magnésium, mais par action d'un équivalent de bromure d'isopropylmagnésium sur le *p*-éthynyltoluène, et sur la 6-oxazolin-hex-1-yne¹⁸. Dans ces conditions, la réaction est plus lente (16 heures à température ambiante).

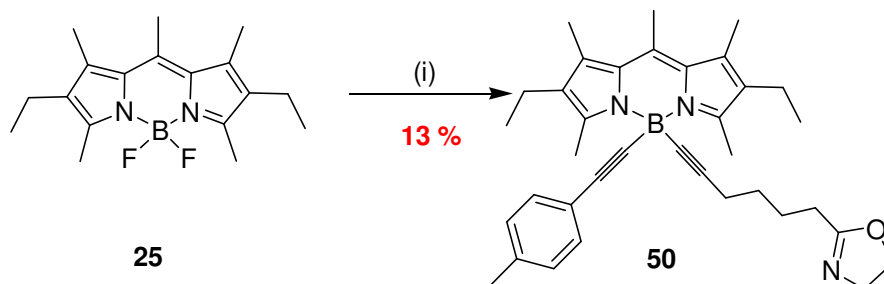


Schéma 21 : (i) : Bromure de 6-oxazolin-hexynylmagnésium (1 équiv), bromure de *p*-tolyléthynylmagnésium (1 équiv), THF, temp. amb, 16 h.

Les deux groupements éthyles de l'oxazoline possèdent des signaux caractéristiques en RMN ^1H (présence de deux doublets à 4,34 et 3,59 ppm), mais également en RMN ^{13}C (deux signaux à 66,7 ppm et à 54,9 ppm).

Un second composé a pu être synthétisé, dans lequel l'atome de bore est relié cette fois-ci à un éthynylpyrène et à une fonction oxazoline. Pour des raisons d'accessibilité de synthèse, la (hex-5-yn)-2-oxazoline a été remplacée par le (4-éthynylphényl)-2-oxazoline, synthétisé par Sébastien Goeb, étudiant en cours de thèse au laboratoire. La solution a cette fois-ci été chauffée, et le composé **51** a pu être isolé avec un rendement de 26% (Schéma 22).

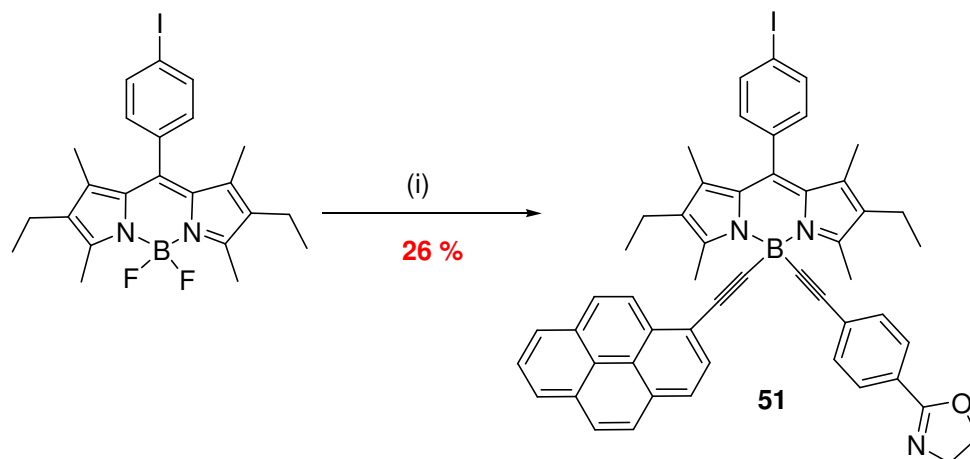


Schéma 22 : (i) : Bromure de 1-pyrényléthynylmagnésium (1 équiv), bromure de 2-(4-oxazolinphényl)-éthynylmagnésium (1 équiv), THF, 60°C, 16h.

Le composé **51**, possède une fonction iodophényle accessible, et nous pouvons éventuellement envisager un couplage de Sonogashira de ce E-Bodipy avec un second chromophore ou un autre groupement intéressant.

Les composés **50** et **51** ne sont pas très stables, ils doivent être stockés à basse température.

5.2. Propriétés spectroscopiques

5.2.1. Electrochimie

Les propriétés électrochimiques des composés précédents sont résumées dans le Tableau 11. Les composés **50** et **51** n'ont pas été étudiés en électrochimie, à cause d'une trop faible quantité de ces derniers.

Composé	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V) ^{a)} [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}
39	+0,85 (60)	-1,67 (60)
40	+0,83 (70)	-1,65 (70)
41	+0,87 (60)	-1,66 (60)
42	+0,86 (70)	-1,60 (70)
43	+0,88 (60)	-1,51 (60)
45	+0,88 (70)	-1,58 (70)
46	+0,89 (70)	-1,59 (70)
47	+0,88 (60)	-1,61 (60)
44	+0,86 (60)	-1,60 (80)
	+1,33 (irr)	
48	+0,88 (60)	-1,62 (80)
	+1,39 (irr)	

Tableau 11: a) Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20° (référence interne ferrocène: $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

Les potentiels redox concernant la partie bodipy des différents composés sont très similaires, avec un potentiel anodique se situant entre +0,86V et +1,39V, et un potentiel de réduction se situant entre -1,51 V et -1,67 V.

Nous pouvons remarquer que le bodipy est plus difficile à réduire dans les composés disubstitués **44** et **48**, que pour **32**, dans lequel l'atome de bore est substitué par deux unités 1-éthynylpyrènes, et pour lequel le potentiel de réduction du bodipy est de -1,49 V.

5.2.2. Propriétés photophysiques

Les propriétés des composés précédents sont résumées dans le Tableau 12.

Composés	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	τ_{em} [ns]	$\phi_{\text{F}}^{\text{a)}$ [%]	k_{r} [10 ⁸ s ⁻¹]	k_{nr} [10 ⁶ s ⁻¹]
39	515	58000	532	8,0	97	1,2	3,7
40	516	43000	532	5,9	95	1,6	8,5
41	514	65200	534	7,2	97	1,3	4,2
42	514	80000	534	8,0	92	1,1	10,0
45	515	90200	536	9,3	98	1,0	2,1
46	514	130000	539	9,2	98	1,0	2,2
47	514	143000	538	10,3	98	0,95	1,9
44	515	44000	533	7,5	90	1,2	13,3
	368	30300	533	-	90	-	-
48	516	61000	532	8,2	80	0,98	24,4
	367	42000	532	-	75	-	-
43	516	65000	536	6,8	80	1,18	29,4
50	515	54700	536	6,2	75	1,20	40,3
51	525	58200	536	5,8	83	1,43	29,3
	380	50700	536	-	73	-	-

Tableau 12 : Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K. a) La Rhodamine 6G ($\phi_{\text{F}} = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) a été utilisée comme référence. b) Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique trouvé en excitant dans le pyrène, par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy.

Les composés absorbent à 515 nm environ, et possèdent un maximum d'émission compris entre 532 et 539 nm. Leurs rendements quantiques sont très élevés (entre 80 et 98%). Nous pouvons observer un léger déplacement bathochrome du maximum d'émission dans les dimères de bodipys (**45**, **46** et **47**). Nous pouvons également remarquer que la déprotection du groupement triméthylsilyle, c'est-à-dire le passage des liaisons C≡C-TMS à C≡C-H, entraîne une augmentation du coefficient d'absorption molaire dans les composés. Par exemple, dans la

série **40**, **41**, **42**, les coefficients d'absorption molaire sont de $43000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour **40**, $65200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour **41**, et $80000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pour **42**. La déprotection entraîne également une augmentation de la durée de vie des bodipys. Ainsi, si nous restons dans la même série, la durée de vie de **40** est de 5,9 ns, celle du composé monodéprotégé **41** est égale à 7,2 ns et celle du E-Bodipy didéprotégé **42** est égale à 8,0 ns. Lorsque nous passons aux composés dimériques, les durées de vie augmentent encore, atteignant une valeur de 10,3 ns pour le composé **47**.

Les propriétés photophysiques du composé **51** sont intéressantes. Ce dernier possède un rendement quantique de luminescence de 83% ($\lambda_{\text{em}} = 536 \text{ nm}$) lorsqu'il est excité dans le bodipy, et de 73% lorsqu'il est excité dans la partie pyrène. L'efficacité du transfert d'énergie entre le pyrène et le bodipy calculée à partir des spectres d'excitation est ainsi égale à 88%, avec un déplacement de Stokes de 7300 cm^{-1} .

5.3. Conclusion

Deux voies de synthèse différentes ont ainsi été initiées, dans le but de pouvoir lier à l'atome de bore le maximum de chromophores possibles : la première, lorsque le chromophore a pu être activé par une fonction acétylénique, consiste en la formation du lithien de l'acétylène, puis addition sur le bodipy. La deuxième, pouvant être favorisée lorsque la formation du lithien est difficile, consiste en un couplage de type Sonogashira du chromophore possédant une fonction active comme un halogène, sur un bodipy possédant déjà une ou deux fonction acétylènes (composés **41** et **42**).

Un travail sur les conditions de couplage de type Sonogashira est cependant nécessaire dans le but d'augmenter le rendement de réaction.

Enfin, la suite de déprotection-homocouplage-déprotection amenant aux composés dimériques **46** et **47**, ainsi que l'augmentation des durées de vie lors des déprotections mais également lors de la réaction d'homocouplage, nous permet d'envisager de continuer la synthèse, pour former de petits polymères et des fils moléculaires de bodipy dont les durées de vie sont de plus en plus longues.

6. Modification des chromophores liés au bore: extension vers de nouveaux systèmes à transfert d'énergie

6.1. Étude de quelques nouveaux systèmes

6.1.1. Synthèse et propriétés photophysiques

Après nous être intéressés principalement au chromophore pyrène, nous avons voulu utiliser les synthèses mises au point pour la construction de composés dans lesquels de nouveaux chromophores sont liés à l'atome de bore, dans le but d'obtenir de nouveaux systèmes à transfert d'énergie pour lesquels l'absorption serait modulée.

Quelques chromophores ont ainsi été choisis et greffés sur le bore : le naphthalène, l'anthracène, le pérylène, le fluorène. Les synthèses des composés **52**, **54** et **55** ont été effectuées de la même manière que pour le E-Bodipy **32**, c'est-à-dire par ajout de 2 équivalents de lithien sur un équivalent de **25**, à température ambiante. Les temps de réaction varient de 5 minutes (composé **52**) à 30 minutes (composé **54**) (Tableau 13).

En revanche, nous avons rencontré de nombreux problèmes concernant la synthèse du 9-éthynylantracène¹⁹. Le composé **53** a ainsi été formé par un couplage de type Sonogashira décrit plus haut, entre deux équivalents de 9-bromoanthracène, et le composé **42**.

Le Tableau 13 résume, pour chaque substituant, le rendement de réaction, ainsi que les propriétés photophysiques des différents composés obtenus, en particulier le déplacement de Stokes, ainsi que le l'efficacité du transfert d'énergie du chromophore vers le bodipy.

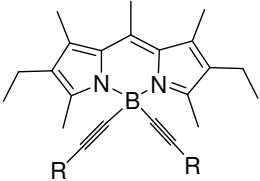
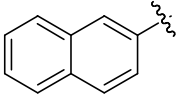
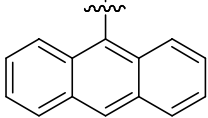
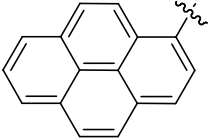
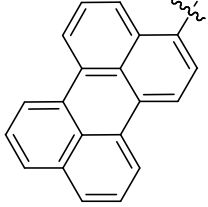
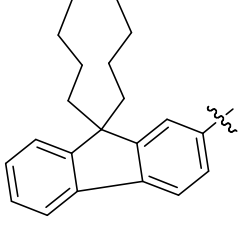
 R =	Rdt de Réaction (%) ^{a)}	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	Φ_{em} ^{c)} [%]	τ_{em} [ns]	ΔE [cm ⁻¹]	Φ_{t} ^{d)} [%]
 Naphthalène (52)	72%	517 284	78000 27500	537 537	90 32	9,5 -	720 16600	- 36
 Anthracène (53)	25 % ^{b)}	517 411	81300 41000	538 538	98 98	8,2 -	755 5750	- 100
 Pyrène (32)	30 %	516 371	73000 95000	535 535	94 90	6,2 -	688 8262	- 96
 Pérylène (54)	15 %	516 464	63200 97000	535 535	94 93	7,6 -	688 2900	- 99
 Fluorène (55)	38 %	517 323	70000 80000	535 535	95 90	9,5 -	650 12700	- 95

Tableau 13 : Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K. a) Rendements de réaction par substitution de deux équivalents de lithien sur le composé 25. b) Rendement de réaction du couplage de deux équivalents de 9-bromoanthracène avec le composé 42. c) La Rhodamine 6G ($\phi_{\text{F}} = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}^1$) a été utilisée comme référence. d) Efficacité du transfert d'énergie du chromophore acétylénique vers le bodipy,

calculée en divisant le rendement quantique trouvé en excitant dans la partie pyrène par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy. Les propriétés du composé **32** sont rappelées comme références dans ce tableau.

En changeant le chromophore sur l'atome de bore, nous pouvons, tout en gardant la même longueur d'onde d'émission, changer la longueur d'onde d'absorption de nos systèmes à transfert d'énergie, et ainsi modifier la valeur du déplacement de Stokes.

Les longueurs d'ondes d'excitation varient de 284 nm (pour le composé **50**), à 464 nm (composé **51**), entraînant ainsi des déplacements de Stokes se situant entre 3000 cm^{-1} et 16600 cm^{-1} .

En ce qui concerne le naphthalène, l'efficacité du transfert d'énergie vers le bodipy à l'état excité n'est que de 36%. Ce transfert d'énergie est cependant supérieur au transfert d'énergie dans le composé **28** (25%), dans lequel l'atome de bore est relié à deux naphthalènes directs.

Dans le système **52**, contenant deux unités éthynylfluorènes, le déplacement de Stokes reste très élevé (12700 cm^{-1}), le transfert d'énergie vers le bodipy est presque quantitatif (95 %) et l'absorption des fluorènes est très intense ($\epsilon = 80000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Le composé **51** contenant deux unités éthynylpérylènes possède un déplacement de Stokes de 3000 cm^{-1} , ce qui est cinq fois plus grand que lorsque le système est excité dans la partie bodipy ; de plus l'absorption des pérylènes est encore plus intense ($\epsilon = 97000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). L'absorption du système ainsi est dominée par les transitions du pérylène. L'efficacité du transfert d'énergie des unités éthynylpérylènes vers le bodipy est de 99% (Figure 17).

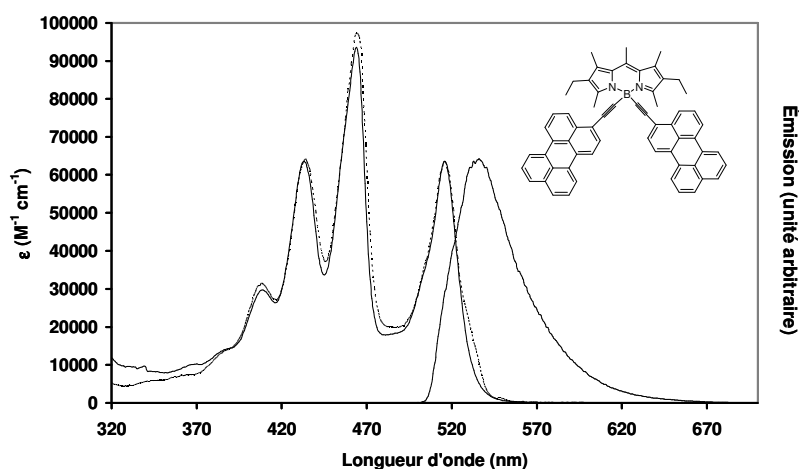


Figure 17 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---) et d'émission du composé **51**, enregistrés dans le dichlométhane à température ambiante.

6.1.2. Électrochimie

Les composés précédents ont également été étudiés en électrochimie. Leurs propriétés électrochimiques sont résumées dans le Tableau 14. Le composé **53** n'a pas été étudié en électrochimie.

Composé (substituants sur le bore)	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V) ^{a)} [ΔE_p (mV)]	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}
25 (2 fluors)	+0,95 (60)	-1,43 (60)
32 (2 éthynylpérylènes)	+0,87 (60), +1,30 (irr)	-1,49 (70)
52 (2 éthynylnaphthalènes)	+0,86 (70)	-1,59 (70)
54 (2 éthynylpérylènes)	+1,02 (irr)	-1,57 (60), -1,80 (60)
1-éthynylpérylène	+1,22 (irr)	-1,77 (60)
55 (2 éthynylfluorènes)	+0,86 (70), +1,57 (irr)	-1,60 (60)
2-éthynyl-9,9-dibutyl-9H-fluorène	+1,66 (irr)	-

Tableau 14 : a) Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20 ° (référence interne ferrocène : $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s.

En ce qui concerne les composés **52** et **55**, les potentiels anodiques de la partie bodipy sont similaires au composé **32**. Dans le E-Bodipy **52**, cette oxydation du bodipy est masquée par une vague irréversible très large, correspondant à l'oxydation de la partie pérylène. La deuxième vague irréversible d'oxydation se situe à +1,57 V pour le composé **55** et correspond à la formation du radical cation du fluorène.

En ce qui concerne la réduction des composés, la partie bodipy est un peu plus facile à réduire pour les composés **52** (-1,59 V), **54** (-1,57 V), et **55** (-1,60 V) que le composé **32** (-1,49 V). Nous pouvons également observer la réduction réversible de la partie pérylène, à un potentiel de -1,80V, similaire au potentiel de réduction du 1-éthynylpérylène seul.

6.2. Conclusion

La modification des différents chromophores liés à l'atome de bore permet ainsi d'obtenir des systèmes très efficaces pour la plupart et permet ainsi de moduler l'absorption.

Nous avons choisi quelques exemples type, mais nous pouvons également envisager la substitution des atomes de fluor par de nombreux autres chromophores.

Enfin, ayant travaillé uniquement à partir du bodipy **25**, nous pouvons maintenant imaginer modifier le bodipy de départ, permettant d'aller vers la construction de nouveaux systèmes à transfert d'énergie pour lesquels l'émission cette fois-ci serait modulée (Figure 18).

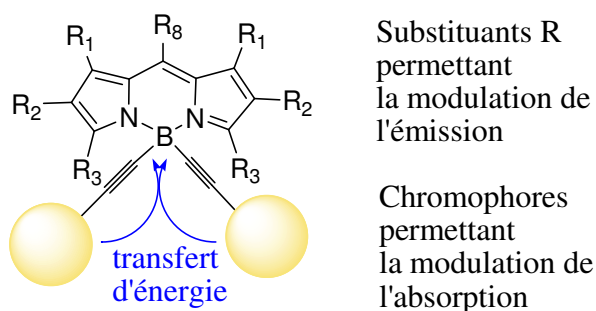


Figure 18 : Modulation des propriétés fluorophores.

Ce travail de modulation des substituents sur le bodipy a été engagé au laboratoire par le Dr. Gilles Ulrich et Sébastien Goeb.

Voici comme exemple un système obtenu par le Dr. Gilles Ulrich (Figure 19).

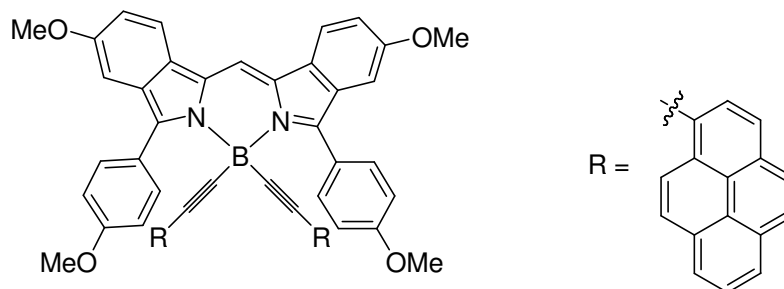


Figure 19 : Système permettant de moduler l'émission.

Le maximum d'émission de ce système dans le dichlorométhane se situe à 702 nm. Le déplacement de Stokes est de 12600 cm^{-1} . L'efficacité de transfert d'énergie entre les parties pyrènes et la partie bodipy est de 30%.

7. Fonctionnalisation de l'atome de bore sur les systèmes boradiazaindacènes fonctionnalisés en position méso

Dans une dernière partie, nous avons substitué les atomes de fluor par des unités éthynylpyrènes dans les systèmes **17**, **19** et **20**. En effet, même si les composés **32** et **34** présentent des très bonnes propriétés pour la construction de systèmes à grand déplacements de Stokes, permettant leur application pour le marquage de protéines, nous avons voulu étudier directement l'effet de la substitution des atomes de fluor sur les systèmes **19** et **20** conçus initialement et étudiés dans le chapitre précédent. Nous avons également substitué les atomes de fluor dans le composé boditerpy **17**, afin d'étudier l'influence des pyrènes sur les propriétés de ce système, et en particulier sur les propriétés de reconnaissance de différents cations.

Des études approfondies de ces composés étant en cours, seules les propriétés photophysiques seront résumées ici.

7.1. Synthèse des composés

Les composés **56**, **57** et **58** ont été obtenus dans les mêmes conditions que précédemment, par addition de deux équivalents de lithioéthynylpyrène sur les composés **17**, **19** et **20** respectivement (Figure 20). Les rendements de réaction sont 30 % pour **56**, 44% pour **57** et 20% pour le composé **58**.

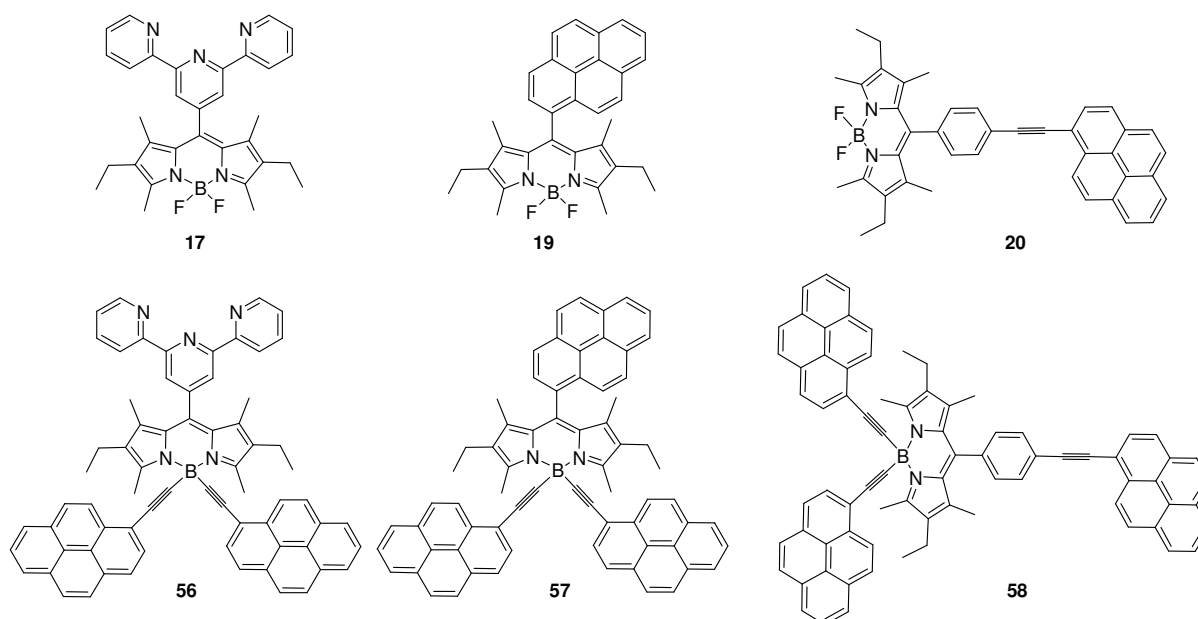


Figure 20 : Structure des composés **56**, **57** et **58**.

7.2. Comportement électrochimique

Composé	E_{pa} ou $E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}	$E_{1/2}$ (V) [ΔE_p (mV)] ^{a)}
56	+0,93 (60), +1,28 (irr)	-1,43 (70), -1,70 (80)
17^{b)}	+1,11 (70)	-1,14 (60), -1,74 (70)
57	+0,93 (60), +1,34 (irr), +1,65 (irr)	-1,46 (60)
19	+1,02 (60), +1,48 (60)	-1,19 (65), -1,96 (65)
58	+0,93 (60), +1,26 (irr), +1,58 (irr)	-1,39 (60), -1,80 (80)
20	+0,99 (65), +1,28 (60)	-1,32 (80), -1,68 (80)
32	+0,87 (60), +1,60 (irr)	-1,49 (60)

Tableau 15: a) Potentiels déterminés dans une solution dégazée de dichlorométhane, contenant 0,1 M de TBAPF₆, à 20° (référence interne ferrocène : $E(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = +0,38$ V par rapport à ECS), vitesse de balayage $v = 0,2$ V/s. b) Potentiels mesurés dans une solution dégazée d'acétonitrile.

Par comparaison des potentiels des composés **56**, **57** et **58** avec leurs analogues bodipys fluorés **17**, **19**, **20**, ainsi qu'avec ceux du E-Bodipy **32**, nous avons pu attribuer les différents potentiels dans ces nouveaux systèmes.

En oxydation, pour le composé **56**, nous pouvons ainsi attribuer le premier potentiel à +0,93 V à l'oxydation du bodipy. Le potentiel à +1,28 V correspond à la formation du radical cation du pyrène. Nous pouvons remarquer, par comparaison au potentiel d'oxydation des pyrènes dans le composé **32**, que la présence de la terpyridine électroattractrice rend cette oxydation plus accessible (le potentiel d'oxydation du pyrène est de +1,60 V dans le composé **32**).

En ce qui concerne le composé **57**, le premier potentiel d'oxydation à +0,93 V correspond à l'oxydation de la partie bodipy dans la molécule. Le deuxième potentiel irréversible à +1,34 V peut être attribué à la formation du radical cation du pyrène situé en position méso du bodipy. Nous pouvons noter que cette oxydation est réversible dans le composé **19**. Le troisième potentiel irréversible à +1,58 V peut être attribué à l'oxydation des deux groupements éthynylpyrène liés à l'atome de bore. En balayage cathodique, nous observons uniquement la réduction de la partie bodipy, à -1,46 V pour ce composé. La

formation du radical anion du pyrène en méso n'est plus détectable dans nos conditions, contrairement au bodipy **19**.

Enfin, pour le E-Bodipy **58**, nous pouvons retrouver les potentiels d'oxydation et de réduction de la partie bodipy à +0,93 V et à -1,32 V respectivement. Le pyrène de la partie phényléthynylpyrène en position méso s'oxyde à +1,26 V et se réduit à -1,32 V, et les deux unités éthynylpyrène liées à l'atome de bore se réduisent à +1,58 V.

7.2. Comportement photophysique

Les propriétés des composés **56**, **57** et **58** précédents sont résumées dans le Tableau 16. Les données de **17**, **19** et **20** sont rappelées comme référence.

Composés	λ_{abs} [nm]	ϵ_{max} [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{em} [nm]	τ_{em} [ns]	ϕ_{F} ^{a)} [%]	k_{r} [10 ⁸ s ⁻¹]	k_{nr} [10 ⁶ s ⁻¹]
17	529	72000	548	5,3	87	1,65	24,5
56	525	70000	590	6,6	40	0,60	90
	369	100000	590	6,6	40	-	-
19	528	83000	544	7,0	90	1,3	14
	342	45600	544	7,0	86	-	-
57	525	84000	540	4,0	95	1,0	2,1
	369	111000	540	4,0	92	-	-
20	526	60000	544	5,0	60	1,2	80
	387	40000	544	5,0	57	-	-
58	528	70000	540	5,4	98	1,8	3,7
	368	138400	540	5,4	97	-	-

Tableau 16 : Données spectroscopiques enregistrées dans le dichlorométhane à 298 K, excepté pour le composé **17** pour lequel les données ont été enregistrées dans l'acétonitrile, à 298 K. a) La Rhodamine 6G ($\phi_{\text{F}} = 0,76$ dans l'eau, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm) a été utilisée comme référence. b) Efficacité du transfert d'énergie de l'éthynylpyrène vers le bodipy, calculée en divisant le rendement quantique

trouvé en excitant dans le pyrène, par le rendement quantique obtenu en excitant dans la partie bodipy.

Les spectres d'absorption de la partie bodipy des composés **17** et **56** sont similaires. Le composé **56** possède des bandes d'absorptions supplémentaires, correspondant à l'absorption des deux unités 1-éthynylpyrènes, avec un maximum se situant à 369 nm.

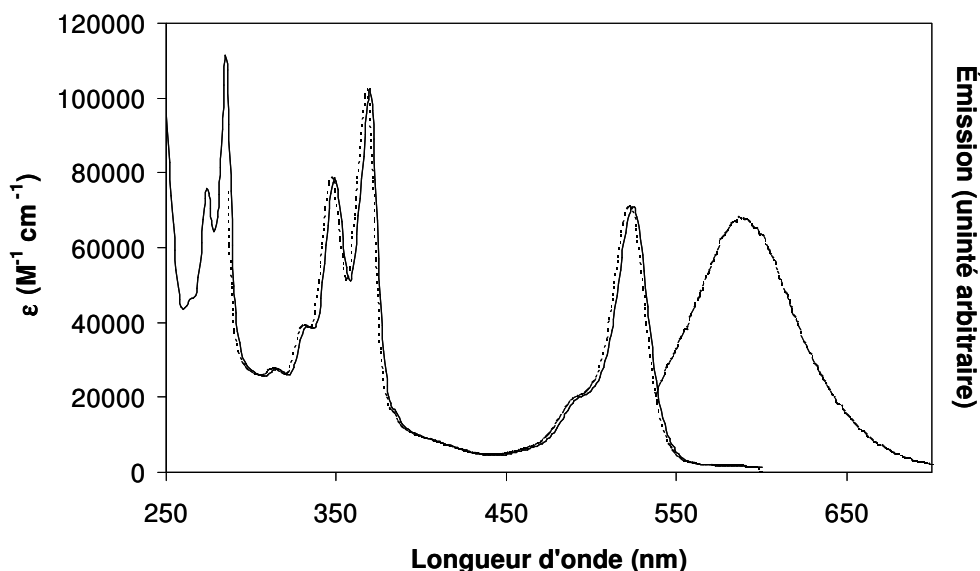


Figure 21 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---) et d'émission du composé **56** enregistrés dans le dichlorométhane, à 298 K.

L'émission des deux composés est cependant différente. L'émission de **56** dont le maximum se situe à 590 nm, ressemble fortement à une émission provenant d'un état excité à transfert de charges : la longueur d'onde est déplacée vers les plus basse énergies ($\lambda_{em} = 590$ nm), son rendement quantique d'émission est plus faible (40%), et l'émission est dépendante du solvant utilisé. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet attracteur de la terpyridine en position méso induit probablement un fort moment dipolaire au sein de la molécule à l'état excité. Une excitation dans la bande d'absorption des unités pyrènes à 342 nm entraîne une émission unique du bodipy à 590 nm, avec un rendement quantique de 40%. Le pyrène transfère ainsi son énergie à l'état excité, avec un rendement de 100%. Des études supplémentaires concernant le composé **56**, ainsi que des études photophysiques en présence de différents cations sont en cours, en collaboration avec le Professeur A. Harriman.

Concernant les spectres d'absorption des composés **19** et **57**, nous pouvons remarquer que la présence de 3 unités pyrènes entraîne une absorption très intense, avec un maximum se

situant à 369 nm. Le maximum d'absorption est déplacé vers les plus basses énergies, comparé au composé **19**, et il est impossible de distinguer les transitions provenant des éthynylpyrènes liés à l'atome de bore, couvrant probablement celles provenant du pyrène se situant en position méso du bodipy. La durée de vie de **57** est plus faible que celle du composé **19**, cependant les rendements quantiques de fluorescence sont plus élevés. La constante non radiative est ainsi 7 fois plus faible dans **57** que dans le composé **19**. Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission du composé **57** sont représentés Figure 22. Lorsque la molécule est excitée dans la bande d'absorption du pyrène à 369 nm, l'émission du bodipy est observée, avec un rendement quantique de 92%. L'efficacité du transfert d'énergie entre les pyrènes, et le bodipy peut ainsi être calculée : sa valeur est de 97% (95% pour le composé **19**). Nous pouvons également remarquer que les spectres d'absorption et d'excitation sont superposables.

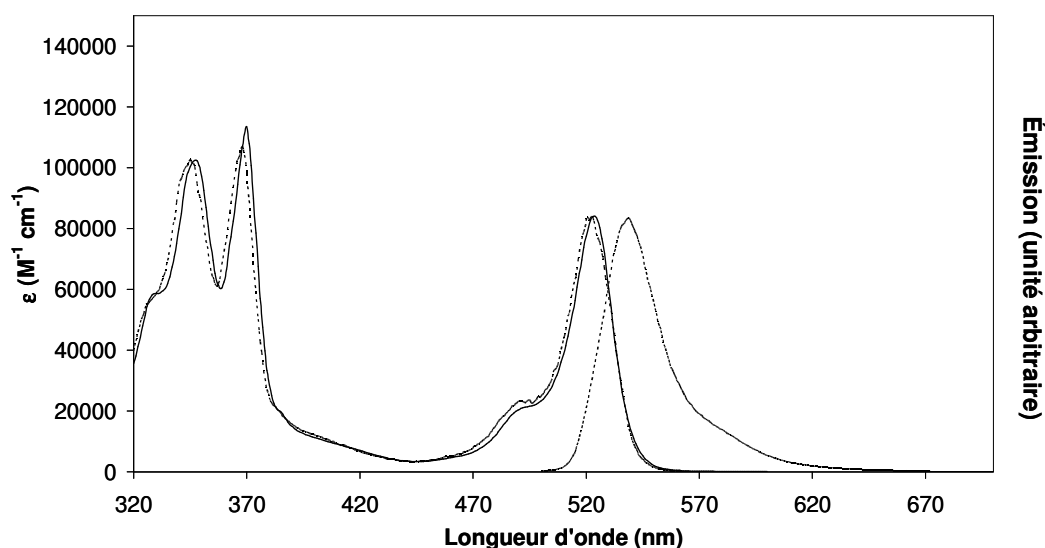


Figure 22 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---) et d'émission du composé **57** enregistrés dans le dichlorométhane, à 298 K.

Enfin, concernant les composés **20** et **58**, le maximum d'absorption des pyrènes est cette fois-ci déplacé vers les plus hautes énergies dans **58**, et correspond à l'absorption des pyrènes liés à l'atome de bore. Un épaulement est visible à 388 nm dans le spectre d'absorption provenant des transitions localisées sur l'unité éthynylpyrène se situant en position méso du bodipy (Figure 23). Les durées de vie des deux composés sont similaires, cependant le rendement quantique de **58** (98%) est beaucoup plus élevé que celui du composé

20 (60%). La constante de désactivation non radiative est ainsi 20 fois plus faible dans **58** que dans **20**.

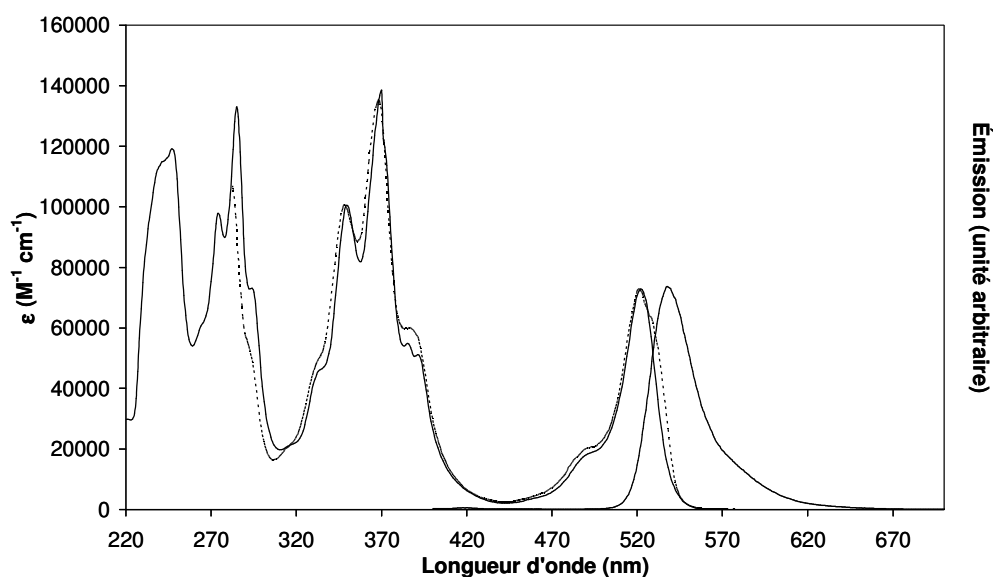


Figure 23 : Spectres d'absorption (—), d'excitation (---) et d'émission du composé **58** enregistrés dans le dichlorométhane, à 298 K.

Le transfert d'énergie des pyrènes vers le bodipy, lorsque la molécule est excitée à 368 nm, est de 99% (90% pour le composé **20**). Une émission résiduelle du pyrène peut être observée, entre 400 et 470 nm. Il serait intéressant d'effectuer des études transitoires sur ce système dans le but d'étudier si les deux pyrènes se comportent comme un seul chromophore ou comme deux chromophores différents, et d'observer pour le dernier cas si un système de cascades de transfert d'énergie entre les différents pyrènes et le bodipy a lieu au sein de la molécule.

Des études approfondies des composés **57** et **58** sont également en cours, tout comme pour les composés **19**, **20** et **24**, dans le but de comprendre plus en détails les interactions dans ces systèmes.

En conclusion pour ces trois nouveaux systèmes, la substitution des atomes de fluor dans le composé **17** entraîne la formation d'un composé dont les propriétés de luminescence sont différentes. Les premiers tests de complexation de **56** avec différents cations semblent indiquer, tout comme pour le composé **17**, une extinction de la luminescence, lorsque **56** est mis en présence de Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Les propriétés de luminescence des composés **57** et **58** sont tout aussi intéressantes, voire meilleures que leurs analogues fluorés **19** et **20**. Les absorptions au niveau des pyrènes sont beaucoup plus intenses, les rendements quantiques sont plus élevés, surtout pour le composé **57**, et le transfert d'énergie entre les pyrènes et le bodipy est plus efficace. Les composés **57** et **58** semblent rester de bons candidats pour différentes applications nécessitant des composés très fluorescents à grands déplacements de Stokes, tout comme les composés **19** et **20**.

8. Conclusion

Ces travaux pionniers concernant la substitution des fluors par différents chromophores nous ont permis d'initier une nouvelle chimie sur le centre bore des borazadiaindacènes. En particulier, l'addition de chromophores acétyléniques a permis la construction de nouvelles diades moléculaires associant deux fluorophores par cette connection inédite, et possédant des propriétés photophysiques et électrochimiques très intéressantes. La modulation possible des niveaux d'énergies des bodipys, en fonction du type de groupements liés à l'atome de bore, rend ces colorants très intéressants pour la construction de nouveaux matériaux électroluminescents.

Nous avons également pu synthétiser une sonde très efficace pour le marquage biologique.

Les études à venir concerne la compréhension des mécanismes et l'optimisation des différentes synthèses, mais ce travail ouvre la porte à la formation d'une large gamme de nouveaux fluorophores borosubstitués, voire d'édifices supramoléculaires.

-
- ¹ R. P. Haughland, *Handbook of Fluorescent Probes and Research Products*, 9th ed, Molecular Probes.
- ² T. Nishimoto, T. Misawa, A. Ogiso, H. Tsukahara, K. Takuma, G. Imai, H. Kogure, *Brevêt JP 13322744*; **1998**; T. Nishimoto, T. Misawa, K. Sugimoto, H. Tsukahara, T. Tsuda, H. Umehara, K. Takuma. Takeshi *Brevêt JP 10287819*, **1997**; S. Murase, S. Otsu-shi, T. Tominaga, A. Kohama, *Brevêt EP 1253 151 A1*, **2002**.
- ³ J. H. Boyer, A. M. Haag, G. Sathyamoorthi, M-L Soong, K. Thangaraj, T.G. Pavlopoulos, *Heteroatom. Chem.*, **1**, 1990, 389.
- ⁴ S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6335; W.-L. Jia, D. Song, S. Wang, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 701.
- ⁵ Q. Liu, M. S. Mudadu, H. Schmider, R. Thummel, Y. Tao, S. Wang, *Organometallics.*, **2002**, *21*, 4743.
- ⁶ J. III. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, **1979**, *83*, 2581-2584.
- ⁷ S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6335; W.-L. Jia, D. Song, S. Wang *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 701, Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2036.
- ⁸ B. Qian, S. W. Baek, M. R. Smith III, *Polyhedron*, **1999**, *18*, 2405; L. Ding, K. Ma, G. Dürner, M. Bolte, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1566.
- ⁹ J. Soulie, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chem.*, **1966**, *12*, 3850.
- ¹⁰ H. Feulner, N. Metzler, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *489*, 51.
- ¹¹ B. Wackmeyer, N. Nöth, *Chem. Ber.*, **1977**, *110*, 1086.
- ¹² M. J. Bayer, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg Chem.*, **2002**, 2069.
- ¹³ C.C. Goodno, H.E. Swaisgood, G.L. Catignani *Anal. Biochem.* **1981**, *115*, 203
- ¹⁴ K. R. Gee, E. A. Archer, H. C. Kang, *Tetrahedron. Lett.*, **1999**, (40), 1471.
- ¹⁵ H. Vorbrüggen, K. Krolikiewicz, *Tetrahedron. Lett.*, **1981**, (45), 4471.
- ¹⁶ A. I. Meyers, D. L. Temple, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 6644; A. I. Meyers, G. P. Roth, B. A. Barner, D. Laucher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4611.
- ¹⁷ D. J. Ager, S. Babler, D. F. Froen, S. A. Laneman, D. P. Pantaleone, I. Prakash, B. Zhi, *Organic Process & Development*, **2003**, *7*, 369.
- ¹⁸ S. Rajaram, M. S. Sigman, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3399.
- ¹⁹ H. Dang, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 355.

Conclusion générale

Ce manuscrit présente la synthèse et l'étude de deux types de systèmes : des complexes de Ruthénium(II) et des dérivés du boradiazaindacène (bodipys). En effet, dans le cadre d'un projet européen, nous voulions obtenir de nouveaux systèmes électroluminescents pouvant être utilisés pour la construction de nouveaux transistors à émission de lumière.

Dans un premier temps, la construction de nouveaux complexes de Ru(II) possédant une longue durée de vie de l'état excité a été envisagée. Dans ce but, trois familles de complexes Ru(II)-polypyridines reliés à une ou plusieurs unités 1-éthynylpyrène ont été synthétisés et étudiés : des systèmes $[\text{Ru}(\text{bipyridine})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{terpyridine})_2]^{2+}$, et $[\text{Ru}(\text{phénanthroline})_3]^{2+}$. Dans les deux premiers systèmes, nous avons pu mettre en évidence un comportement photophysique nouveau par rapport à tous les systèmes similaires étudiés jusqu'à présent. De plus, la durée de vie dans ces composés a pu être augmentée par rapport aux complexes de référence. En ce qui concerne les dérivés de type $[\text{Ru}(\text{phénanthroline})_3]^{2+}$ que nous avons étudiés, la connexion d'unités 1-éthynylpyrène n'a pas augmenté la durée de vie de l'état excité de ces complexes. Ces complexes ont été étudiés à l'état solide, mais une extinction de la luminescence a été observée à l'état solide dans ces composés. Cependant, la stratégie de synthèse de ces composés, consistant en un couplage du chromophore directement sur des complexes précurseurs de Ru(II), nous permet d'envisager la construction de systèmes Ru(II)-polypyridines reliés à d'autres chromophores acétyléniques ou autres groupements intéressants.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux dérivés du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (bodipys), car cette famille de composés présente de nombreux avantages, dont une forte luminescence et une électroactivité importante. Tout d'abord, une sonde alliant un bodipy et une terpyridine a été synthétisée afin d'étudier l'influence de la complexation de différents cations sur ses propriétés optiques. Le système présente en effet une affinité pour différents cations, et en particulier pour le Zn(II). La complexation entraîne une extinction de la luminescence du boditerpy. Ce système a également pu être utilisé pour la construction, dans le cadre du contrat européen, d'une diode électroluminescente organique (OLED).

Des dérivés de bodipy, substitués en position méso par un ou plusieurs pyrènes ont ensuite été synthétisés et étudiés. L'excitation de ces composés dans les bandes d'absorption du pyrène entraîne un transfert d'énergie très efficace (entre 90 et 100%) entre le pyrène et le bodipy, et la fluorescence du bodipy peut être observée avec un rendement quantique élevé. Ces systèmes semblent être de bons candidats pour différentes applications nécessitant des composés très fluorescents à grands déplacements de Stokes comme par exemple le marquage biologique.

Dans une dernière partie, des travaux inédits sur la fonctionnalisation de l'atome de bore dans les bodipys ont été initiés. Ainsi, de nouveaux systèmes C-Bodipys et E-Bodipys, dans lesquels les deux atomes de fluor ont été substitués par des groupements aromatiques ont été construits et étudiés. En particulier, lorsque l'atome de bore est lié à deux chromophores acétyléniques, des fluorophores fortement luminescents, tout aussi stables que leurs équivalents fluorés mais possédant des potentiels redox décalés par rapport à ces derniers, ont été obtenus. Les chromophores ciblés, comme le pyrène, le pérylène ou encore le fluorène absorbent à plus haute énergie que le bodipy et une excitation de ces chromophores entraîne également un transfert d'énergie très efficace vers le bodipy. De nouveaux systèmes, dont la synthèse est très accessible, et possédant de grands déplacements de Stokes ont ainsi pu être construits. De plus l'absorption de ces systèmes peut être modulée en fonction du chromophore choisi.

Une application dans le domaine du marquage biologique a été effectuée, lorsque le chromophore lié au bore est l'éthynylpyrène. Une fonction de greffage a été introduite sur le E-Bodipy résultant et des expériences de marquage sur la protéine Albumine Sérique Bovine (BSA) ont été effectuées. Le greffage sur la protéine BSA par une liaison amide a été très efficace et le système conserve ses propriétés photophysiques, une fois greffé sur la protéine. Une sonde fluorescente efficace à grand déplacement de Stokes a ainsi été construite.

Enfin, un travail de synthèse sur des bodipys possédant deux liaisons $B-(C\equiv C-TMS)_2$ (TMS = triméthylsilylacétylène) a été initié, dans le but de pouvoir substituer sur l'atome de bore le maximum de chromophores ou autre groupements intéressants. Ainsi, grâce à des déprotections sélectives et des réactions de couplages, de nombreux composés acétyléniques, symétriques ou dissymétriques ont pu être synthétisés et étudiés.

Ce travail sur la fonctionnalisation de l'atome de bore n'est qu'une première approche sur une chimie toute nouvelle, ouvrant ainsi la porte à la construction d'une vaste gamme de molécules ayant de nombreuses applications potentielles dans les domaines de la biotechnologie, le diagnostic médical, la chimie supramoléculaire, mais également pour la construction de nouveaux matériaux électroluminescents (OLEDs...).

EXPERIMENTAL SECTION

1. General methods

1.1 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

The ^1H and ^{13}C spectra were recorded at room temperature on a Bruker AC 200 MHz, a Bruker Avance 400 MHz, and a Bruker Avance 300 MHz spectrometers at room temperature using perdeuterated solvents as internal standard : δ (H) in ppm relative to residual protiated solvent; δ (C) in ppm relative to the solvent. The 128.4 (^{11}B) MHz NMR spectra were recorded at room temperature using glass residual B_2O_3 as reference.

1.2. Infra-red Spectroscopy

FT-IR spectra were recorded as KBr-pellets. UV-Vis absorption spectra were recorded on a Perkin-Elmer Lambda Uvikon 933 spectrophotometer.

1.3. UV-Visible Spectroscopy

Absorption spectra were recorded in CH_2Cl_2 or CH_3CN on a UVIKON 933 absorption spectrometer.

1.4. Fast atomic Bombardement

Fast atom bombardement (FAB, positive mode) mass spectra were recorded with ZAB-HF-VB-analytical apparatus with *m*-nitrobenzyl alcohol (*m*-NBA) as matrix. Electrospray mass spectra were (ES-MS) were recorded on a 1100 MSD Hewlett Packard spectrometer.

1.5. Electrochemical Measurements

Electrochemical studies employed cyclic voltammetry with a conventional 3-electrode system using a BAS CV-50W voltammetric analyser equipped with a Pt microdisk (2 m^2) working electrode and a silver wire counter-electrode. Ferrocene was used as an internal

standard and was calibrated against a saturated calomel reference electrode (SSCE) separated from the electrolysis cell by a glass frit presoaked with electrolyte solution. Solutions contained the electro-active substrate in deoxygenated and anhydrous dichloromethane or acetonitrile containing doubly recrystallized tetra-n-butylammonium hexafluorophosphate (0.1 M) as supporting electrolyte. The quoted half-wave potentials were reproducible within ≈ 20 mV.

1.6 Fluorescence measurements

The steady-state fluorescence emission and excitation spectra were obtained by using a LS50B Perkin-Elmer instrument. All fluorescence spectra were corrected. The fluorescence quantum yield (Φ_{exp}) was calculated from equation 1.

$$\Phi_{\text{exp}} = \Phi_{\text{ref}} \frac{F\{1 - \exp(-A_{\text{ref}} \ln 10)\}n^2}{F_{\text{ref}}\{1 - \exp(-A \ln 10)\}n_{\text{ref}}^2} \quad (1)$$

Here, F denotes the integral of the corrected fluorescence spectrum, A is the absorbance at the excitation wavelength, and n is the refractive index of the medium. The reference systems used were rhodamine 6G ($\Phi_{\text{ref}} = 0.78$ in water, $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm)¹ and [Ru(bpy)₃](PF₆)₂ ($\Phi_{\text{r}} = 0.062$ in deaerated CH₃CN)². Luminescence lifetime were measured on a PTI QuantaMaster spectrofluorimeter, using TimeMaster software with Time-Correlated Single Photon Mode coupled to a Stroboscopic system. The excitation source was a thyatron-gated flash lamp filled with nitrogen gas. No filter were used for the excitation. The emission wavelengths were selected by an interference filter centered at 550 nm. The instrument response function was determined by using a light-scattering solution (LUDOX).

¹ J. III. Olmsted, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2581.

² E. M. Kober, J. L. Marschall, W. J. Dressick, B. P. Sullivan, J. V. Caspar, T. J. Peyer, *Inorg. Chem*, **1985**, 24, 2755.

2. Reagents

1-Bromopyrene, 2-bromonaphtalène, 10-bromoanthracene, 1-bromoperylene, 2-bromo-9,9-dibutyl-9*H*-fluorène, 2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline, *p*-ethynyltoluene, 1-bromobenzene, 1-bromo-4-methylbenzene, 1-bromo-4-methoxybenzene, kryptopyrrole, 1-pyrenecarboxaldehyde, trimethylsilylacetylene, triethylsilylacetylene, KF, DDQ, BF₃.Et₂O, *p*-TsOH, NEt₃, CuI, and potassium hexafluorophosphate were obtained from commercial sources and used without further purification. 5-Bromo-2,2'-bipyridine³, 1-Trimethylsilylethynyl-pyrene, 1-Ethynylpyrene, 4'-(1-Ethynylpyrene)-2,2'-bipyridine⁴ cis-[Ru(bpy)₂Cl₂].2H₂O⁵, 5,5''-Dibromo-2,2':6',2''-terpyridine⁶, Ru^{III}(2,2':6',2''-terpyridine)Cl₃⁷, cis-[Ru(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)₂Cl₂], [Pd(PPh₃)₂Cl₂]⁸, [Pd(PPh₃)₄]⁹, 4-formyl-2:2';6':2''terpyridine¹⁰ were prepared and purified according to literature procedures. Diisopropylamine, acetonitrile, diethylether and tetrahydrofuran were dried over suitable reagents and distilled under argon immediately prior to use. CH₂Cl₂ and *i*Pr₂NH were distilled from P₂O₅ and KOH respectively.

³F. M. Romero, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett*, **1995**, 36, 6471.

⁴M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J*, **1999**, 5, 11, 3366-3381.

⁵G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4947.

⁶B. Colasson, C. Dietrich-Buchecker, J-P. Sauvage, *Synlett*, **2002**, 2, 271-272; U. Lehmann, A. D. Schlüter, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3483-3487; U. Lehmann, O. Henze, A. D. Schlüter, *Chem. Eur. J*, **1999**, 5, 3, 854-859. G. R. Newkome, J. M. Roper, *J. Organomet. Chem*, **1980**, 186, 147-153.

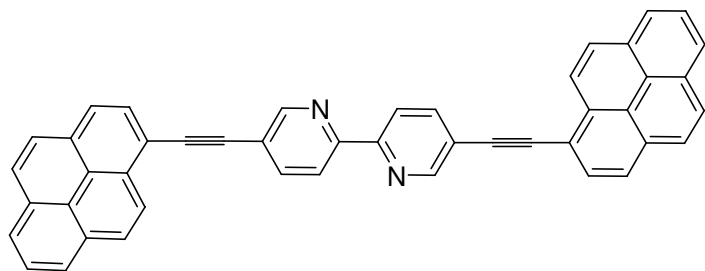
⁷B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem*, **1980**, 19, 1404-1407.

⁸O. Dangles, F. Guibe, G. Balavoine, *J. Org. Chem*, **1987**, 52, 4984.

⁹D.R. Coulson, *Inorg. Synth*, **1972**, 13, 121.

¹⁰Colin, J.-P.; Harriman, A.; Heitz, V.; Odobel, F.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5679.

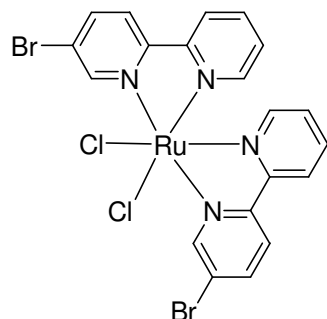
CHAPTER II

5,5'-(1-Ethynylpyrene)-2,2'-bipyridine (L₂)

A Schlenk flask equipped with a septum, a Teflon-coated magnetic stirring-bar and a argon inlet was charged with 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.077 g, 0.24 mmol), and

1-ethynylpyrene (0.11 g, 0.49 mmol) in argon-degassed benzene/*i*Pr₂NH, and finally [Pd(PPh₃)₄] (0.034 g, 6% mol) was added as a solid. The solution was heated at 60°C, until complete consumption of the starting material was determined by TLC. After cooling, the precipitate was filtered and washed with two portions of water (20 mL) and two portions of diethyl ether (10 mL). The analytically pure compound was recovered without any additional treatment (0.12 g, 82%). Due to its severe insolubility, the NMR spectroscopy was not applied for characterization.

FAB⁺ *m/z* (nature of peak): 605.3 ([M + H]⁺); Anal. Calcd for C₄₆H₂₄N₂: C, 91.37; H, 4.00; N, 4.63; Found: C, 91.02; H, 3.77; N, 3.69.

Ruthenium(II)(5-bromo-2,2'-bipyridine)₂-dichloride (2)

% of **2**.

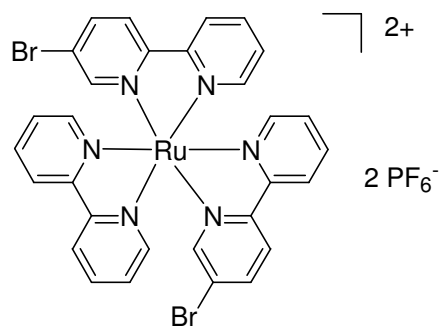
To a solution of RuCl₃·6H₂O (0.205 g, 0.98 mmol) in 20 mL of DMF was added LiCl (0.2 g, 4.72 mmol). The solution was heated for 8 h, the solvent was removed under vacuum and the crude product was precipitated in dichloromethane/hexane. The precipitate was washed with two portions of water (10 mL), two portions of diethyl ether (10 mL), and dried, to yield 0.330 g (50

Anal. Calcd for $C_{20}H_{12}Br_2Cl_2N_4Ru$: C, 37.53; H, 1.89; N, 8.75; found: C, 37.17; H, 1.92; N, 8.59. IR (KBr): $\nu = 2919$ (m), 2850 (m), 1603 (s), 1460 (s), 1434 (s), 1236 (m), 1104 (m), 1039 (m), 837 (s), 780 (m).

General Procedure following experimental for the preparation of the bromo substituted complexes following experimental conditions 1

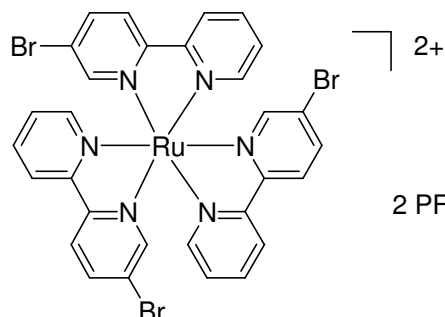
In a Schlenk flask, to a stirred ethanol/water (90/10 v/v) solution of the precursor RuL_2Cl_2 complex, was added the third polypyridine ligand. The mixture was heated for 16 h at $80^\circ C$ until the complete consumption of the starting material was observed. After cooling, the solution was filtered, potassium hexafluorophosphate in water was added, and the solution was evaporated. The crude precipitate was washed two times with water and one time with diethyl ether, and was chromatographed. The fractions containing the pure complex were evaporated to dryness and recrystallized by the slow evaporation of CH_2Cl_2 from a mixture of CH_2Cl_2 /hexanes, approximately 80/20 (v/v).

[Ruthenium(II)(2,2-bipyridine)(5-bromo-2,2'-bipyridine) $_2$](PF_6) $_2$ (**3**)



Complex **3** was prepared according to general procedure 1 with **2** (0.15g, 0.22 mmol), 2,2'-bipyridine (0.034g, 0.22 mmol), 30 mL of ethanol and 10 mL of water. The crude product was purified by chromatography on a column packed with alumina (MeOH/ CH_2Cl_2 , gradient from 0:100 to 5:95). Recrystallization gave 0.163 g (73%) of analytically pure product.

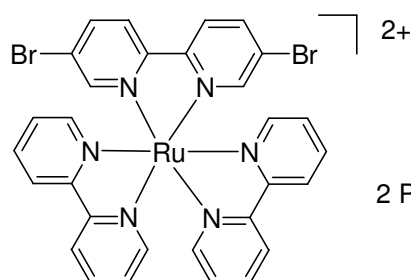
FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3445$ (m), 2919 (m), 1619 (m), 1460 (s), 1435 (s), 1261 (m), 1198 (m), 840 (s), 795 (m), 765 (m), 740 (m), 557 (s); UV-Vis (CH_3CN): λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$): 450 (12 100), 292 (70 300), 255 (24 400); ES-MS (CH_3CN): 872.2 ($[M - PF_6]^+$); Anal. Calcd for $C_{66}H_{40}F_{12}N_6P_2Ru$: C, 35.42; H, 2.18; N, 8.26; Found: C, 35.52; H, 2.33; N, 8.44.

[Ruthenium(II)(5-dibromo-2,2'-bipyridine)₃](PF₆)₂ (4)

Complex **4** was prepared according to general procedure 1 with **2** (0.15g, 0.22 mmol), 5-bromo-2,2'-bipyridine (0.056g, 0.22 mmol), 30 mL of ethanol and 10 mL of water. The crude product was purified by chromatography on a column packed with alumina (MeOH/CH₂Cl₂, gradient from 0:100 to 10:90).

Recrystallization gave 0.098 g (41%) of analytically pure product.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400 (m), 2928 (m), 1738 (m), 1603 (m), 1459 (s), 1435 (s), 1384 (m), 1369 (m), 1234 (m), 1082 (s), 840 (s), 782 (m), 752 (m), 557 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): 450 (11 900), 294 (73 400), 265 (29 400); ES-MS (CH₃CN): 950.8 ([M - PF₆]⁺), 403.5 ([M - 2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₆₆H₄₀F₁₂N₆P₂Ru: C, 32.87; H, 1.93; N, 7.67; Found: C, 32.95; H, 2.07; N, 7.81.

[Ruthenium(II)(2,2-bipyridine)₂(5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (5)

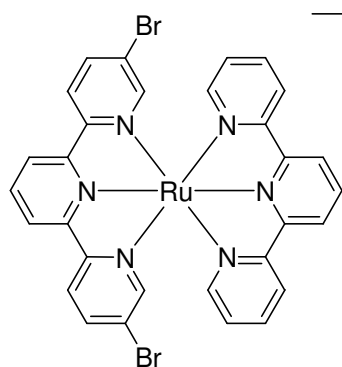
Complex **5** was prepared according to general procedure 1 with *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.1g, 0.19 mmol), 5,5'-dibromo-2,2'-bipyridine (0.06g, 0.19 mmol), and 20 mL of ethanol. The crude product was purified by chromatography on a column packed with alumina

(MeOH/CH₂Cl₂, gradient from 0:100 to 2:98). Recrystallization gave 0.098 g (55% yield) of analytically pure product.

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.49 (m, 4H), 8.38 (d, 2H, ³J = 8.8 Hz), 8.23 (dd, 2H, ³J = 8.8 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 8.07 (m, 4H), 7.75 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz), 7.73 (d, 2H, ⁴J = 2.1 Hz), 7.65 (d, 2H, ³J = 5.1 Hz), 7.41 (m, 4H); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 157.9, 157.8, 156.3, 153.3, 153.1, 152.7, 141.6, 139.10, 139.09, 128.6, 128.5, 126.2, 125.4, 125.3, 124.5; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2962 (m), 2918 (m), 2851 (m), 1619 (m), 1603 (s), 1458 (s), 1446 (s), 1261 (s), 1105 (m), 1083 (s), 1036 (m), 840 (s), 766 (m), 728 (m), 557 (s); UV-Vis (CH₃CN):

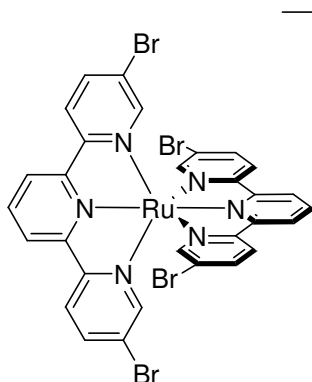
λ nm (ϵ , $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 448 (11 000), 287 (61 500), 255 (22 200); FAB⁺ m/z (nature of peak): 872.2 ([M - PF₆]⁺); Anal. Calcd for C₃₀H₂₂Br₂F₁₂N₆P₂Ru: C, 35.42; H, 2.18; N, 8.26; Found: C, 35.29; H, 1.97; N, 8.04.

[Ruthenium(II)(5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine)(2,2':6',2''-terpyridine)](PF₆)₂ (7)



Ru(terpy)Cl_3 (0.07 g, 6.16 mmol) and AgBF_4 (0.095 g, 0.49 mmol) were refluxed for 2 h in acetone (35 mL). After cooling the reaction mixture was filtered to remove AgCl , DMF (80 mL) was added, and the acetone was evaporated. The resulting solution was slowly added under argon to a hot solution (80°C) of the ligand Br-terpy-Br (0.092 g, 0.24 mmol) in DMF (80 mL). The mixture was refluxed under argon during 1 h. DMF was then evaporated, acetonitrile (10 mL) was added and the solution treated with a saturated solution of potassium hexafluorophosphate in water. The precipitate was washed with water (20 mL) and ether (20 mL) and chromatographed on silica ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}/\text{KNO}_3$, gradient 100:0:0 to 300:35:17). Recrystallization in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ gave the desired compound (0.054 g, 33 %).

¹H NMR (CD_3CN , 300 MHz): δ = 8.65 (dd, 4H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 3.3 Hz), 8.50 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.48-8.39 (m, 2H), 8.38 (d, 2H, ³J = 8.7 Hz), 8.10 (dd, 2H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 7.95 (td, 2H, ³J = 8.1 Hz ⁴J = 1.5 Hz), 7.36 (d, 2H, ⁴J = 1.9 Hz), 7.31 (d, 2H, ³J = 4.7 Hz), 7.29-7.16 (m, 2H); ¹³C {¹H} NMR (CD_3CN , 75 MHz): δ = 159.1, 157.8, 156.4, 155.9, 154.0, 153.7, 141.9, 139.2, 137.4, 136.9, 128.4, 125.9, 125.7, 125.08, 125.1, 123.8; FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν = 2923 (m), 1621 (m), 1438 (s), 1238 (m), 1114 (m), 875 (m), 832 (s), 762 (m), 554 (s); UV-Vis (CH_3CN): λ nm (ϵ $M^{-1}\text{cm}^{-1}$): 475 (11400), 320 (48700), 282 (36600), 270 (38300); FAB⁺ m/z (nature of peak): 871.1 ([M-PF₆]⁺), 363 ([M-2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₃₀H₂₀Br₂F₁₂N₆P₂Ru: C, 35.49; H, 1.99; N, 8.28; found: C, 35.37; H, 1.74; N, 7.91 .

[Ruthenium(II)(5,5''-dibromo-2,2':6',2''-terpyridine)₂](PF₆)₂ (8)

2+, 2PF₆⁻ Ru(Br-terpy-Br)Cl₃ (0.1 g, 0.17 mmol) and AgBF₄ (0.101 g, 0.52 mmol) were refluxed in air for 2 h in acetone (20 mL). After cooling the reaction mixture was filtered under argon to remove AgCl, DMF (30 mL) was added, and the acetone was evaporated. The resulting solution was slowly added under argon to a hot solution (80°C) of the ligand Br-terpy-Br (0.097 g, 0.25 mmol) in DMF (30 mL). After refluxing under argon for 3 h, DMF was evaporated, acetonitrile (10 mL) was added and the solution was treated with a saturated solution of potassium hexafluorophosphate in water. The obtained precipitate was washed with water (30 mL) and ether (30 mL), and chromatographed by column chromatography on alumina (CH₂Cl₂/MeOH, 100:0 to 90:10). Recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane gave the desired pure compound (0.14 g, 72 %).

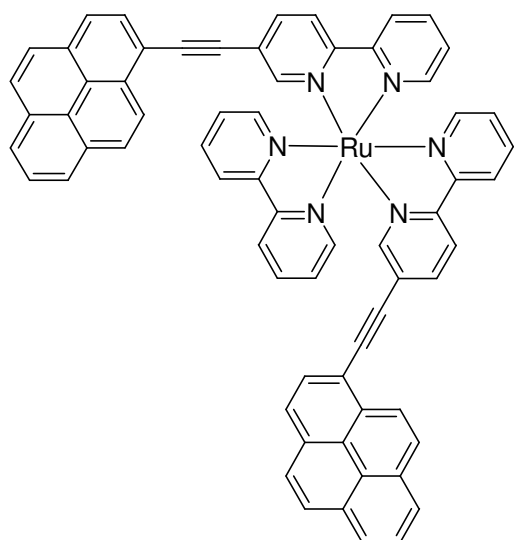
¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 8.74 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 8.42 (t, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.36 (d, 4H, ³J = 8.7 Hz), 8.10 (dd, 4H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 2.1 Hz), 7.30 (d, 4H, ⁴J = 2.1 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 158.1, 156.0, 154.4, 142.1, 137.5, 126.4, 125.5, 123.8; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3449 (m), 1590 (m), 1443 (s), 1358 (m), 1231 (m), 1117 (m), 834 (s), 798 (m), 556 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 475 (11200), 317 (66200), 282 (47800), 260 (43100), 224 (43900); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1029.1 ([M-PF₆]⁺), 442.2 ([M-2PF₆]²⁺). Anal. Calcd for C₃₀H₁₈Br₄F₁₂N₆P₂Ru: C, 30.71; H, 1.55; N, 7.24; found: C, 30.48; H, 1.65; N, 7.38.

General Procedure for the preparation of the Ruthenium (II)-pyrenes complexes following experimental conditions 2

In a Schlenk flask, to a stirred degassed acetonitrile/benzene (50:50) solution of the precursor complex, were added sequentially [Pd(PPh₃)₄], diisopropylamine, and the acetylenic ligand. The mixture was heated under argon for 16 h until the complete consumption of the starting material was observed. After the solution cooled to room temperature, potassium hexafluorophosphate in water was added and the solution was evaporated. The crude

precipitate was washed two times with water and one time with diethyl ether and was chromatographed. The fractions containing the pure complex were evaporated to dryness and recrystallized in CH₂Cl₂/hexane.

[Ruthenium(II)(2,2'-bipyridine) (5-{1-ethynyl-pyrene}-2,2'-bipyridine)₂](PF₆)₂ (3a)



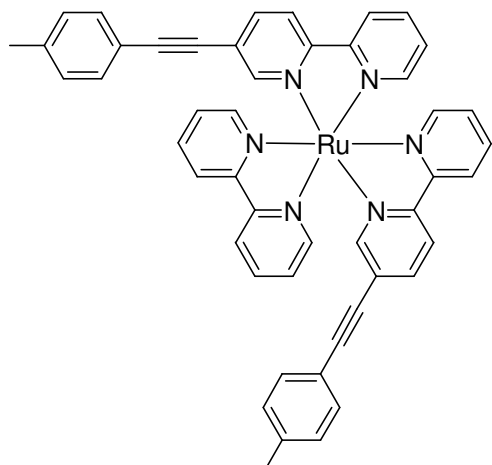
2+

2 PF₆⁻

3a was prepared according to general procedure 2 with **3** (0.07 g, 0.07 mmol) in acetonitrile (3 ml) and benzene (3 ml), 1-ethynylpyrene (0.039 g, 0.17 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (5 mg, 6% mol), and *i*Pr₂NH (1.5 ml). The chromatography was performed on a column packed with alumina (CH₃CN/toluene, 60:40). Recrystallization gave 0.078 g of **3a** (86%).

FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3400 (m), 2919 (m), 2853 (m), 2192 (C≡C) (s), 1623 (m), 1601 (s), 1464 (s), 1374 (m), 1240 (m), 1196 (m), 839 (s), 785 (m), 764 (m), 731 (m), 557 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): 421 (39 000), 386 (36 300), 283 (58 000), 243 (58 200); ES-MS (CH₃CN): 1163.2 ([M - PF₆]⁺), 509.3 ([M - 2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₆₆H₄₀F₁₂N₆P₂Ru: C, 60.6; H, 3.08; N, 6.42; Found: C, 60.4; H, 2.81; N, 6.17.

[Ruthenium(II)(2,2'-bipyridine)(5-{*p*-toluylethynyl}-2,2'-bipyridine)₂](PF₆)₂ (3b)



2+

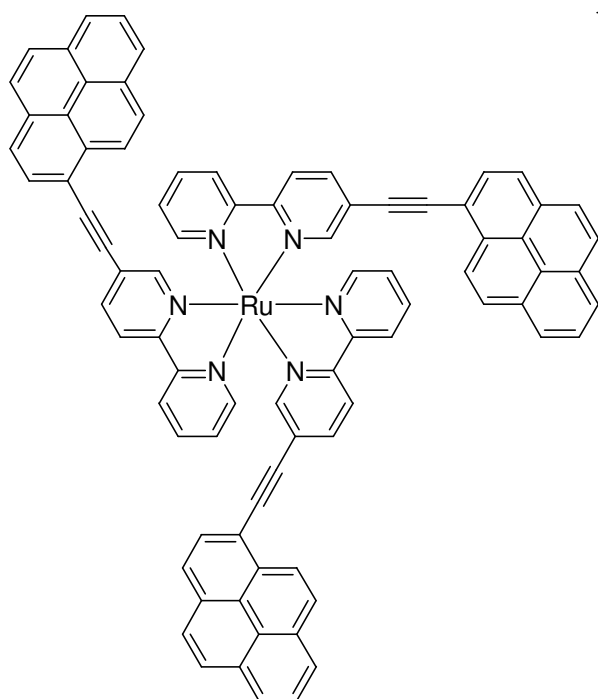
2 PF₆⁻

3b was prepared according to general procedure 2 with **3** (30 mg, 0.03 mmol) in acetonitrile (2 mL) and benzene (2 mL), *p*-ethynyltoluene (19.2 mL, 0.15 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (12.6 mg, 10% mol), and *i*Pr₂NH (1 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel (acetonitrile/water/aqueous

saturated KNO_3 mixture, gradient 85:15:0 to 85:15:0.3). After anionic exchange, the analytically pure compound was obtained after recrystallization from dichloromethane/hexane (31 mg, 95%).

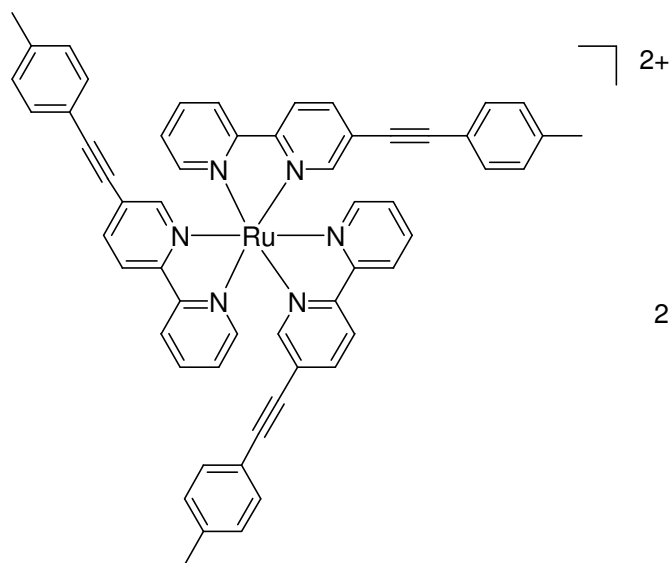
FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3444$ (m), 2919 (m), 2219 ($\text{C}\equiv\text{C}$) (s), 2183 ($\text{C}\equiv\text{C}$) (m), 1619 (m), 1593 (s), 1509 (m), 1464 (s), 1436 (s), 1310 (m), 1239 (m), 837 (s), 764 (m), 730 (m), 557 (s); UV-Vis (CH_3CN): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 468 (9800), 340 (66 700), 282 (39 200); FAB^+ m/z (nature of peak): 943.3 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$), 798.2; Anal. Calcd for $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$: C, 53.20; H, 3.48; N, 8.69. Found: C, 53.09; H, 3.19; N, 8.54.

[Ruthenium(II)(5-{1-ethynyl-pyrene}-2,2'-bipyridine)₃](PF₆)₂ (4a)



2+ **4a** was prepared according to general procedure 2 with **4** (0.04g, 0.07 mmol) in acetonitrile (3 mL) and benzene (3 mL), 1-ethynylpyrene (0.043 g, 0.19 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.38 mg, 6% mol), and $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (1.5 mL). The chromatography was performed on a column packed with alumina ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{toluene}$, 60:40). Recrystallization gave 0.057 g of **4a** (68% yield).

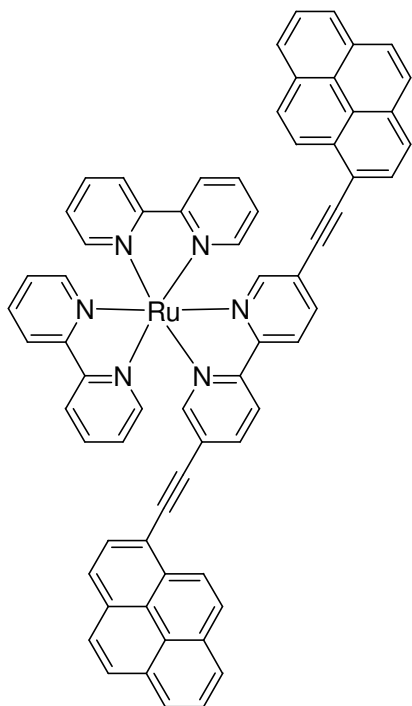
FT-IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 3368$ (m), 2920 (m), 2853 (m), 2192 ($\text{C}\equiv\text{C}$) (s), 1623 (m), 1601 (s), 1464 (s), 1374 (m), 1240 (m), 1196 (m), 840 (s), 785 (m), 752 (m), 728 (m), 557 (s); UV-Vis (CH_3CN): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 420 (72 400), 387 (69 000), 366 (54 500), 297 (91 000); ES-MS (CH_3CN): 1387.43 ($[\text{M} - \text{PF}_6]^+$), 621.19 ($[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$); Anal. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$: C, 65.84; H, 3.16; N, 5.48; Found: C, 65.68; H, 2.93; N, 5.23.

[Ruthenium(II) (5-*p*-toluylethynyl}-2,2'-bipyridine)₃](PF₆)₂(4b**)**

4b was prepared according to general procedure 2 with **4** (26 mg, 0.0237 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), *p*-ethynyltoluene (15.5 μ L, 0.118 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (10 mg, 10% mol), and *i*Pr₂NH (0.5 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel and eluting with an acetonitrile/water/aqueous

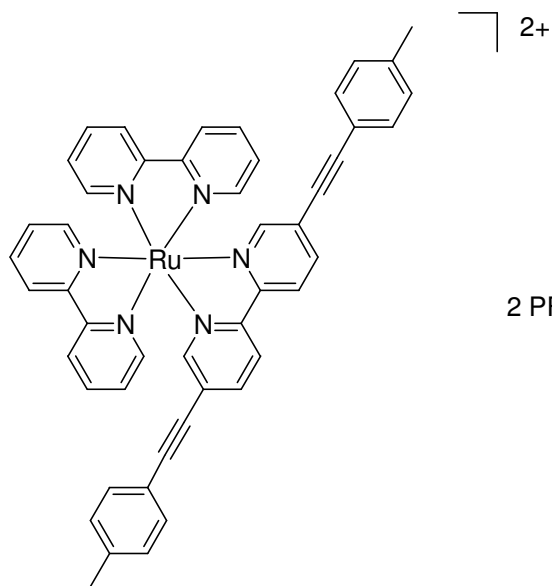
saturated KNO₃ mixture (85:15:0 to 85:15:0.2). After anionic exchange, the analytically pure compound was obtained after recrystallization from dichloromethane/hexane (26 mg, 94%).

¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 8.50 (m, 6H), 8.11 (m, 2H), 8.08 (m, 4H), 7.80 (m, 6H), 7.41 (m, 3H), 7.38 (d, 6H, ³*J* = 8.2 Hz), 7.23 (d, 6H, ³*J* = 7.92 Hz), 2.28 (s, 9H, CH₃); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 156.5, 156.4, 155.7, 155.6, 153.39, 153.36, 153.1, 152.2, 152.01, 151.95, 140.6, 139.8, 138.1, 131.6, 129.5, 127.7, 127.8, 124.9, 124.8, 124.7, 124.2, 124.1, 123.9, 96.9 (C \equiv C), 96.8 (C \equiv C), 83.6 (C \equiv C), 83.5 (C \equiv C), 20.6 (C \equiv CH₃); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3368 (m), 2918 (m), 2872 (m), 2218 (m), (C \equiv C), 2183 (C \equiv C) (m), 1591 (s), 1509 (m), 1464 (s), 1437 (s), 1309 (m), 1238 (m), 1150 (m), 1083 (m), 837 (s), 785 (m), 729 (m), 557 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): 468 (9800), 340 (66 700), 282 (39 200); FAB⁺ *m/z* (nature of peak): 1057.2 ([M - PF₆]⁺); Anal. Calcd for C₅₇H₄₁F₁₂N₆P₂Ru.CH₃CN: C, 57.06; H, 3.57; N, 7.89; Found: C, 56.87; H, 3.47; N, 7.64.

[Ruthenium(II)(2,2'-bipyridine)₂(5,5'-bis{1-ethynylpyrenyl})-2,2'-bipyridine](PF₆)₂ (5a)

2+ **5a** was prepared according to general procedure 2 with **5** (0.04g, 0.035 mmol) in acetonitrile (2 mL) and benzene (2 mL), 1-ethynylpyrene (0.017g, 0.075 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (2 mg, 6% mol), and *i*Pr₂NH (1 mL). The chromatography was 2 PF₆⁻ performed on a column packed with alumina (acetonitrile/toluene, 80:20). Recrystallization in propionitrile/THF gave 0.043 g of **5a** (69%).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz): δ = 8.62 (m, 4H), 8.47 (d, 2H, ³*J* = 9.2 Hz), 8.43 (d, 2H, ³*J* = 7.3 Hz), 8.39 (m, 4H), 8.33 (d, 2H, ³*J* = 9.2 Hz), 8.28 (d, 4H, ³*J* = 8.9 Hz), 8.17 (m, 10H), 8.12 (m, 2H), 8.04 (d, 2H, ⁴*J* = 1.3 Hz), 7.98 (d, 2H, ³*J* = 5.4 Hz), 7.86 (d, 2H, ³*J* = 5.1 Hz), 7.54 (m, 4H); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 100 MHz): δ = 158.1, 158, 156.3, 154.6, 153.2, 153, 140.3, 139, 133.4, 133.1, 132.2, 131.8, 130.8, 130.2, 128.7, 128.6, 128.2, 127.9, 127.5, 127.4, 125.9, 125.6, 125.5, 125.4, 125.3, 125.1, 125, 124.7, 96.9 (C≡C), 90.9 (C≡C); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3437 (m), 2918 (m), 2851.6 (m), 2192 (C≡C) (m), 1619 (m), 1445 (s), 1261 (m), 1152 (m), 840 (s), 760 (m), 730 (m), 569 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹): 442 (29 000), 389 (20 000), 284 (60 000), 245 (45 000); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1163.4 ([M - PF₆]⁺), 509.2 ([M - 2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₆₆H₄₀F₁₂N₆P₂Ru: C, 60.6; H, 3.08; N, 6.42; Found: C, 60.42; H, 2.87; N, 6.13.

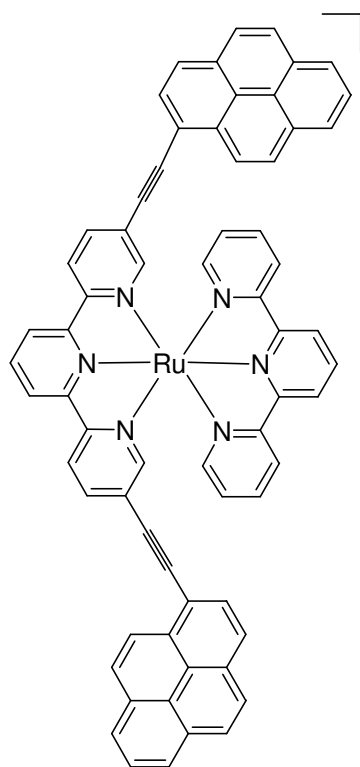
[Ruthenium(II)(2,2'-bipyridine)₂(5,5'-bis(*p*-toluylethynyl)-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (5b**)**

5b was prepared according to general procedure 2 with **5** (25 mg, 0.049 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), *p*-ethynyltoluene (16 μ L, 0.105 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (10.5 mg, 10% mol), and *i*Pr₂NH 2 PF₆⁻ (0.5 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel (acetonitrile/water/aqueous saturated KNO₃, gradient 85:15:0 to 85:15:0.05). After anionic exchange, the analytically pure compound was obtained after recrystallization

from dichloromethane/hexane (26 mg, 94%).

¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 8.52 (m, 6H), 8.15 (dd, 2H, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz), 8.10 (m, 4H), 7.84 (m, 4H), 7.72 (d, 2H, ³*J* = 5.6 Hz), 7.47 (m, 6H), 7.46 (d, 4H, ³*J* = 7.9 Hz), 7.25 (d, 4H, ³*J* = 7.9 Hz), 2.27 (s, 6H, CH₃); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 157.0, 156.9, 155.2, 153.2, 152.1, 151.7, 140.7, 139.5, 138.0, 131.6, 129.5, 127.7, 127.6, 124.43, 124.40, 124.1, 118.2, 97.0 (C \equiv C), 83.5 (C \equiv C), 20.6 (CCH₃); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3439 (m), 2918 (m), 2219 (C \equiv C) (m), 2182 (C \equiv C) (s), 1619 (m), 1594 (s), 1462 (s), 1445 (s), 1314 (m), 1241 (m), 1106 (m), 836 (s), 769 (m), 725 (m), 556 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹): 440 (9700), 371 (55 700), 287 (68 800), 244 (38 400); FAB⁺ *m/z* (nature of peak): 943.2 ([M - PF₆]⁺); Anal. Calcd for C₄₈H₃₆F₁₂N₆P₂Ru.CH₃CN: C, 53.20; H, 3.48; N, 8.69; Found: C, 52.95; H, 3.27; N, 8.49.

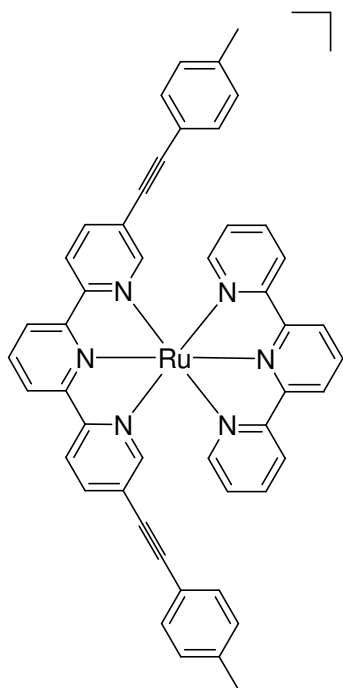
[Ruthenium(II)(5,5''-{1-ethynylpyrenyl}-2,2':6',2''-terpyridine)(2,2':6',2''-terpyridine)](PF₆)₂ (7a)



Prepared according to general conditions 2, from **7** (30 mg, 0.03 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), 1-ethynylpyrene (17 mg, 2.5 equiv, 0.07 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (2.1 mg, 6% mol) and *i*Pr₂NH (1 mL). The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/MeOH, 100:0 to 90:10), and recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane gave 20 mg of pure **7a** (53 %).

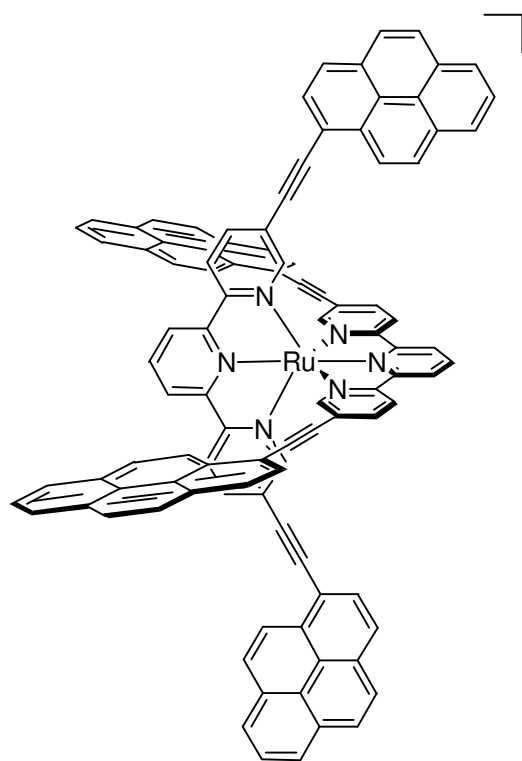
¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz): δ = 8.91 (d, 2H, ³*J* = 8.5 Hz), 8.84 (d, 2H, ³*J* = 8.5 Hz), 8.61-8.59 (m, 4H), 8.59 (t, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.50 (t, 1H, ³*J* = 8.0 Hz), 8.46 (d, 2H, ³*J* = 9.0 Hz), 8.40 (d, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 8.35 (d, 2H, ³*J* = 7.5 Hz), 8.29 (d, 2H, ³*J* = 9.0 Hz), 8.26-8.22 (m, 6H), 8.18-8.12 (m, 6H), 8.00 (td, 2H, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz), 7.65 (d, 2H, ⁴*J* = 1.5 Hz), 7.47 (d, 2H, ³*J* = 5.0 Hz), 7.27 (td, 2H, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.0 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 100MHz): δ = 159.2, 157.7, 156.5, 156.1, 152.5, 153.7, 140.8, 139.2, 137.2, 136.8, 133.3, 132.9, 132.1, 131.8, 130.8, 130.1, 130, 128.5, 128.1, 127.8, 127.3, 127.2, 125.8, 125.7, 125.6, 125.1, 125, 124.9, 124.8, 124.6, 116.3, 96.7 (C≡C), 90.4 (C≡C); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3437 (m), 2925 (m), 2854 (m), 2193 (C≡C) (s), 1742 (s), 1620 (m), 1448 (s), 1261 (m), 1098 (m), 877 (m), 845 (s), 785 (m), 558 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 428 (38300), 386 (32200), 308 (45000), 272 (42400), 236 (57100); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1161.2 ([M-PF₆]⁺), 508.2 ([M-2PF₆]²⁺);. Anal.Calcd for C₆₆H₃₈F₁₂N₆P₂Ru.CH₃CN: C, 60.63; H, 3.07; N, 7.28; found: C, 60.48; H, 2.97; N, 7.12 .

**[Ruthenium(II)(5,5''-bis(*p*-toluylethynyl}-2,2':6',2''-terpyridine)(2,2':6',2''-terpyridine)]
(PF₆)₂ (7b)**



2+, 2PF₆⁻ Prepared according to the general conditions 2, from **7** (30 mg, 0.029 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), *p*-tolylacetylene (18 μl, 5 equiv, 0.145 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (2.1 mg, 6% mol), and *i*Pr₂NH (1 mL). The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/MeOH, gradient 100:0 to 90:10), and recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane gave 17.5 mg of pure **7b** (56 %).

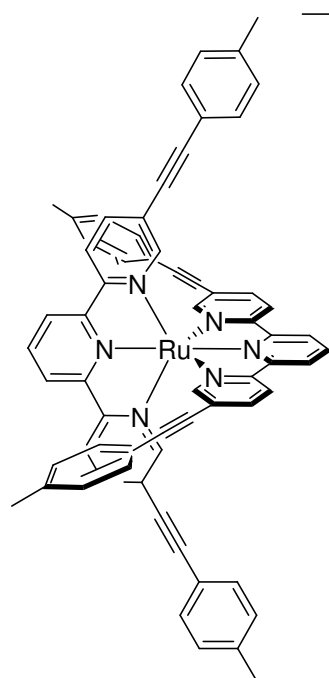
¹H NMR (CD₃CN, 300 MHz): δ = 8.80 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz), 8.75 (d, 2H, ³*J* = 8.3 Hz), 8.55-8.40 (m, 6H), 7.99 (dd, 2H, ³*J* = 8.3 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz), 7.96 (td, 2H, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.3 Hz), 7.43 (d, 2H, ⁴*J* = 1.3 Hz), 7.37-7.35 (m, 2H), 7.35 (d, 4H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.23 (d, 4H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.22-7.18 (m, 2H), 2.18 (s 6H); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 75 MHz): δ = 159.1, 157.6, 156.4, 156.0, 155.0, 153.7, 141.6, 140.7, 139.2, 137.2, 136.8, 132.5, 130.5, 128.5, 125.6, 125.1, 125.05, 125.01, 124.9, 119.2, 97.8 (C≡C), 84.2 (C≡C); 21.4; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3367 (m), 2919 (m), 2217 (C≡C) (m), 1594 (m), 1448 (s), 1244 (m), 1118 (m), 839 (s), 767 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 480 (9800), 334 (56300), 308 (54000), 270 (42400), 236 (45300); FAB⁺ m/z (nature of peak): 941.2 ([M-PF₆]⁺), 398.2 ([M-2PF₆]²⁺);. Anal.Calcd for C₄₈H₃₄F₁₂N₆P₂Ru: C, 53.09; H, 3.16; N, 7.74; found: C, 53.00; H, 2.91; N, 7.51 .

[Ruthenium(II)(5,5''- bis{1-ethynylpyrenyl}-2,2':6',2''-terpyridine)₂](PF₆)₂ (8a)

2+, 2PF₆⁻ Prepared according to the general conditions 2, from **8** (0.05g, 0.04 mmol) in acetonitrile (2 mL) and benzene (2 mL), 1-ethynylpyrene (0.05g, 5 equiv, 0.21 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (0.017 g, 6% mol) and *i*Pr₂NH (1.5 mL). The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/MeOH, 100:0 to 90:10), and recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane afforded pure **8a** (0.045 g, 60 %).

¹H NMR (CD₃CN, 400 MHz): δ = 9.31 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 9.01 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 8.86 (t, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.48 (dd,

4H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 8.44-8.40 (m, 12H), 8.33 (d, 4H, ³J = 9.2 Hz), 8.32 (d, 4H, ³J = 8.8 Hz), 8.30 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz), 8.23 (d, 4H, ³J = 9.1 Hz), 8.22 (d, 4H, ⁴J = 2.1 Hz), 8.18 (t, 4H, ⁴J = 7.6 Hz), 8.11 (d, 4H, ³J = 8.1 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CD₃CN, 100 MHz): δ = 157.9, 156.1, 155.2, 140.7, 137.0, 132.9, 132.4, 131.7, 131.3, 130.2, 129.6, 127.6, 127.3, 127.0, 126.8, 125.24, 125.17, 125.0, 124.8, 124.6, 124.5, 124.2, 115.7, 106.5, 96.2 (C≡C), 90.1 (C≡C); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3436 (m), 2922 (m), 21987 (C≡C) (s), 1588 (m), 1435 (s), 1117 (m), 840 (s), 714 (m), 557 (s); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 427 (105700), 388 (90300), 360 (87400), 324 (90350), 280 (97900), 236 (139400); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1609.6 ([M-PF₆]⁺), 732.3 ([M-2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₁₀₂H₅₄F₁₂N₆P₂Ru: C, 69.82; H, 3.10; N, 4.79; found: C, 69.56; H, 2.97; N, 4.45 .

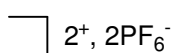
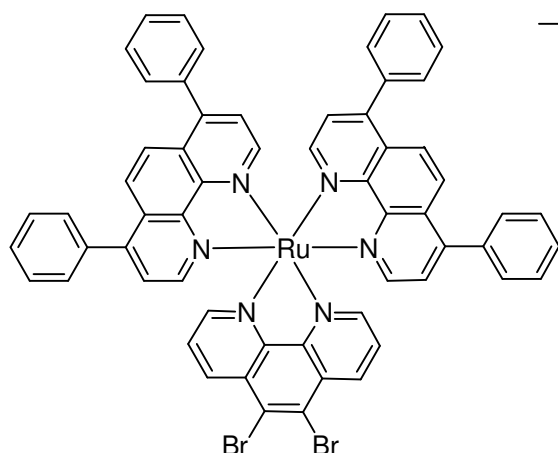
[Ruthenium(II)(5,5''-bis(*p*-toluyl)-2,2':6',2''-terpyridine)₂](PF₆)₂ (8b**)**

Prepared according the general conditions 2, from **8** (30 mg, 0.026 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), *p*-tolylacetylene (32 μ l, 10 equiv, 0.26 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (2.1 mg, 6% mol) and *i*Pr₂NH (1 mL). The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/MeOH, gradient 100:0 to 97:3), and recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane afforded 21 mg of pure **8b** (62 %).

¹H NMR (acetone-d₆, 300 MHz): δ = 9.09 (d, 4H, ³*J* = 8.1 Hz), 8.81 (d, 4H, ³*J* = 8.5 Hz), 8.62 (t, 2H, ³*J* = 8.1 Hz), 8.14 (dd, 4H, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz), 7.83 (d, 4H, ⁴*J* = 1.5 Hz), 7.28 (d, 8H, ³*J* = 8.1 Hz), 7.22 (d, 8H,

³*J* = 8.1 Hz) 2.05 (s, 12H); ¹³C{¹H} NMR (acetone-d₆, 75 MHz): δ = 157.2, 155.4, 154.4, 140.4, 140.2, 136.4, 131.5, 129.4, 124.5, 124.2, 124.0, 118.2, 96.7, (CC_{ethynyl}), 83.4 (CC_{ethynyl}), 20.6; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3435 (m), 2919 (m), 2215 (C \equiv C) (s), 1590 (m), 1448 (s), 1243 (m), 1118 (m), 837 (s), 558 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ϵ M⁻¹cm⁻¹): 482 (11600), 380 (86900), 340 (110500), 284 (67800), 254 (57400); FAB-*m*-NBA (CH₃CN): 1169.2 ([M-PF₆]⁺), 512.3 ([M-2PF₆]²⁺); Anal.Calcd for C₆₆H₄₆F₁₂N₆P₂Ru: C, 60.32; H, 3.53; N, 6.40; found: C, 60.21; H, 3.22; N, 6.21 .

[Ruthenium(II)(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)₂(5,6-dibromo-1,10-phenanthroline)](PF₆)₂ (9)

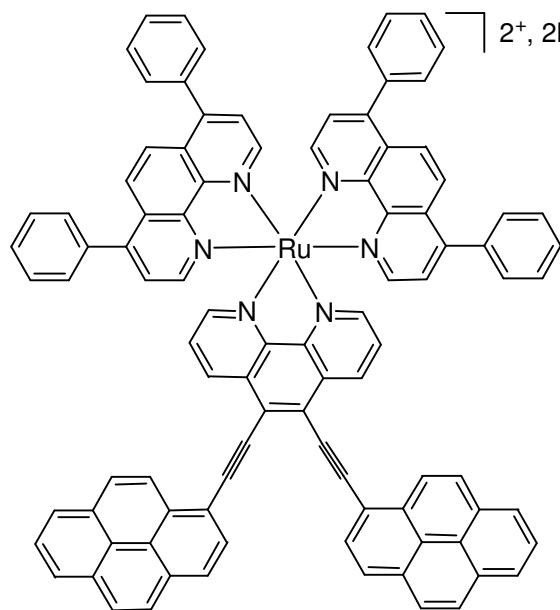


Complex **9** was prepared according to general procedure 1 with *cis*-[Ru(4,7-diphenylphenanthroline)₂Cl₂] (0.1g, 0.13 mmol), 5,6-dibromophenanthroline (0.05 g, 0.15 mmol), and ethanol (10 ml). The crude product was purified by chromatography on a column packed with alumina (MeOH/CH₂Cl₂,

gradient from 0:100 to 2:98). Recrystallization gave 0.07 g (40% yield) of analytically pure product.

¹H NMR (acetone-d₆, 300 MHz): δ = 9.02 (dd, 2H, ³J = 8.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 8.65 (dd, 2H, ³J = 5.3 Hz, ⁴J = 1.0 Hz), 8.61 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz), 8.57 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz), 8.33 (s, 4H), 7.98 (dd, 2H, ³J = 8.7 Hz, ³J = 5.3 Hz), 7.79 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz), 7.75 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz), 7.65-7.63 (m, 20H); ¹³C {¹H} NMR (acetone-d₆, 75 MHz): δ = 154.9, 153.9, 153.7, 150.2, 150.1, 149.65, 149.60, 149.1, 138.4, 136.65, 136.63, 132.0, 130.8, 130.7, 130.6, 130.04, 129.93, 129.87, 128.6, 127.3, 127.2, 127.1; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3437 (m), 3058 (m), 2919 (m), 1622 (m), 1594 (m), 1444 (m), 1417 (s), 1116 (m), 1096 (m), 836 (s), 765 (m), 702 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 443 (27800), 273 (142300); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1249.2 ([M-PF₆]⁺); Anal.Cald for C₁₀₂H₅₄F₁₂N₆P₂Ru: C, 51.70; H, 2.75; N, 6.03; found: C, 51.45; H, 2.39; N, 5.71 .

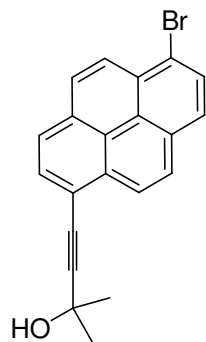
[Ruthenium(II)(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)₂(5,6-{1-ethynylpyrene}-1,10-phenanthroline)](PF₆)₂ (10**)**



after recrystallization from dichloromethane/hexane (20 mg, 57%).

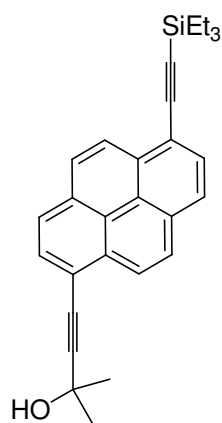
Compound **10** was prepared according to general procedure 2 with **9** (30 mg, 0.021 mmol) in acetonitrile (1.5 mL) and benzene (1.5 mL), 1-ethynylpyrene (12 mg, 0.054 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (2 mg, 6 % mol), and *i*Pr₂NH (0.5 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel (acetonitrile/water/aqueous saturated KNO₃, 85:15:0 to 85:15:0.2). After anionic exchange, the analytically pure compound was obtained

¹H NMR (acetone-d₆, 300 MHz): δ = 8.84 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 8.76 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz), 8.72-8.69 (m, 4H), 8.61 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.40 (d, 2H, ³J = 8.1 Hz), 8.38 (s, 4H), 8.34-8.24 (m, 8H), 8.08 (dd, 2H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 5.2 Hz), 8.03-7.91 (m, 4H), 7.87 (d, 2H, ³J = 5.6 Hz), 7.84 (d, 2H, ³J = 5.5 Hz), 7.70-7.73 (m, 20H), 7.60 (d, 2H, ³J = 9.2 Hz); ¹³C {¹H} NMR (acetone-d₆, 75 MHz): δ = 152.8, 149.3, 148.8, 148.1, 135.7, 131.2, 130.70, 130.66, 129.89, 129.85, 129.7, 129.34, 129.26, 129.17, 129.0, 127.2, 126.7, 126.4, 126.2, 126.1, 124.9, 115.7, 90.2 (C≡C); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 3436 (m), 3143 (m), 2922 (m), 2853 (m), 2513 (m), 2180 (m), 1620 (s), 1595 (s), 1428 (s), 1186 (m), 1120 (m), 837 (s), 703 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε M⁻¹cm⁻¹): 457 (53700), 435 (52000), 361 (50000), 277 (155300), 232 (122900); FAB⁺ m/z (nature of peak): 1539.2 ([M-PF₆]⁺); Anal. Calcd for C₁₀₂H₅₄F₁₂N₆P₂Ru: C, 68.45; H, 3.35; N, 4.99; found: C, 68.22; H, 3.09; N, 4.75 .

1-(3,3-dimethyl-3-hydroxypropynyl)-6-bromopyrene (11)

In a Schlenk flask, to a stirred degassed solution of 1,6-dibromopyrene (1 g, 2.78 mmol) in *n*-PrNH₂ (150 mL), were added progressively Pd⁰(PPh₃)₄ (0.19 g, 6% mol), and 2-methyl-butyn-2-ol (380 μL, 1.4 equiv). The mixture was stirred at 60°C under argon during 5 days. The solution was then evaporated, and a chromatography on silica (AcOEt/Hexane, 30:70) afforded the titled compound (0.403 g, 40%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.52 (d, 1H, ³J = 9.1 Hz), 8.44 (1H, d, ³J = 9.2 Hz), 8.25 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.08-8.13 (m, 5H), 1.80 (s, 6H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 132.1, 131.2, 130.63, 130.59, 130.4, 129.9, 128.9, 128.2, 126.8, 126.2, 125.8, 125.7, 125.1, 124.0, 120.7, 118.2, 100.0 (C≡C), 81.0 (C≡C), 66.0, 31.7; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 372 (50100), 352 (35800), 287 (41300), 275 (26200), 249 (49300), 239 (45000); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2978 (s), 2143 ν_{C≡C} (s), 1600 (m), 1433 (m), 1268 (m), 1158 (s), 963 (m), 841 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 364.03 ([M+H]⁺, 80); Anal.Cald for C₂₁H₁₅BrO: C, 69.44; H, 4.16; found: C, 69.23; H, 4.02.

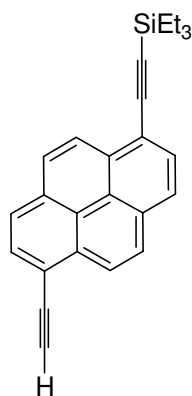
1-(3,3-dimethyl-3-hydroxypropynyl)-6-triethylsilylacetylenylpyrene (12)

To a thoroughly degassed solution of **11** (0.2 g, 0.55 mmol) in *n*PrNH₂ (16 mL), were added progressively [Pd(PPh₃)₄] (0.038 g, 6% mol), and triethylsilylacetylene (150 μL, 0.83 mmol). The mixture was stirred at 60°C under argon until complete consumption of the starting material (16 hours). The solution was then evaporated, the crude solid was washed two times with water (100 mL), one time with diethylether (50 mL). A chromatography on alumina (AcOEt/Hexane, gradient from 0:10 to 3:7), afforded the desired compound (0.15 g, 64%).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.55 (d, 1H, ³J = 9.1 Hz), 8.41 (1H, dd, ³J = 9.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 8.13 (d, 1H, ³J = 7.9 Hz), 7.96-8.14 (m, 5H), 1.82 (s, 6H), 1.21 (t, 9H, ³J = 7.9 Hz), 0.85 (q, 6H, ³J = 7.9 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 132.2, 131.9, 131.0, 130.9, 130.3, 129.9, 128.1, 127.9, 126.2, 125.9, 124.90, 124.89, 123.9, 118.4, 117.7, 105.2 (C≡C), 99.8 (C≡C), 98.2 (C≡C), 81.1 (C≡C), 66.0, 31.8, 7.7, 4.7; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹)

1) = 390 (76700), 369 (49600), 292 (51600), 281 (27000), 249 (56000), 241 (54000), 230 (47000); FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν = 2954 (s), 2874 (m), 2144 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (s), 1633 (s), 1458 (m), 1161 (m), 972 (m), 843 (s), 738 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 423.21 ([M+H]⁺, 80); Anal.Calcd for C₂₅H₃₀OSi: C, 82.41; H, 7.15; found: C, 82.17; H, 6.98.

1-ethynyl-6-triethylsilylacetylenylpyrene (13)

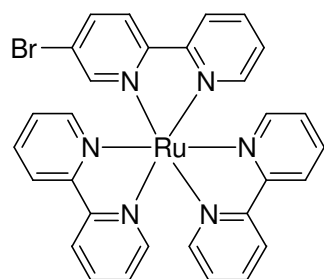


To a solution of **12** (0.370 g, 0.89 mmol) in 50 mL of anhydrous toluene was added NaOH (0.042 mg, 1.01 mmol,). The solution was stirred at reflux until total consumption of the starting material (8 hours, checked by TLC). The solution was then evaporated, and a chromatography on silica (AcOEt/Hexane, 40:60) gave the desired compound (0.304g, 90%).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.56 (d, 1H, 3J = 9.0 Hz), 8.51 (1H, d, 3J = 9.0 Hz), 8.15-8.01 (m, 6H), 3.64 (s, 1H), 1.20 (t, 9H, 3J = 8.1 Hz), 0.86 (q, 6H, 3J = 8.1 Hz); ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 132.6, 132.3,

131.5, 131.1, 130.5, 128.3, 128.1, 126.6, 126.1, 125.2, 125.0, 124.0, 123.9, 118.7, 117.2, 105.2, 98.4, 83.0; 82.7, 7.9, 4.8; UV-Vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 387 (54300), 366 (33300), 348 (14300), 291 (37400), 280 (21000), 249 (46100), 240 (47300), 229 (44200); FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν = 2955 (s), 2143 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ (s), 2099 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ (s), 1603 (m), 1459 (m), 1233 (m), 1016 (s), 843 (s); 719 (s), 646 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 365.17 (80) [M+H]⁺; Anal.Calcd for C₂₆H₂₄Si: C, 85.66; H, 6.64; found: C, 85.35; H, 6.32.

[Ruthenium(II)(2,2-bipyridine)₂(5-bromo-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (14)



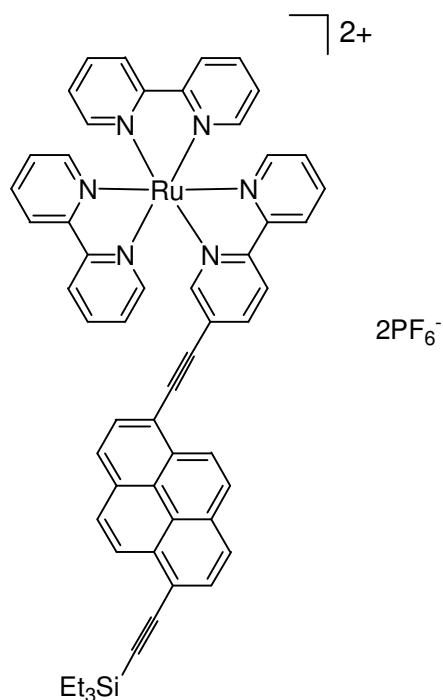
Complex **14** was prepared according to general procedure 1 with *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] (0.1 g, 0.19 mmol), 5-bromo-2,2'-bipyridine (94 mg, 0.4 mmol), and ethanol (20 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with alumina (MeOH/ CH_2Cl_2 , gradient from 0:100 to 3:97).

Recrystallization gave 0.25 g (70 % yield) of analytically pure product.

^1H NMR (acetone d_6 , 300 MHz): δ = 8.95-8.65 (m, 5H), 8.74 (d, 1H, 3J = 8.7 Hz), 8.39 (dd, 1H, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.1 Hz), 8.24-8.17 (m, 6H), 8.09-7.98 (m, 5H), 7.61-7.54 (m, 5H); ^{13}C

{¹H} NMR (acetone d₆, 75 MHz): δ = 157.8, 157.3, 157.2, 153.1, 153.0, 152.8, 152.6, 152.4, 141.5, 139.0, 138.9, 128.9, 128.7, 128.62, 128.60, 126.0, 125.6, 125.4, 125.3, 125.24, 125.21, 124.0; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2918 (m), 1604 (m), 1461 (s), 1446 (s), 1242 (m), 1121 (m), 876 (m), 838 (s), 763 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹): 450 (12900), 286 (70000), 243 (23900); FAB⁺ m/z (nature of peak): 795.2 ([M - PF₆]⁺), 325.1 ([M - 2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₃₀H₂₃BrF₁₂N₆P₂Ru.CH₃CN: C, 39.24; H, 2.68; N, 10.01; Found: C, 39.12; H, 2.55; N, 9.88.

[Ruthenium(II)(2,2-bipyridine)₂(5-{1-ethynyl-6-triethylsilylethynyl}pyrene)-2,2'-bipyridine)](PF₆)₂ (15a**)**

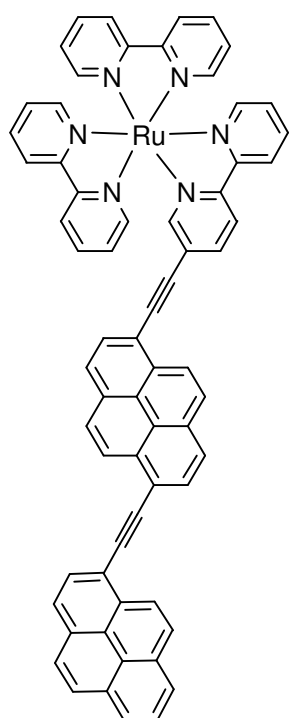


Compound **15a** was prepared according to general procedure 2 with **14** (80 mg, 0.084 mmol) in acetonitrile (2 mL) and benzene (2 mL), **13** (55 mg, 0.14 mmol), [Pd(PPh₃)₄] (33 mg, 6 % mol), and *i*Pr₂NH (2 mL). The crude product was purified by chromatography on a column packed with silica gel (acetonitrile/water/aqueous saturated KNO₃, 85:15:0 to 85:15:0.05). After anionic exchange, the analytically pure compound was obtained after recrystallization from dichloromethane/hexane (55 mg, 75 %).

¹H NMR (acetone d₆, 300 MHz): δ = 8.87-8.75 (m, 6H), 8.62 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz), 8.45 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 8.34 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.35-8.12 (m, 14H), 8.06 (d, 1H, ³J = 8.9 Hz), 8.01 (d, 1H, ³J = 6.7 Hz), 7.99 (dd, 1H, ³J = 5.7 Hz, ⁴J = 0.9 Hz), 7.66-7.57 (m, 5H), 1.09 (t, 9H, ³J = 8.1 Hz), 0.76 (q, 6H, ³J = 8.1 Hz); ¹³C {¹H} NMR (acetone d₆, 75 MHz): δ = 157.3, 157.24, 157.17, 156.7, 156.4, 153.2, 152.2, 152.1, 151.9, 151.7, 139.6, 138.19, 138.09, 132.2, 131.2, 130.7, 130.3, 129.1, 128.6, 128.14, 128.06, 127.97, 127.87, 126.0, 125.7, 125.5, 125.0, 124.6, 124.5, 124.4, 124.7, 118.8, 105.4 (C≡C), 96.2 (C≡C), 94.3 (C≡C), 88.5 (C≡C), 7.0, 4.2; FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2854 (m), 2873 (m), 2143 ν_{C=C} (m), 2204 ν_{C≡C} (m), 1603 (m), 1464 (m), 1446 (m), 1240 (w), 839 (s), 731 (m); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹): 466 (53700), 394 (47200), 286 (100400), 245 (68000);

FAB⁺ m/z (nature of peak): 1077.2 ([M - PF₆]⁺); 466.2 ([M - 2PF₆]²⁺); Anal. Calcd for C₅₆H₄₆F₁₂N₆P₂Ru.0.5 CH₃CN: C, 55.09; H, 3.85; N, 7.33; Found: C, 54.87; H, 3.78; N, 7.62.

[Ruthenium(II)(2,2-bipyridine)₂(5-{1-ethynyl-6-{1-ethynylpyrene}-2,2'-bipyridine})](PF₆)₂ (16**)**



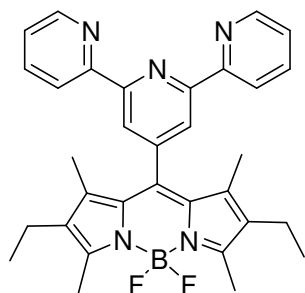
2+, 2PF₆⁻

In a Schlenk flask, to a stirred degassed solution of **15a** (25 mg, 0.020 mmol) in DMF/MeOH (2:1 mL), were added sequentially [Pd(PPh₃)₄] (1.5 mg, 6% mol), CuI (0.4 mg, 10% mol), diisopropylamine (1 mL), K₂CO₃ (25 mg, 0.18 mmol), and 1-bromopyrene (10 mg, 0.035 mmol). The mixture was heated under argon for 2 days. After the solution cooled to room temperature, potassium hexafluorophosphate in water was added and the solution was evaporated. The crude precipitate was washed two times with water (10 mL), one time with diethyl ether (10 mL) and was chromatographed on a column packed with silica gel (acetonitrile/toluene, 50:50); The fractions containing the pure complex were evaporated to dryness and recrystallized in

CH₂Cl₂/hexane affording pure **16** (14 mg, 52 %).

FAB⁺ m/z (nature of peak): 510.1 ([M - 2PF₆]²⁺); UV-Vis (CH₃CN): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹): 432 (52000), 284 (97000), 242 (68000); Anal. Calcd for C₆₆H₄₀F₁₂N₆P₂Ru: C, 60.60; H, 3.08; N, 6.42; Found: C, 60.32; H, 2.97; N, 6.14.

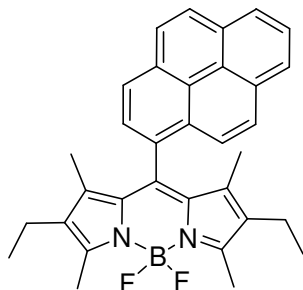
CHAPTER III

4,4-Difluororo-8-(2':2'';6'':2''')terpyridin-4''-yl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (17)

A solution of 4-formyl-2:2';6':2'''terpyridine (0.5g, 1.9 mmol), 2,4-dimethyl-3-ethyl-pyrrole (570 μ L, 4.2mmol) and trifluoroacetic acid (150 μ L) in dry CH_2Cl_2 was stirred at room temperature during one week. DDQ (0.42 g, 1.93mmol) was then added and the solution was stirred 4 hours. The solution was then washed with a saturated aqueous solution of NaHCO_3 and the organic layers dried over MgSO_4 . A short chromatography column (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 99:1) was used to purified the free indacene. This intermediate was dissolved in toluene (200mL), triethylamine (500 μ L) and $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (350 μ L, 2.8 mmol) were added to the solution. The solution turned red immediately and was allowed to stir one day at room temperature. The slurry was washed with a saturated aqueous solution of NaHCO_3 , the organic layer was dried and a consecutive chromatography (Al_2O_3 , gradient $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$ 20:80/50:50) afforded the title compound as a red powder (0.73 g, 73%).

^1H NMR (200.13MHz, CDCl_3) : δ = 0.96 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz), 1.43 (s, 6H), 2.28 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.55 (s, 6H), 7.52 (ddd, 2H, 3J = 7.5 Hz, 4J = 4.6 Hz, 5J = 1.2 Hz), 7.90 (td, 2H, 3J = 7.8 Hz, 5J = 1.8 Hz), 8.54 (s, 2H), 8.66-8.72 (m, 4H); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50.3MHz, CDCl_3) : δ = 12.7 (CH_3), 14.4 (CH_3), 14.8 (CH_3), 17.5 (CH_2), 121.1 (CH), 122.3 (CH), 123.7 (CH), 131.5, 134.0, 134.4, 135.1, 136.8 (CH), 149.1, 149.2 (CH), 150.5, 155.6, 155.9; ^{11}B NMR (128.4 MHz, CDCl_3): 3.86 (t, $J_{\text{B-F}}$ = 32.8 Hz); UV-vis (CH_2Cl_2 , 23 $^\circ\text{C}$) : λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 239 (38500), 279 (25700), 376 (8400), 529 (7200); IR (KBr) : 3445 (m), 2926 (s), 1743 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1542 (s), 1465 (s), 1190 (s) cm^{-1} ; FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 536.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{B}_1\text{F}_3$: Calc., 71.78; H, 6.02; N, 13.08; Found C, 71.64; H, 5.94; N, 12.97.

4,4-difluoro-8-(1-pyrenyl) -1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (1)



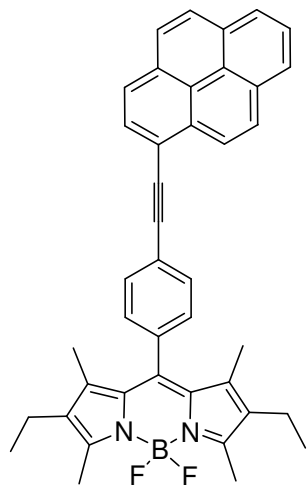
To a solution of kryptopyrrole (0.65 ml, 4.8mmol) in 150 ml of anhydrous dichloromethane was added pyrene-1-carboxaldehyde (0.5 g, 2.17 mmol) and a catalytic amount of *p*-TsOH. This mixture was stirred for four days at room temperature. Then, DDQ (0.55g, 2.5mmol) was added with further stirring for 4h. Triethylamine (1.8 mL, 13 mmol) and BF₃.Et₂O (2.2 mL, 17.4 mmol) were added to the deep red solution, which turned pink with glints of green, and was stirred for one more day. The solution was washed with aqueous NaHCO₃ solution and the organic layer was dried over MgSO₄. Column chromatography on alumina (CH₂Cl₂/Hexane, gradient 2:8 to 3:7) followed by recrystallisation from CH₂Cl₂/hexane gave the desired compound (0.28g, 25 %).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 8.02-8.29 (m, 8H), 7.89 (d, 1H, ³J = 7.7 Hz), 2.60 (s, 6H), 2.23 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 0.92 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 0.78 (s, 6H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 153.9, 138.9, 138.5, 132.8, 131.6, 131.3, 131.1, 130.3, 129.5, 128.7, 128.2, 127.3, 126.4, 126.2, 125.6, 125.5, 125.3, 124.6, 124.5, 124.4, 17.4, 14.6, 12.6, 11.1; ¹¹B NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 4.08 (t, J_{B,F} = 33.7 Hz); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 529 (83000), 342 (45600), 327 (30100), 276 (48300), 265 (29500), 245 (82000); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2961 (s), 2205 (s), 1598 (s), 1540 (s), 1474 (s), 1320 (s), 1191 (s), 1070 (s), 979 (s), 846 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 505.2 ([M+H]⁺, 100); Anal.Calcd for C₃₃H₃₁BF₂N₂: C, 78.58; H, 6.19; N, 5.55; found: C, 78.41; H, 6.09; N, 5.47.

General procedure for the ethynyl linked structures 20 and 22

Ethynyl aromatic (1.1 equiv), iodophenylbodipy (1 equiv), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (6% mol), THF and (*i*Pr)₂NH were mixed in a Schlenk flask. The pink slurry was strongly degassed with argon. Copper iodide (10 % mol) was then added. After one night stirring, at room temperature, the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by chromatography on alumina.

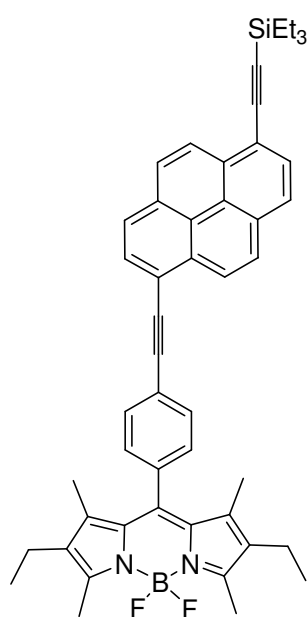
4,4-difluoro-8-(p-(ethynyl-1-pyrenyl) phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (20)



20 was prepared according to general procedure, with iodophenylbodipy (94 mg, 0.185 mmol), 1-ethynylpyrene (42 mg, 0.185 mmol), $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ (8 mg, 6% mol), CuI (4 mg, 10% mol), THF (15 mL) and $i\text{Pr}_2\text{NH}$ (15 mL). Chromatography on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, 20:80), followed by a recrystallization ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$) gave the titled compound as pink greenish crystals (0.096 g, 86 %).

^1H NMR (CDCl_3 400 MHz): δ = 8.71 (d, 1H, $^3J = 9.0$ Hz), 8.27-8.04 (8H, m), 7.62 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 7.9$ Hz, $\nu_0\delta = 193.7$ Hz), 2.58 (s, 6H), 2.34 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.42 (s, 6H), 1.02 (t, 9H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 154.5, 139.7, 138.7, 136.3, 133.4 (CH), 132.7, 132.4, 131.9, 131.7, 131.5, 131.0, 130.1 (CH), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 126.2 (CH), 126.2 (CH), 125.8 (CH), 125.0 (CH), 124.9, 124.7, 124.6, 117.7, 90.4 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 94.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 17.5 (CH_2), 15.0 (CH_3), 12.9 (CH_3), 12.4 (CH_3); ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): δ = 3.90 (t, 1H, $J_{\text{B,F}} = 33.2$ Hz); UV-Vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 528 (58000), 387 (40000), 370 (44000), 295 (43000), 284 (35000), 240 (48000); FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3436 (s), 2962 (s), 2142 (m), 1641 (m), 1541 (s), 1474 (s), 1320 (s), 1191 (s), 1072n (s), 979 (s), 848 (s), 713 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 605.1 (100) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 585.1 $[\text{M}-\text{F}]^+$; Anal. Calcd for $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{BF}_2\text{N}_2$: C, 81.46; H, 5.84; N, 4.63; found: C, 81.29; H, 5.64; N, 4.51.

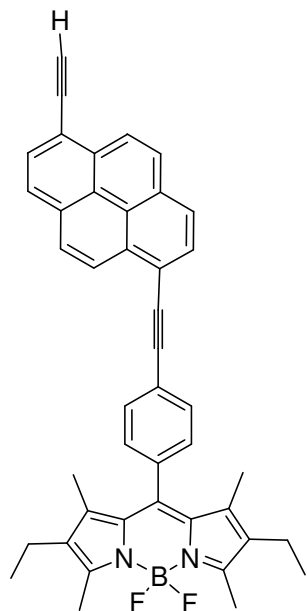
4,4-difluoro-8-(p-(9-triethylsilylacetylenyl-1-ethynylpyrenyl)phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (22)



22 was prepared according general procedure, with **20** (100 mg, 0.20 mmol), **13** (75 mg, 0.20 mmol), [Pd^{II}(PPh₃)₂Cl₂] (8.3 mg, 6% mol), CuI (3.8 mg, 10 % mol) THF (15 mL) and *i*Pr₂NH (5 mL). Chromatography on alumina (CH₂Cl₂/Hexane, 0:1 to 2:8). Recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane gave the desired compound as orange-pink needles (0.18 g, 80 %).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 8.70 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.64 (1H, d, ³J = 9.2 Hz), 8.13-8.26 (m, 6H), 7.61 (ABsys, 4H, J_{AB} = 8.3 Hz, ν₀δ = 142.2 Hz), 2.56 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.40 (s, 6H), 1.17 (t, 9H, ³J = 7.8 Hz), 1.00 (6H, t, ³J = 7.5 Hz), 0.83 (q, 6H, ³J = 7.9 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 154.2, 139.4, 138.4, 136.1, 133.1 (CH), 132.5, 132.4, 132.2, 131.5, 131.3, 130.7, 130.6 (CH), 130.1 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 126.7 (CH), 126.3 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 124.3, 124.2, 124.1, 118.9, 118.1, 105.1 (C≡C), 96.7 (C≡C), 94.9 (C≡C), 89.9 (C≡C), 17.2 (CH₂), 14.8 (CH₃), 12.7 (CH₃), 12.1 (CH₃), 7.7 (CH₃), 4.6 (CH₂); ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): δ = 3.89 (t, 1H, J_{B,F} = 32.6 Hz); UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 529 (68800), 413 (68200), 391 (64400), 296 (36400), 253 (65600), 243 (57500); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2872 (m), 2142 (m), 1540 (s), 1321 (m), 1191 (m), 1150 (m), 980 (m), 842 (m), 738 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 743.1 (80) [M+H]⁺; Anal.Calcd for C₄₉H₄₉BF₂N₂Si: C, 79.23; H, 6.65; N, 3.77; found: C, 78.91; H, 6.37; N, 3.56.

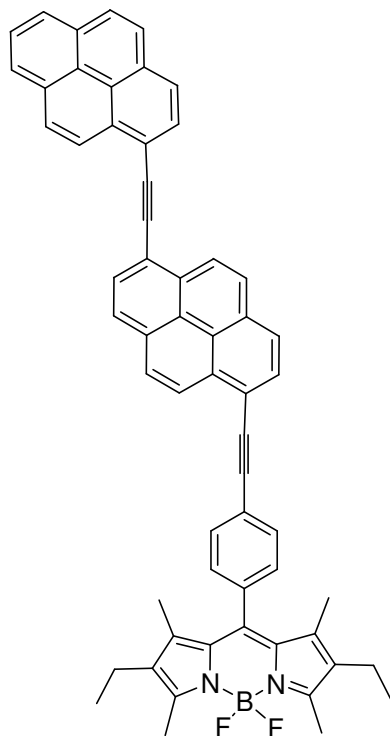
4,4-difluoro-8-(p-(9-acetylenyl-1-ethynylpyrenyl) phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (23)



To a stirred solution of **22** (0.054 g, 0.073 mmol) in dichloromethane/methanol (20 mL, 1:1) was added K_2CO_3 (0.1 g, 0.7 mmol). After complete consumption of the starting material (2 days), the solution was concentrated by rotary evaporation and the crude product was purified by column chromatography on alumina (hexane/dichloromethane, 70:30). Recrystallisation in CH_2Cl_2 /Hexane gave pure **23** as pink crystals (0.032 g, 67 %).

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.73 (d, 1H, $^3J = 9.0$ Hz), 8.64 (1H, d, $^3J = 9.0$ Hz), 8.26 (d, 1H, $^3J = 7.5$ Hz), 8.18-8.24 (m, 5H), 7.64 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.0$ Hz, $\nu_0\delta = 188.2$ Hz), 3.66 (s, 1H), 2.56 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.40 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C { 1H } NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): δ = 154.2, 139.4, 138.4, 136.2, 133.1, 132.8 (CH), 132.5, 132.2, 131.6, 131.5, 130.8 (CH), 130.2 (CH), 128.9 (CH), 128.5 (CH), 128.4 (CH), 126.6 (CH), 126.4 (CH), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 124.3, 124.2, 124.1, 118.3, 117.5, 95.1 (C \equiv C), 89.9 (C \equiv C), 83.3 (C \equiv CH), 82.7 (C \equiv C), 17.3 (CH $_2$), 14.8 (CH $_3$), 12.7 (CH $_3$), 12.1 (CH $_3$); ^{11}B { 1H } NMR ($CDCl_3$, 128 MHz): δ = 3.89 (t, 1H, $J_{B,F} = 33.5$ Hz); UV-Vis (CH_2Cl_2): λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 527 (66300), 408 (59000), 386 (57600), 292 (46400), 248 (72200); FT-IR (KBr, cm^{-1}): ν = 3436 (m), 2142 (m), 1603 (m), 1539 (s), 1475 (m), 1320 (m), 1191 (s), 1150 (m), 979 (m), 846 (m), 762 (m); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 609.1 ([M-F] $^+$, 100); Anal.Calcd for $C_{43}H_{35}BF_2N_2$: C, 82.17; H, 5.61; N, 4.46; found: C, 82.37; H, 5.42; N, 4.19.

4,4-difluoro-8-(p-(9-(1-ethynylpyrenyl)-1-ethynylpyrenyl) phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,6-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (24)



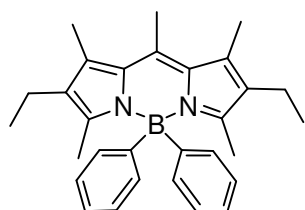
In a Schlenk flask, to a stirred degassed solution of **8** (20 mg, 0.032 mmol) in Benzene/*i*Pr₂NH (3 mL, 3:1), were added progressively [Pd(PPh₃)₄] (1.1 mg, 6% mol), and 1-bromopyrene (13.5 mg, 0.048 mmol). The mixture was stirred at 60°C under argon until complete consumption of the starting material (16 hours). The solution was then evaporated, the crude precipitate was washed two times with water, one time with diethylether, and chromatographed on alumina (CH₂Cl₂/Hexane, gradient from 0:100 to 20:80). Recrystallisation in CH₂Cl₂/Hexane afforded pure pink needles (25 mg, 95 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : δ = 8.96 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.91 (1H, d, ³J = 9.0 Hz), 8.77 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.44 (d, 1H, ³J = 8.0 Hz), 8.41 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.31-8.21 (m, 9H), 8.17-8.04 (m, 3H), 7.87 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.39 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 2.58 (s, 6H), 2.36 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.43 (s, 6H), 1.00 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz) : δ = 154.3, 142.5, 139.4, 138.44, 138.42, 136.2, 133.1, 132.5, 132.3 (CH), 132.21, 132.15, 131.6, 131.5, 131.4, 130.8, 130.4, 130.3 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.54 (CH), 128.50 (CH), 127.5 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 125.4 (CH), 124.6 (CH), 124.52, 124.51, 124.2, 124.1, 118.2, 118.0, 95.2 (C≡C), 95.0 (C≡C), 94.4 (C≡C), 81.2 (C≡C), 17.2 (CH₂), 14.8 (CH₃), 12.7 (CH₃), 12.1 (CH₃); ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz) : δ = 3.89 (t, 1H, J_{B,F} = 33.0 Hz) ; UV-Vis (CH₂Cl₂): λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 532 (52900), 458 (57600), 430 (57000), 367 (24900), 304 (32600), 289 (34800) 247 (43900); FT-IR (KBr, cm⁻¹): ν = 2141 (m), 2029 (m), 1403 (s), 1315 (m), 1188 (m), 1116 (m), 977 (m), 8432 (m), 761 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 829.2 ([M+H]⁺, 80), 809.1 ([M-F]⁺, 100); Anal. Calcd for C₅₉H₄₃BF₂N₂: C, 85.50; H, 5.23; N, 3.38; found: C, 85.41; H, 5.00; N, 3.07.

CHAPTER 4

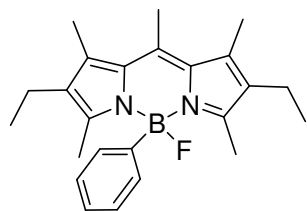
General procedure for the preparation of the disubstituted C-Bodipys and E-Bodipys compounds

In a schlenk flask, *n*-Butyllithium (2.2 equiv.) was added at -78°C , to a stirred degassed solution of the acetylenic (2.2 equiv.) or bromoaryl (2.2 equiv.) in anhydrous THF or diethylether. The mixture was stirred at -78°C for 1 h and at room temperature for half an hour. The resulting anion was then transferred *via* cannula to a degassed solution of the precursor bodipy (1 equiv) in anhydrous THF (or diethylether). The solution was stirred at room temperature until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added, and the solution was extracted with CH_2Cl_2 . After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography and recrystallized in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$.

4,4-diphenyl-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (26)

Prepared according the general procedure with bromobenzene (63 μL , 0.63 mmol) in 10 mL of diethylether, 0.51 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a pale yellow anion) , and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of diethylether. Complete consumption of the starting material was observed after 30 min. The chromatography was performed on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80), and recrystallization gave 0.04 g of **26** (34 %).

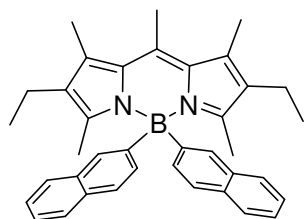
^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ = 7.24-7.11 (m, 10H), 2.67 (s, 3H), 2.37 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.7 (s, 6H), 0.96 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 151.1, 139.9, 133.6, 133.4, 133.3, 132.3, 132.2, 127.1, 125.4, 17.9, 17.4, 15.2, 14.7, 14.6; ^{11}B { ^1H } NMR (CDCl_3 , 128 MHz): 2.70 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 514 (64500), 376 (7800), 229 (28000); IR (KBr): ν = 3435 (m), 2961 (s), 1556 (s), 1451 (s), 1178 (s), 974 (s), 765 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 435.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 357.2 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$, 30); Anal. Calcd for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{BN}_2$: C, 82.94; H, 8.12; N, 6.45. Found: C, 82.70; H, 7.87; N, 6.28.

4-fluoro-4-phenyl-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (27)

bromobenzene (126 μL , 1.3 mmol) was added to a solution of magnesium (0.076 g, 3.1 mmol) in anhydrous diethylether (20 mL) under Argon. The mixture was stirred at room temperature for 1 h.

The resulting anion was then transferred at 0°C via cannula to a degassed solution of **25** (0.2 g, 0.63 mmol) in distilled diethylether (20 mL). The solution was stirred at 0°C for 30 min, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (5 mL), and the solution was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80), followed by a recrystallization in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, yielding the desired compound (0.095 g, 40 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.36-7.33 (m, 2H), 7.19-7.08 (m, 3H), 2.70 (s, 3H), 2.36 (s, 6H), 2.31 (q, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 2.30 (q, 2H, $^3J = 7.7$ Hz), 2.16 (s, 6H), 0.96 (t, 6H, $^3J = 7.7$ Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 151.9, 139.8, 134.95, 134.93, 132.4, 132.0, 131.9, 131.4, 126.9, 125.9, 31.0, 17.4, 17.2, 15.0, 14.6, 13.05, 13.00; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): 5.73 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 519 (175000), 370 (5200), 233 (17000); IR (KBr): ν = 3368 (m), 2961 (s), 1553 (s), 1447 (s), 1320 (s), 1190 (s), 978 (s), 762 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 377.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 357.2 ($[\text{M}-\text{F}]^+$, 50); Anal. Calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{BFN}_2$: C, 76.60; H, 8.04; N, 7.44. Found: C, 76.72; H, 8.25; N, 7.56.

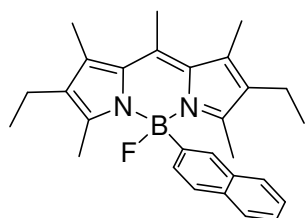
4,4-bis(2-naphthyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (28)

1-bromonaphtalène (104 mg, 0.5 mmol) was added to a solution of magnesium (12 mg, 0.5 mmol) in anhydrous THF (5 mL) under Argon. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. The resulting anion was then transferred at room temperature via cannula to a degassed solution of **25** (80 mg, 0.25 mmol) in distilled

THF (20 mL). The solution was stirred for 2 h, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. A solution of HCl 3N in water was added (10 mL), and the solution was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL). After evaporation, the organic layers were purified by column chromatography on silica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, gradient from 20:80 to 30:70), followed by a recrystallization in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, yielding pure **28** (53 mg, 30 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.81-7.72 (m, 2H), 7.73-7.70 (m, 6H), 7.47 (dd, 2H, 3J = 8.3 Hz, 4J = 1.3 Hz), 7.41-7.38 (m, 4H), 2.72 (s, 3H), 2.42 (s, 6H), 2.36 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 1.73 (s, 6H), 0.99 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 152.8, 140.1, 133.7, 133.3, 132.7, 132.5, 132.4, 132.3, 132.1, 128.1, 127.4, 126.3, 124.8, 124.7, 18.0, 17.4, 15.0, 14.8; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): 2.87 (s); ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz): -173.51 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 516 (74500), 372 (10300), 234 (142000); IR (KBr): ν = 3360 (m), 3051 (m), 2958 (s), 2925 (s), 2854 (s), 1728 (s), 1631 (m), 1594 (m), 1557 (s), 1457 (s), 1262 (s), 1179 (m), 1119 (s), 1072 (m), 976 (m), 811 (m), 738 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 566.98 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{47}\text{BN}_2$: C, 84.79; H, 8.36; N, 4.94. Found: C, 84.85; H, 8.52; N, 5.06.

4-fluoro-4-(2-naphtyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (29)

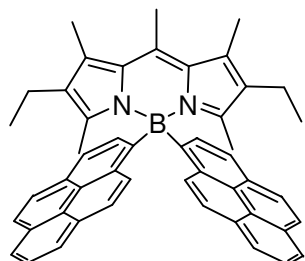


1-bromonaphtalène (52 mg, 0.25 mmol) was added to a solution of magnesium (6 mg, 0.25 mmol) in anhydrous THF (5 mL) under Argon. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. The resulting anion was then transferred at 0°C via cannula to a degassed solution of **25** (80 mg, 0.25 mmol) in anhydrous THF (20 mL). The solution was stirred at 0°C for 2 h, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. A solution of HCl 3N in water was added (10 mL), and the solution was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL). After evaporation, the organic layers were purified by column chromatography on silica (CH_2Cl_2 /cyclohexane, gradient from 20:80 to 30:70), followed by a recrystallization in CH_2Cl_2 /Hexane, yielding pure **29** (30 mg, 30 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.97 (s, 1H), 7.81-7.72 (m, 1H), 7.62 (d, 2H, 3J = 8.3 Hz), 7.39-7.26 (m, 4H), 2.75 (s, 3H), 2.39 (s, 6H), 2.30 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.29 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.17 (s, 6H), 0.94 (t, 6H, 3J = 7.7 Hz); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 152.1, 139.9, 135.1, 133.1, 132.7, 132.5, 131.5, 131.1, 130.44, 130.38, 128.1, 127.6, 126.1, 125.0, 124.8, 17.4, 17.3, 15.0, 14.7, 13.2, 13.1; $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): 5.75 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 516 (57000), 371 (5000), 230 (44500); IR (KBr): ν = 3047 (m), 2962 (s), 2928 (m), 2869 (m), 1554 (s), 1478 (s), 1403 (m), 1360 (m), 1320 (s), 1186 (s), 111 (s), 977 (s), 915 (m), 819 (m), 716 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity):

377.2 ($[M+H]^+$, 100), 357.2 ($[M-F]^+$, 50); Anal. Calcd for $C_{28}H_{32}BFN_2$: C, 78.87; H, 7.56; N, 6.57. Found: C, 78.95; H, 8.72; N, 6.63.

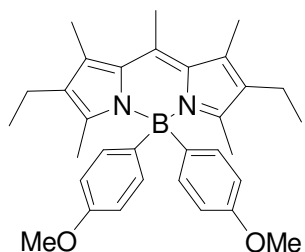
4,4-bis(1-pyrenyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (30)



Prepared according to the general procedure with 1-bromopyrene (0.176 g, 0.63 mmol) in 10 mL of THF, 0.51 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a dark brown anion), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 30 min. The chromatography was performed on alumina (CH_2Cl_2 /cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.043 g of **30** (20 %).

1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ = 8.25 (d, 2H, $^3J = 9.0$ Hz), 8.12 (dd, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 8.08 (dd, 2H, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 8.01 (s, 4H), 7.94 (m, 4H), 7.79 (d, 2H, $^3J = 9.6$ Hz), 7.38 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 2.48 (s, 3H), 2.32 (m, 10H), 1.38 (s, 6H), 0.96 (t, 3H, $^3J = 7.5$ Hz), 0.91 (t, 3H, $^3J = 7.1$ Hz); ^{13}C $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 100 MHz): 140.8, 135.7, 135.2, 133.1, 132.7, 131.8, 131.1, 130.4, 128.5, 127.9, 126.5, 125.6, 125.3, 124.9, 124.7, 124.16, 124.12, 18.6, 17.8, 15.4, 15.1, 14.8; ^{11}B $\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 128 MHz): 4.97 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $M^{-1} cm^{-1}$) = 524 (46300), 351 (80000), 335 (50300), 279 (67000), 269 (43500), 247 (92000); IR (KBr): ν = 2960 (s), 1551 (s), 1432 (s), 1176 (s), 976 (s), 842 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 683.2 ($[M+H]^+$, 100), 481.1 ($[M-pyrene]^+$, 10); Anal. Calcd for $C_{50}H_{43}BN_2$: C, 87.96; H, 6.35; N, 4.10. Found: C, 87.75; H, 6.17; N, 3.84.

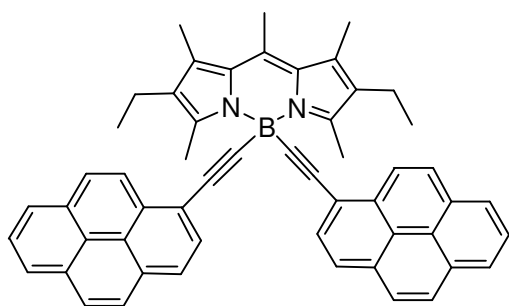
4,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (31)



Prepared according the general procedure with *p*-bromoanisole (79 μ L, 0.63 mmol) in 10 mL of THF, 0.44 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 5 min. The chromatography was performed on alumina (CH_2Cl_2 /cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.05 g of **31** (40 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 6.94 (AB_{sys} , 8H, J_{AB} = 8.6 Hz, $\nu_0\delta$ = 114.1 Hz), 3.77 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 2.36 (s, 6H), 2.33 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 1.72 (s, 6H), 0.98 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 157.8, 151.3, 140.0, 134.8, 133.4, 132.4, 132.3, 112.7, 55.0, 18.1, 17.6, 15.2, 14.8, 14.7; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): 2.56 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 514 (93100), 380 (5400), 276 (28700), 233 (48000); IR (KBr): ν = 2960 (s), 1556 (s), 1176 (s), 974 (s), 819 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 543.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{O}_2$: C, 79.70; H, 7.25; N, 5.16. Found: C, 79.50; H, 7.04; N, 4.84.

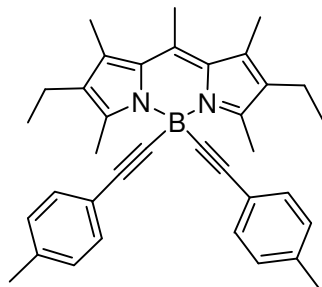
4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene (32)



Prepared according the general procedure with 1-ethynylpyrene (0.142 g, 0.63 mmol) in 10 mL of THF, 0.51 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a dark green anion), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 30 min. The chromatography was performed on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80), and recrystallization gave 0.076 g of **32** (30 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.75 (d, 2H, 3J = 9.0 Hz), 8.16-7.96 (m, 16H), 3.11 (s, 6H), 2.74 (s, 3H), 2.56 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.45 (s, 6H), 1.17 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 152.1, 140.0, 134.7, 132.8, 132.1, 131.4, 131.3, 130.5, 130.4, 129.7, 127.8, 127.43, 127.38, 126.4, 126.0, 125.3, 125.11, 125.08, 124.61, 124.57, 124.4, 94.4, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 14.5; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): -16.8 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 516 (73000), 371 (95000), 350 (69000), 286 (93000), 275 (53000), 248 (86000), 241 (80500); IR (KBr): ν = 2960 (s), 2293 (m), 1599 (s), 1430 (s), 1184 (s), 978 (s); sFAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 731.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100), 505.2 ($[\text{M-pyr}\equiv\text{C}]^+$, 25); Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{43}\text{BN}_2$: C, 88.76; H, 5.93; N, 3.83. Found: C, 88.57; H, 5.77; N, 3.65.

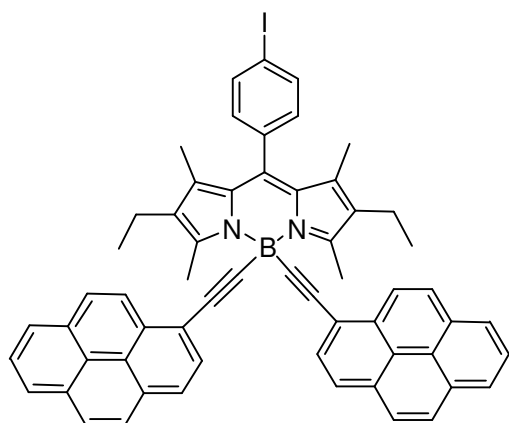
4,4-bis(*p*-tolylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (33)



Prepared according to the general procedure with *p*-ethynyltoluene (80 μ L, 0.63 mmol) in 10 mL of THF, 0.44 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a pale yellow anion), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 5 min. The chromatography was performed on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80), and recrystallization gave 0.11 g of **33** (69 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) : δ = 7.16 (ABsys, 8H, J_{AB} = 8.0 Hz, $\nu_0\delta$ = 112.1 Hz), 2.84 (s, 6H), 2.63 (s, 3H), 2.45 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.37 (s, 6H), 2.30 (s, 6H), 1.1 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 151.9, 139.6, 136.6, 134.2, 132.4, 131.8, 131.4, 130.1, 128.6, 122.6, 21.3, 17.5, 17.2, 15.1, 14.7, 13.9, ^{11}B { ^1H } NMR (CDCl_3 , 128 MHz) ; -9.69 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 515 (68000), 371 (6600), 264 (45600), 252 (47100); IR (KBr): ν = 2963 (s), 2173 (m), 1555 (s), 1186 (s), 977 (s), 816 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 511.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{BN}_2$: C, 84.70; H, 7.70; N, 5.49. Found: C, 84.64; H, 7.62; N, 5.32.

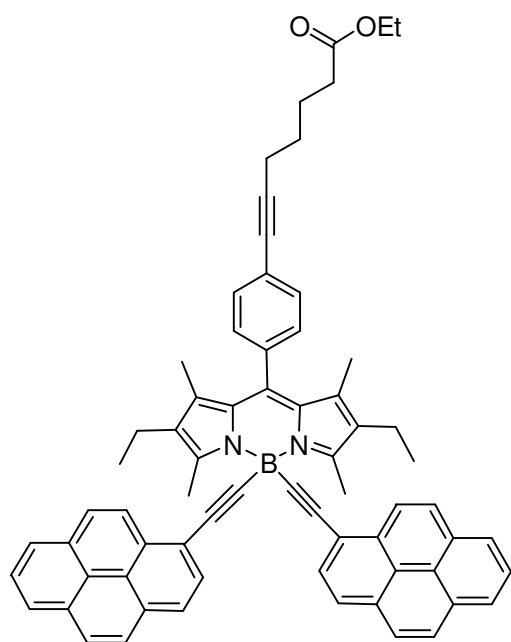
4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (34)



Prepared according to the general procedure with 1-ethynylpyrene (0.089 g, 0.39mmol) in 10 mL of THF, 0.26 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a dark green anion), and 4,4-difluoro-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (0.1 g, 0.19 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 15 min. The chromatography was performed on alumina ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, gradient from 10:90 to 30:70), and recrystallization gave 0.132 g of **34** (78 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.78 (d, 2H, 3J = 9.0 Hz), 8.17-7.97 (m, 16H), 7.88 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 7.22 (d, 2H, 3J = 8.5 Hz), 3.16 (s, 6H), 2.47 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 1.44 (s, 6H), 1.11 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 154.3, 138.8, 138.2, 136.3, 136.1, 133.4, 132.1, 131.3, 131.2, 130.7, 130.4, 129.6, 129.1, 127.8, 127.5, 127.3, 126.2, 126.0, 125.1, 124.6, 124.5, 124.4, 120.4, 94.5, 17.7, 15.1, 14.8, 12.5; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz); -8.94 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 523 (70300), 370 (95000), 350 (72100), 285 (94000), 274 (56000), 247 (89700); IR (KBr): ν = 3042 (m), 2961 (m), 2927 (s), 2169 (m), 1599 (m), 1543 (s), 1474 (s), 1434 (s), 1320 (s), 1180 (s), 978 (s), 845 (s), 747 (m); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 919.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{59}\text{H}_{44}\text{BIN}_2$: C, 77.13; H, 4.83; N, 3.05. Found: C, 76.81; H, 4.51; N, 2.75.

Compound 35



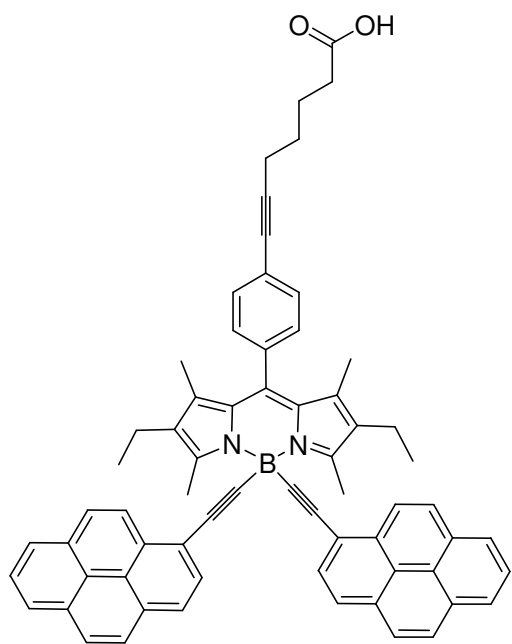
To a degassed solution of **34** (0.1 g, 0.11 mmol) in THF/*i*Pr $_2$ NH (10: 1.5 mL) was added ethyl hept-6-ynoate (0.25 g, 0.16 mmol). The solution was further degassed during 30 min, PdCl $_2$ (PPh $_3$) $_2$ (4 mg, 6% mol) and CuI (2 mg, 10% mol) were then added. The mixture was stirred at room temperature for 16 h, until the complete consumption of the starting material was observed. The solution was washed with water (50 mL), and extracted with CH $_2$ Cl $_2$ (30 mL). The organic layers were dried over MgSO $_4$, and purified by chromatography on a column packed with alumina (cyclohexane/CH $_2$ Cl $_2$, 80: 30).

Recrystallization in CH $_2$ Cl $_2$ /Hexane gave **35** (0.09 g, 91 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.38 (d, 2H, 3J = 9.2 Hz); 8.17-7.96 (m, 16H), 7.50 (ABsys, 4H, J_{AB} = 8.1 Hz, $\nu_0\delta$ = 54.2 Hz), 4.16 (q, 2H, 3J = 7.2 Hz), 3.15 (s, 6H), 2.53-2.38 (m, 8H), 1.89-1.65 (m, 4H), 1.43 (s, 6H), 1.28 (t, 3H, 3J = 7.2 Hz), 1.11 (t, 6H, 3J = 7.3 Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 173.6, 154.2, 139.9, 136.6, 136.0, 133.3, 132.30, 132.27, 131.5, 130.5, 129.8, 129.4, 128.9, 127.9, 127.6, 127.5, 126.4, 126.1, 125.2, 124.73, 124.67, 124.5, 124.4, 120.7, 91.0, 80.8, 60.5, 34.0, 29.9, 28.3, 24.4, 19.4, 17.6, 15.0, 14.7, 14.4, 12.3; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): -8.97 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 523 (49800), 370

(61600), 350 (55000), 285 (54700), 274 (45500), 250 (55800); IR (KBr): $\nu = 2924$ (m), 2165 (m), 1731 (s), 1543 (s), 1433 (s), 1180 (s), 978 (s), 847 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 945.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₈H₅₇BN₂O₂: C, 86.43; H, 6.08; N, 2.96. Found: C, 86.19; H, 5.92; N, 2.60.

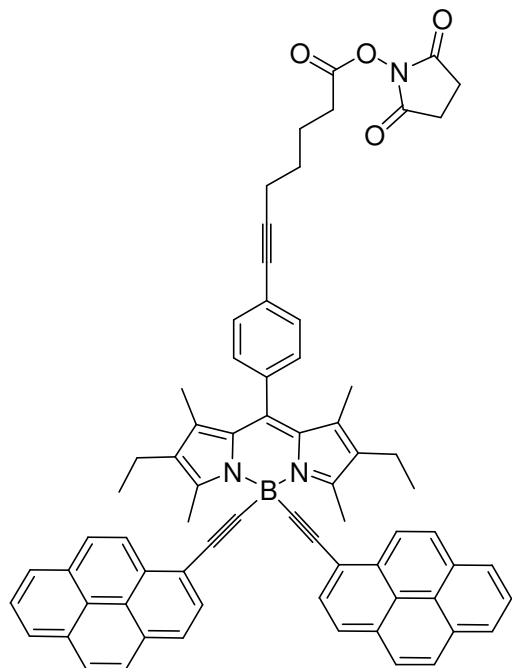
Compound 36



A solution of ester **35** (0.09 g, 0.1 mmol) in ethanol/THF (10:10 mL) was heated for 12 h at 60 °C, in the presence of an excess of NaOH (1M solution in H₂O, 9.7 mL, 1 mmol). After cooling, a diluted aqueous solution of HCl was added, until solution reached pH-5. The precipitate was filtered, dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL), washed with two portions of water (100 mL), and dried over MgSO₄. Recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane gave pure **36** (0.079 g, 87 % yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) : 8.77 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 8.17-7.96 (m, 16H), 7.39 (ABsys, 4H, J_{AB} = 8.3 Hz, $\nu_0\delta = 54.3$ Hz), 3.14 (s, 6H), 2.53-2.41 (m, 8H), 1.96-1.83 (m, 2H), 1.77-1.63 (m, 2H), 1.42 (s, 6H), 1.07 (t, 6H, ³J = 7.6 Hz) ; ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz):154.2, 139.9, 136.7, 136.0, 134.8, 133.3, 132.3, 132.2, 131.5, 131.3, 130.5, 129.8, 129.3, 128.8, 127.9, 127.6, 127.5, 126.4, 124.7, 124.6, 124.5, 124.4, 120.6, 33.3, 28.1, 19.4, 17.6, 15.0, 14.7, 12.3 ; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz) ; -8.92 (s) . UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ϵ , M⁻¹ cm⁻¹) = 523 (58100), 370 (75000), 350 (66400), 285 (67200), 274 (56300), 251 (67600); IR (KBr): $\nu = 2962$ (s), 2164 (m), 1633 (s), 1544 (s), 1180 (s), 977 (s), 846 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 917.2 ([M-OH]⁺, 25); Anal. Calcd for C₆₇H₅₇BN₂O₂.HCl: C, 83.01; H, 6.03; N, 2.89. Found: C, 83.08; H, 5.95; N, 2.88.

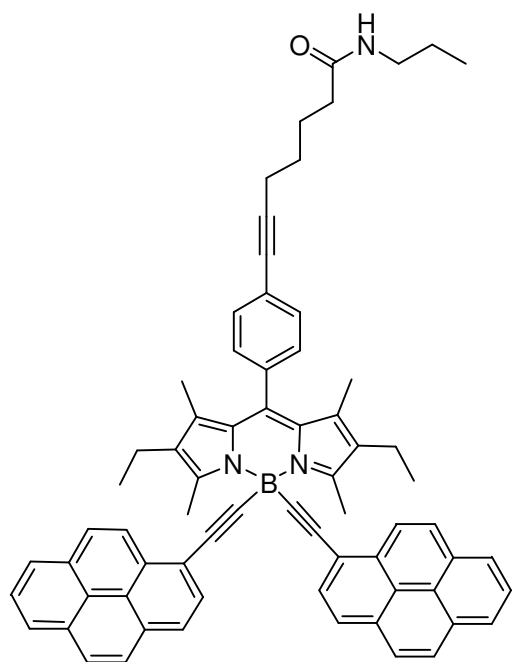
Compound 37



To a solution of **36** (30 mg, 0.03 mmol) in 10 mL of CH_2Cl_2 were added dimethylaminopyridine (8.4 mg, 0.06 mmol), EDCI (12 mg, 0.06 mmol), and N-hydroxysuccinimide (7.2 mg, 0.06 mmol). The mixture was stirred at room temperature, for 1 h, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. The solution was then washed with water (10 mL), dried over MgSO_4 , and purified by chromatography on a column packed with silica (CH_2Cl_2). Recrystallization in CH_2Cl_2 /Hexane gave pure **37** (18 mg, 54% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 8.78 (d, 2H, $^3J = 9.1$ Hz), 8.17-7.96 (m, 16H), 7.40 (ABsys, 4H, $J_{AB} = 8.3$ Hz, $\nu_0\delta = 51.1$ Hz), 3.14 (s, 6H), 2.9 (s, 4H), 2.73 (t, 2H, $^3J = 7.1$ Hz), 2.53 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 2.04-1.94 (m, 2H), 1.82-1.73 (m, 2H), 1.43 (s, 6H), 1.10 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 169.2, 168.2, 154.2, 136.7, 136.0, 133.3, 132.35, 132.34, 132.28, 131.8, 131.5, 130.5, 129.8, 129.4, 128.9, 127.9, 127.6, 127.5, 126.4, 126.1, 125.2, 124.8, 124.7, 124.5, 124.3, 120.7, 90.5, 30.7, 27.8; 25.8, 24.0, 19.2, 17.6, 15.0, 14.7, 12.3; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz): -8.98 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 523 (55000), 370 (70000), 350 (56000), 285 (81000), 274 (57000), 248 (88000); IR (KBr): ν = 3435 (m), 2960 (s), 2927 (s), 2230 (m), 2169 (m), 1741 (s), 1543 (s), 1431 (s), 1180 (s), 978 (s), 848 (s); Anal. Calcd for $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{BN}_3\text{O}_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 77.60; H, 5.32; N, 3.82. Found: C, 77.54; H, 5.28; N, 3.72.

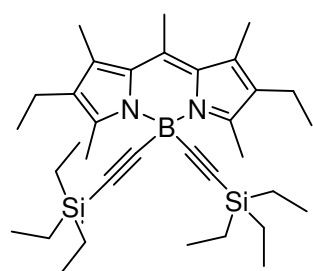
Compound 38



37 (10 mg, 0.01 mmol) was stirred for 1 h in 10 mL of *n*-propylamine, at room temperature. The solvent was then evaporated, and the solid was extracted with two portions of CH₂Cl₂ (20 mL), then washed with two portions of water (20 mL). The crude product was purified by column chromatography on silica gel (CH₂Cl₂/MeOH, gradient from 100:0 to 95:5), yielding pure **38** (7 mg, 74 %).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): 8.78 (d, 2H, ³*J* = 9.0 Hz), 8.17-7.96 (m, 16H), 7.45 (ABsys, 4H, *J*_{AB} = 8.3 Hz, *v*₀δ = 54.2 Hz), 3.27 (m, 2H), 3.14 (s, 6H), 2.52-2.42 (m, 6H), 2.25 (t, 2H, ³*J* = 7.2 Hz), 1.98-1.85 (m, 2H), 1.74-1.66 (m, 2H), 1.53 (q, 2H, ³*J* = 7.2 Hz), 1.42 (s, 6H), 1.10 (t, 6H, ³*J* = 7.4 Hz), 0.93 (t, 3H, ³*J* = 7.4 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): 172.7, 154.2, 139.9, 136.6, 136.0, 133.3, 132.29, 132.27, 131.5, 131.3, 130.5, 129.8, 129.3, 128.8, 127.9, 127.6, 127.5, 126.4, 126.1, 125.3, 124.7, 124.6, 124.5, 124.4, 120.6, 91.1, 41.4, 36.5, 28.4, 25.2, 23.2, 19.4, 17.6, 15.0, 14.7, 12.3, 11.5; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -8.98 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 523 (60700), 370 (88000), 350 (70000), 285 (91000), 274 (57000), 248 (103000); ν = 2962 (s), 2317 (m), 2172 (s), 1711 (m), 1648 (s), 1543 (s), 1180 (s), 847 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 958.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₉H₆₀BN₃O·CH₂Cl₂: C, 80.61; H, 5.99; N, 4.03. Found: C, 80.44; H, 5.87; N, 3.85.

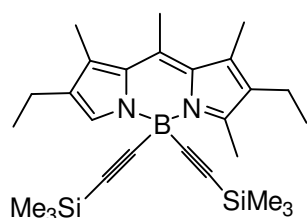
4,4-bis(triethylsilylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (39)



Prepared according to the general procedure with triethylsilylacetylene (112 μL, 0.62 mmol) in 10 mL of THF, 0.23 mL of *n*-Butyllithium (1.7 M in *n*-hexane), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 5 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 10:90), and recrystallization gave 0.104 g of **39** (60 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 300 MHz): δ = 2.72 (s, 6H); 2.57 (s, 3H), 2.42 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.32 (s, 6H), 1.03 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz), 0.95 (t, 18H, 3J = 7.9 Hz), 0.52 (q, 12H, 3J = 7.9 Hz); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): 152.0, 139.5, 134.0, 132.4, 130.1, 17.5, 17.3, 15.1, 14.7, 14.0, 7.7, 5.0; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz); -11.12 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 515 (32500), 369 (2300), 276 (32300); IR (KBr): ν = 3437 (s), 2957 (s), 2124 (s), 1554 (s), 1186 (s), 976 (s), 739 (s); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 573.3 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{57}\text{BN}_2\text{Si}_2$: C, 73.08; H, 9.92; N, 5.01. Found: C, 72.85; H, 9.64; N, 4.92.

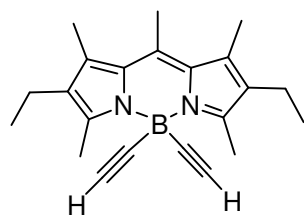
4,4-bis(trimethylsilylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (40)



Prepared according to the general procedure with trimethylsilylacetylene (0.174 mL, 1.26 mmol) in 10 mL of THF, 0.94 mL of *n*-Butyllithium (1.34 M in *n*-hexane), and **25** (0.2 g, 0.63 mmol) in 40 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 15 min. The chromatography was performed on silica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 30:70), and recrystallization gave 0.21 g of **40** (70 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 300 MHz): δ = 2.67 (s, 6H), 2.58 (s, 3H), 2.43 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.34 (s, 6H), 1.05 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz), 0.09 (s, 6H); ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 152.0, 139.5, 134.1, 132.4, 130.1, 17.6, 17.3, 15.2, 14.8, 13.9, 0.5; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 128 MHz); -11.10 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 516 (42700), 366 (3500), 278 (24000); IR (KBr): ν = 2962 (s), 2927 (m), 2123 (m), 1642 (s), 1556 (s), 1481 (s), 1403 (m), 1245 (m), 1189 (s), 1123 (m), 972 (s), 939 (m), 861 (s), 837 (s), 758 (m), 717 (m); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 475.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{43}\text{BN}_2\text{Si}_2$: C, 70.85; H, 9.13; N, 5.90. Found: C, 70.64; H, 8.89; N, 5.65.

4,4-bis(1-ethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (40)

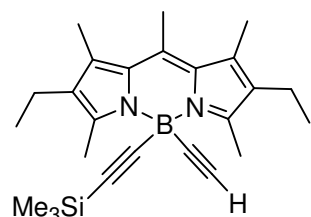


NaOH (0.345 g, 8.6 mmol) in 5 mL of MeOH was added to a solution of **40** (0.21 g, 0.43 mmol) in 5 mL of CH_2Cl_2 . The solution was stirred at room temperature for 3 days, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water

was added (10 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (50 mL). After evaporation, the organic layer was purified and separated from the monodeprotected product by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.092 g, 48%).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 2.72 (s, 6H), 2.61 (s, 3H), 2.43 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.34 (s, 6H), 2.17 (s, 2H), 1.06 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 151.9, 139.8, 134.8, 132.7, 130.2, 17.5, 17.4, 15.1, 14.8, 14.0; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -11.05 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 514 (80000), 367 (5100), 280 (10100), 245 (15600); IR (KBr): ν = 3292 (m), 3277 (m), 2964 (m), 2869 (m), 2057 (m), 2559 (s), 1443 (s), 1195 (s), 1122 (m), 982 (s), 947 (s), 876 (m), 654 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 331.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₂₂H₂₇BN₂: C, 80.00; H, 8.24; N, 8.48. Found: C, 79.81; H, 8.02; N, 8.48.

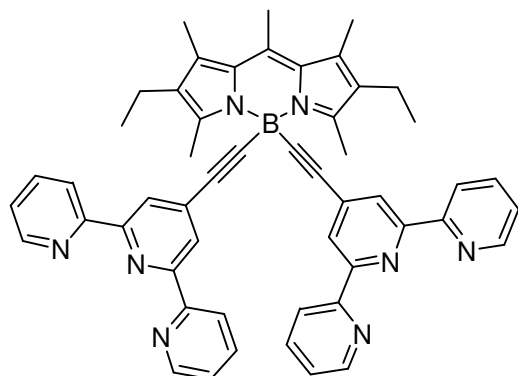
4-(trimethylsilylethynyl)4-(1-ethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (41)



NaOH (0.136 g, 3.4 mmol) in 10 mL of MeOH was added to a solution of **40** (0.324 g, 0.68 mmol) in 20 mL of CH₂Cl₂. The solution was stirred at room temperature for 2 days, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (20 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (100 mL). After evaporation, the organic layer was purified and separated from the dideprotected product by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.16 g, 58 %).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 2.70 (s, 6H), 2.60 (s, 3H), 2.44 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.35 (s, 6H), 2.10 (s, 1H), 1.06 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 0.10 (s, 9H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 151.9, 139.6, 134.5, 132.6, 131.0, 130.1, 128.9, 17.5, 17.3, 15.2, 14.8, 14.0, 0.3; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -11.08 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 514 (65200), 367 (4000), 242 (12400); IR (KBr): ν = 2961 (m), 2928 (m), 2126 (m), 2061 (w), 1556 (s), 1478 (s), 1404 (m), 1189 (s), 1122 (m), 979 (m), 859 (m), 758 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 403.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₂₅H₃₅BN₂Si: C, 74.61; H, 8.77; N, 6.96. Found: C, 74.44; H, 8.53; N, 6.74.

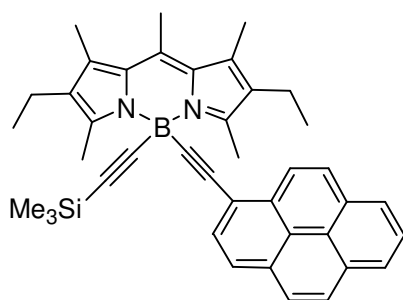
4,4-bis(4'-(2,2':6',2'')-terpyridine)ethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (43)



Prepared according to the general procedure with 4'-ethynyl-2,2':6',2'')-terpyridine (0.162 g, 0.63 mmol) in 10 mL of THF, 0.44 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 10 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.032 g of **43** (13 % yield).

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 8.68 (m, 4H), 8.57 (d, 4H, ³J = 7.9 Hz), 8.42 (s, 4H), 7.83 (dt, 4H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 7.32 (dd, 2H, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.1 Hz), 7.29 (dd, 2H, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 2.84 (s, 6H), 2.69 (s, 3H), 2.49 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.41 (s, 6H), 1.11 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): 156.3, 155.3, 152.2, 149.2, 136.9, 135.6, 134.9, 132.8, 130.3, 123.8, 123.4, 121.3, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 14.4; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz); -9.88 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 517 (129500), 376 (13000), 278 (129500), 251 (134500); IR (KBr): ν = 2867 (s), 2061 (m), 1581 (s), 1185 (s), 978 (m), 791 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 793.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₅₂H₄₅BN₈.CH₂Cl₂: C, 73.53; H, 5.40; N, 12.72. Found: C, 73.54; H, 5.34; N, 12.79.

4-(trimethylsilylethynyl)-4-(1-pyrenylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (44)

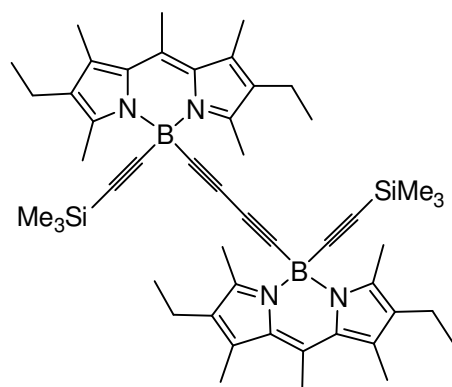


1-ethynylpyrene (0.071 g, 0.31 mmol) and trimethylsilylacetylene (87 μL, 0.32 mmol) were dissolved in two different Schlenk tubes in anhydrous THF (5 mL) under Argon. *n*-Butyllithium (1.34 M in *n*-hexane, 0.23 mL) was added at -78°C in each Schlenk tube and the two solutions were stirred at -78°C for 1 h and at room temperature for half an hour. The two anions were then transferred in the same time *via* cannula to a degassed solution of **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in anhydrous THF (20 mL). The solution was stirred at room temperature for 10 min, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (5 mL), and the solution was

extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.047 g, 25 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.62 (d, 1H, ³J = 9.1 Hz), 8.17-8.13 (m, 2H), 8.09-7.95 (m, 6H), 2.90 (s, 6H), 2.65 (s, 3H), 2.49 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.38 (s, 6H), 1.12 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 0.18 (s, 9H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): 152.1, 139.8, 134.5, 132.7, 132.3, 131.5, 131.3, 130.4, 130.3, 129.6, 127.7, 127.5, 126.4, 126.1, 125.1, 124.6, 124.4, 120.8, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 14.3, 0.6; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -10.2 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 515 (44200), 368 (30300), 349 (22600), 333 (11200), 285 (31400), 274 (18200), 248 (29000), 242 (28200); IR (KBr): ν = 2958 (m), 2124 (m), 1155 (s), 1433 (s), 1323 (m), 1186 (s), 1122 (m), 978 (s), 876 (m), 845 (s), 756 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 603.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₁H₄₃BN₂Si: C, 81.71; H, 6.82; N, 4.65. Found: C, 81.61; H, 6.82; N, 4.26.

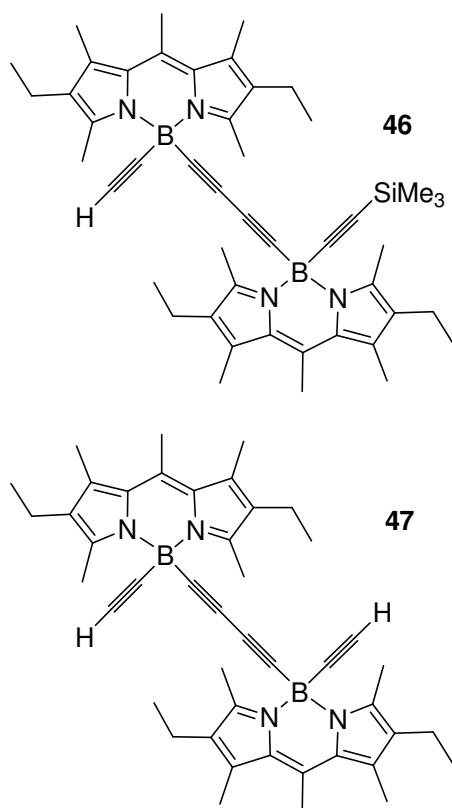
Compound 45



41 (0.24 g, 0.6 mmol) was dissolved in THF/*i*Pr₂NH (10:10 mL). PdCl₂(PPh₃)₂ (0.025g, 6% mol) and CuI (0.01g, 10% mol) were added and the mixture was stirred at room temperature during 5 min, until complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (5 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography

on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.94 g, 80 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.63 (s, 12H), 2.5 (s, 6H), 2.40 (q, 8H, ³J = 7.53 Hz), 1.04 (t, 12 H, ³J = 7.53 Hz), 0.06 (s, 18H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): 152.1, 139.4, 134.3, 132.4, 130.0, 17.5, 17.2, 15.1, 14.7, 14.1, 0.5; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -10.9 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 516 (70000), 372 (6000), 274 (20000), 243 (21600); IR (KBr): ν = 2961 (s), 2922 (s), 2122 (m), 1555 (s), 1479 (s), 1449 (s), 1324 (m), 1261 (m), 1186 (s), 1089 (m), 979 (m), 804 (m), 716 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 803.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₅₀H₆₈B₂N₄Si₂: C, 74.80; H, 8.54; N, 6.98. Found: C, 74.44; H, 8.36; N, 6.72.

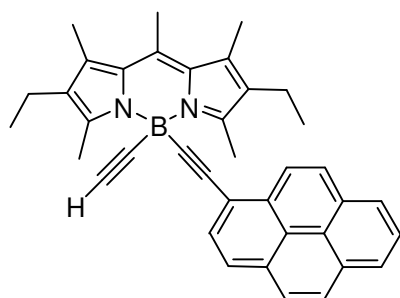
Compounds **46** and **47**

NaOH (42 mg, 1 mmol) in 5 mL of MeOH was added to a solution of **45** (0.084 g, 0.1 mmol) in 5 mL of CH₂Cl₂. The solution was stirred at room temperature for 6 days, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (10 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (50 mL). After evaporation, monodeprotected product **46** and dideprotected product **47** were separated and purified by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane (20:80), and recrystallized in CH₂Cl₂/Hexane, yielding pure **46** (0.031 g, 43 %) and pure **47** (0.024 g, 37 %).

Compound 46. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.67 (s, 6H), 2.62 (s, 6H), 2.57 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 2.40 (q, 8H, ³J = 7.5 Hz), 2.30 (s, 12H), 2.11 (s, 1H), 1.04 (t, 12 H, ³J = 7.5 Hz), 0.07 (s, 9H); ¹³C{¹H}NMR (CDCl₃, 75

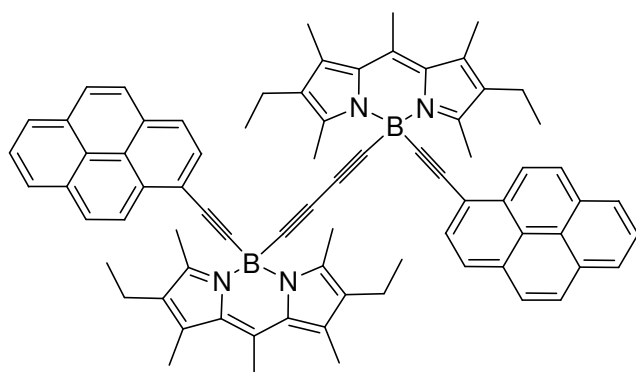
MHz):152.1, 152.0, 139.5, 139.4, 134.6, 134.3, 132.6, 132.4, 130.0, 31.1, 17.5, 17.3, 15.14, 15.11, 14.7, 14.1, 14.0, 0.5; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -10.9 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 514 (142800), 371 (11800), 310 (9700), 236 (34300); IR (KBr): ν = 2961 (m), 2928 (m), 2870 (m), 2095 (w), 1555 (s), 1478 (s), 1450 (m), 1263 (m), 1184 (s), 1122 (m), 977 (s), 862 (m), 715 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 730.48 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₇H₆₀B₂N₄Si: C, 77.25; H, 8.28; N, 7.67. Found: C, 77.11; H, 8.02; N, 7.45.

Compound 47. ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 2.66 (s, 12 H), 2.57 (s, 6H), 2.40 (q, 8H, ³J = 7.5 Hz), 2.31 (s, 12H), 2.11 (s, 2H), 1.04 (t, 12 H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz):152.0, 139.5, 134.6, 132.6, 130.0, 17.5, 17.3, 15.1, 14.7, 14.1; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -10.88 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 515 (130000), 371 (10500), 309 (8300), 234 (31400); IR (KBr): ν = 2961 (m), 2928 (m), 2870 (m), 2056 (w), 1555 (s), 1477 (s), 1450 (m), 1360 (m), 1324 (m), 1184 (s), 1122 (m), 977 (s), 877 (m), 715 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 659.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₄₄H₅₂B₂N₄: C, 80.25; H, 7.96; N, 8.51. Found: C, 80.07; H, 7.74; N, 8.32.

4-(ethynyl)-4-(1-pyrenylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (48)

NaOH (0.028 g, 0.7 mmol) in 5 mL of MeOH was added to a solution of **44** (0.085 g, 0.14 mmol) in 10 mL of CH₂Cl₂. The solution was stirred at room temperature for 4 days, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (10 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (50 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.049 g, 67 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.55 (d, 1H, ³J = 9.2 Hz), 8.17-8.13 (m, 2H), 8.07-7.95 (m, 6H), 2.93 (s, 6H), 2.68 (s, 3H), 2.50 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.40 (s, 6H), 2.67 (s, 1H), 1.12 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): 152.0, 139.9, 134.8, 132.9, 132.1, 131.5, 131.3, 130.4, 130.3, 129.8, 127.8, 127.53, 127.46, 126.4, 126.1, 125.2, 124.6, 124.4, 120.5, 17.6, 17.5, 15.2, 14.8, 14.3; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -10.1 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 516 (60700), 367 (42000), 349 (31500), 285 (46000), 274 (27600), 248 (42000), 241 (39500); IR (KBr): ν = 2925 (m), 1599 (m), 1556 (s), 1429 (s), 1185 (s), 1122 (m), 978 (m), 876 (m), 717 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 531.2 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₃₈H₃₅BN₂: C, 86.03; H, 6.65; N, 5.28. Found: C, 85.78; H, 6.42; N, 4.92.

Compound 49

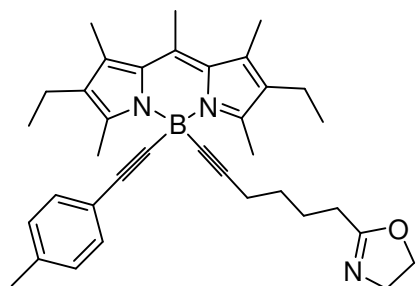
48 (6 mg, 0.013 mmol) was dissolved in THF/*i*Pr₂NH (3: 3 mL). PdCl₂(PPh₃)₂ (0.5 mg, 6% mol) and CuI (0.25 mg, 10% mol) were added and the mixture was stirred at room temperature during 30 min, until complete consumption of the starting material was observed by TLC.

Water was added (5 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on silica

(CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (6 mg, 87 %).

¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 8.59 (d, 2H, ³J = 6.2 Hz), 8.24-7.96 (m, 16H), 3.00 (s, 12H), 2.93 (s, 6H), 2.54 (q, 8H, ³J = 7.5 Hz), 2.50 (s, 12H), 1.17 (t, 12H, ³J = 7.5 Hz); ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -9.79 (s); HRMS FAB⁺ m/z: calculated: 1059.0382; found: 1059.0379.

4-(*p*-toluylethynyl)-4-(6-oxazolin-hexynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (50)

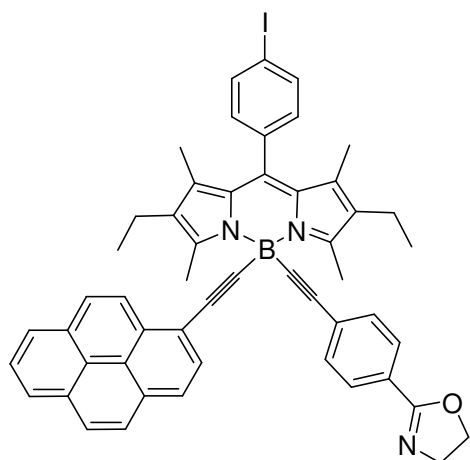


(hex-5-yn)-2-oxazoline (0.047 g, 0.31 mmol) and *p*-ethynyltoluene (40 μL, 0.31 mmol) were dissolved in two different Schlenk tubes in anhydrous THF (5 mL) under Argon. Isopropylmagnesiumbromide (2.05 M in n-hexane, 0.15 mL) was added at room temperature in each schlenk and the two solutions were stirred for 2 h at room

temperature. The two anions were then transferred in the same time *via* cannula to a solution of **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in anhydrous THF (20 mL). The solution was stirred at room temperature for 16 h, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (5 mL), and the solution was extracted with CH₂Cl₂ (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on silica (CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), followed by a recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane, yielding the desired compound (0.022 g, 13 %).

¹H NMR (C₆D₆, 300 MHz): δ = 7.20 (AB₂sys, 4H, *J*_{AB} = 9.1 Hz, *v*₀δ = 201.1 Hz), 3.59 (t, 2H, ³J = 8.8 Hz), 3.43 (t, 2H, ³J = 8.8 Hz), 3.11 (s, 6H), 2.26 (q, 4H ³J = 7.5 Hz), 2.17-2.11 (m, 4H), 2.01 (s, 3H), 1.99 (s, 6H), 1.95 (s, 3H), 1.80-1.70 (m, 2H), 1.50-1.42 (m, 2H), 0.94 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (C₆D₆, 75 MHz): 167.3, 151.9, 140.0, 136.6, 133.9, 132.4, 131.9, 130.8, 129.1, 66.7, 54.9, 30.5, 29.2, 27.8, 25.7, 21.2, 20.0, 17.7, 16.9, 15.2, 14.5; ¹¹B {¹H} NMR (C₆D₆, 128 MHz): -9.40 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 515 (54700), 370 (4350), 262 (24000), 251 (24500); IR (KBr): ν = 2960 (s), 2925 (s), 2869 (m), 2125 (m), 1735 (m), 1666 (m), 1556 (s), 1479 (s), 1479 (s), 1324 (m), 1186 (s), 1122 (m), 978 (s), 876 (m), 816 (m), 715 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 544.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₃₆H₄₄BN₃O: C, 79.25; H, 8.13; N, 7.70. Found: C, 79.28; H, 7.52; N, 7.60.

4-(pyrenylethynyl)-4-(4-oxazolin-phenylethynyl)-8-(4-iodophenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (51)

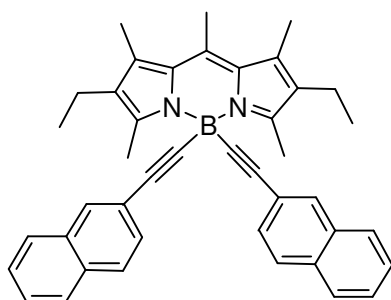


(4-ethynylphenyl)-2-oxazoline (0.035 g, 0.20 mmol) and 1-ethynylpyrene (0.045 g, 0.2 mmol) were dissolved in two different Schlenk tubes in anhydrous THF (5 mL) under Argon. Ethylmagnesium bromide (1.0 M in THF, 0.2 mL) was added at -78°C in each schlenk and the two solutions were stirred at room temperature for 3 h. The two anions were then transferred in the same time *via* cannula to a solution of **25** (0.1 g, 0.2 mmol) in anhydrous THF (20 mL). The

solution was refluxed overnight, until the complete consumption of the starting material was observed by TLC. Water was added (5 mL), and the solution was extracted with CH_2Cl_2 (20 mL). After evaporation, the organic layer was purified by column chromatography on silica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80), followed by a recrystallization in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexane}$, yielding the desired compound (0.035 g, 26 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.62 (d, 1H, $^3J = 9.1$ Hz), 8.18-7.83 (m, 12H), 7.51 (d, 2H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.19-7.13 (m, 2H), 4.47 (t, 2H, $^3J = 9.1$ Hz), 4.08 (t, 2H, $^3J = 9.1$ Hz), 2.99 (s, 6H), 2.42 (q, 4H, $^3J = 7.5$ Hz), 1.39 (s, 6H), 1.08 (t, 6H, $^3J = 7.5$ Hz); ^{13}C NMR $\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6 , 75 MHz): 167.6, 154.6, 138.3, 136.6, 136.3, 132.0, 130.8, 130.7, 130.1, 129.7, 129.1, 128.7, 126.6, 126.3, 125.6, 125.5, 125.2, 124.9, 67.2, 55.3, 17.6, 14.7, 14.9, 12.1; ^{11}B $\{^1\text{H}\}$ NMR (C_6D_6 , 128 MHz): -8.56 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 525 (58200), 380 (50700), 350 (38100), 286 (90500), 276 (78100), 249 (64300); IR (KBr): ν = 2962 (s), 2927 (m), 2123 (m), 1642 (s), 1556 (s), 1481 (s), 1403 (m), 1245 (m), 1189 (s), 1123 (m), 972 (s), 939 (m), 861 (s), 837 (s), 758 (m), 717 (m); FAB^+ m/z (nature of peak, relative intensity): 864.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{BIN}_3\text{O}$: C, 72.32; H, 5.02; N, 4.87. Found: C, 71.91; H, 4.82; N, 4.60.

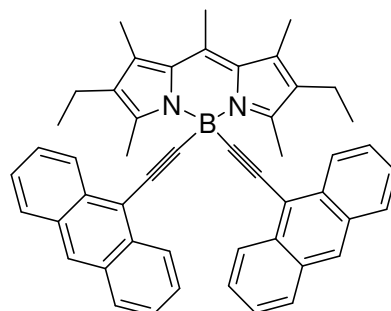
4,4-bis(2-naphthylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (52)



Prepared according the general procedure with 2-ethynynaphtalene (0.096 g, 0.62 mmol) in 10 mL of THF, 0.44 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane), and **25** (0.1 g, 0.31 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 5 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 10:90), and recrystallization gave 0.132 g of **52** (72 % yield).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 7.89 (s, 2H), 7.77-7.68 (m, 6H), 7.51-7.42 (m, 6H), 2.93 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 2.50 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.39 (s, 6H), 1.12 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): 152.1, 139.8, 134.6, 133.2, 132.7, 132.4, 130.9, 130.3, 129.2, 127.7, 127.6, 127.5, 126.2, 125.9, 123.1, 17.6, 17.4, 15.2, 14.8, 14.2; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz); -9.63 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹): 517 (77700), 303 (29900), 292 (34500), 284 (27300), 255 (110000), 246 (97500); IR (KBr): ν = 3413 (s), 2961 (s), 2172 (s), 1554 (s), 1184 (s), 1184 (s), 978 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 583.1 ([M+H]⁺, 100), 431.2 ([M-naphta≡]⁺, 15); Anal. Calcd for C₄₂H₃₉BN₂: C, 86.59; H, 6.75; N, 4.81. Found: C, 86.32; H, 6.52; N, 4.62.

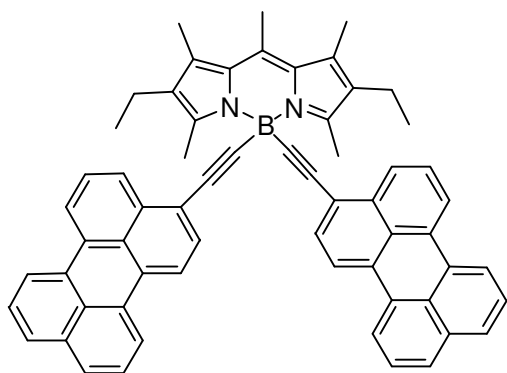
4,4-bis(9-anthracenylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (53)



In a Schlenk flask, to a stirred degassed 50/50 benzene/*i*Pr₂NH solution of **25** (57 mg, 0.18 mmol) and 9-bromoanthracene (92 mg, 0.36 mmol), were added [Pd(PPh₃)₄] (12.5 mg, 6% mol). The mixture was heated at 60°C under argon for 16 h, until the complete consumption of the starting material was observed. The solution was evaporated to dryness and the product was purified by chromatography on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 10:90). Recrystallization in CH₂Cl₂/Hexane yielding the desired compound (31 mg, 25% yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.60-8.56 (m, 4H), 8.24 (s, 2H), 7.90-7.85 (m, 6H), 7.38-7.32 (m, 6H), 2.70 (s, 3H), 2.42 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.43 (s, 6H), 1.04 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 132.9, 131.4, 128.5, 127.7, 126.1, 126.0, 125.7, 125.5, 123.0, 120.63, 120.57, 120.4, 119.9, 17.6, 17.5, 15.3, 14.93, 14.92; ^{11}B { ^1H } NMR (CDCl_3 , 128 MHz): -9.4 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 517 (81300), 411 (40000), 390 (38000), 262 (173000); IR (KBr): ν = 2960 (m), 2926 (m), 2146 (m), 1594(m), 1554 (s), 1439 (s), 1185 (s), 1122 (m), 977 (m), 878 (m), 736 (m); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 683.2 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{BN}_2$: C, 87.96; H, 6.35; N, 4.10. Found: C, 87.63; H, 5.97; N, 3.81.

4,4-bis(1-perylenylethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (54)

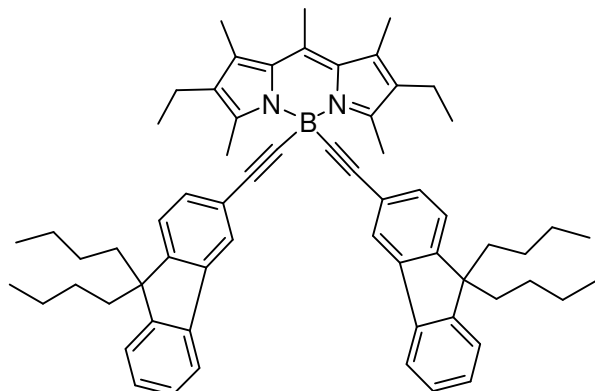


Prepared according to the general procedure with 1-ethynylperylene (0.045 g, 0.16 mmol) in 5 mL of THF, 93 μL of *n*-Butyllithium (1.74 M in *n*-hexane), and **25** (0.026 g, 0.082 mmol) in 10 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 30 min. The chromatography was performed on silica ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{cyclohexane}$, 20:80),

and recrystallization gave 0.02 g of **54** (15 % yield).

^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.37. (d, 2H, 3J = 8.1 Hz), 8.21-8.13 (m, 6H), 8.08. (d, 2H, 3J = 8.1 Hz), 7.67-7.65 (m, 4H), 7.61 (d, 2H, 3J = 7.9 Hz), 7.51-7.43 (m, 6H), 3.00 (s, 6H), 2.71 (s, 3H), 2.52 (q, 4H, 3J = 7.5 Hz), 2.43 (s, 6H), 1.13 (t, 6H, 3J = 7.5 Hz); ^{13}C { ^1H } NMR (CDCl_3 , 100 MHz): 152.1, 135.4, 134.8, 134.7, 132.9, 131.5, 131.4, 131.3, 130.6, 130.5, 128.7, 127.9, 127.1, 127.0, 126.7, 123.0, 120.63, 120.57, 120.4, 119.9, 17.6, 17.5, 15.3, 14.9, 14.5; ^{11}B { ^1H } NMR (CDCl_3 , 128 MHz): -9.4 (s); UV-Vis (CH_2Cl_2) λ nm (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) = 517 (53500), 462 (93000), 435 (64500), 410 (30500), 259 (83000), 228 (83000); IR (KBr): ν = 2922 (m), 2125 (m), 1618 (m), 1554 (m), 1430 (s), 1184 (s), 1122 (s), 977 (m), 876 (m), 767 (m); FAB $^+$ m/z (nature of peak, relative intensity): 831.1 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100); Anal. Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{47}\text{BN}_2 \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C, 85.96; H, 5.54; N, 3.21. Found: C, 85.52; H, 5.51; N, 3.21.

4,4-bis(2-(9,9-dibutyl-9H)fluorenyl-9H)ethynyl)-1,3,5,7,8-pentamethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (55)

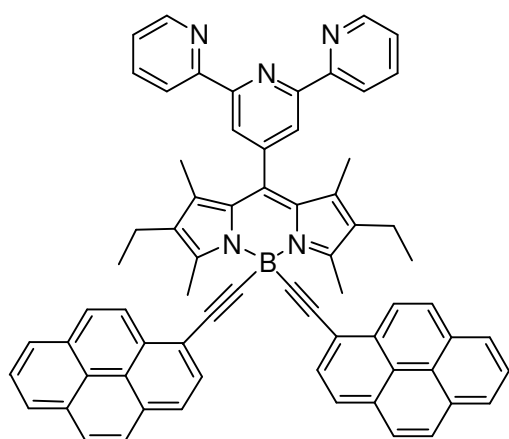


Prepared according to the general procedure with 2-ethynyl-9,9-dibutyl-9H-fluorene (0.095 g, 0.31 mmol) in 10 mL of THF, 0.18 mL of *n*-Butyllithium (1.74 M in *n*-hexane), and **25** (0.05 g, 0.16 mmol) in 10 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 15 min. The chromatography was performed on silica

(CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.05 g of **55** (38 % yield).

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.65-7.62 (m, 2H), 7.55. (d, 2H, ³J = 7.7 Hz), 7.39-7.26 (m, 10H), 2.96 (s, 6H), 2.67 (s, 3H), 2.52 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 2.40 (s, 6H), 1.92 (t, 8H, ³J = 8.3 Hz), 1.14 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 1.05 (q, 8H, ³J = 7.2 Hz), 0.6 (t, 12 H, ³J = 7.2 Hz), 0.58-0.50 (m, 8H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): 152.1, 151.0, 150.4, 141.0, 140.2, 139.8, 134.6, 132.7, 130.8, 130.3, 127.1, 126.8, 125.9, 124.1, 122.9, 119.8, 119.3, 55.0, 40.4, 26.0, 23.2, 17.7, 17.5, 15.2, 14.9, 14.3, 13.9; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz): -9.6 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 517 (70000), 323 (80000), 297 (62100), 228 (38500); IR (KBr): ν = 2959 (s), 2928 (s), 2859 (m), 2122 (m), 1556 (s), 1479 (m), 1451 (m), 1324 (m), 1262 (m), 1184 (s), 1122 (m), 1028 (m), 978 (s), 800 (s), 739 (m), 715 (m); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 883.1 ([M+H]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₄H₇₅BN₂: C, 87.04; H, 8.56; N, 3.17. Found: C, 86.81; H, 8.36; N, 2.84.

4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-8-(2':2'';6'':2'''terpyridin-4''-yl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (56)

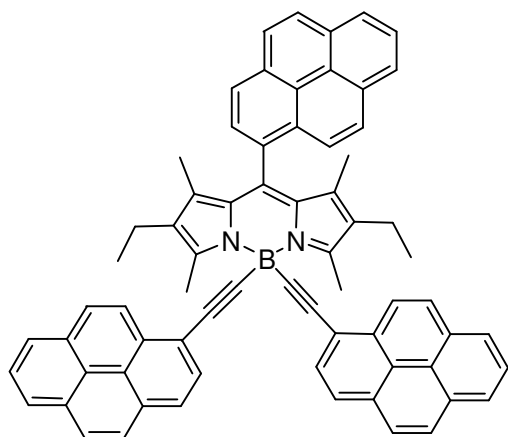


Prepared according to the general procedure with 1-ethynylpyrene (0.041 g, 0.179 mmol) in 5 mL of THF, 0.15 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a dark green anion), and **17** (0.048 g, 0.089 mmol) in 10 mL of THF. Complete

consumption of the starting material was observed after 10 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.025 g of **56** (30 % yield).

¹H NMR (CDCl₃ 400 MHz): δ = 8.82 (d, 2H, ³J = 9.0 Hz), 8.75-8.69 (m, 6H), 8.22-7.98 (m, 16H), 7.91 (dt, 2H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 7.37 (m, 2H), 3.15 (s, 6H), 2.45 (q, 4H, ³J = 7.6 Hz), 1.57 (s, 6H), 1.09 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): 156.4, 155.7, 154.6, 149.5, 147.1, 137.0, 136.3, 133.6, 132.3, 131.5, 131.4, 130.5, 129.9, 128.6, 128.0, 127.6, 127.5, 126.5, 126.1, 125.3, 125.2, 124.75, 124.70, 124.6, 124.3, 121.5, 121.3, 120.8, 17.2, 15.0, 14.7, 12.9; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz); -8.92(s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 526 (70000), 370 (103000), 358 (78000), 285 (111400), 275 (74400), 248 (106000); IR (KBr): ν = 2961 (s), 2164 (m), 1582 (s), 1402 (s), 1178 (s), 978 (s), 845 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 948.2 ([M+H]⁺, 100), 722.2 ([M-pyr≡]⁺, 20); Anal. Calcd for C₆₈H₅₀BN₅: C, 86.16; H, 5.32; N, 7.39. Found: C, 85.95; H, 5.12; N, 7.27.

4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-8-(1-pyrenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (57)



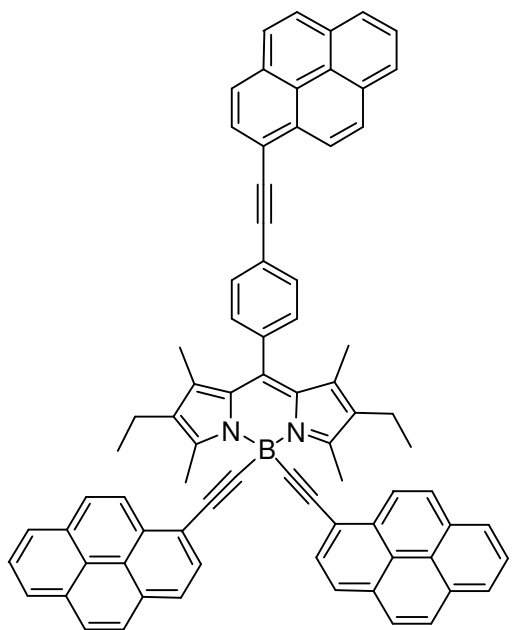
yield).

¹H NMR (CDCl₃ 300 MHz): δ = 8.89 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz), 8.86 (d, 1H, ³J = 9.0 Hz), 8.32-7.98 (m, 24H), 3.21 (s, 6H), 2.38 (q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.05 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 0.9 (s, 6H); ¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ = 154.2, 139.1, 136.7, 133.2, 131.4, 131.2, 130.2, 129.7, 127.9, 127.8, 127.5, 127.4, 126.3, 126.0, 125.5, 125.3, 125.1, 124.9, 124.4, 120.6, 53.4, 17.5, 14.8, 14.6, 11.4; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz); -8.72 (s). UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 524 (84000), 369 (111000), 349 (100700), 285 (113500), 275 (105500), 247 (140400); IR (KBr): ν = 2962 (s), 2161 (m), 1642 (s), 1544 (s), 1180 (s), 977 (s), 845 (s);

Prepared according the general procedure with 1-ethynylpyrene (0.09 g, 0.40 mmol) in 10 mL of THF, 0.23 mL of *n*-Butyllithium (1.7 M in *n*-hexane), and **19** (0.1 g, 0.2 mmol) in 20 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 5 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 20:80), and recrystallization gave 0.072 g of **57** (44 %

FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 917.2 ([M]⁺, 100); Anal. Calcd for C₆₉H₄₉BN₂: C, 90.38; H, 5.39; N, 3.06. Found: C, 90.12; H, 5.12; N, 2.70.

4,4-bis(1-pyrenylethynyl)-8-(4-(ethynyl-1-pyrenyl) phenyl)-1,3,5,7-tetramethyl-2,4-diethyl-4-bora-3a, 4a-diaza-s-indacene (58)



Prepared according to the general procedure with 1-ethynylpyrene (0.037 g, 0.17mmol) in 5 mL of THF, 0.11 mL of *n*-Butyllithium (1.55 M in *n*-hexane) (formation of a dark green anion), and **20** (0.05 g, 0.085 mmol) in 10 mL of THF. Complete consumption of the starting material was observed after 15 min. The chromatography was performed on alumina (CH₂Cl₂/cyclohexane, 30:70), and recrystallization gave 0.017g, of **58** (20 % yield).

¹H NMR (CDCl₃ 400 MHz): δ = 8.84 (d, 2H, ³J = 8.9 Hz), 8.76 (d, 1H, ³J = 8.9 Hz), 8.30-8.00 (m, 26H), 7.94 (d, 2H, ³J = 8.0 Hz), 3.21 (s, 6H), 2.52

(q, 4H, ³J = 7.5 Hz), 1.56 (s, 6H), 1.67 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz);

¹³C {¹H} NMR (CDCl₃, 100 MHz): 154.2, 139.6, 136.7, 136.5, 133.3, 132.3, 132.1, 132.0, 131.5, 131.4, 131.3, 131.2, 131.1, 130.4, 129.71, 129.67, 129.2, 129.0, 128.5, 128.3, 127.8, 127.5, 127.35, 127.27, 126.33, 126.28, 126.0, 125.77, 125.72, 125.5, 125.1, 124.60, 124.56, 124.5, 124.42, 124.36, 124.0, 120.5, 117.4, 94.7, 89.8, 17.5, 14.9, 14.6, 12.3; ¹¹B {¹H} NMR (CDCl₃, 128 MHz); -8.91 (s); UV-Vis (CH₂Cl₂) λ nm (ε, M⁻¹ cm⁻¹) = 523 (72600), 370 (138400), 351 (99000), 285 (133000), 275 (97000), 248 (118300); IR (KBr): ν = 2926 (s), 2169 (m), 1542 (s), 1402 (s), 1179 (s), 843 (s); IR (KBr): ν = 3118 (m), 2926 (s), 2169 (m), 1542 (s), 1402 (s), 1179 (s), 978 (s), 843 (s), 757 (s); FAB⁺ m/z (nature of peak, relative intensity): 1017.2 ([M+H]⁺, 90), 791.1 ([M-pyr≡]⁺, 20); Anal. Calcd for C₇₇H₅₃BN₂: C, 90.93; H, 5.25; N, 2.75. Found: C, 90.61; H, 4.95; N, 2.48.

Annexes

Données d'acquisition et de dépouillement des structures cristallographiques.

1.1. Structures du chapitre II.

	Composé 8a
Formula	$C_{123}H_{78}F_{12}N_6P_2Ru$
M.W	2030,92
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a [Å]	17,131 (3)
b [Å]	18,134 (3)
c [Å]	18,723 (3)
α [°]	108,97 (5)
β [°]	108,77 (5)
γ [°]	107,19 (5)
V [Å ³]	4658 (3)
λ [Å]	0,972
F(000)	2080
$\rho_{\text{calculé}}$ [Mg/m ³]	1,448
μ [mm ⁻¹]	0,286
T [K]	177 (2)
θ range [°] (completeness)	2,62 < 2θ < 27,65

hkl range	-0 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 16
Restraints / parameters	3/755
Goodness-of-fit on F ²	1,008
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0,1338, wR2 = 0,2792
R indices (all data)	R1 = 0,0871, wR2 = 0,2337

1.2. Structures du chapitre III.

	Composé 19	Composé 20
Formula	C ₃₃ H ₃₁ BF ₂ N ₂ .CH ₃ NO ₂	C ₄₁ H ₃₅ BF ₂ N ₂ .CH ₂ Cl ₂
M.W	565,45	687,43
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
a [Å]	7,266(4)	7,940(3)
b [Å]	12,168(3)	26,19(1)
c [Å]	17,628(4)	17,024(7)
α [°]	100,33(2)	90,00
β [°]	90,79(2)	94,062(4)
γ [°]	104,64(2)	90,00
V [Å ³]	1480,6(10)	3531(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073
F(000)	596	1432

$\rho_{\text{calcld}} [\text{Mg/m}^3]$	1,268	1,293
$\mu [\text{mm}^{-1}]$	0,087	0,228
T [K]	293(2)	293(2)
θ range [°] (completeness)	$2,35 < 2\theta < 23,24$ (98.5%)	$1,43 < 2\theta < 27,48$ (100 %)
hkl range	$-8 \leq h \leq 8$ $-13 \leq k \leq 13$ $-19 \leq l \leq 19$	$-10 \leq h \leq 10$ $-33 \leq k \leq 34$ $-20 \leq l \leq 20$
Restraints / parameters	3/381	4/468
Goodness-of-fit on F^2	1,059	1,022
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0,0740, wR2 = 0,2070	R1 = 0,0842, wR2 = 0,2332
R indices (all data)	R1 = 0,1091, wR2 = 0,2367	R1 = 0,1414, wR2 = 0,2861

1.3. Structures du chapitre IV.

	Composé 31	Composé 32
Formula	$C_{32}H_{39}BN_2O_2$	$C_{54}H_{43}BN_2$
M.W	494,49	730,77
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$C 1 2/c 1$ (no. 15)	$C 1 2/c 1$
a [Å]	19,7197(3)	31,0049(5)
b [Å]	12,8542(2)	9,3906(1)
c [Å]	22,0126(5)	28,4999(5)
α [°]	90	90
β [°]	99,87(0)	108,753(5)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	5497,2(2)	7857,4(2)
λ [Å]	0,71073	0,71073
F(000)	2128	3088
ρ_{calculd} [Mg/m ³]	1,19	1,24
μ [mm ⁻¹]	0,073	0,071
T [K]	173	173
θ range [°] (completeness)	2,5 < 2θ < 29,98	1,4 < 2θ < 30,1
hkl range	-27 ≤ h ≤ 27 -15 ≤ k ≤ 18 -30 ≤ l ≤ 30	0 ≤ h ≤ 43 0 ≤ k ≤ 13 -40 ≤ l ≤ 37
Restraints / parameters	0/334	0/514
Goodness-of-fit on F ²	1,031	1,029
Final R indices [I > 2 σ (I)]	R1 = 0,061, wR2 = 0,069	R1 = 0,095, wR2 = 0,099
R indices (all data)	R1 = 0,12, wR2 = 0,202	R1 = 0,1620, wR2 = 0,214
max Fourier diff [eÅ ⁻³]	0,235-0,153	0,328-0,377

	Composé 33	Composé 42
Formula	C ₃₆ H ₃₉ BN ₂	C ₂₂ H ₂₇ BN ₂
M.W	510,50	330,27
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1
a [Å]	9,2673(10)	7,7020(2)
b [Å]	11,4430(10)	11,9500(4)
c [Å]	14,650(2)	12,0670(4)
α [°]	85,49(5)	60,6930(11)
β [°]	89,08(5)	84,7530(13)
γ [°]	76,81(5)	76,3970(13)
V [Å ³]	1507,9(3)	940,95(5)
λ [Å]	0,71073	0,71073
F(000)	548	356
ρ _{calculd} [Mg/m ³]	1,124	1,166
μ [mm ⁻¹]	0,064	0,067
T [K]	173(2)	173(2)
θ range [°] (completeness)	1,39 < 2θ < 30,07	1,94 < 2θ < 30,07
hkl range	-0 ≤ h ≤ 13 -15 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20	-9 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 16 -16 ≤ l ≤ 16
Restraints / parameters	0/354	0/226
Goodness-of-fit on F ²	1,048	1,106
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0606, wR2 = 0,1666	R1 = 0,0830, wR2 = 0,1761
R indices (all data)	R1 = 0,0951, wR2 = 0,1912	R1 = 0,1232, wR2 = 0,1912